

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**Departamento de Óptica**



**FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN BISMUTO :  
INFLUENCIA DE LOS PORTADORES BOMBEADOS A  
UNA BANDA METAESTABLE**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Juan Carlos González de Sande**

Bajo la dirección del doctor

José Manuel Guerra Pérez

**Madrid, 2002**

ISBN: 978-84-669-0414-8

© Juan Carlos González de Sande, 1994



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314279878

TE 1334/11

Departamento de Óptica  
Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid

# Fenómenos de Transporte en Bismuto. Influencia de los Portadores Bombeados a una Banda Metaestable.

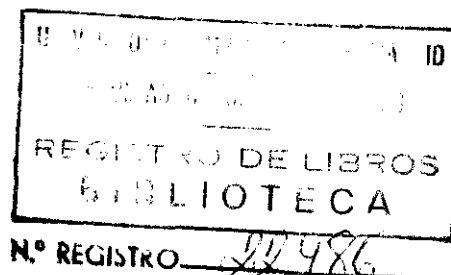
**Juan Carlos González de Sande.**

*Memoria presentada para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Físicas  
en la Universidad Complutense de Madrid.*

*Dirigida por:*

Dr. D. José Manuel Guerra Pérez.

Abril de 1994.



A mis padres, Lucía y Basilio,  
que convirtieron la educación de  
sus hijos en su única satisfacción.

## Agradecimientos.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. D. José Manuel Guerra Pérez por haberme permitido integrarme en su grupo de investigación y por dirigirme con tanto entusiasmo y dedicación. Sin su participación, no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Casi tanto le debo también a la Dra. Dña. Margarita Sánchez Balmaseda quien ha participado activamente en la realización de la mayor parte del trabajo y quien ha revisado concienzuda y críticamente esta memoria.

Al Dr. D. José Luis Escudero Soto quiero agradecerle que me enseñara casi todo lo que sé sobre elipsometría espectroscópica y que, en su momento, no me desanimara a iniciar otra línea de investigación.

Debo agradecer al Director del Departamento de Óptica las facilidades que me han sido dadas en todo momento para realizar mi labor.

Por supuesto no escapan de este agradecimiento todos los compañeros de trabajo que he tenido a lo largo de estos últimos cinco años. Ha sido muy agradable compartir con ellos muchas horas de laboratorio, de aprendizaje, de clases, de exámenes, de comidas y de algunos ratos de ocio.

Es evidente que sin la influencia de muchas personas sería impensable que yo estuviera ahora escribiendo esta memoria. Muchos amigos, con los cuales compartí el entusiasmo de estudiar las materias impartidas a lo largo de la carrera, me animaron a dedicarme a la investigación; otros que me conocían de antes, a pesar de lo absurda que les parecía mi afición por la Física, me alentaron a que la estudiara aunque fuera lejos de Tenerife. Varios profesores de Física y de Matemáticas, antes de y durante la carrera, también pusieron su granito de arena en mi formación y encaminaron mi vocación. Mis hermanos, Miguel y Luis, me fueron abriendo camino y me animaron en

todo momento a aprender más y más. Mis padres sacrificaron todo cuanto tenían para que sus hijos tuvieramos una educación digna. Por último, Gemma me ha soportado especialmente cuando las cosas no resultaban como yo esperaba.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos teóricos</b>	<b>13</b>
2.1	Introducción. . . . .	13
2.2	Teoría de Boltzmann del efecto Nernst-Ettingshausen isótropo. . . . .	14
2.3	Estudio de la población de una banda metaestable cuyos portadores son generados por bombeo óptico. . . . .	17
2.3.1	Resolución de las ecuaciones de difusión de los portadores bombeados cuando una clase de ellos tiene un coeficiente de difusión muy pequeño. . . . .	20
2.3.2	Resolución de las ecuaciones de difusión de los portadores bombeados cuando ocurre difusión ambipolar. . . . .	21
2.4	Distribución de temperaturas producida por un pulso de radiación láser en una lámina absorbente. . . . .	23
2.4.1	Resolución de la ecuación del calor mediante la transformada de Fourier. . . . .	24
2.4.2	Método numérico para resolver la ecuación de difusión del calor. . . . .	26
<b>3</b>	<b>Descripción del material utilizado en los diferentes experimentos.</b>	<b>31</b>
3.1	Preparación y caracterización de las muestras. . . . .	31
3.1.1	Muestras de bismuto policristalino masivo. . . . .	31
3.1.2	Láminas de bismuto. . . . .	31
3.2	Equipos de trabajo. . . . .	33
3.2.1	Láser de Nd-YAG. . . . .	33
3.2.2	Criostato. . . . .	35
3.2.3	Láser de CO <sub>2</sub> . . . . .	36
3.2.4	Equipos comerciales. . . . .	37

<b>4</b>	<b>Estudio del efecto Nernst-Ettingshausen en bismuto policristalino a temperatura ambiente.</b>	<b>39</b>
4.1	Introducción. . . . .	39
4.2	Procedimiento experimental. . . . .	40
4.3	Medida del coeficiente Nernst-Ettingshausen en bismuto policristalino masivo a 275 K. . . . .	41
4.4	Medida de la resistividad de bismuto policristalino masivo. . . . .	42
4.5	Interpretación de los resultados experimentales. . . . .	43
4.5.1	Método de ajuste. . . . .	43
4.5.2	Ajuste en el caso de bismuto monocristalino. . . . .	47
4.5.3	Ajuste en el caso de bismuto policristalino. . . . .	48
4.6	Conclusión. . . . .	51
<b>5</b>	<b>Estudio del efecto termoelectrico transversal inducido en láminas de bismuto por pulsos de radiación láser.</b>	<b>53</b>
5.1	Introducción. . . . .	53
5.2	Procedimiento experimental. . . . .	54
5.3	Resultados. . . . .	56
5.4	Interpretación de los resultados experimentales. . . . .	58
5.4.1	Potencial eléctrico generado en una lámina al ser excitada por un pulso de radiación láser en ausencia de campos externos: efecto termoelectrico transversal. . . . .	58
5.4.2	Ajuste de los resultados experimentales. . . . .	61
5.5	Conclusión. . . . .	65
<b>6</b>	<b>Estudio del cambio de conductividad inducido por pulsos de radiación láser en láminas de bismuto.</b>	<b>67</b>
6.1	Introducción. . . . .	67
6.2	Procedimiento experimental. . . . .	68
6.3	Resultados. . . . .	74
6.4	Interpretación de los resultados experimentales. . . . .	75
6.4.1	Cambio bolométrico de la resistividad de una lámina inducido por pulsos de radiación láser. . . . .	76
6.4.2	Cambio de resistividad debido al bombeo óptico producido por pulsos de radiación láser en una lámina: fotoconductividad. . . . .	77
6.4.3	Cambio de resistividad de origen térmico producido por pulsos láser en una lámina: efecto de superficie. . . . .	83
6.4.4	Ajuste de los resultados experimentales. . . . .	86

<i>Índice</i>	3
6.5 Conclusión . . . . .	89
<b>7 Discusión de resultados.</b>	<b>91</b>
<b>8 Conclusiones.</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>103</b>
<b>Notación</b>	<b>111</b>





## Capítulo 1

### Introducción.

La física del estado sólido debe a los semimetales, y especialmente al bismuto, el desarrollo de muchas de las técnicas utilizadas usualmente para determinar la superficie de Fermi y la estructura de bandas de los sólidos cristalinos. Algunas técnicas basadas en fenómenos oscilatorios cuánticos (de Haas van Alphen, Shubnikov de Haas, ...) fueron, de hecho, descubiertas en bismuto y ello no es accidental, puesto que sus particulares propiedades facilitan la aparición de tales efectos. Seebeck descubrió el efecto que lleva su nombre en un termopar de bismuto-antimonio y junto con los efectos Hall, Ettingshausen y Nernst constituyen la base de lo que actualmente se conoce como fenómenos de transporte. Estos fenómenos consisten en la aparición de corrientes eléctricas o térmicas en conductores cuando están sometidos a campos eléctricos, a campos magnéticos, a gradientes térmicos o a varios de ellos a la vez.

A pesar de la enorme cantidad de trabajo experimental realizado con el bismuto, los parámetros elementales de transporte tales como las conductividades eléctrica y térmica y el coeficiente termoeléctrico no han sido correctamente interpretados y los mecanismos de dispersión en este material continúan siendo objeto de estudio.

El bismuto es un semimetal del grupo V de la tabla periódica con configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ . La mayoría de las propiedades que distinguen al bismuto (y a los semimetales del grupo V) de los metales y semiconductores son debidas en gran parte a su particular estructura cristalográfica. Esta estructura es romboédrica y puede ser considerada como una estructura cúbica ligeramente distorsionada que tiene dos átomos por celda primitiva. Con los diez electrones por celda primitiva se llenarían cinco bandas lo cual llevaría a que el bismuto fuera aislante, pero la distorsión de

la red es la responsable de un pequeño solapamiento entre la quinta y sexta banda (la de valencia y la de conducción). Este solapamiento es mucho menor en el bismuto que en los metales típicos y provoca la existencia de un pequeño número de electrones en la última banda e igual número de huecos en la penúltima. La superficie de Fermi a bajas temperaturas consiste en una serie de elipsoides cuyo tamaño, localización y ángulo de inclinación en el espacio de momentos están bien determinados. La densidad total de electrones (y de huecos) a estas temperaturas es aproximadamente  $3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . En los metales típicos se puede suponer que la densidad de portadores y la superficie de Fermi no varían con la temperatura, pero esto no es cierto en el caso del bismuto donde, por ejemplo, la densidad de portadores a temperatura ambiente es del orden de  $3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ .

La estructura de bandas del bismuto no se conoce con precisión y es objeto de investigación teórica y experimental en la actualidad. Desde principios de los años sesenta se discuten la validez y aplicabilidad de diferentes modelos entre los que destacan el modelo elipsoidal parabólico, el elipsoidal no parabólico, el no elipsoidal no parabólico y los modelos híbridos [CLU77,CHE84]. La superficie de Fermi para los electrones consiste en tres elipsoides idénticos y alargados situados en los puntos  $L$  de la zona de Brillouin (puntos de baja energía o donde se encuentra el mínimo de la banda de conducción). Un eje principal de cada elipsoide coincide con un eje binario del cristal. La superficie de Fermi de los huecos consiste en un solo elipsoide casi esférico y centrado en el punto  $T$  de la zona reducida de Brillouin (punto de alta energía o donde la banda de valencia alcanza su máximo absoluto). Algunos autores admiten la posibilidad de un segundo tipo de huecos.

En la literatura se encuentra una gran diversidad de valores para los parámetros de transporte del bismuto como son las masas efectivas, las movilidades, los tiempos de relajación, las energías de Fermi o el recorrido libre medio de los portadores. Tampoco existe un acuerdo total sobre la dependencia de la resistividad y de la conductividad térmica con la temperatura y el espesor, en el caso de láminas delgadas, por ejemplo. De estas propiedades se conocen su comportamiento cualitativo y el orden de magnitud de los parámetros que las caracterizan, pero de la mayoría de ellos no se conoce su valor con precisión. Una extensa revisión bibliográfica de los estudios existentes sobre las propiedades de transporte en bismuto se puede encontrar en el trabajo de tesis realizado por M. Sánchez Balmaseda [SAT91].

Para obtener información acerca de la superficie de Fermi a temperaturas por encima de la del helio líquido, es necesario conocer los coeficientes de transporte a esas temperaturas, y para ello es imprescindible hacer al-

gunas suposiciones sobre los procesos de dispersión que tienen lugar. En el estudio de las propiedades de transporte se trata con el movimiento, inicialmente isótropo, de partículas que van a ser desviadas por la acción de fuerzas externas. Estas partículas son electrones y huecos, cuyas propiedades quedan descritas por la superficie de Fermi, y fonones cuyas relaciones de dispersión se pueden determinar experimentalmente. Las colisiones tienden a llevar a este sistema de partículas a una situación de equilibrio y el tiempo de relajación se convierte en un parámetro esencial para describir el proceso. Para temperaturas próximas a la ambiente, las partículas cargadas se dispersan por fonones, impurezas o por fronteras de grano y los fonones son dispersados principalmente por otros fonones, por impurezas, por fronteras de grano y eventualmente por partículas cargadas.

Cuando una radiación electromagnética incide sobre un material, ésta debe ser absorbida por dicho material para poder producir algún efecto en él. El mecanismo de absorción determina en parte el tipo de fenómenos que posteriormente pueden ocurrir al irradiar un material con pulsos de radiación láser. Algunos de estos fenómenos son, por ejemplo, el cambio de las propiedades ópticas, la generación de portadores libres, la generación de un plasma de portadores calientes, la cristalización de estructuras amorfas o la fusión y evaporación de parte del material.

El primer efecto producido por la absorción de radiación electromagnética por un sólido es la excitación de las partículas que individualmente absorben la energía aportada por cada fotón, bien sea como excitación de electrones ligados, como un aumento de la energía cinética de los electrones libres o como un aumento del número de fonones en una determinada zona del material. La transformación en calor uniformemente repartido en todo el volumen del material irradiado tras la absorción de un pulso láser conlleva tres procesos. En primer lugar aparece un movimiento aleatorio tanto espacial como temporal de las partículas excitadas. A continuación ocurrirá un número muy elevado de colisiones y de estados intermedios de las partículas excitadas de modo que, en la región en la que se absorbe la radiación, se establece un reparto de la energía en un cierto tiempo característico; dependiendo del material y de los fenómenos que ocurran, ese tiempo será típicamente del orden de  $10^{-15}$  a  $10^{-13}$  s en metales y entre  $10^{-12}$  y  $10^{-6}$  s en no metales. Por último, ocurrirá un flujo de calor a través del material; en una primera aproximación a este problema se puede hacer uso de la ley de Fourier siempre y cuando el gradiente térmico sea aproximadamente constante en una longitud del orden de varias veces el recorrido libre medio de las partículas, es decir, siempre que se puedan despreciar las contribuciones

no lineales a la conducción del calor [ALL87].

Los fenómenos derivados de la interacción de la radiación con la materia son objeto de numerosos trabajos. En particular, el estudio de dichos fenómenos cuando la fuente de irradiación es un láser da lugar a un extenso campo de investigación en la actualidad. Si además de coherente, la radiación es pulsada, existe la posibilidad de observar fenómenos cuyos tiempos característicos son tan cortos como el femtosegundo. El láser constituye una herramienta para el estudio de nuevos aspectos de fenómenos ya conocidos y de fenómenos no observables con otras fuentes de energía clásicos.

De lo anteriormente expuesto se deduce que los mecanismos y procesos que se generan cuando hacemos penetrar radiación electromagnética en un material están íntimamente relacionados con parámetros típicos de dicho material y de sus propiedades de transporte.

Esta memoria recoge distintos estudios, tanto experimentales como teóricos, que aportan nuevos datos sobre las propiedades de transporte del bismuto y sobre fenómenos que no habían sido observados en un semimetal. Las contribuciones esenciales de este trabajo son la medida del efecto Nernst-Ettingshausen en muestras masivas policristalinas de bismuto a temperatura ambiente, la corroboración de la existencia de una banda metaestable en bismuto, la primera observación de fotoconductividad en un semimetal homonuclear y la detección de un efecto de superficie dinámico cuando se irradia una lámina metálica con un pulso láser.

Existen varios estudios experimentales del efecto Nernst-Ettingshausen (NE) en muestras monocristalinas de bismuto a bajas temperaturas [GRE61, KOR69, MAN76]. Así, por ejemplo, Grenier y col. encuentran que a 4.3 K, el coeficiente Nernst-Ettingshausen ( $Q_{NE}$ ) es negativo y crece en valor absoluto con el campo magnético en el rango 0-5 mT; para campos superiores este coeficiente decrece en valor absoluto con el campo. Korenblit y col. estudian el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  con la temperatura en el rango de 3-80 K, observan que este coeficiente decrece en valor absoluto con temperaturas crecientes, sin embargo encuentran para una temperatura 4.3 K y un campo magnético de 0.5 T un valor de  $Q_{NE}$  que es un orden de magnitud superior al dado por Grenier y colaboradores. Michenaud y col. estudian el coeficiente  $Q_{NE}$  en muestras monocristalinas en un rango de temperaturas entre 77 y 300 K y es el único trabajo que da valores de dicho coeficiente a temperatura ambiente: observan que dicho coeficiente es negativo y decreciente en valor absoluto con el campo magnético aplicado, anulándose para  $B \simeq 1$  T [MIC71]. Desde el punto de vista teórico, el efecto

NE es estudiado por varios autores tanto en material masivo [GRE61] como en lámina delgada [KOZ73,POL75,DZH81,GRA82,ASK84,ASK86]. En el trabajo más completo, Askerov y col. estudian el efecto suponiendo un campo magnético ortogonal a la superficie de la lámina y tienen en cuenta la dispersión de los portadores en esa superficie; realizan un estudio detallado del comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  con el espesor, con la intensidad del campo magnético aplicado y con el parámetro de specularidad en las caras de la lámina. El signo de  $Q_{NE}$  depende del mecanismo de dispersión de los portadores [ASK84,ASK86].

En el primer trabajo donde se induce el efecto NE mediante radiación láser en bismuto, se utilizan muestras monocristalinas de un espesor de  $28 \mu\text{m}$  estando el estudio orientado a optimizar la respuesta de las muestras con el fin de conseguir un detector rápido de radiación a temperatura ambiente [WAS70]. Posteriormente aparecen pocos trabajos sobre el efecto NE inducido por pulsos láser en láminas de bismuto [KAT78,SAB86,SAB89,SAB90].

En el único estudio sistemático del efecto NE inducido por pulsos láser en láminas delgadas de bismuto que existe, se aplica el campo magnético paralelo a la superficie y se observan varios comportamientos novedosos: i) existe un efecto dimensional clásico: a temperatura ambiente se irradian muestras con espesores entre 150 y 350 nm y se observa que el efecto NE es positivo para las muestras más delgadas y negativo para las más gruesas; ii) la respuesta termomagnética de una lámina de 350 nm cambia de signo al variar la temperatura de la muestra entre 214 y 260 K, este cambio de signo también se observa en una lámina de 150 nm al subir desde temperatura ambiente a 342 K [SAB86].

En un trabajo posterior en el cual se analiza de nuevo el efecto NE inducido por pulsos láser de baja densidad de energía ( $\sim 10 \text{ J/m}^2$ ) y a temperatura ambiente, se observa que el coeficiente  $Q_{NE}$  en una lámina de bismuto suficientemente gruesa como para tener un comportamiento similar al material masivo, es monótonamente creciente con el campo magnético aplicado [SAB89]. Este comportamiento es el contrario al encontrado en muestras monocristalinas masivas [MIC71]. Analizando la dependencia del coeficiente  $Q_{NE}$  con el campo magnético para diferentes espesores se observa que en una lámina de  $1.2 \mu\text{m}$  el comportamiento es similar al de la lámina de  $5.5 \mu\text{m}$ ; en una lámina de  $0.95 \mu\text{m}$  el coeficiente  $Q_{NE}$  es negativo y decreciente en valor absoluto para campos bajos y positivo y creciente para campos  $B > 0.8 \text{ T}$ ; en una lámina de  $0.47 \mu\text{m}$ ,  $Q_{NE}$  es negativo y decreciente en valor absoluto con campos magnéticos crecientes; para una

lámina de 150 nm,  $Q_{NE}$  vuelve a ser cualitativamente similar al de la lámina más gruesa; por último, para una lámina de 190 nm de espesor la respuesta termomagnética presenta un pulso negativo seguido de otro positivo. Calculando el valor de  $Q_{NE}$  con el pulso negativo, éste es negativo y decreciente en valor absoluto mientras que si se calcula con el pulso positivo, es positivo y creciente con el campo magnético [SAT91]. En este mismo trabajo también se investigó la dependencia del coeficiente  $Q_{NE}$  con la densidad de energía por pulso a un campo magnético fijo; se observa una rápida disminución del coeficiente  $Q_{NE}$  cuando la densidad de energía pasa de 5 a 25 J/m<sup>2</sup> y una disminución cada vez menos acusada hasta energías de  $\sim 70$  J/m<sup>2</sup>.

La evolución temporal de la respuesta termomagnética de una lámina de bismuto inducida por un pulso láser es más o menos compleja dependiendo del espesor de aquella [SAB86,SAT91]. En una lámina suficientemente gruesa (varias micras de espesor) es de esperar que no aparezca ningún tipo de efecto dimensional propio de láminas delgadas. El estudio de dicha evolución temporal en una lámina gruesa de bismuto demostró que no ocurría un proceso puramente térmico, para explicar esa evolución se supuso que la radiación del pulso láser bombeaba electrones a niveles excitados de una banda metaestable [SAB90].

En cuanto al efecto termoeléctrico transversal, no hay ninguna mención de la aparición de una señal termoeléctrica transversal en muestras masivas monocristalinas. Sin embargo R. J. von Gutfeld y A. Olivei describen la aparición de un efecto termoeléctrico transversal al irradiar láminas delgadas metálicas (Mo y W) con pulsos de radiación láser de duración entre 3 y 300 ns [GUT73,OLI75]. Olivei propone un modelo en el que se formaría un termopar del tipo óxido de metal-metal para explicar la aparición de este efecto. Von Gutfeld supone que la aparición de ese efecto es debido a la desviación del comportamiento isótropo del efecto Seebeck como consecuencia de tensiones internas que se producen durante el crecimiento de la lámina. Observa que el efecto es proporcional a la potencia de la radiación incidente para una anchura de pulso fijo, depende ligeramente de las características del sustrato y es independiente de la polarización de la luz. Cuando el crecimiento de la lámina se realiza inclinando ligeramente el sustrato (de modo que el eje de los microcristales está ligeramente desviado de la normal a la superficie) se observa un aumento de la señal proporcional al ángulo de inclinación; esto es una prueba en favor de la explicación del efecto termoeléctrico dada por von Gutfeld [GUT74]. En posteriores trabajos estudia la dependencia de estas señales con la temperatura y la geometría de la lámina [GUT75,GUT76].

El análisis de la estructura de láminas de bismuto crecidas sobre substratos ligeramente inclinados revelan que el crecimiento de los microcristales en sus primeras fases es idéntico a cuando los substratos se colocan sin inclinar; sin embargo para espesores superiores a  $0.2 \mu\text{m}$  se observa una ligera inclinación del eje de los microcristales depositados. El coeficiente termoeléctrico transverso es constante para cualquier orientación en las láminas crecidas sin inclinar pero aumenta linealmente con el ángulo de inclinación en la dirección paralela a la proyección del eje de los microcristales sobre el plano de la lámina y es constante en la dirección perpendicular [UKH86].

Debido a la aparición de este efecto termoeléctrico transverso, algunos autores proponen la utilización de láminas de bismuto crecidas sobre un substrato ligeramente inclinado como detectores de radiación infrarroja [AND85,JAV88].

M. Sánchez Balmaseda ha realizado un estudio de la dependencia del efecto termoeléctrico transverso con la densidad de energía en láminas de bismuto cuando son irradiadas con pulsos láser de Nd-YAG. Encuentra una dependencia aproximadamente lineal para bajas energías (esto concuerda con otros datos de la literatura) y una tendencia a la saturación de la señal para energías superiores a  $50 \text{ J/m}^2$  [SAT91].

La fotoconductividad, o aumento de la conductividad de un material inducido por radiación electromagnética, es un fenómeno ampliamente estudiado en semiconductores [ORT90,BUB92]. El análisis de las señales fotoconductoras aporta información importante sobre los tiempos de vida media, la densidad de los portadores fotoinducidos y de su conductividad. En semimetales o en metales no hay referencias de la aparición de un efecto fotoconductor, sin embargo, recientemente se han descrito varios fenómenos inducidos por pulsos láser en láminas metálicas y superconductoras que no responden a un simple calentamiento de la muestra [CUL89,ZEL89,KWO89,FRE90,KLE91,JOH91].

En el próximo capítulo establecemos los fundamentos teóricos en los que vamos a basar las interpretaciones de los resultados experimentales.

En el capítulo 3 se da una caracterización de las muestras y una descripción de los equipos utilizados en los diferentes experimentos.

En el capítulo 4 se describe la medida del coeficiente NE en muestras de bismuto policristalinas masivas a temperatura ambiente. Daremos una interpretación conjunta de los resultados obtenidos en este experimento y de los resultados descritos con anterioridad para muestras monocristalinas.

Hemos realizado un experimento diseñado para descartar o corroborar la hipótesis de la existencia de una banda metaestable ya mencionada. Tanto



este experimento como su interpretación se exponen en el capítulo 5.

Si la mencionada banda metaestable es de conducción, la irradiación con fotones de energía suficiente como para producir un bombeo óptico de portadores, debe inducir un aumento de la conductividad en bismuto. Se realizó un tercer experimento, que se detalla en el capítulo 6, para detectar ese efecto fotoconductor en bismuto.

En el capítulo 7 se resumen las aportaciones más importantes del presente trabajo y se utilizan para explicar el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  en láminas gruesas de bismuto obtenido en una experiencia anterior a este trabajo.

Por último, el capítulo 8 recoge las conclusiones a las que hemos llegado en este trabajo.

## Capítulo 2

# Fundamentos teóricos.

### 2.1 Introducción.

Como ya hemos mencionado, uno de los fenómenos que vamos a estudiar en el presente trabajo es el efecto Nernst-Ettingshausen, el cual se produce al aplicar simultáneamente un campo magnético y un gradiente térmico no paralelos a un material conductor y se manifiesta con la aparición de un campo eléctrico perpendicular a los dos campos aplicados. En este capítulo se expone una descripción teórica de este fenómeno.

En todos los experimentos realizados se aplica un gradiente térmico a las muestras empleadas, ya sea por un método convencional en el caso de muestras masivas, o bien mediante la irradiación con un láser pulsado de una de las superficies de la muestra en el caso de láminas delgadas. Los fenómenos estudiados en cada experimento van a depender directamente de este gradiente de temperatura y en general de la temperatura en cada punto de la muestra. Además, en el caso de irradiar la muestra con pulsos láser, se pueden producir efectos adicionales al simple calentamiento de la lámina, como ya ha sido descrito previamente [SAB90] y como corroboraremos en el presente trabajo, si la longitud de onda de la radiación empleada es suficientemente pequeña ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

El efecto más relevante producido por radiación con energía por fotón suficientemente grande ( $> 0.2 \text{ eV}$ ) al incidir sobre una muestra de bismuto es el bombeo óptico de portadores desde la banda de valencia a una banda metaestable. La distribución de temperaturas dentro de la lámina va a depender fuertemente de que ocurra o no dicho bombeo de portadores. Por ello en este capítulo vamos a estudiar la evolución temporal de la población de portadores que son bombeados a una banda metaestable por un pulso

de radiación láser y cómo se distribuyen esos portadores por la lámina en algunos casos sencillos y de interés para este trabajo. En segundo lugar abordaremos el estudio de la evolución temporal de la distribución de temperaturas dentro de una lámina al ser irradiada con un pulso láser, tanto si esa radiación provoca únicamente un calentamiento como si además produce un bombeo óptico de portadores a niveles superiores.

## 2.2 Teoría de Boltzmann del efecto Nernst-Ettingshausen isótropo.

Si escribimos la ecuación de Boltzmann para la función de distribución  $f^i$  de cada tipo de portadores en un conductor, tenemos

$$\frac{\partial f^i}{\partial t} + \mathbf{v}^i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^i} f^i + \mathbf{F}^i \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}^i} f^i = \left( \frac{\partial f^i}{\partial t} \right)_{col}, \quad (2.1)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $\mathbf{v}^i$  es la velocidad,  $\mathbf{r}^i$  la posición y  $\mathbf{k}^i$  el momento cristalino de un portador de tipo  $i$ ,  $\mathbf{F}^i$  el campo de fuerzas aplicado sobre un portador de tipo  $i$ , y  $\hbar$  es la constante de Planck [ASC81, DAV81]. El superíndice  $i$  será  $e$  en el caso de electrones de conducción intrínsecos,  $eb$  en el caso de electrones bombeados a una posible banda metaestable,  $h$ ,  $h1$  o  $h2$  para el caso de huecos intrínsecos y  $hb$  en el caso de huecos bombeados a dicha banda metaestable. En el caso de estudiar procesos estacionarios de transporte el término  $\partial f^i / \partial t$  se anula. En la aproximación del tiempo de relajación, el miembro de la derecha de la ecuación 2.1, que representa el cambio de la distribución debido a las colisiones aleatorias de los portadores, se expresa como:

$$\left( \frac{\partial f^i}{\partial t} \right)_{col} = \frac{f^i - f_0^i}{\tau^i}, \quad (2.2)$$

siendo  $\tau^i$  el tiempo de relajación de los portadores de tipo  $i$  y  $f_0^i$  la distribución original de equilibrio térmico que vendrá dada por la función de distribución de Fermi-Dirac

$$f_0^i = \left( \exp \left( \frac{\varepsilon^i - \mu^i}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1}, \quad (2.3)$$

donde  $\mu^i$  es el potencial químico de los portadores  $i$  a la temperatura  $T$  (también mal llamado energía de Fermi) y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

En el caso de considerar un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y un campo magnético  $\mathbf{B}$  aplicados a un conductor con portadores de carga  $e^i$ , la ecuación de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación para procesos estacionarios será

$$\mathbf{v}^i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^i} (f_0^i + f_1^i) + e^i (\mathbf{E} + \mathbf{v}^i \times \mathbf{B}) \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}^i} (f_0^i + f_1^i) = -\frac{f_1^i}{\tau^i}, \quad (2.4)$$

donde  $f_1^i$  es una pequeña perturbación añadida a la distribución de equilibrio  $f_0^i$ . Si suponemos que  $\partial f_0^i / \partial \mathbf{r}^i \gg \partial f_1^i / \partial \mathbf{r}^i$ , podemos expresar esa perturbación como

$$f_1^i = \frac{e^i \tau^i}{\hbar} \frac{\partial f_0^i}{\partial \varepsilon} \nabla_p \varepsilon^i \kappa^i, \quad (2.5)$$

donde  $\kappa^i$  es un vector que es función de los campos externos aplicados, de la velocidad y de la posición de los portadores y que ha de ser determinado. Cuando estudiamos efectos lineales, debemos despreciar el término  $(e^i/\hbar) \mathbf{E} \cdot \partial f_1^i / \partial \mathbf{k}$  pues contiene una dependencia del tipo  $\mathbf{E}^2$  que representa desviaciones de la ley de Ohm.

En el fondo de la banda de conducción y de la banda metaestable o en el borde superior de la banda de valencia, se puede tomar una aproximación de banda parabólica

$$\varepsilon^i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^{*i}}, \quad (2.6)$$

donde  $m^{*i}$  es la masa efectiva de los portadores de tipo  $i$ . De las teorías habituales de la dispersión de electrones por la red y por defectos se obtiene que el tiempo de relajación se puede escribir como

$$\tau^i = \tau_0^i(T) \left( \frac{\varepsilon^i}{k_B T} \right)^{r-1/2}, \quad (2.7)$$

donde  $r$  toma los valores 0, 1, ó 2 dependiendo del mecanismo de dispersión dominante en el material a la temperatura  $T$ . Así  $r = 0$  si la dispersión dominante se realiza por vibraciones térmicas de la red siendo los modos acústicos,  $r = 1$  si los modos son ópticos y  $r = 2$  si las impurezas ionizadas dominan el proceso [FIS69].

Teniendo en cuenta la definición de la densidad de corriente

$$\mathbf{j}^i = 2 \int e^i \mathbf{v}^i f_1^i d\mathbf{k}, \quad (2.8)$$

se llega a la siguiente ecuación para la densidad de corriente  $\mathbf{j}^i$  correspondiente al tipo de portador  $i$  en el interior del conductor:

$$\mathbf{j}^i = \sigma_{11}^i \mathbf{E} + \beta_{11}^i \nabla T + \sigma_{12}^i \mathbf{b} \times \mathbf{E} + \beta_{12}^i \mathbf{b} \times \nabla T + \sigma_{13}^i \mathbf{b} (\mathbf{b} \cdot \mathbf{E}) + \beta_{13}^i \mathbf{b} (\mathbf{b} \cdot \nabla T), \quad (2.9)$$

donde los coeficientes  $\sigma_{jk}^i$  y  $\beta_{jk}^i$  son

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11}^i \\ \sigma_{12}^i \\ \sigma_{13}^i \\ \beta_{11}^i \\ \beta_{12}^i \\ \beta_{13}^i \end{pmatrix} = \frac{e^{i2}}{3\pi^2 m^{i*}} \left( \frac{2m^{i*} k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\tau^i}{1 + (\Omega^i \tau^i)^2} \frac{\partial f_0^i}{\partial \varepsilon^i} \left( \frac{\varepsilon^i}{k_B T} \right)^{3/2} \begin{pmatrix} 1 \\ \Omega^i \tau^i \\ \Omega^{i2} \tau^{i2} \\ (\varepsilon^i - \mu^i)/e^i T \\ \Omega^i \tau^i (\varepsilon^i - \mu^i)/e^i T \\ \Omega^{i2} \tau^{i2} (\varepsilon^i - \mu^i)/e^i T \end{pmatrix} d\varepsilon^i, \quad (2.10)$$

y

$$\Omega^i = e^i B / m^{i*}, \quad \mathbf{b} = \mathbf{B} / B. \quad (2.11)$$

Cuando tenemos varios tipos de portadores, la densidad de corriente total viene dada por:

$$\mathbf{j} = \sum_i \mathbf{j}^i. \quad (2.12)$$

Tomando

$$\sigma_{1l} = \sum_i \sigma_{1l}^i, \quad \beta_{1l} = \sum_i \beta_{1l}^i, \quad (2.13)$$

nos queda para la densidad de corriente:

$$\mathbf{j} = \sigma_{11} \mathbf{E} + \beta_{11} \nabla T + \sigma_{12} \mathbf{b} \times \mathbf{E} + \beta_{12} \mathbf{b} \times \nabla T + \sigma_{13} \mathbf{b} (\mathbf{b} \cdot \mathbf{E}) + \beta_{13} \mathbf{b} (\mathbf{b} \cdot \nabla T), \quad (2.14)$$

Si hacemos  $\mathbf{j} = 0$ , obtenemos los campos eléctricos generados en el interior del conductor que se oponen a los de origen externo:

$$\mathbf{E} = \alpha_1(B) \nabla T + Q_{NE}(B) \mathbf{B} \times \nabla T + \alpha_2(B) \mathbf{B} (\mathbf{B} \cdot \nabla T), \quad (2.15)$$

donde  $\alpha_i(B)$  son los coeficientes de los efectos termoelectrónicos y termomagnéticos en dirección del gradiente térmico y del campo magnético respectivamente, y  $Q_{NE}$  es el llamado coeficiente Nernst-Ettingshausen. Es decir, el campo externo es contrarrestado por los tres campos eléctricos producidos por el gradiente térmico y el campo magnético. El campo NE transversal y el coeficiente  $Q_{NE}$  se expresan como

$$\mathbf{E}_{NE} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{11} \beta_{12} - \sigma_{12} \beta_{11}}{\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2} \mathbf{B} \times \nabla T \quad (2.16)$$

y

$$Q_{NE} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{11}\beta_{12} - \sigma_{12}\beta_{11}}{\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2}. \quad (2.17)$$

Para calcular la resistividad de la lámina vemos que a partir de la ecuación 2.14 podemos obtener la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sigma_{11}\mathbf{j} - \sigma_{12}\mathbf{b} + \frac{\sigma_{12}^2 - \sigma_{11}\sigma_{13}}{\sigma_{11} + \sigma_{13}}\mathbf{b}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{j}) &= (\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2)\mathbf{E} + \\ &(\sigma_{11}\beta_{11} + \sigma_{12}\beta_{12})\nabla T + (\sigma_{11}\beta_{12} - \sigma_{12}\beta_{11})\mathbf{b} \times \nabla T + \\ &\left( (\sigma_{12}^2 - \sigma_{11}\sigma_{13}) \left( \frac{\beta_{11} + \beta_{13}}{\sigma_{11} + \sigma_{13}} \right) + \sigma_{11}\beta_{13} - \sigma_{12}\beta_{12} \right) \mathbf{b}(\mathbf{b} \cdot \nabla T), \end{aligned} \quad (2.18)$$

de la cual se obtiene que la resistividad de la lámina para un campo magnético aplicado es

$$\rho = \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2}. \quad (2.19)$$

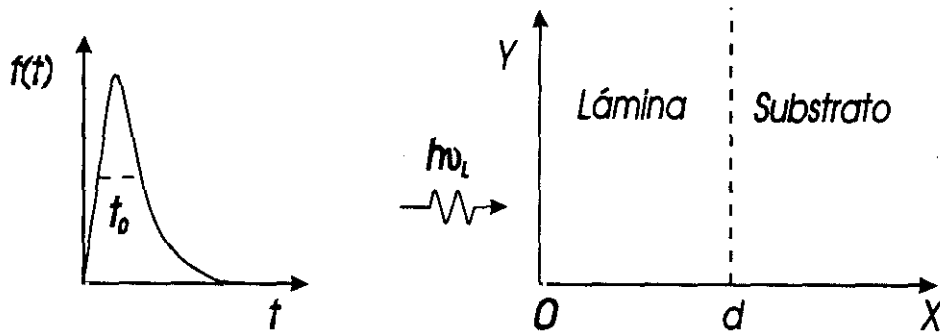
Con esto vemos que podemos obtener el comportamiento seguido por el coeficiente  $Q_{NE}$  y por la resistividad del material con el campo magnético sin más que sustituir las masas efectivas, los coeficientes de los tiempos de relajación y los potenciales químicos correspondientes a cada tipo de portador. Para cada tipo de portador suponemos un mecanismo de dispersión predominante que nos lleva a un determinado valor del parámetro  $r$ .

Cuando tenemos un solo tipo de portador con dispersión predominante por modos acústicos ( $r=0$ ), el coeficiente  $Q_{NE}$  es negativo y decreciente en valor absoluto cuando aumentamos la intensidad del campo magnético. Cuando el mecanismo de dispersión dominante es por modos ópticos ( $r=1$ ) o por impurezas o defectos ( $r=2$ ), el coeficiente  $Q_{NE}$  es positivo y decreciente con el campo magnético aplicado.

### 2.3 Estudio de la población de una banda metaestable cuyos portadores son generados por bombeo óptico.

Supongamos que incidimos perpendicularmente sobre una lámina absorbente con un pulso láser de anchura temporal a mitad de altura  $t_0$  (ver figura 2.1). Si el pulso tiene un perfil temporal  $f(t)$ , la cantidad de energía por unidad de volumen que entra en la muestra podrá escribirse como

$$\phi(x, t) = \phi_0 \exp(-\delta x/d) f(t), \quad (2.20)$$



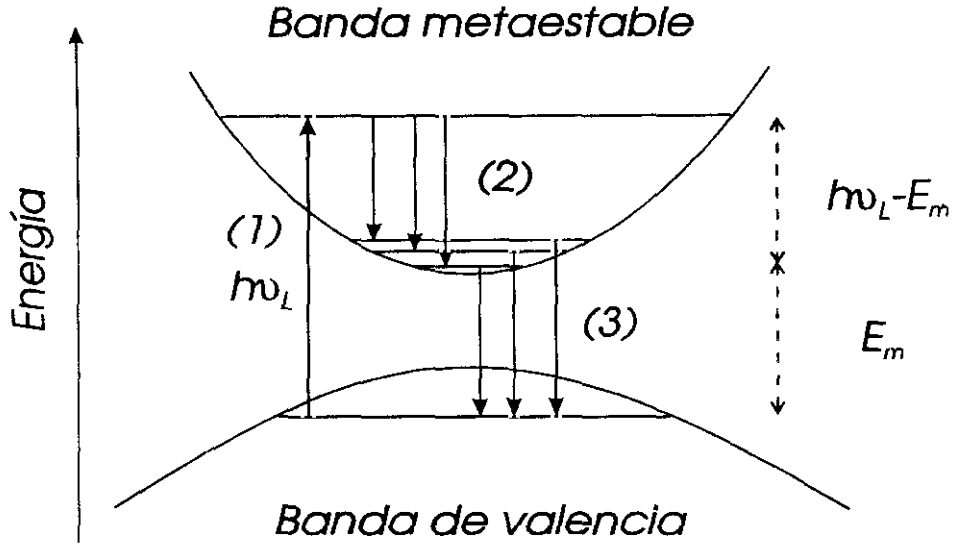
**Figura 2.1:** Perfil temporal del pulso láser y sección transversal de una lámina de espesor  $d$  sobre la cual incide dicho pulso. El eje  $X$  es paralelo a la dirección de propagación de la radiación y perpendicular a la superficie de la lámina.

donde  $\phi_0$  viene expresada por

$$\phi_0 = \frac{Aw_r}{\int_0^d \exp(-\delta x/d) dx \int_0^\infty f(t) dt}, \quad (2.21)$$

siendo  $w_r$  la densidad de energía,  $\delta = d/x_L$  donde  $x_L$  es la distancia de atenuación de la radiación láser en el material,  $A$  es el coeficiente de absorción del material para la longitud de onda empleada y  $d$  el espesor de la lámina. Suponiendo que ocurre una transferencia instantánea de energía a la red, la función  $\phi(x, t)$  nos da su distribución temporal y espacial dentro de la lámina.

Si tiene lugar un bombeo óptico de electrones por la radiación láser desde la banda de valencia a una banda excitada, la luz láser será absorbida principalmente por transiciones interbanda. Estos electrones transmitirán parte de su energía a la red en un proceso de relajación no radiativo muy rápido y ocuparán niveles próximos al borde de la banda. El resto de la energía será liberada en un proceso de recombinación que puede tener un tiempo característico del orden de decenas de nanosegundos (ver figura 2.2). Vemos pues que el pulso de radiación láser puede generar una población de electrones y huecos bombeados que es proporcional a la distribución de energía entrante en la lámina.



**Figura 2.2:** Esquema de absorción de radiación mediante un proceso interbanda (1). Después de la absorción ocurre una rápida desexcitación de los portadores bombeados a los niveles más bajos de la banda metaestable (2) y una posterior recombinación (3).

En principio los portadores bombeados mediante transiciones directas (huecos y electrones), tienen un momento cristalino muy pequeño comparado con el de los electrones intrínsecos, siendo lo más probable que los huecos bombeados sólo se recombinen con electrones bombeados. Por tanto el número de recombinaciones por unidad de tiempo y de volumen será proporcional a la densidad de huecos y de electrones bombeados. Dada la distribución no uniforme de portadores que produce el pulso láser, estos portadores se difundirán con coeficientes de difusión característicos. Con esto, la variación con el tiempo del número de electrones o huecos bombeados por unidad de volumen, supuesta una eficiencia cuántica igual a la unidad, vendrá dada por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial n_e(x,t)}{\partial t} = \frac{\phi(x,t)}{h\nu_L} + D_e \frac{\partial^2 n_e(x,t)}{\partial x^2} - \gamma n_e(x,t)n_h(x,t), \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial n_h(x,t)}{\partial t} = \frac{\phi(x,t)}{h\nu_L} + D_h \frac{\partial^2 n_h(x,t)}{\partial x^2} - \gamma n_e(x,t)n_h(x,t), \quad (2.23)$$



donde  $n(x, t)$  es el número de portadores bombeados por unidad de volumen en un instante dado  $t$  y en una posición determinada  $x$  de la lámina,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\gamma$  es el coeficiente de recombinación entre huecos y electrones bombeados y  $h\nu_L$  es la energía de los fotones. Los subíndices  $e$  y  $h$  se refieren a electrones y huecos respectivamente. Cuando se inicia la emisión láser se debe cumplir la condición  $n_e(x, 0) = n_h(x, 0) = 0$ .

### 2.3.1 Resolución de las ecuaciones de difusión de los portadores bombeados cuando una clase de ellos tiene un coeficiente de difusión muy pequeño.

Un caso en el que se pueden resolver de manera sencilla las ecuaciones 2.22 y 2.23 es aquél en el que la población de uno de los dos tipos de portadores bombeados (huecos o electrones) permanece con la misma distribución espacial con la que fue generada durante un tiempo suficientemente largo comparado con el tiempo de recombinación y el otro tipo de portadores (electrones o huecos) se difunde rápidamente (en un tiempo mucho menor que la duración del pulso láser) por todo el espesor de la lámina. En este caso la densidad de portadores lentos aumentará proporcionalmente a la distribución de energía entrante en la lámina y disminuirá de forma proporcional al número de recombinaciones. Este número de recombinaciones será, a su vez, proporcional a la densidad de portadores lentos, siendo la constante de proporcionalidad la probabilidad de recombinación de los portadores bombeados  $S_m$ . Bajo estas hipótesis, las ecuaciones 2.22 y 2.23 se reducen, la primera, a una distribución uniforme que varía con el tiempo del modo

$$\frac{dn_r(t)}{dt} = \int_0^d \frac{\phi(x, t)}{dh\nu_L} dx - S_m n_r(t) \quad (2.24)$$

y la otra a

$$\frac{\partial n_l(x, t)}{\partial t} = \frac{\phi(x, t)}{h\nu_L} - S_m n_l(x, t), \quad (2.25)$$

donde los subíndices  $r$  y  $l$  se refieren a los portadores que se difunden rápida o lentamente. Vemos que la primera de estas ecuaciones no es más que el promedio espacial de la segunda de ellas. En ambos casos la integración es inmediata y, teniendo en cuenta la definición de  $\phi_0$ , da lugar a

$$n_r(t) = \frac{\phi_0 d (1 - \exp(-\delta))}{\delta h\nu_L} \int_0^t f(t') \exp(-(t - t')S_m) dt', \quad (2.26)$$

$$n_l(x, t) = \frac{\phi_0 \exp(-\delta x/d)}{h\nu_L} \int_0^t f(t') \exp(-(t - t')S_m) dt'. \quad (2.27)$$

Cuando estudiemos un proceso que no dependa de la distribución espacial de los portadores bombeados sino de su densidad promedio, podemos utilizar la primera de estas ecuaciones y no debemos preocuparnos de las hipótesis realizadas para llegar a ella. Este es el caso, por ejemplo, de la evolución temporal de la elevación promedio de la temperatura de la lámina tras ser irradiada con un pulso láser. En el caso de que estemos interesados en procesos que dependan de la distribución espacial de los portadores bombeados (por ejemplo al estudiar la evolución temporal de la temperatura en cada punto de la lámina) debemos utilizar la segunda de estas ecuaciones y tener en cuenta las limitaciones de este modelo.

### 2.3.2 Resolución de las ecuaciones de difusión de los portadores bombeados cuando ocurre difusión ambipolar.

En este apartado vamos a tratar otro caso que representa una situación física de interés y de resolución relativamente sencilla que es cuando se produce difusión ambipolar de los portadores bombeados. Podemos entonces substituir ambos coeficientes de difusión por un único coeficiente  $D_a$  y la población de huecos y electrones debe ser idéntica tanto temporal como espacialmente y la llamaremos  $n(x, t)$ . El coeficiente de difusión ambipolar está relacionado con los coeficientes difusión individuales mediante:

$$D_a = \frac{D_h/\mu_h + D_e/\mu_e}{1/\mu_h + 1/\mu_e}, \quad (2.28)$$

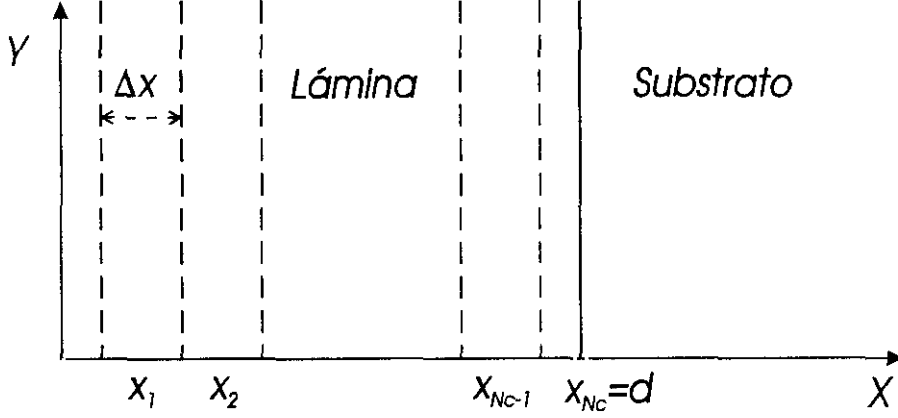
que en el caso de que un tipo de portadores sea mucho más lento (subíndice  $l$ ) que el otro y haciendo uso de la relación de Einstein [GHA92] se reduce a

$$D_a \simeq 2D_l. \quad (2.29)$$

Como los pares electrón-hueco bombeados se difunden juntos, el término de recombinación será proporcional al número de pares  $n(x, t)$  siendo la constante de proporcionalidad la probabilidad de recombinación  $S_m$ . Por tanto tendremos una sola ecuación de difusión:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{\phi(x, t)}{h\nu_L} + D_a \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - S_m n(x, t). \quad (2.30)$$

La ecuación precedente podría resolverse utilizando la transformada de Fourier y tomar como solución la suma de un número suficiente de términos en la serie de Fourier resultante. Dada la lenta convergencia de esta serie hemos adoptado otro modo de resolverla consistente en dividir la lámina en



**Figura 2.3:** División de una lámina en subcapas de espesor  $\Delta x$ . Las dos capas superficiales tienen espesor  $\Delta x/2$ .

$N_c$  subláminas muy delgadas de espesor  $\Delta x$  (ver figura 2.3) y asignar a su punto central  $x_i$  las propiedades promediadas de toda esa capa [KRE80]. A continuación contabilizamos en cada una de ellas la variación del número de portadores que se produce por la difusión de portadores hacia las dos capas contiguas, por las recombinaciones que se producen en esa capa y por último debido a la radiación absorbida en esa capa en un cierto intervalo de tiempo muy corto  $\Delta t$

$$\frac{n(x_i, t + \Delta t) - n(x_i, t)}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \frac{\int_{x_i - \Delta x/2}^{x_i + \Delta x/2} \phi(x, t) dx}{h\nu_L} + \frac{D_a}{\Delta x} \left( \frac{n(x_{i+1}, t) - n(x_i, t)}{\Delta x} + \frac{n(x_i, t) - n(x_{i-1}, t)}{\Delta x} \right) - S_m n(x_i, t). \quad (2.31)$$

Para las capas superficiales, tanto exterior como interior y de espesor la mitad que las intermedias, debemos reescribir la ecuación precedente teniendo en cuenta que la capa anterior en un caso es el aire y la posterior en el otro es el sustrato. Para la capa sobre la que incide la radiación láser queda de la forma:

$$\frac{n(0, t + \Delta t) - n(0, t)}{\Delta t} = \frac{2}{\Delta x} \frac{\int_0^{\Delta x/2} \phi(x, t) dx}{h\nu_L} + \frac{2D_a}{\Delta x} \left( \frac{n(x_1, t) - n(0, t)}{\Delta x} \right) - S_m n(0, t), \quad (2.32)$$

y para la capa en contacto con el sustrato:

$$\frac{n(d, t + \Delta t) - n(d, t)}{\Delta t} = \frac{2}{\Delta x} \frac{\int_{d-\Delta x/2}^d \phi(x, t)}{h\nu_L} dx + \frac{2D_a}{\Delta x} \left( \frac{n(d, t) - n(x_{N_c-1}, t)}{\Delta x} \right) - S_m n(d, t). \quad (2.33)$$

Con las tres ecuaciones precedentes y conocida la distribución inicial de portadores bombeados ( $n(x, 0) = 0$ ) es fácil encontrar la distribución de portadores en un tiempo posterior cualquiera.

El proceso de difusión de los portadores viene determinado por el número adimensional  $\Delta t D_a / \Delta x^2$  y es fácil comprobar que dicho número debe satisfacer la condición  $\Delta t D_a / \Delta x^2 < 1/2$  que se suele denominar límite de estabilidad. Cuando no se cumple la condición anterior este método puede llevar a soluciones paradójicas en las que los portadores se difundan hacia regiones de mayor densidad.

## 2.4 Distribución de temperaturas producida por un pulso de radiación láser en una lámina absorbente.

Para obtener la distribución de temperaturas generada por un pulso de radiación láser cuando es absorbido por una lámina, hay que resolver la ecuación de difusión del calor:

$$\rho^* c_p \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \phi_s(\mathbf{r}, t) + K_t \nabla^2 T(\mathbf{r}, t);, \quad (2.34)$$

donde  $\rho^*$  es la densidad de masa del material,  $c_p$  su calor específico,  $K_t$  su conductividad térmica y  $\phi_s(x, t)$  es el término fuente. Hemos supuesto que los gradientes de temperatura que se generen van a producir un flujo de calor que pueda ser representado por la ley de Fourier sin tener que recurrir a términos de segundo orden. Además vamos a asumir que el medio es isótropo en cuanto a la conducción del calor [BET75].

Para resolver la ecuación de difusión del calor es necesario especificar unas condiciones de contorno y unas condiciones iniciales apropiadas al problema concreto de absorción de un pulso láser. Elegimos el plano  $YZ$  coincidiendo con la superficie irradiada y la lámina absorbente extendiéndose en la región  $0 \leq x \leq d$ ; el sustrato transparente ocupa la región  $d \leq x \leq d + d'$  donde  $d' \gg d$  es el espesor del sustrato. La radiación incide paralela al

eje  $X$  y suponemos que el flujo de calor es también en esa dirección perpendicular a la superficie, es decir despreciamos la difusión radial del calor; esta aproximación es válida cuando el diámetro de la zona irradiada es mucho mayor que la longitud de difusión del calor en el tiempo estudiado. Por último, vamos a suponer que la dependencia de la capacidad calorífica, de la conductividad térmica, de la densidad y de la absorbancia del material con la temperatura es despreciable para los cambios de temperatura ocurridos, o al menos que las variaciones de unos y otros parámetros se compensen. Entonces podemos restringirnos al problema unidimensional de difusión del calor a lo largo del eje  $X$  y reescribimos la ecuación 2.34 en la forma:

$$\rho^* c_p \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \phi_s(x, t) + K_t \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.35)$$

Recientemente se ha demostrado experimentalmente por varios métodos que esta ecuación predice correctamente la evolución temporal de la temperatura de la superficie de una lámina metálica irradiada por un pulso láser cuando la anchura temporal del pulso es del orden de nanosegundos [HIC88, ELS90, MAN91].

Si llamamos  $T_0$  a la temperatura de la lámina justo antes de iniciarse la emisión láser, tenemos la condición inicial  $T(x, 0) = T_0$ .

Aún debemos conocer el término fuente y algunas condiciones de contorno adicionales para cada caso concreto. El término fuente dependerá del modelo de absorción de la radiación láser por el material utilizado. Las condiciones de contorno adicionales dependerán de las características del material y del sustrato, así como del espesor de la lámina.

#### 2.4.1 Resolución de la ecuación del calor mediante la transformada de Fourier.

En primer lugar consideramos el problema concreto de resolver la ecuación del calor para una lámina gruesa de bismuto depositada sobre vidrio limpio. Como la conductividad térmica del bismuto es mucho mayor que la del aire, despreciamos las pérdidas por radiación térmica en la superficie de contacto con el aire en la escala de tiempos de interés (comparable o ligeramente superior a la duración del pulso láser). Además como la lámina es gruesa, la elevación de temperatura de la superficie en contacto con el sustrato y la transferencia de calor hacia éste son despreciables, con lo cual, en las dos superficies de la lámina se debe satisfacer

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=d} = 0. \quad (2.36)$$

Si suponemos que la energía absorbida de la luz se transfiere en su totalidad de manera instantánea a la red, el término fuente vendrá dado por la ecuación 2.20. En el caso de que se produzca un bombeo óptico de portadores a una banda metaestable, estos portadores transmitirán parte de la energía absorbida mediante procesos no radiativos muy rápidos a la red, ocupando niveles próximos al borde de la banda metaestable. El resto de la energía será liberada mediante procesos de recombinación con tiempos típicamente del orden del tiempo de vida de la banda (decenas de nanosegundos [SAB90]). Si suponemos que al menos los huecos o los electrones bombeados se difunden muy lentamente por la lámina y que los otros portadores se distribuyen de forma homogénea en un tiempo muy corto, el término fuente vendrá dado por

$$\begin{aligned}\phi'(x, t) &= \left(1 - \frac{E_m}{h\nu_L}\right) \phi(x, t) + E_m S_m n_l(x, t) \\ &= \phi_0 e^{-\delta x/d} f'(t),\end{aligned}\quad (2.37)$$

donde  $f'(t)$  viene expresada por

$$f'(t) = \left(1 - \frac{E_m}{h\nu_L}\right) f(t) + \frac{E_m}{h\nu_L} S_m \int_0^t f(t') e^{-S_m(t-t')} dt', \quad (2.38)$$

siendo  $E_m$  la energía de recombinación promedio.

Integrando la ecuación 2.35 por el método estándar de expansión en serie de Fourier, obtenemos

$$T(x, t) - T_0 = \frac{2\phi_0}{\delta \rho^* c_p} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1 - (-1)^n \exp -\delta}{1 + \chi_{2n+1}^2} \int_0^t f_s(t') \exp \gamma_n^2(t' - t)/t_0 dt', \quad (2.39)$$

donde

$$\begin{aligned}\gamma_n &= n\pi/F, & \chi_n &= n\pi/\delta, & n &= 1, 2, 3, \dots \\ F &= d/\sqrt{a\Delta t}, & a &= K_t/(\rho c_p) \\ \gamma_0 &= 0, & \chi_0^2 &= -1/2.\end{aligned}\quad (2.40)$$

En la ecuación 2.39 la función  $f_s(t)$  se debe reemplazar por el perfil temporal del pulso láser  $f(t)$  en el caso de absorción por portadores libres o bien por  $f'(t)$  (dado en la ecuación 2.38) en el caso de bombeo óptico.

Consideremos ahora que se tiene una lámina de bismuto de espesor comparable a la longitud de difusión del calor en ese material en tiempos comparables a la anchura temporal del pulso láser que el contacto térmico de

la lámina con el substrato es bueno (como es de esperar en el caso de una lámina evaporada sobre un substrato limpio). En este caso existirá una transferencia de calor apreciable hacia el substrato al ser irradiada la lámina por un pulso láser. En esta situación ya no sería aplicable la condición de contorno descrita en la ecuación 2.36 para  $x = d$ . Habría que sustituirla por la condición de que las temperaturas de la lámina y del substrato en el punto de contacto sean iguales. Además habría que plantear la ecuación del calor con las características físicas del substrato y resolverla teniendo en cuenta la temperatura obtenida en la superficie de la lámina que está en contacto con el substrato. Dado que el espesor del substrato es mucho mayor que el de la lámina, si se pretende resolver la ecuación del calor en el substrato por el método descrito en el apartado anterior, habría que sumar del orden de  $10^4$  términos de la serie de Fourier por lo que este método se vuelve demasiado complejo y lento.

#### 2.4.2 Método numérico para resolver la ecuación de difusión del calor.

El método seguido para resolver la ecuación de difusión del calor en el caso más general de una lámina de bismuto de espesor cualquiera depositada sobre un substrato con el cual tiene un muy buen contacto térmico y la transferencia de calor hacia ese substrato no es despreciable, es un método numérico análogo al utilizado en el problema de obtener la distribución de portadores bombeados a una banda metaestable cuando se supone difusión ambipolar.

De nuevo dividimos la lámina en  $N_c$  capas paralelas al substrato y de espesor  $\Delta x$  (ver figura 2.3). Atribuimos el promedio de las propiedades de esa capa a su punto medio y realizamos un balance de energía en cada punto. Esto nos lleva a una ecuación algebraica para la temperatura de cada punto en función de las temperaturas de las capas vecinas, de las propiedades geométricas y térmicas de la lámina y del término fuente debido a la irradiación por el pulso láser. Este balance de energía dará lugar a una variación de la energía interna almacenada en cada capa que vendrá regulado por el calor específico del material  $c_p$ .

Consideremos el punto  $i$ -ésimo que representa a una de las capas intermedias en las que hemos subdividido la lámina de bismuto. Para este punto la variación de su energía interna por unidad de área transversal  $s$  con el tiempo será igual a la cantidad de calor por unidad de área transferida desde las capas vecinas más la cantidad de calor por unidad de área transferida

por la radiación láser. La cantidad de calor por unidad de área que pasa de una capa a otra se puede aproximar por la ley de Fourier en diferencias finitas

$$\frac{q_{i-1 \rightarrow i}}{s} \simeq K_t \frac{T(x_{i-1}, t) - T(x_i, t)}{\Delta x}, \quad (2.41)$$

donde hemos supuesto que la conductividad térmica del material  $K_t$  es constante frente a las variaciones de temperatura que se produzcan en la lámina. Si además suponemos que el calor específico y la densidad del material son independientes de la temperatura de cada capa y tomamos los valores de esas constantes a temperatura ambiente, la variación de energía interna por unidad de área con el tiempo será

$$\frac{\partial U(x_i, t)}{s \partial t} \simeq \frac{mc_p \Delta T(x_i, t)}{s \Delta t} = \rho^* c_p \Delta x \frac{T(x_i, t + \Delta t) - T(x_i, t)}{\Delta t}. \quad (2.42)$$

Por otro lado, la cantidad de calor por unidad de área suministrada a cada capa por la radiación del pulso láser será

$$\phi_s(x_i, t) = \int_{x_i - \Delta x/2}^{x_i + \Delta x/2} \phi_s(x, t) dx, \quad (2.43)$$

donde  $\phi_s(x, t)$  vendrá dado por la ecuación 2.20 en el caso de absorción de la luz por portadores libres o por

$$\phi_b(x, t) = \left(1 - \frac{E_m}{h\nu_L}\right) \phi(x, t) + E_m S_m(x, t) n(x, t), \quad (2.44)$$

en el caso de que ocurra un bombeo óptico de portadores a una banda metaestable. En este último caso, el valor de  $S_m(x, t) = S_m$  será una constante o la probabilidad de recombinación de los portadores bombeados cuando se pueda aplicar la aproximación de que al menos una clase de portadores no se difunden o cuando ocurra una difusión ambipolar de los portadores bombeados; si esto no es posible tenemos que  $S_m(x, t) = \gamma n(x, t)$  será una función más compleja.

Con todo esto ya podemos escribir la ecuación de balance de energía en cada capa de la lámina

$$K_t \frac{T(x_{i-1}, t) - T(x_i, t)}{\Delta x} + K_t \frac{T(x_{i+1}, t) - T(x_i, t)}{\Delta x} + \phi_s(x_i, t) = \rho^* c_p \Delta x \frac{T(x_i, t + \Delta t) - T(x_i, t)}{\Delta t}. \quad (2.45)$$



Si conocemos la temperatura de la capa  $i$ -ésima y la de sus dos capas vecinas en un instante determinado, se puede calcular su temperatura futura  $T(x_i, t + \Delta t)$  sin más que despejar dicho término en la ecuación algebraica precedente.

Para las capas superficiales de la lámina, que de nuevo hemos tomado con espesor  $\Delta x/2$ , debemos reescribir la ecuación de balance de energía teniendo en cuenta las condiciones de contorno. Suponemos que no hay pérdidas de calor hacia el aire, pero sí a través del substrato. En el punto de contacto con el substrato además debemos imponer la condición de que la temperatura es la misma para la lámina y el substrato. Por tanto, para la superficie en contacto con el aire nos queda la ecuación

$$K_t \frac{T(x_1, t) - T(0, t)}{\Delta x} + \int_0^{\Delta x/2} \phi_s(x, t) dx = \rho^* c_p \frac{\Delta x}{2} \frac{T(0, t + \Delta t) - T(0, t)}{\Delta t}, \quad (2.46)$$

y para el caso de la capa en contacto con el substrato

$$K_t \frac{T(x_{N_c-1}, t) - T(d, t)}{\Delta x} + K_{tv} \frac{T_v(x_{N_c+1}, t) - T(d, t)}{\Delta x} + \int_{d-\Delta x/2}^d \phi_s(x, t) dx = \rho^* c_p \frac{\Delta x}{2} \frac{T(d, t + \Delta t) - T(d, t)}{\Delta t} + \rho_v^* c_{pv} \frac{\Delta x}{2} \frac{T_v(d, t + \Delta t) - T_v(d, t)}{\Delta t}, \quad (2.47)$$

donde  $K_{tv}$ ,  $\rho_v^*$ ,  $c_{pv}$  y  $T_v$  son la conductividad térmica, la densidad, el calor específico y la temperatura del substrato respectivamente. Para conocer la temperatura del substrato procedemos de igual manera que en la lámina dividiendo el substrato en capas muy delgadas de espesor  $\Delta x$  con lo cual tendremos que en el substrato se debe verificar

$$K_{tv} \frac{T_v(x_{i-1}, t) - T_v(x_i, t)}{\Delta x} + K_{tv} \frac{T_v(x_{i+1}, t) - T_v(x_i, t)}{\Delta x} = \rho_v^* c_{pv} \Delta x \frac{T_v(x_i, t + \Delta t) - T_v(x_i, t)}{\Delta t}. \quad (2.48)$$

El número de capas del substrato cuya temperatura debemos conocer en cada instante es igual al número de intervalos de tiempo  $\Delta t$  en los cuales queremos calcular la distribución de temperaturas. Como el substrato es muy grueso siempre tendremos capas suficientes. De todos modos, dadas

las propiedades físicas del vidrio y el orden de magnitud de la densidad de energía del pulso láser empleado en nuestros experimentos, cuando tenemos un número de capas en el sustrato que represente varias decenas de micras medidas desde la lámina podemos suponer que la temperatura de la capa más lejana se mantiene constante e igual a la temperatura antes de la irradiación.

Con las expresiones 2.45, 2.46, 2.47 y 2.48 se puede obtener la evolución temporal de la distribución de temperaturas dentro de la lámina (y del sustrato) si se conoce la distribución de temperaturas en un instante determinado.

Para que el uso de este método no nos lleve a soluciones que violen el segundo principio de la termodinámica, debe ocurrir que las cantidades adimensionales  $(K_t \Delta t)/(\rho^* c_p \Delta x)$  y  $(K_{tv} \Delta t)/(\rho_v^* c_{pv} \Delta x)$  sean menores que  $1/2$ . Comparando los valores de las constantes físicas del vidrio y del bismuto se observa que siempre que se cumpla la anterior condición para la lámina de bismuto, se cumplirá para el sustrato. Si tomamos  $\Delta t \simeq 0.5$  ns, debemos tomar  $\Delta x \geq 60$  nm.



## Capítulo 3

# Descripción del material utilizado en los diferentes experimentos.

### 3.1 Preparación y caracterización de las muestras.

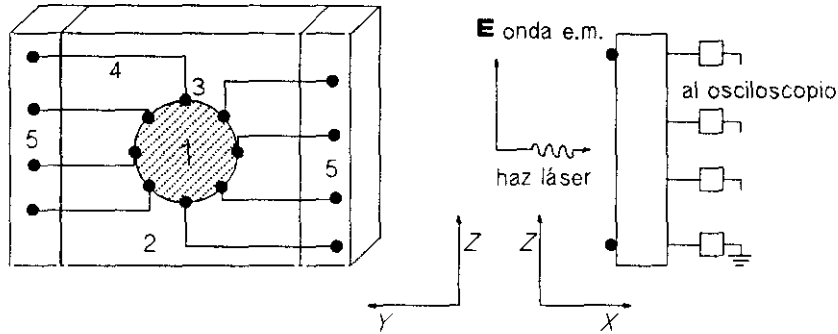
#### 3.1.1 Muestras de bismuto policristalino masivo.

Las muestras utilizadas en las medidas del coeficiente  $Q_{NE}$  en bismuto masivo se prepararon a partir de un trozo de bismuto policristalino de una pureza del 99.9995%. Se cortaron con una sierra de carborundo varios paralelepípedos de  $\approx 10 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$  que posteriormente fueron sometidos a una limpieza en un baño de alcohol con ultrasonidos.

Se midió la resistividad eléctrica de estas muestras por el método estándar de Van der Paw [ORT90]. Se obtuvo un valor para la resistividad de  $\rho = (1.41 \pm 0.05) \times 10^{-6} \Omega\text{m}^{-1}$ .

#### 3.1.2 Láminas de bismuto.

Las láminas fueron obtenidas mediante evaporación en vacío ( $10^{-6}$  Torr) de bismuto de 99.9999 % de pureza sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente. Antes de la evaporación los sustratos fueron sometidos a un proceso estándar de limpieza con ultrasonidos. El espesor de las láminas se controló mediante una microbalanza de cristal de cuarzo durante la evaporación y más tarde se confirmó con un analizador superficial de perfiles. Se depositaron láminas de diferentes espesores comprendidos entre 190 nm y  $5.5 \mu\text{m}$ . Se realizaron conexiones eléctricas con pintura de plata. En la figura 3.1 se muestra la configuración de las láminas sobre los sustratos



**Figura 3.1:** Geometría de las muestras evaporadas y de los contactos realizados en ellas. 1: Lámina de bismuto; 2: sustrato de vidrio; 3: pintura de plata; 4: contactos de cobre; 5: aislante.

de vidrio, así como el diseño de las conexiones eléctricas para extraer las señales. Este diseño permitía la medición del pulso eléctrico generado en cuatro direcciones diferentes. De este modo era posible registrar los pulsos eléctricos generados tanto en la dirección de máxima como de mínima señal termoeléctrica, dependiendo de que estuviéramos interesados en registrar esta señal u otra de origen distinto.

En la tabla 3.1 se indican todos los espesores evaporados así como las dimensiones y la resistencia eléctrica dc resultante en cada muestra.

En un estudio previo a este trabajo [SAT91] se crecieron láminas en idénticas condiciones y con espesores entre 80 y 100 nm sobre sustratos de vidrio o sobre una fina capa de acetato de amilo soportada sobre vidrio. Todas ellas fueron estudiadas por microscopía de transmisión de electrones. Las láminas presentaban una estructura microcristalina con textura, estando el eje de máxima simetría o eje trigonal perpendicular al sustrato y los ejes binarios orientados aleatoriamente. El tamaño de grano era del mismo orden de magnitud que el espesor de las láminas. Estos resultados están de acuerdo con los estudios morfológicos de láminas de bismuto crecidas sobre sustratos de vidrio y acetato de amilo recogidos en la literatura [ATK73, KON73, BUT83, VOL86]. Algunos autores han observado que el tamaño de grano crece con el espesor de la lámina y es del mismo orden que éste [ABR73, ATK73, SCH77, VOL86]. Otros autores encuentran que la

**Tabla 3.1:** Características de las diferentes láminas empleadas;  $v$  representa la velocidad de depositado.

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$v$ (nm/s)	Diámetro (mm)	Resistencia ( $\Omega$ )
0.19	6.3	3.0	45.7
0.22	7.3	3.4	49.1
0.43	2.3	3.4	19.2
0.95	40	2.7	3.4
1.2	40	3.2	6.5
4.3	28	3.2	1.8
5.5	23	3.5	1.2

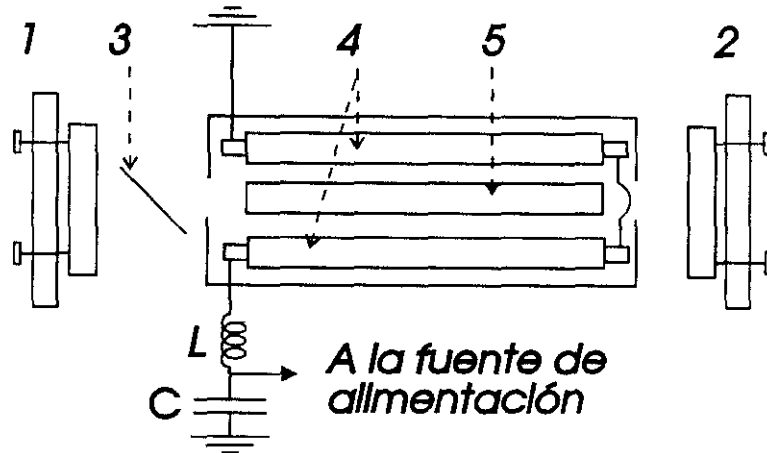
velocidad de depositado no tiene una marcada influencia sobre la estructura de la lámina [BUT83].

En el mismo trabajo se analizó el daño producido en esas láminas al ser irradiadas repetidamente con pulsos láser con anchura temporal entre 7 y 9 ns y con densidad de energía entre 200 y 300 J/m<sup>2</sup>. El tamaño de grano aumentaba notablemente pero seguían conservando la orientación del eje trigonal ortogonal al sustrato. En una segunda prueba, al irradiar con pulsos láser de anchura similar y densidad de energía de 95 J/m<sup>2</sup> se observaba que las láminas eran aún dañadas pero no se observó cambio en su respuesta termomagnética.

## 3.2 Equipos de trabajo.

### 3.2.1 Láser de Nd-YAG.

Una de las herramientas fundamentales para la realización de la mayor parte de las medidas experimentales fue un láser de Nd-YAG pulsado en régimen de conmutación de pérdidas (*Q-switch*). La varilla de Nd-YAG era de 7 cm de longitud y 6 mm de diámetro y estaba situada en una cavidad de bombeo de tipo bielíptica confocal con dos lámparas *flash* en los focos. La cavidad de resonancia la formaban dos espejos con recubrimiento antireflectante para 1.064  $\mu\text{m}$  en las caras exteriores, el trasero plano paralelo y de reflectancia 100% y el delantero plano concavo con radio de curvatura de 5 m y reflectancia del 70%. La alimentación de las lámparas se conseguía mediante una fuente de alta tensión comercial que cargaba un condensador de 40  $\mu\text{F}$ .



**Figura 3.2:** Esquema del láser de Nd-YAG con *Q-switch* pasivo. 1 y 2: Espejos trasero y delantero con sus monturas y tornillos de ajuste; 3: *Q-switch* pasivo situado en ángulo de Brewster respecto del eje de la cavidad; 4: lámparas; 5: varilla de Nd-YAG.

Al variar la tensión entre 1500 y 2500 V variaban la energía por pulso y la anchura del pulso láser. Además se introdujo una inducción que ajustara el amortiguamiento del circuito hasta conseguir que la corriente de las lámparas fuera un pulso críticamente amortiguado o ligeramente sobreamortiguado. La duración de este pulso de corriente era típicamente del orden de  $100 \mu\text{s}$  y variaba con el valor del condensador de descarga y de la inducción de la bobina (ver figura 3.2).

La descarga de las lámparas se iniciaba mediante un segundo circuito en el que se cargaba un condensador de 100 nF a 320 V. Este condensador, al cerrar un interruptor mecánico, se descargaba a través del primario de un transformador cuyo secundario producía una descarga de cebado de unos 25 kV en las lámparas.

Durante uno de los experimentos realizados, el *Q-switch* utilizado era pasivo y generalmente se activaba (se producía la emisión láser) cuando el pulso de corriente de las lámparas llegaba casi a su final. Este *Q-switch* se colocaba dentro de la cavidad de resonancia formando un ángulo con el eje

de la cavidad próximo al ángulo de Brewster. De este modo se evitaba que el *Q-switch* pudiera formar una segunda cavidad resonante y se conseguía que el láser estuviera linealmente polarizado con el eje de polarización fijo.

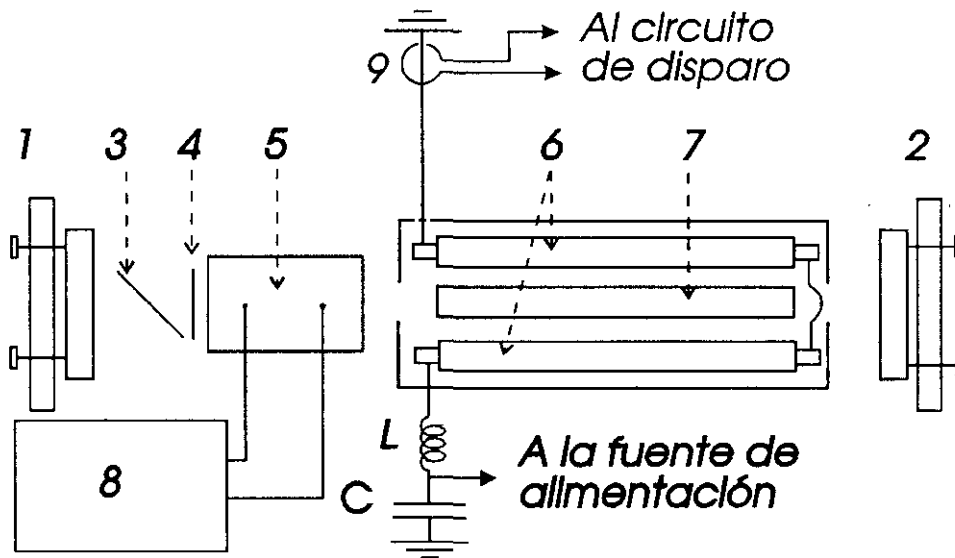
En un segundo experimento en el que se utilizó este láser, era crucial (como veremos en la descripción del experimento) conocer con la mayor precisión posible el momento durante el pulso de corriente de las lámparas en el cual se producía la emisión láser. Para ello usamos un interruptor electroóptico que constaba de un polarizador de multicapas orientado en ángulo de Brewster respecto del eje de la cavidad, una lámina  $1/4$  de onda y de una célula Pockels, todo ello emplazado dentro del resonador (ver figura 3.3). La célula Pockels se activaba mediante un pulso de tensión de 3.8 kV y  $6 \mu\text{s}$  de duración producido por una unidad de disparo que permitía introducir un retardo variable de 20 a  $500 \mu\text{s}$  entre una señal externa de referencia y la activación de la célula Pockels. Para conseguir una señal de referencia sincronizada con el comienzo de la descarga del condensador de descarga a través de las lámparas, colocamos una sonda Rogowski rodeando uno de los cables del circuito de alimentación de las lámparas. Esta sonda dispuesta de este modo generaba un pulso simultáneo al de las lámparas y que amplificado convenientemente servía como señal de referencia para la unidad de disparo de la célula Pockels. De esta forma se conseguía que la emisión láser se produjera con un retardo controlado respecto del comienzo de la descarga a través de las lámparas para todas las medidas realizadas con este montaje.

Un láser de He-Ne se utilizaba como guía para el posicionamiento y centrado de todos los elementos ópticos, tanto del láser de Nd-YAG como aquellos otros necesarios en los distintos experimentos (muestras que iban a ser irradiadas, divisores de haz, atenuadores, difusores). Se efectuó siempre una alineación fina del láser hasta conseguir que la distribución espacial de energía fuera aproximadamente uniforme y de sección circular (emisión multimodo), además de presentar una evolución temporal aproximadamente proporcional a  $1 - \cos^2 t/t_0$  para  $0 \leq t \leq 2\pi t_0$  y nula fuera de ese intervalo, donde  $t_0$  es la anchura temporal del pulso a mitad de altura.

### 3.2.2 Criostato.

Se construyó un criostato de dos piezas que donde la parte superior o tapa consistía en un contenedor que durante las medidas se llenaba con aire líquido. Se practicó un orificio en dicha parte superior para introducir dos termopares y los contactos eléctricos de la muestra, orificio que fue poste-





**Figura 3.3:** Esquema del láser de Nd-YAG con *Q-switch* electroóptico. 1 y 2: Espejos trasero y delantero con sus monturas y tornillos de ajuste; 3: polarizador de multicapas situado en ángulo de Brewster respecto del eje de la cavidad; 4: lámina 1/4 de onda para  $1.064 \mu\text{m}$ ; 5: célula Pockels; 6: lámparas; 7: varilla de Nd-YAG; 8: unidad de disparo de la célula Pockels; 9: sonda de corriente.

riormente sellado. La parte inferior o cuerpo del criostato tenía tres pares de aberturas alineadas en direcciones perpendiculares entre sí. Las piezas polares del electroimán encajaban perfectamente en dos de estas aberturas. Por la abertura opuesta a la tapa del criostato se introducía un calentador en forma de cilindro dentro del cual había una resistencia conectada a una fuente de tensión variable para poder regular la temperatura en el extremo del calentador. Una quinta abertura se conectaba a una bomba de vacío la última se cerraba con una ventana de vidrio, lo que permitía observar la muestra desde el exterior con el criostato cerrado. Todos los cierres se hicieron con bridas de enlace rápido.

### 3.2.3 Láser de $\text{CO}_2$ .

En uno de los experimentos realizados las muestras fueron irradiadas con pulsos provenientes de un láser de  $\text{CO}_2$  de excitación transversal a presión at-

mosférica construido en el laboratorio. Este láser emitía pulsos de radiación de  $\simeq 10.6 \mu\text{m}$  de longitud de onda y con anchura temporal a mitad de altura de  $\simeq 60 \text{ ns}$ . Una detallada descripción de su montaje y funcionamiento se encuentra en la referencia [ENC90].

### 3.2.4 Equipos comerciales.

- **Electroimán.** Se disponía de un electroimán capaz de generar un campo magnético de  $\simeq 1 \text{ T}$  entre piezas polares para una distancia entre éstas de  $\simeq 2.5 \text{ cm}$ , distancia a la que quedaban las piezas polares al encajar el criostato entre ellas. Este electroimán era alimentado por una fuente de corriente estabilizada y variable entre 0 y 12 A.
- **Evaporador.** Se utilizó un evaporador de alto vacío que dispone de tres sistemas de bombeo que son una bomba mecánica, una bomba de difusión y una trampa fría; las válvulas entre los distintos compartimentos son semiautomáticas. En la campana de evaporación tiene una celdilla de evaporación conectada a una fuente de corriente regulable de alta potencia, una tapa manejable desde el exterior y soportes para los substratos y para el cristal de un oscilador de cuarzo. La presión en la boca de la campana era del orden de  $10^{-5} \text{ Torr}$ . El sistema de vacío de este evaporador se utilizó para conseguir un vacío razonable en el criostato.
- **Sonda Rogowski.** Como generador de corriente para polarizar las muestras durante la medida de manera sincronizada con la irradiación de dicha muestra en uno de los experimentos se utilizó una sonda Rogowski de 0.01 V/A cuya impedancia es de  $50 \Omega$ .
- **Digitalizadores.** Se disponía de tres digitalizadores programables uno de ellos con dos canales. Era necesario registrar dos señales simultáneamente, una la producida por la irradiación láser en un fotodiodo de tiempo de respuesta  $< 1 \text{ ns}$ , y otra la producida en la muestra durante y después de su irradiación con el pulso láser. En unos casos se registraban estas dos señales en el digitalizador con dos canales que permitía seleccionar el ancho de banda en 20, 100 y 600 MHz. En otros casos se recogía la señal del fotodiodo en un digitalizador de 400 MHz de ancho de banda y la señal producida en la muestra en un digitalizador de 1 GHz de ancho de banda. En ambos casos la señal del fotodiodo servía además como señal de disparo de los osciloscopios. Todos los osciloscopios tenían una impedancia de entrada de  $50 \Omega$ .

- Interruptor electro-óptico. Para controlar la apertura de la cavidad de resonancia del láser de Nd-YAG se utilizó un interruptor electro-óptico. Consta de un módulo electrónico y de un dispositivo óptico. El módulo electrónico se compone de una fuente de alta tensión, de un circuito de sincronización y de una caja de conmutación rápida de transistores de avalancha. Permite introducir un retardo variable (de 20 y 500  $\mu\text{s}$ ) entre una señal de referencia y la activación de la célula Pockels. La parte óptica consta de un polarizador de multicapa en ángulo próximo al ángulo de Brewster con respecto al eje de la cavidad de resonancia que polariza la luz linealmente, una lámina desfasadora 1/4 de onda (para una longitud de onda de 1.064  $\mu\text{m}$ ) con ejes a 45° respecto al eje de polarización del polarizador y, que por tanto, transforma la onda incidente de polarización lineal en una onda de polarización circular, y de una célula de Pockels (de cristal de  $KD^*P$ ) de campo longitudinal. Cuando la célula está inactiva, la onda circular vuelve, tras reflejarse en el espejo delantero y atravesar la célula dos veces, sobre la lámina 1/4 de onda que la convierte en linealmente polarizada pero perpendicular al eje de transmisión del polarizador y, por tanto, no se amplifica; el interruptor electro-óptico permanece cerrado. Cuando la célula se activa, actúa como una segunda lámina 1/4 de onda que en dos pasos de la luz por ella introduce un desfase  $\pi/2$  con lo cual el interruptor electro-óptico queda abierto.
- Termopila. La energía de cada pulso láser se midió con una termopila con sensibilidad de 9.49  $\mu\text{V}/\text{mJ}$ .
- Multímetros. Para registrar la señal detectada por la termopila utilizamos un multímetro con sensibilidad de 1  $\mu\text{V}$ . Este mismo multímetro se utilizó para medir la tensión entre contactos de la muestra en uno de los experimentos realizados. Para la lectura de la tensión de los termopares se utilizaban otros dos multímetros de 0.1 mV de precisión.
- Fuentes de alimentación de alta tensión. Para el láser de Nd-YAG se utilizó una fuente de alimentación regulable entre 0 y 4 kV de corriente continua.

## Capítulo 4

# Estudio del efecto Nernst-Ettingshausen en bismuto policristalino a temperatura ambiente.

### 4.1 Introducción.

Como ya hemos visto en el capítulo 2, cuando a un material conductor se le aplica simultáneamente un campo magnético  $\mathbf{B}$  y un gradiente térmico  $\nabla T$ , aparece un campo eléctrico  $\mathbf{E}_{NE}$  perpendicular tanto al campo magnético como al gradiente térmico. A este fenómeno se le conoce como efecto Nernst-Ettingshausen (NE). El campo eléctrico que se genera está relacionado con los dos campos aplicados mediante la expresión

$$\mathbf{E}_{NE} = Q_{NE}\mathbf{B} \times \nabla T, \quad (4.1)$$

donde  $Q_{NE}$  es el coeficiente NE del material. Este coeficiente es función de la intensidad del campo magnético y de la temperatura del material y se puede relacionar con parámetros característicos del sólido como son las masas efectivas de los portadores de carga que intervienen en el proceso o los tiempos de relajación de dichos portadores.

Existen muy pocos trabajos experimentales en los que se estudie el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  en bismuto a temperatura ambiente. Es de especial interés para el tema que nos ocupa el trabajo de Michenaud y col. [MIC71] que estudian experimentalmente el coeficiente  $Q_{NE}$  en monocristales de bismuto de 99.9999% de pureza en un rango de temperaturas entre 77

y 300 K y para campos magnéticos aplicados entre 0 y 1 T. La muestra es un paralelepípedo de  $21 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$  con el eje trigonal en dirección del largo de la muestra. El gradiente térmico es aplicado en esta dirección y el campo magnético es paralelo a un eje binario. Por lo tanto, el campo eléctrico NE aparece en la dirección del eje bisectriz. El comportamiento seguido por el potencial eléctrico  $V_{NE}$  es creciente con el campo magnético para valores bajos de éste, alcanza un máximo y decrece casi linealmente cambiando de signo para un cierto valor del campo magnético. Este valor es mayor para temperaturas más elevadas. Esto implica que el coeficiente  $Q_{NE}$  (que dada la geometría de campos es de signo negativo) tiene un valor elevado para campos magnéticos pequeños y decrece, en valor absoluto, con el campo magnético, hasta hacerse nulo y cambiar de signo. Este cambio de signo se produce para campos magnéticos cada vez mayores a medida que aumenta la temperatura de la muestra. A partir del cambio de signo, el valor del coeficiente  $Q_{NE}$  tiende hacia un valor constante dentro del rango de campos magnéticos aplicados. Estos autores no dan ninguna explicación teórica del comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  medido en bismuto monocristalino.

El único estudio existente del efecto NE en bismuto policristalino a temperatura ambiente es el realizado por M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra que ya hemos descrito en el primer capítulo [SAT91]. Estos autores utilizan láminas gruesas de bismuto en las cuales inducen un gradiente térmico paralelo al eje trigonal de los microcristales y aplican un campo magnético paralelo a la superficie de la lámina, esta geometría es análoga a la que utilizan Michenaud y col. al menos en cuanto a la dirección del gradiente térmico. Sin embargo encuentran que el coeficiente NE es bien diferente del hallado en monocristales. Por este motivo decidimos medir el coeficiente  $Q_{NE}$  a temperatura ambiente para muestras masivas policristalinas de bismuto; los resultados obtenidos se encuentran publicados en la referencia [SND92].

## 4.2 Procedimiento experimental.

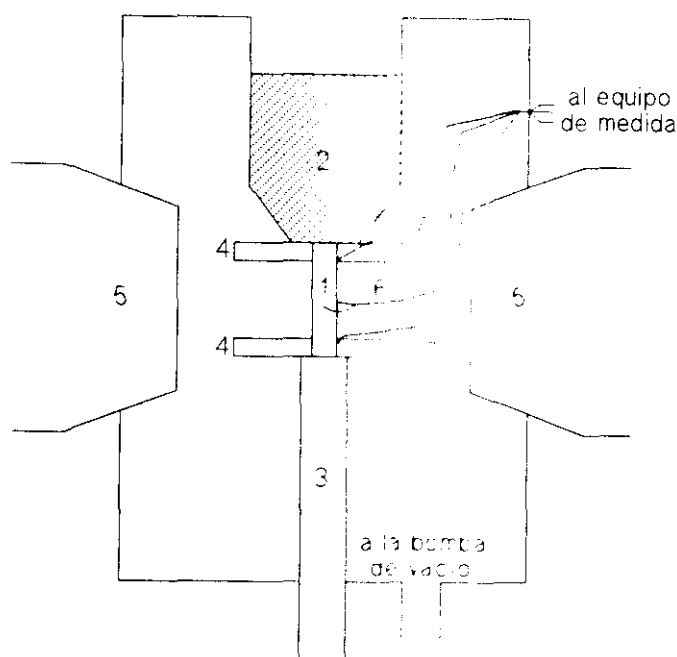
Las muestras utilizadas en este experimento se describen en el capítulo anterior. Aproximadamente en el centro de dos de las caras alargadas y opuestas de las muestras en forma de paralelepípedo se realizaron dos contactos eléctricos con pintura de Ag. Los potenciales termomagnéticos generados entre estos dos puntos se midieron con un microvoltímetro. Los extremos de la muestra se insertaron en sendos orificios practicados en el centro de dos

piezas de cobre de forma cilíndrica, con la base mucho mayor que la altura. Una de estas piezas de cobre estaba en contacto térmico con un depósito de nitrógeno líquido y la otra con un calentador. En cada una de las piezas de cobre también iban insertados dos termopares de Cromel-Alumel que a su vez estaban eléctricamente aislados.

Este sistema estaba colocado dentro del criostato descrito en el capítulo anterior, fijo entre las dos piezas polares de un electroimán y acoplado a una bomba de vacío. La muestra quedaba posicionada tal como se ve en la figura 4.1 de modo que los contactos eléctricos estaban alineados en dirección perpendicular al campo magnético y al gradiente térmico. El campo magnético se calibró previamente. Los potenciales termomagnéticos y las temperaturas en los extremos de la muestra se midieron para campos magnéticos entre 0 y 1 T. La temperatura media de la muestra para todas las medidas fue  $\simeq 275$  K. Para cada campo magnético aplicado se realizaron 14 lecturas del potencial generado y de las temperaturas en los extremos de la muestra en dos muestras distintas.

### 4.3 Medida del coeficiente Nernst-Ettingshausen en bismuto policristalino masivo a 275 K.

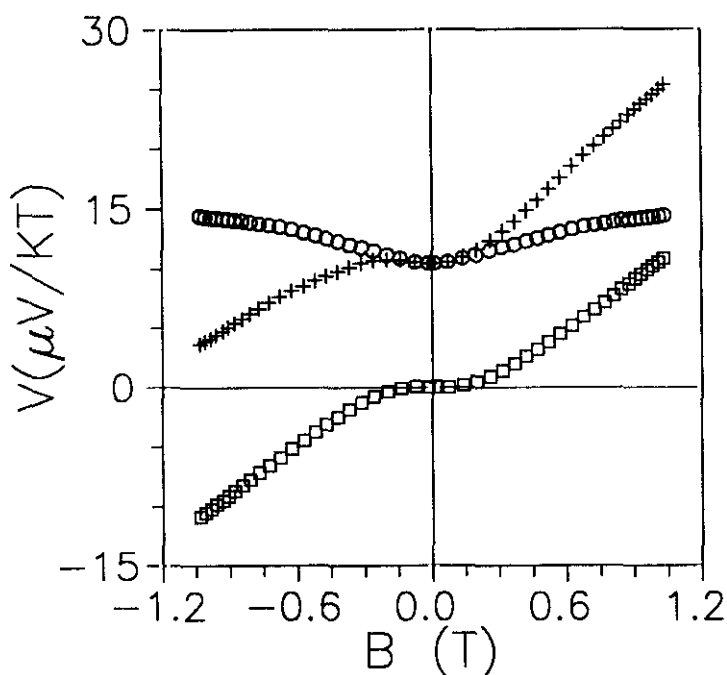
En la figura 4.2 podemos ver el comportamiento del potencial termomagnético medido por unidad de longitud y por unidad de incremento de temperatura en función del campo magnético aplicado. Se observa claramente que este potencial tiene una componente par y otra impar con el campo magnético aplicado. La parte par de esta función es básicamente debida a un efecto termoeléctrico transversal. En el caso de las medidas realizadas en bismuto monocristalino no se observa este efecto termoeléctrico transversal [MIC71], sin embargo, otros autores si lo observan en láminas metálicas [GUT73, OLI75] y en láminas de bismuto [AND85, UKH86, JAV88]. La parte impar corresponde al potencial NE. De esta componente podemos obtener el valor experimental del coeficiente  $Q_{NE}$  que se muestra en la figura 4.3. El coeficiente  $Q_{NE}$  para el bismuto policristalino masivo a 275 K es positivo, creciente con el campo magnético aplicado y prácticamente nulo para campo magnético cero. Además se observa que tiende a un valor de saturación o un máximo no mucho más allá de 1 T. Este comportamiento es cualitativamente similar al encontrado en láminas policristalinas pero es bastante diferente del observado por Michenaud y col. en monocristales y que podemos ver en la misma figura.



**Figura 4.1:** Sección transversal del montaje experimental. 1: Muestra de bismuto policristalino; 2: depósito de aire líquido; 3: calentador conectado a una tensión variable; 4: piezas de cobre; 5: piezas polares del electroimán; 6: contactos eléctricos; 7: termopares.

#### 4.4 Medida de la resistividad de bismuto policristalino masivo.

Además de estudiar el coeficiente  $Q_{NE}$ , hemos medido la resistividad de las muestras policristalinas de bismuto utilizadas en el anterior experimento por el método de cuatro puntas. El valor de la resistividad obtenido a campo magnético nulo fue  $\rho = (1.41 \pm 0.05) \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ . Gallo y col. miden en monocristales  $\rho_{\parallel} = 1.34 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  y  $\rho_{\perp} = 1.11 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  siendo  $\rho_{\parallel}$  y  $\rho_{\perp}$  la resistividad medida en dirección paralela y perpendicular al eje trigonal respectivamente [GAL63]. Otros autores dan valores entre  $1.14 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  y  $1.27 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  también para bismuto monocristalino [ABE56, HOF71, VAN80]. El hecho de que hayamos encontrado una resistividad ligeramente superior que la del bismuto monocristalino puede ser debido a la existencia de una mayor dispersión de portadores por los posi-



**Figura 4.2:**  $+$ : Voltaje medido por unidad de incremento de temperatura en función del campo magnético aplicado;  $o$ : parte par;  $\square$ : parte impar.

bles defectos estructurales en el bismuto policristalino.

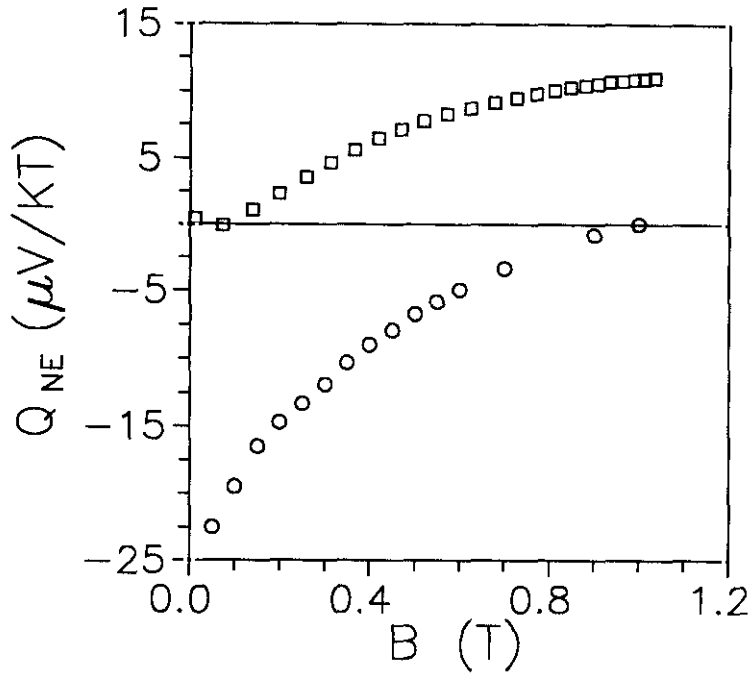
## 4.5 Interpretación de los resultados experimentales.

### 4.5.1 Método de ajuste.

Como hemos descrito en el capítulo dedicado a los fundamentos teóricos, utilizando la ecuación de Boltzmann podemos predecir el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  si conocemos las masas efectivas, los coeficientes de los tiempos de relajación y los potenciales químicos, así como también el parámetro de dispersión  $r$  de cada uno de los tipos de portadores que contribuyen al transporte en el material estudiado (ecuación 2.17). También vimos que conocidos dichos parámetros podemos calcular la resistividad y la magnetorresistencia del material (ecuación 2.19).

No se dispone de medidas experimentales absolutamente fiables de los





**Figura 4.3:** Valores experimentales del coeficiente  $Q_{NE}$ .  $\circ$ : Muestra monocristalina (referencia [MIC71]);  $\square$ : muestra policristalina.

parámetros que determinan las propiedades de transporte del bismuto. Utilizaremos los valores que se encuentran en la literatura para las masas efectivas, potenciales químicos y coeficientes de los tiempos de relajación para electrones y huecos. De estos parámetros tomaremos como fijos aquellos para los que hay mayor acuerdo entre los distintos autores y como parámetros de ajuste aquellos otros sobre los que existe un mayor desconocimiento o una mayor dispersión.

En el caso de una banda parabólica, la densidad de portadores está relacionada con la masa efectiva y el potencial químico a través de la expresión:

$$n^i(T) = \frac{g^i}{\pi\sqrt{2}} \left( \frac{m^{*i}k_B T^{3/2}}{\hbar^2} \right) \int_0^\infty \frac{u^{1/2}}{\exp(u - \mu^i/k_B T) + 1} du, \quad (4.2)$$

donde  $g^i$  representa la degeneración de estados de los portadores en la banda. Siguiendo los modelos de bandas usuales en bismuto tomamos  $g^e = 6$  y  $g^h = 2$  para los electrones y para los huecos intrínsecos respectivamente

[GAL63]. Hemos encontrado valores para la densidad de electrones en bismuto monocristalino entre  $n^e = 2.2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  y  $n^e = 3.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  [ABE56, GAL63, HOF71, HAN78, KUI83, MIK86]. Hay algunos autores que encuentran valores de la densidad de portadores sorprendentemente altos ( $n^e \simeq 5.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  [RAV92]). Teniendo en cuenta la alta pureza de las muestras usadas (tanto por Michenaud y col. como por nosotros) y dado que el bismuto es un semimetal compensado, la densidad de huecos será igual a la densidad de electrones.

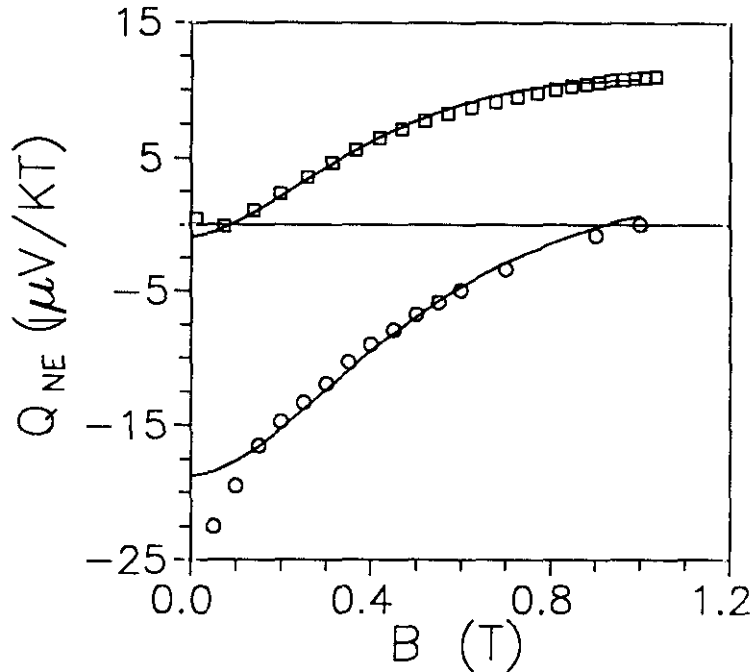
Gallo y col. obtienen un valor para la masa efectiva de los electrones de la banda de conducción en modelos isótropos con tres elipsoides de  $m^{*e} = 0.054m_0$  a 300 K (donde  $m_0$  es la masa del electrón en reposo). Otros autores obtienen valores en el rango  $0.041m_0 - 0.052m_0$  a 4 K. Dada la pequeña influencia que supone esta variación sobre el valor del coeficiente  $Q_{NE}$ , hemos tomado  $m^{*e} = 0.050m_0$  para la masa efectiva de los electrones en todos los ajustes [GAL63].

Los únicos valores encontrados para los coeficientes de los tiempos de relajación son  $\tau_0^e = 2.02 \times 10^{-13} \text{ s}$  para los electrones y  $\tau_0^h = 3.43 \times 10^{-13} \text{ s}$  para los huecos a 300 K [HAN78]. Una pequeña variación de estos parámetros influye mucho en el valor de  $Q_{NE}$ .

Dado el carácter decreciente con el campo magnético aplicado del valor absoluto del coeficiente  $Q_{NE}$  para un único tipo de portadores, sólo es posible explicar el comportamiento creciente encontrado en muestras policristalinas si se consideran, al menos, dos tipos de portadores con mecanismos de dispersión que conduzcan a signos distintos del coeficiente  $Q_{NE}$ . Esto es igualmente válido si se pretende explicar el cambio de signo (que ocurre para un campo  $B = 1 \text{ T}$  a temperatura ambiente y a campos menores para temperaturas más bajas) de ese coeficiente observado en muestras monocristalinas. De la expresión hallada para  $Q_{NE}$  en el tratamiento teórico vemos que es necesario que un tipo de portadores tenga un coeficiente de dispersión  $r = 0$  y que otro tipo de portadores tenga un coeficiente de dispersión  $r = 1$  ó  $2$ . Hemos supuesto que el mecanismo de dispersión predominante para los electrones sea por modos acústicos ( $r = 0$ ), mientras que para los huecos hemos tenido en cuenta las dos posibilidades restantes de dispersión por modos ópticos ( $r = 1$ ) o bien por impurezas o defectos ( $r = 2$ ).

Como parámetros de ajuste hemos utilizado el tiempo de relajación de los electrones y de los huecos, los potenciales químicos de electrones y huecos teniendo en cuenta las limitaciones impuestas por los valores de la densidad de portadores, y la masa efectiva de los huecos.

En un primer acercamiento al problema suponemos una sola banda de



**Figura 4.4:** Comparación de los valores teóricos y experimentales del coeficiente  $Q_{NE}$ ;  $\circ$ : muestra monocristalina (referencia [MIC71]);  $\square$ : muestra policristalina. En ambos casos, los valores teóricos (líneas continuas) han sido calculados suponiendo que hay un solo tipo de huecos y de electrones intrínsecos.

electrones y una sola banda de huecos. Con esta condición hemos obtenido el ajuste que se muestra en la figura 4.4, vemos que el comportamiento teórico del coeficiente  $Q_{NE}$  se ajusta casi perfectamente al comportamiento experimental medido por Michenaud y col. en bismuto monocristalino y al medido en nuestras muestras policristalinas con los valores de los parámetros que se detallan en la tabla 4.1. Sin embargo, al calcular la resistividad en ambos casos, los valores predichos teóricamente distan mucho de concordar con los medidos experimentalmente tanto en bismuto monocristalino como policristalino. Para conseguir valores de la resistividad que estuvieran medianamente de acuerdo con los experimentales, habría que tomar valores de los parámetros de ajuste que llevan a comportamientos del coeficiente  $Q_{NE}$  muy alejados de los encontrados experimentalmente.

En este punto asumimos la existencia de dos tipos de huecos: uno de

**Tabla 4.1:** Parámetros de ajuste en el caso de tomar un solo tipo de huecos. (a): Muestra monocristalina ( $T = 300$  K); (b): muestra policristalina ( $T = 275$  K).

Portador	$m^*/m_0$	$n$ ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	$\tau_0$ ( $10^{-13} \text{ s}$ )	$\mu$ (eV)	$r$
Electrones (a)	0.05	2.90	6.35	0.062	0
Huecos (a)	0.10	2.90	1.60	0.065	1
Electrones (b)	0.05	2.54	7.90	0.057	0
Huecos (b)	0.10	2.54	0.41	0.060	2

ellos con una masa efectiva pequeña y, por tanto, con una alta movilidad (huecos ligeros) y otra segunda banda de huecos con una masa efectiva mayor y una menor movilidad (huecos pesados). Otros autores han usado este tipo de modelo con varias bandas de huecos para explicar los fenómenos de transporte en bismuto a bajas temperaturas ( $\approx 4$  K) o para explicar la dependencia de la masa efectiva y de la movilidad de los huecos con la temperatura [GRE61, GAL63]. Grenier y col. dan un valor  $m^{*h1} = 0.065m_0$  para los huecos ligeros y  $m^{*h2} = 0.57m_0$  para los huecos pesados [GRE61].

#### 4.5.2 Ajuste en el caso de bismuto monocristalino.

La figura 4.5 muestra el mejor ajuste del comportamiento teórico del coeficiente  $Q_{NE}$  a los datos experimentales obtenido suponiendo la existencia de dos tipos de huecos. Los valores del ajuste son los que se dan en la tabla 4.2. Se observa que el ajuste es peor en la región de campos magnéticos bajos, pero esto no es demasiado importante si tenemos en cuenta que la precisión en la medida de  $Q_{NE}$  es menor en esa zona.

Hemos usado una densidad de electrones en la banda de conducción  $n^e = 2.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  que está dentro de los valores medidos para esta magnitud por otros autores. A partir de la Ec. 4.2, obtenemos que  $\mu^e = 0.062$  eV a temperatura ambiente, lo cual también está en completo acuerdo con los valores obtenidos por otros autores [GAL63].

La masa efectiva que obtenemos en este ajuste para los huecos ligeros es muy próxima a la dada por Grenier y col.; en cambio la masa efectiva obtenida para los huecos pesados es mucho menor que la encontrada por esos autores a 4 K. Sin embargo vemos que, a temperatura ambiente,  $n^{h2} > n^e$  incluso para  $\mu^{h2} = 0$ . Para satisfacer la condición  $n^{h2} < n^e$ , es necesario

**Tabla 4.2:** Parámetros de ajuste en el caso de la muestra monocristalina con dos tipos de huecos.

$T = 300$ K	$m^*/m_0$	$n$ ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	$\tau_0$ ( $10^{-13}$ s)	$\mu$ (eV)	$r$
Electrones	0.05	2.90	10.3	0.062	0
Huecos pesados	0.16	1.86	4.65	0.014	1
Huecos ligeros	0.06	1.04	3.25	0.052	1

tomar una masa efectiva para los huecos pesados menor que  $0.28m_0$  a 300 K.

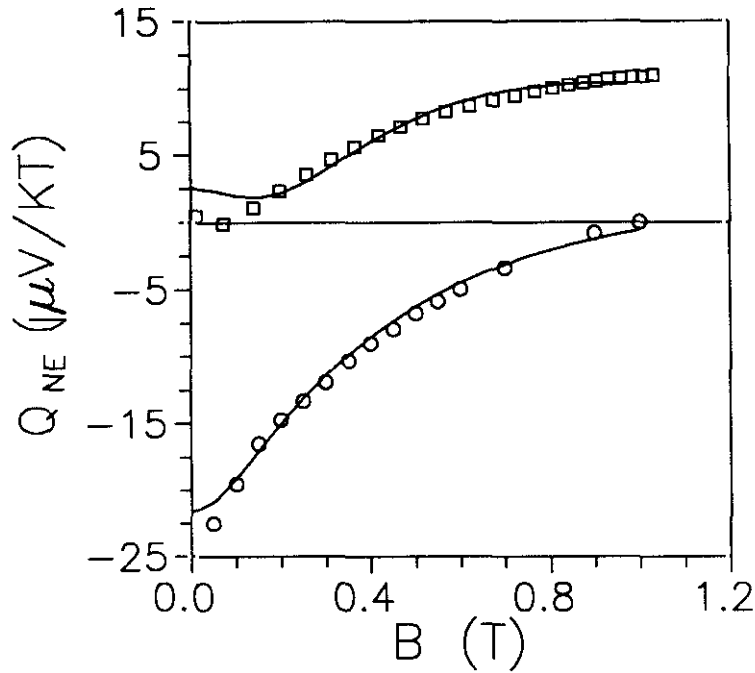
En monocristales puros a temperatura ambiente, la difusión de los electrones se produce normalmente por modos acústicos, es decir,  $r = 0$  para esta banda. Por tanto para explicar el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$ , el mecanismo de difusión predominante para los huecos debe ser por fonones ópticos ( $r = 1$ ). No consideramos el caso de dispersión por impurezas o defectos dada la alta pureza de los monocristales usados por Michenaud y col. En la tabla 4.2 se resumen los valores de los parámetros en el caso de muestras monocristalinas tomados para el cálculo de la curvas teóricas representados en las figuras 4.5 y 4.6.

En la figura 4.6 se observa la dependencia de la resistividad con el campo magnético predicho por el modelo. Vemos que el valor de la resistividad medido para el bismuto monocristalino a campo nulo es reproducido perfectamente por nuestro modelo, sin embargo, la magnetorresistencia obtenida experimentalmente por varios autores toma valores entre el 20 y el 25% (para campo  $B = 1\text{T}$ ), mientras que la obtenida teóricamente es sólo de un 12%.

### 4.5.3 Ajuste en el caso de bismuto policristalino.

Podemos observar en la figura 4.5 el comportamiento experimental del coeficiente  $Q_{NE}$  para bismuto policristalino así como el mejor ajuste teórico obtenido con dos clases de huecos. De nuevo el ajuste es peor para la zona de campos magnéticos bajos. En la tabla 4.3 se dan los valores de los parámetros de ajuste obtenidos en este caso.

Si suponemos que tanto la masa efectiva de los electrones y el cociente  $\mu^e(T)/k_B T$  son prácticamente constantes en el rango de temperaturas entre 275 y 300 K [HAN78], a partir de la Ec. 4.2 llegamos a una dependencia de la densidad de electrones del tipo  $n^e \simeq n^e(T_0)(T/T_0)^{3/2}$ . Partiendo del



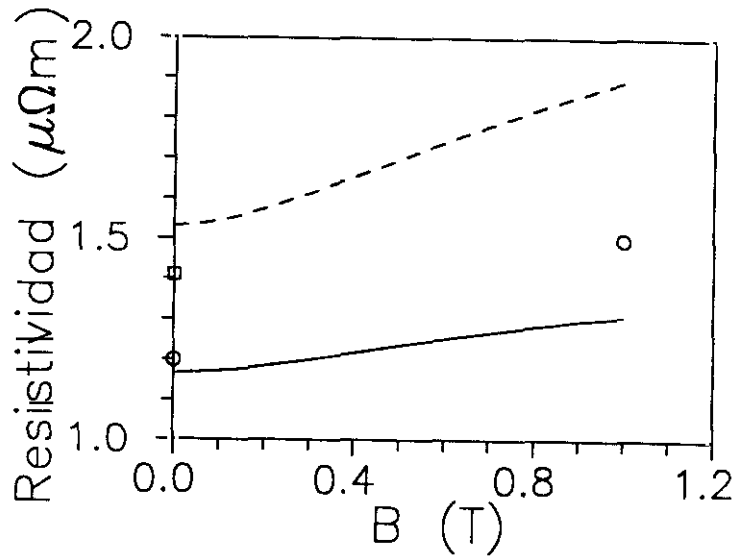
**Figura 4.5:** Comparación de los valores teóricos y experimentales del coeficiente  $Q_{NE}$ ; o: muestra monocristalina (referencia [MIC71]);  $\square$ : muestra policristalina. En ambos casos, los valores teóricos (líneas continuas) han sido calculados suponiendo que hay un tipo de electrones y dos tipos de huecos intrínsecos: huecos ligeros y huecos pesados.

valor  $n^e = 2.9 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  utilizado para el caso de bismuto monocristalino a 300 K encontramos  $n^e = 2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  a 275 K.

Los valores de las masas efectivas de los electrones y huecos, ligeros y pesados, obtenidos del ajuste son los mismos que en el caso del bismuto monocristalino. También encontramos la misma proporción entre huecos ligeros y pesados en ambos casos.

En cuanto al mecanismo de dispersión, no es posible un buen ajuste si no suponemos que tanto los huecos ligeros como los pesados se dispersan por impurezas o defectos ( $r = 2$ ). Esto es fácilmente explicable si tenemos en cuenta que tratamos con un material policristalino en donde las fronteras de grano pueden influir de manera importante en los mecanismos de dispersión.

Con respecto a la resistividad de las muestras policristalinas, podemos ver en la figura 4.6 que el valor calculado con el modelo es del orden del



**Figura 4.6:** Comparación de los valores teóricos y experimentales de la resistividad;  $\circ$ : muestra monocristalina (referencia [ABE56]);  $\square$ : muestra policristalina. Los valores teóricos (línea continua para la muestras monocristalina y discontinua para la policristalina) han sido calculados suponiendo que hay un tipo de electrones y dos tipos de huecos intrínsecos: huecos ligeros y huecos pesados.

valor medido experimentalmente. En este caso no disponemos de valores experimentales de la magnetorresistencia, pero si comparamos los obtenidos teóricamente ( $\approx 21\%$ ) con los valores experimentales en el caso de bismuto monocristalino vemos que concuerdan perfectamente.

De los tiempos de relajación, sólo podemos decir que son del mismo orden de magnitud que el único dato encontrado en la literatura. Además, para los electrones encontramos valores muy parecidos tanto en bismuto monocristalino como en bismuto policristalino; para los huecos encontramos valores un poco menores en el caso de bismuto policristalino que en el caso de bismuto monocristalino.

**Tabla 4.3:** Parámetros de ajuste en el caso de la muestra policristalina con dos tipos de huecos.

$T = 275$ K	$m^*/m_0$	$n$ ( $10^{24} \text{ m}^{-3}$ )	$\tau_0$ ( $10^{-13}$ s)	$\mu$ (eV)	$r$
Electrones	0.05	2.54	11.6	0.057	0
Huecos pesados	0.16	1.63	1.39	0.013	2
Huecos ligeros	0.06	0.91	0.38	0.047	2

## 4.6 Conclusión.

En este capítulo hemos puesto de manifiesto que el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  para bismuto policristalino es bien diferente al del bismuto monocristalino medido por otros autores. A pesar de esas diferencias, el modelo teórico propuesto explica ambos comportamientos con una elección razonable de los parámetros de ajuste. También hemos visto la necesidad de utilizar dos bandas de huecos (ligeros y pesados), no sólo para explicar el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$ , sino para poder explicar los valores experimentales de la resistividad en ambos casos.

Los coeficientes de los tiempos de relajación de electrones son bastante similares tanto para las muestras monocristalinas como para las policristalinas. Estos coeficientes son inferiores para ambas clases de huecos en el caso de las muestras monocristalinas. En cuanto al mecanismo de dispersión de los huecos, encontramos que se realiza mayoritariamente por fonones ópticos en el caso de bismuto monocristalino y por defectos o impurezas en el caso de bismuto policristalino.

Las masas efectivas de los mismos tipos de portadores son iguales en los dos casos. Los valores obtenidos para estas masas efectivas, así como para los potenciales químicos y las densidades de portadores, están en buen acuerdo con los datos encontrados en la literatura. Para la resistividad a campo nulo se obtienen también valores que están de acuerdo con los medidos en nuestras muestras o con los obtenidos por otros autores en muestras monocristalinas. En cuanto a la magnetorresistencia obtenemos valores aceptables en el caso de las muestras policristalinas pero son un poco bajos en el caso de bismuto monocristalino.





## Capítulo 5

# Estudio del efecto termoeléctrico transverso inducido en láminas de bismuto por pulsos de radiación láser.

### 5.1 Introducción.

Cuando se irradia la superficie de una lámina absorbente con pulsos láser se genera un gradiente térmico entre las dos caras de la lámina. Este gradiente, en algunos casos, da origen a la aparición de potenciales termoeléctricos transversos [GUT73, OLI75, AND85, UKH86, JAV88]. Se supone que tales potenciales son debidos a tensiones internas producidas por asimetrías controladas o no durante el proceso de crecimiento puesto que, en principio, no hay ningún mecanismo de transporte isótropo que pueda explicarlos.

Generalmente se utiliza la ecuación de difusión del calor para calcular la distribución de temperaturas producida por pulsos láser en superficies y en láminas delgadas [BET75, BUR86, BLO88]. Algunos autores dan límites para su aplicabilidad en el caso de pulsos de muy alta intensidad ( $> 10^{10}$  W/m<sup>2</sup>) [YIL86]. En el caso de pulsos ultracortos (en la escala de cientos de picosegundos) parece necesario considerar los efectos de los electrones que no están termalizados con la red [COR88]. Sin embargo, cuando la anchura temporal de los pulsos está en la escala de tiempos del orden de los nanosegundos y la intensidad de la radiación es moderada, se ha demostrado experimentalmente que la ecuación del calor predice correctamente la evolución temporal de la temperatura en la superficie de una lámina metálica [HIC88, ELS90, MAN91]. Estos autores irradian láminas metálicas (Ag, Pb

y Rh) con intensidades de energía del orden de  $10^{11} - 10^{12} \text{ W/m}^2$ .

En un trabajo previo [SAB90] se ha estudiado la respuesta eléctrica de láminas gruesas de bismuto a pulsos de radiación láser cuando se aplicaba un campo magnético paralelo a la superficie de la lámina y perpendicular a la dirección de medida. La anómala evolución temporal de la respuesta termomagnética observada se explicó suponiendo que se producía un bombeo óptico de los electrones a una banda metaestable. Con esta hipótesis se explicaba muy bien la respuesta de la lámina.

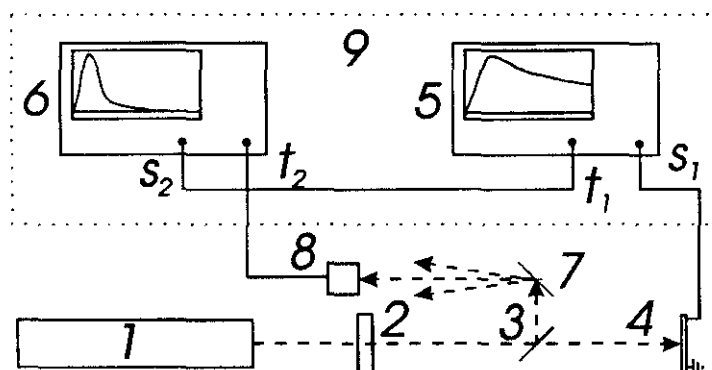
En láminas de bismuto, al igual que en otras láminas metálicas, se genera un voltaje termoeléctrico cuando son irradiadas con pulsos láser [AND85, UKH86, JAV88, SAT91]. Si la energía de los fotones emitidos por el láser está por debajo de la energía del estado más bajo de la supuesta banda metaestable, la absorción de energía dominante será por portadores libres y el pulso termoeléctrico inducido por el láser seguirá la predicción de la ecuación de difusión del calor. Por el contrario, si la energía de los fotones del láser es suficiente como para producir dicho bombeo óptico, el perfil temporal de la respuesta termoeléctrica no seguirá dicha evolución sino que será similar al perfil de los voltajes termomagnéticos observados anteriormente [SAB90].

En este capítulo estudiaremos la respuesta termoeléctrica de láminas gruesas de bismuto a pulsos de radiación láser con diferente longitud de onda, una capaz de producir bombeo óptico de portadores, y otra que no genere ese fenómeno. Gran parte de los resultados aquí descritos se encuentran en las referencias [SND93] y [SNE94].

## 5.2 Procedimiento experimental.

Para el bismuto, el borde de la banda de absorción más baja es  $\simeq 0.2-0.3 \text{ eV}$  por encima del nivel de Fermi [HOD54, LEN65, MAH86, SHA91]. Para estudiar la respuesta termoeléctrica introduciendo o no un posible bombeo óptico, hemos usado dos láseres de longitudes de onda diferentes. En el caso de fotones con energía superior al borde de absorción, éstos podrían bombear electrones a una banda metaestable que modificaría la respuesta termoeléctrica; en el caso de utilizar fotones con energía inferior a dicho borde de absorción, obtendríamos un efecto termoeléctrico sin la influencia del posible bombeo.

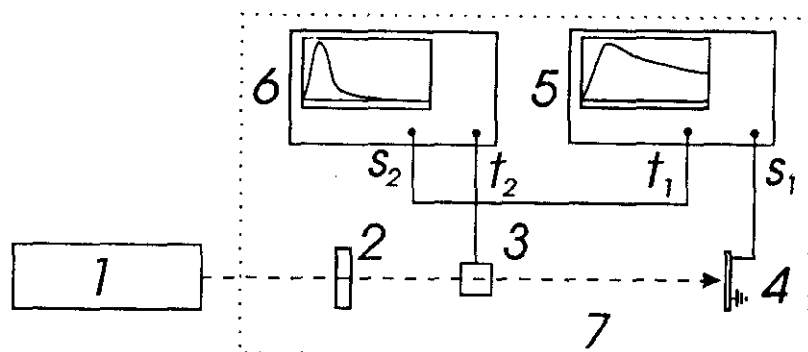
El primer grupo de medidas se obtuvo irradiando láminas de bismuto  $5.5 \mu\text{m}$  de espesor con un láser de Nd-YAG (fotones de  $1.17 \text{ eV}$ ) en régimen



**Figura 5.1:** Esquema del montaje experimental para la medida del efecto termoeléctrico al irradiar la muestra con el láser de Nd-YAG. 1: Láser de Nd-YAG; 2: conjunto de atenuadores neutros; 3: divisor de haz; 4: muestra; 5 y 6: digitalizadores; 7: difusor de MgO; 8: fotodiodo; 9: jaula de Faraday;  $s_1$  y  $s_2$ : señales de la muestra y del pulso láser;  $t_1$  y  $t_2$ : señal de disparo.

de conmutación de pérdidas y polarizado (tanto la preparación como caracterización de las láminas y la descripción del láser se encuentran en el capítulo 3 de esta memoria). Se utilizó un separador de haz para dividir el haz del láser. El primero de los haces se detectaba mediante un fotodiodo con un tiempo de subida  $< 1$  ns para ser utilizado como señal de monitorización. Además esta señal servía para disparar de modo sincronizado un digitalizador programable de transitorios. El segundo haz era convenientemente atenuado por filtros neutros e incidía perpendicularmente sobre la muestra. La anchura temporal de un pulso láser típico era  $\simeq 6$  ns y su energía  $\simeq 0.39$  mJ distribuida de forma aproximadamente uniforme sobre una superficie de unos  $12 \text{ mm}^2$  en la posición de la muestra. De este modo la intensidad de radiación estaba por debajo del límite  $10^{10} \text{ W/m}^2$  y la densidad de energía era  $w_r \simeq 33 \text{ J/m}^2$ . La energía del láser se midió con una termopila. Las señales eléctricas generadas en la lámina se registraban en el digitalizador cuya anchura de banda a 3-dB era de 600 MHz. La muestra se conectaba directamente al osciloscopio mediante un conector BNC (ver figura 5.1).

Se realizó un segundo grupo de medidas con las mismas muestras utilizando el láser de  $\text{CO}_2$  experimental de excitación transversal a presión



**Figura 5.2:** Esquema del montaje experimental para la medida del efecto termoeléctrico al irradiar la muestra con el láser de CO<sub>2</sub>. 1: Láser de CO<sub>2</sub>; 2: conjunto de atenuadores neutros; 3: detector de arrastre de fotones; 4: muestra; 5 y 6: digitalizadores; 7: jaula de Faraday; s<sub>1</sub> y s<sub>2</sub>: señales de la muestra y del pulso láser; t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub>: señal de disparo.

atmosférica descrito en el capítulo 3. En este caso la anchura temporal del pulso láser era de unos 60 ns y la energía de cada pulso  $\simeq 0.35$  mJ distribuidos homogéneamente sobre una sección de unos 12 mm<sup>2</sup> en la posición de la muestra. Con esto la intensidad de energía es menor que en el experimento anterior siendo la densidad de energía similar ( $w_r \simeq 29$  J/m<sup>2</sup>). El haz láser incidía sobre un detector de arrastre por fotones con un tiempo de subida  $< 1$  ns que permitía registrar el pulso láser y medir su energía. Esta señal eléctrica se utiliza además para disparar de forma sincronizada el digitalizador de transitorios en el cual se registraba la señal generada en la lámina (ver figura 5.2).

En ambos grupos de medidas todas las líneas eléctricas tenían un acoplo de impedancias de 50  $\Omega$  y el sistema de medida se encontraba en una jaula de Faraday para aislarlo de posibles radiofrecuencias.

### 5.3 Resultados.

El diseño de los contactos de la muestra (ver figura 3.1) permitía medir su respuesta termoeléctrica en cuatro direcciones diferentes. Con el láser de Nd-YAG se irradiaron las muestras con la misma densidad de energía para

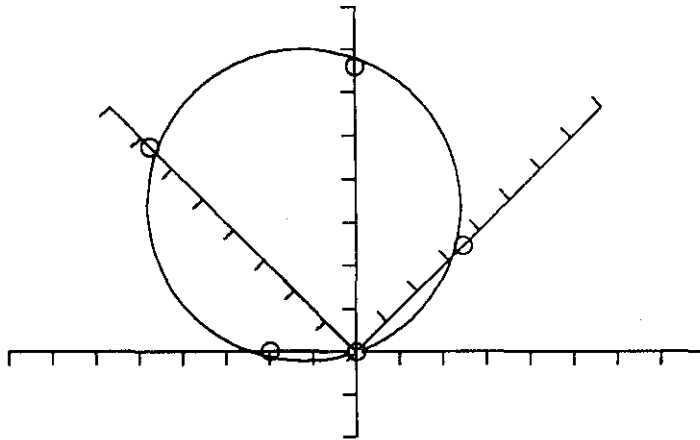
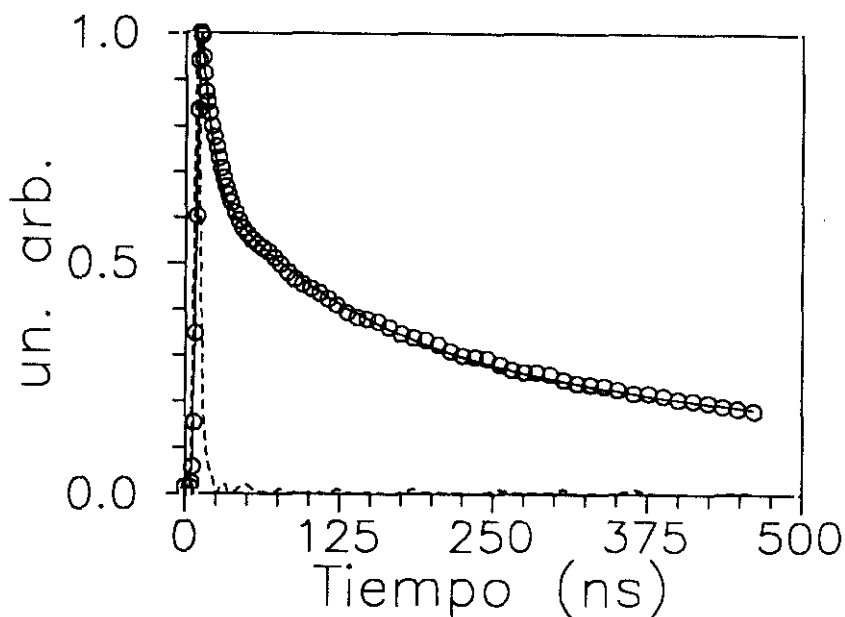


Figura 5.3: Diagrama polar del potencial termoeléctrico transverso.

las cuatro direcciones. En la figura 5.3 se muestra el resultado de estas medidas. Cada punto es un promedio de cinco valores. Estos valores son la proporción  $V_{TE}/V_L$  entre el valor máximo del pulso termoeléctrico  $V_{TE}$  y el máximo del pulso láser  $V_L$ . El diagrama polar muestra claramente la dependencia Lambertiana de la respuesta termoeléctrica. Para realizar el experimento se eligió la dirección de máxima señal termoeléctrica.

En la figura 5.4 se muestra un pulso del láser Nd-YAG típico y el correspondiente potencial termoeléctrico transverso generado en la lámina. La señal termoeléctrica de esta figura corresponde a un promedio de diez registros individuales. La señal termoeléctrica generada en la lámina y el correspondiente pulso del láser de  $\text{CO}_2$  se ilustran en la figura 5.5. En este caso la señal termoeléctrica se tomó como promedio de cinco registros, ya que el láser de  $\text{CO}_2$  es muy repetitivo. Se puede observar que en el caso de irradiar la muestra con el láser de Nd-YAG, la señal termoeléctrica transversa tiene un tiempo de caída mayor (en la escala de la anchura temporal del pulso láser) que en el caso de irradiarla con el láser de  $\text{CO}_2$ .



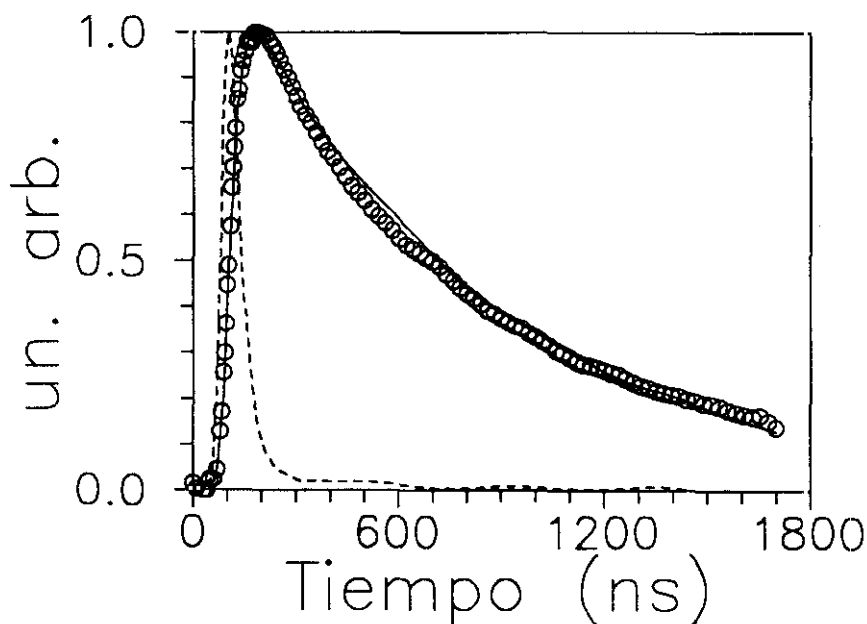
**Figura 5.4:** Curvas experimental y teórica en el caso de irradiación con el láser de Nd-YAG. Línea discontinua: perfil típico de un pulso del láser de Nd-YAG; o: respuesta termoeléctrica de la lámina de bismuto; línea continua: curva teórica calculada suponiendo que un tipo de portadores bombeados no se difunde.

## 5.4 Interpretación de los resultados experimentales.

### 5.4.1 Potencial eléctrico generado en una lámina al ser excitada por un pulso de radiación láser en ausencia de campos externos: efecto termoeléctrico transverso.

El potencial termoeléctrico transverso estudiado en este trabajo se produce por la absorción de un pulso láser en una lámina de bismuto. Si tomamos el eje  $X$  paralelo a la dirección de propagación del haz láser y perpendicular a la superficie de la lámina, y el eje  $Z$  paralelo al campo termoeléctrico transverso, el potencial termoeléctrico generado será

$$V_t = l\beta_{zx} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (5.1)$$



**Figura 5.5:** Curvas experimental y teórica en el caso de irradiación con el láser de  $\text{CO}_2$ . Línea discontinua: perfil típico de un pulso del láser de  $\text{CO}_2$ ; o: respuesta termoeléctrica de la lámina de bismuto; línea continua: curva teórica.

donde  $l$  es la distancia entre electrodos,  $\beta_{zx}$  es el coeficiente termoeléctrico transversal y  $\partial T/\partial x$  es el gradiente térmico.

El gradiente térmico puede no ser constante en todo el espesor de la lámina. Para encontrar una expresión para el potencial termoeléctrico medido  $V_t$  debemos buscar el equivalente Thèvenin de la lámina. Dividimos la lámina en finas capas de espesor  $\Delta x_i$  (ver figura 5.6). El potencial generado en cada una de ellas vendrá dado por

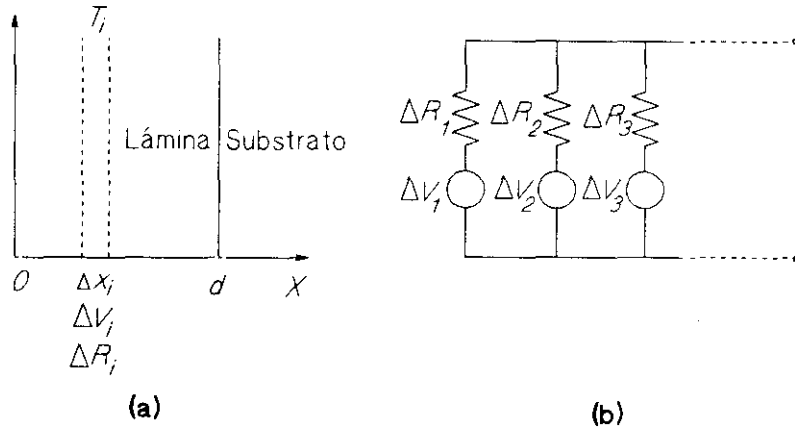
$$\Delta V_i = l\beta_{zx}(x_i) \frac{T_i - T_{i+1}}{\Delta x_i} . \quad (5.2)$$

La resistencia de cada capa en la dirección transversal es

$$\Delta R_i = \frac{c}{\sigma(x_i)\Delta x_i} , \quad (5.3)$$

donde  $\sigma(x_i)$  es la conductividad eléctrica y  $c$  es un factor geométrico adimensional .





**Figura 5.6:** (a) Sección transversal de la lámina mostrando una capa genérica. (b) Circuito equivalente de la lámina.

Cada capa es equivalente a un generador con fuerza electromotriz  $\Delta V_i$  y resistencia interna  $\Delta R_i$  (ver figura 5.6). Cuando  $\Delta x_i$  tiende a cero, el potencial y la resistencia interna del equivalente Thévenin de todos esos generadores asociados en paralelo serán

$$V_t = \frac{\int_0^d l \beta_{zx}(x) \frac{\partial T}{\partial x} \sigma(x) dx}{\int_0^d \sigma(x) dx} \quad (5.4)$$

y

$$R_t = \left( \int_0^d \frac{\sigma(x)}{c} dx \right)^{-1}, \quad (5.5)$$

siendo  $d$  el espesor de la lámina.

En principio, el aumento de temperatura en cada capa debe ser tenido en cuenta y, por tanto, la dependencia de  $\sigma(x)$  y  $\beta_{zx}(x)$  con  $x$ . La capacidad calorífica del bismuto es  $c_p = 125.4$  J/kgK, la densidad de masa  $\rho^* = 9747$  kg/m<sup>3</sup> [WEA72] y la conductividad térmica a lo largo del eje trigonal es  $K_t = 6$  W/mK [GAL63] a 300 K. Bajo las condiciones de irradiación del láser de CO<sub>2</sub>, la densidad de energía es  $w_r \approx 30$  J/m<sup>2</sup> y el coeficiente de absorción a esta longitud de onda (10.4  $\mu$ m) es  $A \approx 0.4$  [MAR60,HAR63,GRA72]. Asumiendo que la energía del láser se absorbe en un espesor igual a la distancia de difusión térmica, el máximo incremento de temperatura se alcanzará en esta capa. Este aumento es de unos 12 K.

En un semimetal en equilibrio térmico, este aumento local de temperatura, podría dar lugar a un cambio en la conductividad eléctrica  $\sigma$  y quizás en el coeficiente termoeléctrico transverso  $\beta_{zx}$ . En un semimetal compensado a temperatura ambiente, la principal contribución a los fenómenos de transporte viene dada por los portadores excitados térmicamente. Pero la transición desde la banda de valencia a la banda de conducción es una transición indirecta. La densidad de fonones con la energía y el momento cristalino necesarios para inducir esta transición indirecta es muy baja a temperatura ambiente. Por tanto, la probabilidad de ese proceso térmico es muy baja y la población de la banda de conducción no se verá afectada por el aumento de temperatura de la red en la escala de tiempos de las medidas. Por tanto estamos tratando con un fenómeno de no equilibrio. Cuando haya pasado tiempo suficiente como para considerar este tipo de transiciones indirectas (del orden de  $\mu s$ ), el gradiente térmico es mucho menor (no llega al 1% del valor máximo del gradiente), siendo el incremento promedio de temperatura de la lámina de unos 2 K.

Podemos aplicar el mismo argumento para las transiciones térmicas cuando irradiamos con el láser de Nd-YAG. Por otro lado el efecto de los electrones bombeados térmicamente será modelizado mediante una probabilidad de recombinación modificada para la banda metaestable.

Consecuentemente, podemos tomar los parámetros de transporte  $\sigma(x)$  y  $\beta_{zx}(x)$  como constantes a lo largo de la dirección  $X$  y por tanto podemos escribir

$$V_t = l\beta_{zx} \frac{T(d) - T(0)}{d}, \quad (5.6)$$

$$R_t = \frac{c}{\sigma d}. \quad (5.7)$$

Así, el potencial termoeléctrico transverso medido es independiente de la distribución de temperaturas a través de la lámina y sólo se necesita conocer la temperatura en las dos caras de la lámina.

#### 5.4.2 Ajuste de los resultados experimentales.

Para explicar la evolución temporal de la respuesta termoeléctrica se ha supuesto que la excitación de las láminas por pulsos de radiación láser puede ser descrita por un modelo térmico. Hemos resuelto la ecuación de difusión del calor tal como se explica en el capítulo de los fundamentos teóricos. Como en este experimento empleamos una lámina de  $5.5 \mu m$ , muy gruesa en comparación con la longitud de difusión térmica ( $\sim 0.2 - 0.5 \mu m$  para

la escala de tiempos que nos ocupa), podemos resolver la ecuación del calor tanto por el método de la transformada de Fourier como por el método numérico descritos previamente. Los resultados con ambos métodos son iguales en este caso. Como estamos interesados solamente en el perfil temporal del fenómeno, las curvas teóricas se han normalizado al máximo de las curvas experimentales.

#### **Irradiación con fotones de 0.12 eV.**

En este caso, suponemos que la energía del láser se absorbe principalmente por portadores libres y que ocurre una transferencia instantánea de energía a la red. Este es el caso más sencillo de interacción de la luz con la lámina de bismuto y el término fuente en la ecuación del calor vendrá dado por la expresión 2.20. El mejor ajuste obtenido se muestra en la figura 5.5. Para este ajuste se utilizaron las constantes físicas del bismuto  $c_p = 125.4$  J/kgK y  $\rho^* = 9747$  kg/m<sup>3</sup> [WEA72]. Las magnitudes  $K_t$  y  $x_L$  se tomaron como parámetros libres cuyos valores para el ajuste mostrado en la figura 5.5 son  $K_t = 6.0$  W/mK y  $x_L = 1.2$   $\mu$ m. Con estos valores, que están en buen acuerdo con los encontrados en la literatura [MAR60,GAL63,HAR63], se consigue un ajuste muy bueno a la respuesta termoeléctrica de la lámina.

#### **Irradiación con fotones de 1.17 eV.**

La respuesta termoeléctrica a pulsos láser de 1.064  $\mu$ m, no se puede explicar por un modelo de absorción intrabanda. Se necesitaría utilizar un valor para la conductividad térmica de al menos un orden de magnitud inferior que los encontrados en la literatura para el bismuto. Esto mismo ocurriría en el caso de la respuesta termomagnética [SAB90].

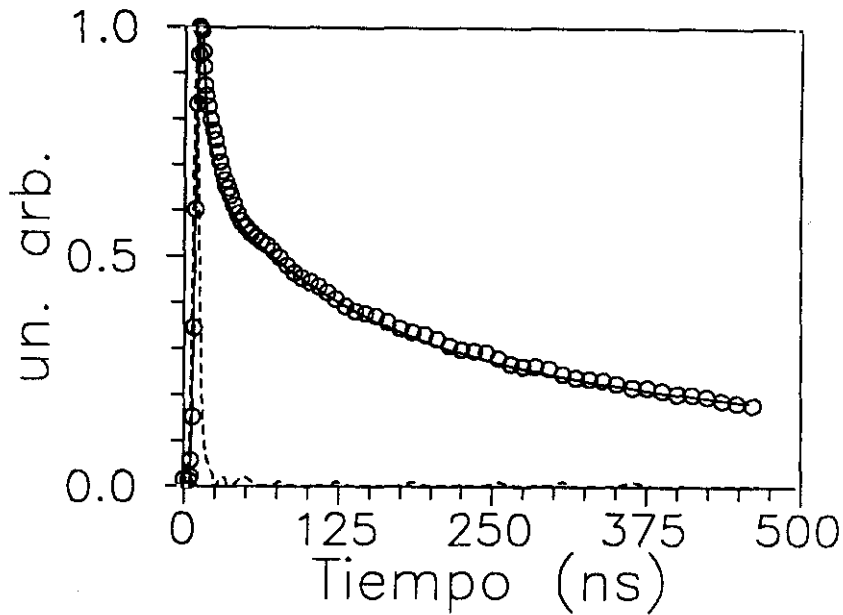
Sin embargo en el caso de que tenga lugar un bombeo óptico desde la banda de valencia a una banda excitada, la energía del láser se absorberá mediante transiciones interbanda. Los electrones excitados cederán parte de su energía a la red en un proceso de relajación no radiativo muy rápido comparado con la anchura temporal del pulso láser y se situarán en los niveles más próximos al borde de la banda. El resto de la energía se liberará en un proceso de recombinación cuyo tiempo característico, si ha de influir en la respuesta de la muestra, será del orden de la anchura temporal del pulso láser o superior. En este caso el término fuente de la ecuación de difusión del calor vendrá dado por la expresión 2.37 o 2.44 dependiendo del método empleado para resolverla. Vemos que este término fuente depende de la distribución espacial y temporal de los portadores bombeados, lo cual es lógico,

puesto que las recombinaciones van a contribuir a mantener o aumentar el gradiente térmico si se producen de manera no uniforme dentro de lámina; en caso contrario estas recombinaciones producirán un calentamiento uniforme de toda la muestra. Debemos pues resolver las ecuaciones acopladas de difusión de electrones y huecos bombeados. Este problema lo hemos abordado en los fundamentos teóricos en dos casos relativamente sencillos que representan dos situaciones físicas de interés: el caso en el que al menos uno de los dos tipos de portadores bombeados (electrones o huecos) se queden prácticamente quietos una vez bombeados difundiéndose rápidamente los otros portadores, y el caso en que se produzca una difusión ambipolar de los portadores bombeados.

En el primer caso, las recombinaciones se van a distribuir dentro de la lámina de la misma forma que los portadores lentos. Debemos pues sustituir en la expresión que nos da el término fuente  $\phi'$  o  $\phi_b$  la distribución de portadores dada por la ecuación 2.27; donde el parámetro  $S_m$  representaría la probabilidad de recombinación de los portadores bombeados. Como es de suponer que el modelo utilizado no sea completamente exacto, siempre se producirá una difusión aunque sea pequeña de todos los portadores bombeados y dicho parámetro  $S_m$  en realidad incluirá en parte el efecto de esta pequeña difusión.

Con este modelo se consigue un buen ajuste al perfil termoeléctrico inducido cuando se irradia la muestra con el láser de  $1.064 \mu\text{m}$ . Las constantes físicas del bismuto  $c_p$ ,  $\rho^*$  y  $K_t$  empleadas para obtener este ajuste son las mismas que en el caso de irradiar con el láser de  $\text{CO}_2$ . El parámetro  $x_L = 20 \text{ nm}$  se tomó de la literatura [GRA72] y los parámetros  $E_m$  (energía promedio de las recombinaciones) y  $S_m$  se dejaron como parámetros de ajuste. La curva teórica representada en la figura 5.4 se obtuvo para  $E_m = 0.64 \text{ eV}$  y  $S_m^{-1} = 57 \text{ ns}$ . El valor de  $E_m$  es prácticamente el mismo que el obtenido para explicar la respuesta termomagnética inducida por un láser de Nd-YAG en láminas gruesas de bismuto mientras que el valor del tiempo medio de recombinación  $S_m^{-1}$  es considerablemente superior [SAB90]. Hay que recordar que en ese caso sólo se ajustaba el comienzo de la respuesta (esta decae hasta el 90% de su máximo valor) mientras que en el presente trabajo se realiza un ajuste en un intervalo de tiempo en el que la respuesta ya decae hasta el 20% de su máximo valor.

En el caso de utilizar el modelo de difusión ambipolar para los portadores bombeados, debemos sustituir la solución para la distribución de portadores dada por las ecuaciones 2.31, 2.32 y 2.33 en la expresión del término fuente 2.44 y con éste resolver la ecuación de difusión del calor. Utilizando los



**Figura 5.7:** Curvas experimental y teórica en el caso de irradiación con el láser de Nd-YAG. Línea discontinua: perfil típico de un pulso del láser de Nd-YAG; o: respuesta termoeléctrica de la lámina de bismuto; línea continua: curva teórica calculada suponiendo que los portadores bombeados se difunden ambipolarmente.

mismos valores de las constantes físicas del bismuto mencionados anteriormente obtuvimos buenos ajustes a la respuesta termoeléctrica experimental con valores  $0.60 \leq E_m \leq 0.68$  eV,  $0.9 \times 10^{-7} \leq D_a \leq 4.0 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s y  $45 \leq S_m^{-1} \leq 65$  ns. Uno de esos ajustes se muestra en la figura 5.7. El valor del coeficiente de difusión ambipolar nos lleva a una longitud de difusión de los portadores bombeados durante el tiempo de medida  $\Delta t_m$  de  $\Delta x = \sqrt{2D_a \Delta t_m} \sim 0.2$   $\mu$ m, lo cual justifica perfectamente la hipótesis realizada en el modelo previo en el cual se suponía que al menos un tipo de portadores prácticamente no se difundía. Este coeficiente de difusión es considerablemente inferior (4 órdenes de magnitud) al medido para los electrones y huecos intrínsecos [ABE56, KOC78, MIK80, KUI83, DIL89] por lo cual los portadores bombeados (tanto electrones como huecos) tienen características completamente diferentes a las de los portadores intrínsecos.

## 5.5 Conclusión.

Al estudiar la evolución temporal del potencial termomagnético inducido en láminas de bismuto por irradiación de éstas con pulsos láser de longitud de onda de  $1.064 \mu\text{m}$ , se observó un decaimiento inesperadamente lento de dicho potencial. Para explicar este comportamiento se avanzó la hipótesis de la existencia de una banda excitada metaestable en bismuto. En este capítulo se exponen los resultados de un experimento distinto que consiste en el estudio de la respuesta termoeléctrica transversa inducida en una lámina de bismuto por irradiación de pulsos láser de dos longitudes de onda muy distintas, una capaz de producir un bombeo óptico de portadores a la supuesta banda metaestable ( $1.064 \mu\text{m}$ ) y otra cuya energía queda por debajo del borde de absorción de esa banda ( $10.6 \mu\text{m}$ ). Este experimento aporta una nueva prueba de la existencia de dicha banda.

Los fotones del láser de  $\text{CO}_2$  no pueden producir un bombeo óptico de portadores debido a su pequeña energía ( $h\nu_L \simeq 0.12 \text{ eV}$ ), siendo la absorción principalmente debida a portadores libres. Estos portadores transfieren a la red la energía absorbida en procesos de relajación muy rápidos que se pueden considerar como instantáneos en la escala de tiempos del experimento. La ecuación de difusión del calor considerando como término fuente la absorción instantánea de la energía del láser (ecuación 2.20) explica perfectamente el fenómeno observado. Sin embargo los fotones del láser de Nd-YAG, más energéticos ( $h\nu_L \simeq 1.17 \text{ eV}$ ), podrían bombear electrones desde la banda de valencia a la banda metaestable. Parte de esa energía ( $h\nu_L - E_m$ ) se absorbe por la red de nuevo mediante procesos de relajación casi instantáneos produciendo una contribución al término fuente de la ecuación del calor similar al generado por las absorciones intrabanda. La energía restante se transmite a la red mediante un proceso de recombinación más lento (con tiempo típico de recombinación del orden de la anchura temporal del láser o superior). Esta energía se transfiere a la red por relajación por fonones y da lugar a una contribución adicional al término fuente de la ecuación del calor. Teniendo en cuenta esta contribución al integrar la ecuación del calor se pudo describir la respuesta termoeléctrica a los pulsos del láser de Nd-YAG utilizando los mismos parámetros térmicos que los empleados en el ajuste de la respuesta a los pulsos del láser de  $\text{CO}_2$ . Por otro lado es imposible obtener un buen ajuste con valores razonables de las constantes térmicas y ópticas del bismuto sin tener en cuenta que ocurre el bombeo óptico.

Para los portadores bombeados hemos supuesto dos tipos de difusión, en

un primer acercamiento al problema suponíamos que las recombinaciones de esos portadores se producen en el lugar en el que esos portadores son excitados, no se mueven durante todo el proceso, y en un segundo paso introducíamos la hipótesis más plausible de que se produzca una difusión ambipolar de los portadores. En el primer caso se obtenía una energía de recombinación promedio  $E_m \simeq 0.64$  eV y un tiempo típico de recombinación  $S_m^{-1} \simeq 57$  ns. Bajo la segunda hipótesis, utilizando el mismo valor de la energía promedio de recombinación, se obtuvo un coeficiente de difusión ambipolar  $D_a \simeq 1.5 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s. Este valor del coeficiente de difusión permite asegurar que la hipótesis de que las recombinaciones se producen en la misma posición en la cual los portadores bombeados son generados es perfectamente aplicable. Asimismo indican que las propiedades de transporte de estos portadores son muy diferentes a las de los portadores intrínsecos.

## Capítulo 6

# Estudio del cambio de conductividad inducido por pulsos de radiación láser en láminas de bismuto.

### 6.1 Introducción.

Recientemente se han observado varios fenómenos anómalos fotoinducidos por pulsos láser en láminas metálicas y superconductoras. Por ejemplo, Johnson y colaboradores irradian muestras metálicas con pulsos láser ultracortos ( $< 1$  ps) a las cuales les aplican una corriente de polarización y observan voltajes transitorios del orden de nanosegundos; estos autores demuestran que el fenómeno observado no puede ser de origen térmico pero no llegan a dar una explicación de la aparición de ese efecto [JOH91]. Como están trabajando con láminas metálicas no consideran la posibilidad de la existencia de fotoconductividad. En láminas superconductoras de Y-Ba-Cu-O también se observan respuestas no bolométricas [CUL89,ZEL89,KWO89,FRE90,KLE91].

En el capítulo precedente hemos descrito un experimento que corrobora la hipótesis de la existencia de una banda metaestable en bismuto utilizada para explicar la respuesta termomagnética de este material a pulsos láser [SAB90]. Esta hipótesis está, además, de acuerdo con las observaciones espectroscópicas de otros autores que encuentran una banda de para el bismuto cuyo máximo se sitúa en torno a 0.6 eV y cuyo borde de absorción está entre 0.2 y 0.3 eV sobre el nivel de Fermi [HOD54,LEN65,MAH86,SHA91]. Esta energía está por debajo de la energía de los fotones del láser de Nd-



YAG ( $\approx 1.17$  eV). Los resultados obtenidos en el capítulo 5 y en la referencia [SAB90] muestran claramente que las propiedades de transporte del bismuto cambian cuando es irradiado con luz de longitud de onda suficientemente corta. Si tiene lugar un bombeo óptico es de esperar que aparezca un efecto fotoconductor en las láminas de bismuto.

En este capítulo describiremos un método original para medir señales fotoconductoras en materiales de baja resistividad (como es el bismuto) y veremos su aplicación en la medida del cambio de conductividad que se produce cuando se irradian láminas de bismuto de 4.3, 0.95, 0.43 y 0.19  $\mu\text{m}$  de espesor. Encontramos que este cambio de conductividad se produce por dos efectos, uno fotoconductor y uno adicional que lo interpretamos como un efecto de superficie debido al calentamiento inhomogéneo de la lámina por el láser. Este último efecto produce una disminución de la resistividad en la lámina más gruesa. A partir del análisis de los resultados experimentales, en el cual es de nuevo necesario admitir la existencia de una banda metaestable, llegamos a estimar el valor de la suma de las movilidades de los portadores bombeados. Para este análisis es necesario conocer la evolución de la distribución de temperaturas dentro de las láminas y para ello utilizamos de nuevo la ecuación de difusión del calor. La validez de esta ecuación y las condiciones de contorno para dicho cálculo ya ha sido comentado en capítulos precedentes. Los resultados más relevantes de este capítulo se encuentran en las referencias [SND94], [SNA94] y [SNP94].

## 6.2 Procedimiento experimental.

La fotoconductividad es un fenómeno usualmente observado en materiales semiconductores. Su medida permite obtener información acerca de los tiempos de vida y difusividad de los portadores excitados radiativamente [BUB92]. Dado que la fotoconductividad se observa en semiconductores, los métodos de medida usuales presuponen que las muestras tienen una resistividad alta [ORT90]. En estos casos se suele utilizar un método de cuatro puntas, de tipo puente o de absorción de microondas [ORT90, GAL82, ERA84, KUN85, FAS89]. Sin embargo, cuando la resistividad del material es pequeña ( $\sim 10^{-6} \Omega\text{m}$ , y se supone que la resistencia de la muestra también) los métodos mencionados en su forma habitual son inaplicables. Para medir fotoconductividad en materiales de baja resistividad se suele utilizar una fuente de luz modulada combinada con un amplificador de tipo *lock-in*; este procedimiento es útil si el efecto producido por la fuente

de luz es suficientemente grande. En el caso de tratar con un efecto de fotoconductividad de tiempo de vida corto y tan débil como para necesitar una potencia de iluminación del orden de  $Mwatt/cm^2$ , el método anterior ya no es válido. Por ello hemos desarrollado una técnica de medida sensible para muestras de baja resistencia.

Nuestro sistema está basado en el método de cuatro puntas en el que se polariza la muestra con un pulso de corriente de alta intensidad y muy corto, para evitar un calentamiento excesivo, que además está sincronizado con el pulso excitador láser. En esta situación un cambio de resistencia de la muestra  $\Delta R$  producirá una señal

$$\frac{\Delta V_b}{V_b} = \frac{\Delta R}{R} \frac{R_e}{R_e + R}, \quad (6.1)$$

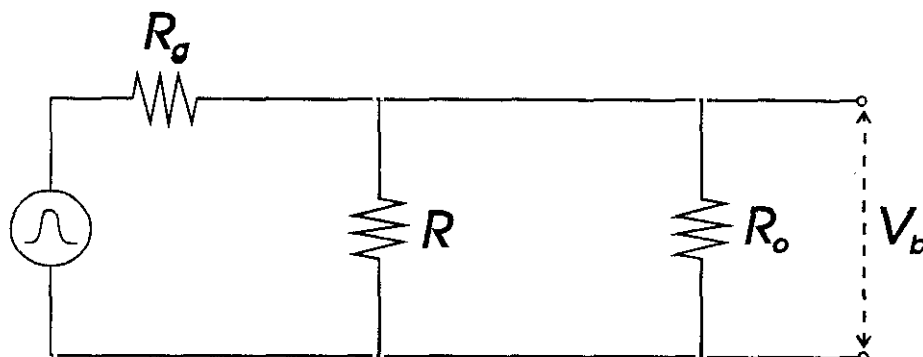
donde  $V_b$  es el voltaje producido por la intensidad de corriente de polarización entre los contactos de la muestra y  $R_e = R_g R_o / (R_g + R_o)$  es la resistencia equivalente de la resistencia interna del generador ( $R_g$ ) y la impedancia de entrada del amplificador ( $R_o$ ) asociadas en paralelo (ver figura 6.1). El cambio relativo de resistividad en la muestra viene dado por

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{\Delta V_b}{V_b} \left( 1 + \frac{R}{R_e} \right), \quad (6.2)$$

siendo  $\rho_0$  la resistividad de la lámina justo antes de iniciarse la emisión láser.

Este cambio de resistividad es inducido en las muestras por pulsos cortos provenientes del láser de Nd-YAG en modo de conmutación de pérdidas y polarizado (ver figura 6.2). En este experimento la anchura temporal de los pulsos láser variaba entre 15 y 20 ns. Su energía era adecuadamente atenuada por un conjunto de varios filtros neutros dependiendo del espesor de la lámina. Se utilizó un separador de haz para dividir el haz del láser. El primero de los haces se detectaba mediante un fotodiodo con un tiempo de subida  $< 1$  ns para ser utilizado como señal de monitorización. Además esta señal servía para disparar de modo sincronizado un digitalizador programable de transitorios. El segundo haz incidía perpendicularmente sobre la superficie de la muestra.

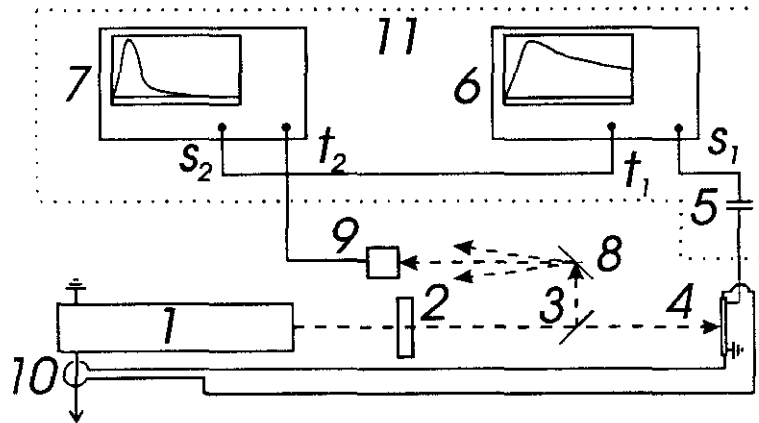
El principal problema era sincronizar la corriente de polarización con la emisión del pulso del láser. Dicha corriente era la inducida en una sonda Rogowski, de 0.01 V/A de sensibilidad, por la corriente de las lámparas de flash del láser (ver figura 6.2). Tanto el pulso de polarización ( $V_b$ ) como el pulso fotoinducido por la luz láser aparecían superpuestos en los contactos



**Figura 6.1:** Esquema del circuito eléctrico equivalente del sistema compuesto por la sonda Rogowski, la muestra y el osciloscopio.

de medida. La anchura del pulso de corriente de polarización era de unos  $100 \mu\text{s}$  y para controlar el momento en el que se producía la emisión láser se utilizó un interruptor electroóptico cuyo módulo electrónico permite un retardo variable. Se eligió dicho retardo de modo que durante la emisión láser la corriente de polarización tuviera un valor adecuado para optimizar las condiciones de medida. Dichos valores se encuentran en la tabla 6.1. En principio, el cambio de resistividad debido al bombeo óptico debería prolongarse durante un tiempo del orden de las decenas de ns [SAB90, SND93], tiempo que es varios órdenes de magnitud inferior a la duración del pulso de polarización.

Para aumentar la sensibilidad del sistema de medida y para evitar la saturación de los amplificadores, se filtró la señal de polarización mediante un condensador en serie que no afectara demasiado al valor de pico de la señal debida al cambio de resistividad. Esta señal generada en las láminas se llevaba a la entrada de un digitalizador programable de transitorios con un ancho de banda en tiempo real de 100 MHz. En el caso de señales muy débiles eran preamplificadas antes de su entrada en el digitalizador. El desacoplamiento entre la impedancia de la muestra y las terminaciones de  $50 \Omega$ , generaba reflexiones a lo largo de los cables coaxiales de  $50 \Omega$  de impedancia. Se utilizaron varias líneas de retardo para evitar en lo posible la superposición de dichas reflexiones sobre la señal medida. Con este sistema (incluyendo el preamplificador) se obtenía una sensibilidad última



**Figura 6.2:** Montaje experimental. 1: Láser de Nd-YAG con interruptor electroóptico; 2: conjunto de filtros neutros; 3: divisor de haz; 4: lámina de bismuto; 5: condensador de 4 nF; 6 y 7: digitalizadores programables; 8: difusor de MgO; 9: fotodiodo; 10: sonda de corriente; 11: jaula de Faraday;  $s_1$ : respuesta de la muestra;  $s_2$ : señal del fotodiodo;  $t_1$  y  $t_2$ : señal de disparo que coincide con la señal del fotodiodo.

$\Delta V_{min} \simeq 10 \mu\text{V}$  para la señal generada en la muestra.

Evidentemente, la sensibilidad de un método de cuatro puntas es proporcional a la corriente de polarización  $I_b$ , que debe ser suficientemente grande como para detectar un cambio mínimo en la resistencia de la muestra  $\Delta R_{min}$  con la sensibilidad última del amplificador  $\Delta V_{min}$ :

$$I_b \geq \frac{\Delta V_{min}}{\Delta R_{min}}. \quad (6.3)$$

Como vemos en la tabla 6.1 la resistencias de las muestras utilizadas en este experimento están comprendidas entre 1 y 50  $\Omega$ . Por tanto para detectar un cambio relativo de resistencia  $\Delta R_{min}/R \simeq 10^{-4}$ , la corriente de polarización para cada muestra debe ser mayor que un cierto valor mínimo dado en la tabla 6.1. Como la corriente de las lámparas de flash del láser inducen una corriente en la sonda Rogowski cuyo pico (tabla 6.1) es considerablemente mayor que ese mínimo para todas las láminas, la sensibilidad alcanzada puede ser mucho mayor que la mencionada anteriormente.

Durante el tiempo en el que debe aparecer la señal fotoinducida  $\Delta t_f$ , el

aumento de temperatura en la muestra es

$$\Delta T_f \simeq \frac{RI_b^2}{mc_p} \Delta t_f, \quad (6.4)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra y  $c_p$  el calor específico del bismuto. El cambio relativo de la resistencia de la muestra debido a ese aumento de temperatura es

$$\frac{\Delta R_T}{R} = \beta \Delta T_f. \quad (6.5)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de temperatura de la resistividad. Para poder despreciar este efecto térmico podemos aplicar el criterio  $\Delta R_T / \Delta R_{min} \leq 0.1$ . Esta condición junto a las ecuaciones 6.4 y 6.5 conducen a una corriente de polarización limitada por:

$$I_b \leq \left( \frac{0.1 mc_p \Delta R_{min}}{\beta \Delta t_f R} \right)^{1/2}. \quad (6.6)$$

Considerando las constantes físicas del bismuto masivo a temperatura ambiente ( $\beta \simeq 3.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [PAR82],  $c_p \simeq 125 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , y la densidad de masa  $\rho^* \simeq 9747 \text{ kgm}^{-3}$  [WEA72]), junto con las dimensiones de las muestras que implican  $mc_p \simeq 12d \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $\Delta t_f \simeq 50 \text{ ns}$  (duración esperada de la señal fotoconductiva [SAB90,SND93]), se puede calcular el límite superior para la corriente de polarización de las muestras. Esos límites se dan en la tabla 6.1. Vemos que las intensidades de la corriente de polarización utilizadas en cada lámina satisfacen las dos condiciones anteriores.

La condición dada por la ecuación 6.6 es importante para garantizar que el cambio de resistividad no se debe a un calentamiento Joule de la muestra durante la medida. De todos modos se produce un aumento de temperatura de la lámina una vez que ya ha terminado el pulso de corriente de polarización que viene dado por

$$\Delta T_b \simeq \frac{RI_b^2}{mc_p} \Delta t_b. \quad (6.7)$$

Como la emisión del láser se produce después del máximo del pulso de corriente de polarización, esta corriente puede cambiar substancialmente la temperatura a la que se realiza la medida. En cualquier caso se puede estimar la elevación de temperatura debido a esta causa y sabremos cual es la temperatura de la lámina en el momento en el que se inicia la emisión

**Tabla 6.1:** Valores mínimo ( $I_{min}$ ) y máximo ( $I_{max}$ ) de la corriente de polarización para asegurar el cumplimiento de las condiciones 6.6 y 6.3 y valores experimentales de la corriente de polarización en el pico ( $I_p$ ) y en el momento de la emisión láser ( $I_b$ ).

Espesor ( $\mu\text{m}$ )	$R$ ( $\Omega$ )	$I_{min}$ (mA)	$I_{max}$ (mA)	$I_p$ (mA)	$I_b$ (mA)
4.3	1.8	55	1400	335	315
0.95	3.4	30	450	245	160
0.43	19.2	5	130	63	50
0.19	45.5	2	55	36	30

láser. Este calentamiento es de unos 3 K en el peor de los casos (lámina más delgada). Siendo este incremento despreciable y dada la falta de datos experimentales sobre cómo varían con la temperatura magnitudes como la conductividad térmica, el coeficiente de temperatura de la resistividad, el coeficiente de absorción, la longitud de penetración de la luz o la resistividad del bismuto, siempre tomaremos los valores de dichos parámetros a temperatura ambiente.

Además debemos tener especial cuidado con el filtrado de la señal de polarización. La frecuencia de corte de un filtro RC es  $\omega_{3dB} = (R_o C)^{-1}$ , donde  $R_o$  es la impedancia de entrada del amplificador y  $C$  la capacidad del condensador (o, en su caso, la capacidad equivalente del preamplificador y el condensador). Si queremos registrar señales de frecuencia fundamental  $(2\Delta t_f)^{-1}$  filtrando señales cuya frecuencia fundamental es  $(2\Delta t_b)^{-1}$ , se debe cumplir

$$\Delta t_b \gg \pi R_o C \gg \Delta t_f. \quad (6.8)$$

En nuestro caso sabemos que  $\Delta t_b \simeq 50$  ns por lo que utilizamos un condensador de 4 nF que da un valor  $\pi R_o C \simeq 600$  ns. Esto nos permite filtrar adecuadamente la señal de polarización y registrar el pico de la señal fotoinducida, pero puede modificar apreciablemente la evolución de esta señal en el caso de que se prolongue más de unos 100 ns. En este caso, para recuperar la señal fotoinducida, podemos deconvolucionar la señal registrada en el osciloscopio  $\Delta V(t)$  de la siguiente manera:

$$\Delta V_b(t) = \Delta V(t) + \int_0^t \frac{\Delta V(t')}{R_o C} dt', \quad (6.9)$$

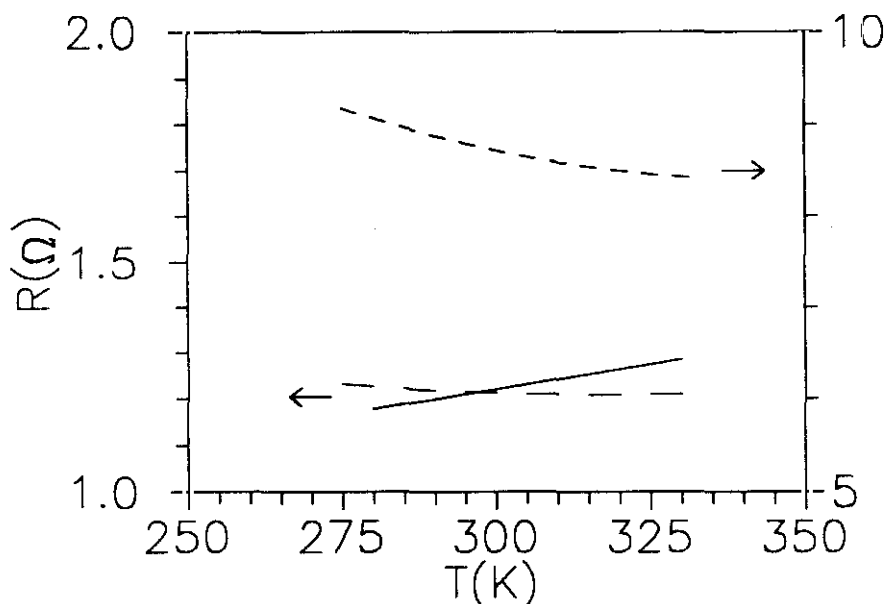
donde  $\Delta V_b$  será la señal fotoinducida en los contactos de la muestra [HOR89].

### 6.3 Resultados.

La resistividad del bismuto masivo es monótonamente creciente con la temperatura [ABE56,HOF71,PAR82]. Sin embargo, la resistividad de una lámina de bismuto crece o decrece con la temperatura dependiendo tanto del espesor de la lámina como del rango de temperaturas estudiado. Usualmente la resistividad de dichas láminas presenta un mínimo para una determinada temperatura que depende del espesor de la lámina. De los estudios realizados por otros autores sobre este comportamiento de la resistividad con la temperatura y el espesor no es sencillo predecir el comportamiento que van a tener nuestras láminas, ya que hay una gran diversidad de valores para el coeficiente de temperatura de la resistividad  $\beta$  a temperaturas cercanas a la ambiente [HOF71,PAR82,KOM71,GAR72,KOM77,SCH77,KOC78,KUI83,SCH89,KUM90,KUM91]. Por este motivo medimos la curva característica de la resistencia en función de la temperatura para tres láminas de 0.22, 1.2 y 4.3  $\mu\text{m}$  de espesor. En la figura 6.3 se observa que la resistencia de lámina más delgada (gruesa) decrece (crece) cuando la temperatura aumenta en el rango medido, mientras que la resistencia de la lámina de 1.2  $\mu\text{m}$  alcanza un mínimo en ese intervalo.

En las figuras 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 se muestra la respuesta al pulso láser,  $\Delta\rho(t)/\rho_0$ , de las láminas de 4.3, 0.95, 0.43 y 0.19  $\mu\text{m}$  de espesor respectivamente. Todas las curvas están normalizadas a la unidad. Para evitar las señales termoeléctricas transversas que siempre se superponen, registramos la respuesta para los dos sentidos de circulación de la corriente de polarización. Las figuras muestran el resultado promedio de 5 medidas. A pesar de aislar eléctricamente los equipos de medida con una jaula de Faraday, aparecen ruido eléctrico y reflexiones, debido al desacoplo entre la resistencia de la muestra y la impedancia de las líneas coaxiales.

El valor de pico del cambio de resistividad para cada muestra se obtiene sustituyendo el cambio de voltaje medido en el máximo de la respuesta  $\Delta V_b$  y el voltaje de polarización  $V_b$  en el momento en el que se produce la emisión láser en la ecuación 6.2. En la tabla 6.2 se recogen estos valores  $\Delta\rho_m/\rho_0$ . Se observa que la respuesta de todas las láminas corresponde a un cambio de resistividad negativo. Este resultado, junto con el comportamiento de la resistencia con la temperatura para la lámina más gruesa, indica que debe estar ocurriendo un efecto que produciría un cambio de la resistividad de signo contrario al producido por un simple calentamiento de las láminas por el láser.



**Figura 6.3:** Comportamiento de la resistencia con la temperatura para láminas de bismuto de  $4.3 \mu\text{m}$  (—), de  $1.2 \mu\text{m}$  (- · -) y de  $0.22 \mu\text{m}$  (- - -) de espesor.

## 6.4 Interpretación de los resultados experimentales.

En el capítulo precedente vimos que al calcular el equivalente Thévenin de una lámina se encuentra una resistencia del circuito equivalente dada por la expresión

$$R = \left( \int_0^d \frac{\sigma(x)}{c} dx \right)^{-1}, \quad (6.10)$$

donde  $c$  era un factor geométrico adimensional. Sabemos que la irradiación de láminas de bismuto con fotones de  $1.064 \mu\text{m}$  produce un bombeo óptico de portadores a una banda metaestable de conducción [SAB90,SND93]; además dicha irradiación láser producirá un aumento de temperatura de la lámina, por lo que es de esperar que la conductividad eléctrica de la lámina cambie. En un instante  $t$  determinado la conductividad eléctrica se puede expresar por

$$\sigma(x, t) = \sigma_0 + \Delta\sigma(x, t), \quad (6.11)$$



donde  $\sigma_0$  es la conductividad eléctrica de la lámina en el momento en el que se inicia la irradiación y  $\Delta\sigma(x, t)$  es el cambio en la conductividad eléctrica inducido por el pulso láser. Como esperamos que ese cambio de conductividad sea pequeño, podemos aproximar la variación de la resistividad como:

$$\frac{\Delta\rho(t)}{\rho_0^2} \approx 1/\rho_0 - 1/\rho(t) = - \int_0^d \frac{\Delta\sigma(x, t)}{d} dx. \quad (6.12)$$

El cambio de conductividad  $\Delta\sigma(x, t)$  se deberá, en principio, a dos efectos diferentes: el calentamiento de la lámina y la presencia de portadores en la banda de conducción metaestable.

#### 6.4.1 Cambio bolométrico de la resistividad de una lámina inducido por pulsos de radiación láser.

Como es sabido, un cambio pequeño de temperatura  $\Delta T(x, t)$  en un material producirá un cambio en la conductividad eléctrica

$$\Delta\sigma_t(x, t) = \alpha\Delta T(x, t), \quad (6.13)$$

donde  $\alpha = d\sigma/dT$ . Este coeficiente está directamente relacionado con el coeficiente de temperatura de la resistividad mediante la expresión  $\alpha = -\beta/\rho_0$ , por lo que también dependerá del espesor de la lámina y de la temperatura. Sustituyendo esta expresión en la ecuación 6.12 encontramos que el cambio de resistividad térmico inducido en la lámina por un pulso láser es

$$\frac{\Delta\rho_t(t)}{\rho_0^2} = -\alpha \int_0^d \frac{\Delta T(x, t)}{d} dx = -\alpha \overline{\Delta T(t)}, \quad (6.14)$$

donde  $\overline{\Delta T(t)}$  es la evolución temporal del promedio espacial del incremento de temperatura producido por el pulso láser. La evolución temporal de la distribución de temperaturas la calculamos resolviendo la ecuación de difusión del calor teniendo en cuenta las condiciones de contorno adecuadas. También existe una gran diferencia de considerar a no considerar que se produce un bombeo óptico de portadores. Cuando se produce un bombeo óptico de portadores de carga vemos que el cambio de resistividad térmico (expresión 6.14) no depende de la distribución espacial de los portadores bombeados por el láser por lo que podemos calcular la población de dichos portadores bajo la hipótesis que haga más sencillo su cálculo. Vamos a suponer que los huecos (o electrones) bombeados se quedan en el lugar en el que se generaron hasta su posterior recombinación (ya discutimos en el

capítulo anterior la validez de esta hipótesis). Con esta suposición y bajo las condiciones experimentales en las que fueron irradiadas las láminas en este experimento, se obtiene un incremento de temperatura sobre la temperatura inicial de la láminas que no supera los 30 K incluso en la zona más superficial de las láminas.

Como se observa en la ecuación 6.14, donde hemos supuesto que el coeficiente  $\alpha$  es prácticamente constante para las variaciones de temperatura que se producen en la lámina, la evolución temporal del promedio espacial del incremento de temperatura de la lámina nos da directamente la forma de la evolución temporal del cambio bolométrico de conductividad que debemos observar en cada lámina. Como veremos más adelante, el coeficiente  $\alpha$  depende grandemente del espesor, pasa de ser negativo para el bismuto masivo y láminas gruesas a ser positivo para láminas delgadas, su valor nos va a determinar la magnitud del cambio de conductividad de origen térmico en la lámina, incluso su comportamiento positivo o negativo.

La evolución temporal del cambio de resistividad de origen bolométrico se puede observar en las figuras 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7. En el caso de las láminas más delgadas asumimos un valor positivo del coeficiente  $\alpha$  y negativo para la lámina de  $4.3 \mu\text{m}$  (ver figura 6.3). Para esta lámina, el cambio térmico de resistividad es positivo y en el caso de las láminas más delgadas, aunque es negativo, difiere bastante del cambio de resistividad experimental. Para las láminas más delgadas, como el cambio térmico de la resistividad es del mismo signo que el experimental, repetimos el cálculo (su resultado no se muestra en las figuras) suponiendo que no se producía bombeo óptico; la evolución temporal del cambio de resistividad así calculado tampoco coincidía con el medido experimentalmente.

#### 6.4.2 Cambio de resistividad debido al bombeo óptico producido por pulsos de radiación láser en una lámina: fotoconductividad.

Si al irradiar una lámina con un pulso láser se produce un bombeo óptico de portadores a una banda metaestable de conducción, se deberá observar un cambio en sus propiedades eléctricas. La evolución temporal de la distribución espacial de los portadores bombeados ya ha sido previamente estudiada. En particular en el caso de considerar que unos portadores se difunden muy lentamente y otros muy rápidamente por la lámina (subíndice

l o r respectivamente) obtuvimos

$$n_r(t) = \frac{\phi_0 d (1 - \exp(-\delta))}{\delta h \nu_L} \int_0^t f(t') \exp[-(t - t') S_m] dt' ,$$

$$n_l(x, t) = \frac{\phi_0 \exp(-\delta x/d)}{h \nu_L} \int_0^t f(t') \exp[-(t - t') S_m] dt' .$$

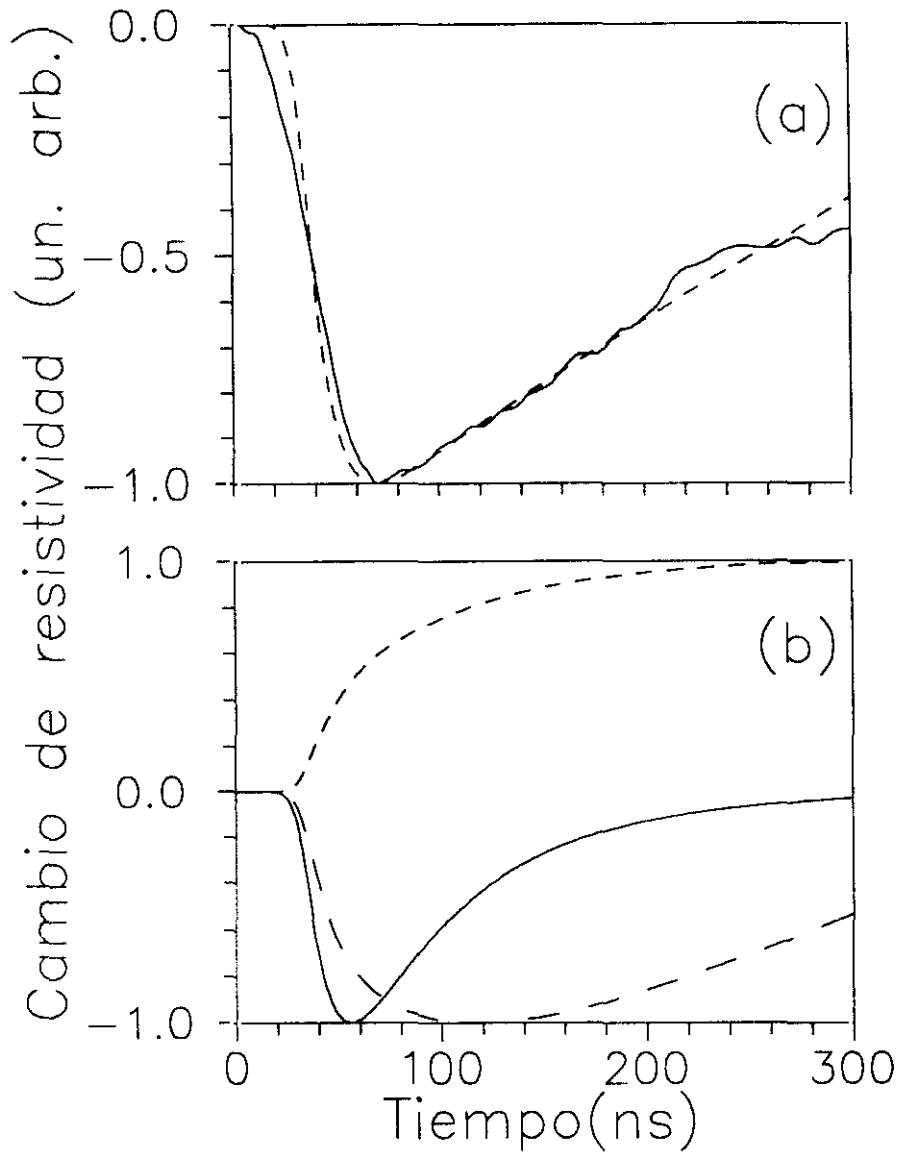
La densidad de portadores rápidos  $n_r(t)$  no es más que el promedio espacial en toda la lámina de la densidad de portadores lentos. Para evaluar estas expresiones utilizamos los parámetros:  $x_L = 20$  nm,  $A = 0.33$ , y  $S_m^{-1} = 57$  ns [SND93, GRA72]. Este cálculo conduce a valores de  $n_r(500 \text{ ns} > t > t_0)$  que son siempre superiores a  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Esto nos permite asumir que existe equilibrio termodinámico local [KUN83]. Entonces el cambio de conductividad debido a los portadores bombeados ópticamente se puede escribir del modo siguiente:

$$\Delta\sigma_p(x, t) = \sigma_e(x, t) + \sigma_h(x, t) = \frac{e^2}{m_0} \left( \frac{\tau_r n_r(t)}{m_r^*/m_0} + \frac{\tau_l n_l(x, t)}{m_l^*/m_0} \right) , \quad (6.15)$$

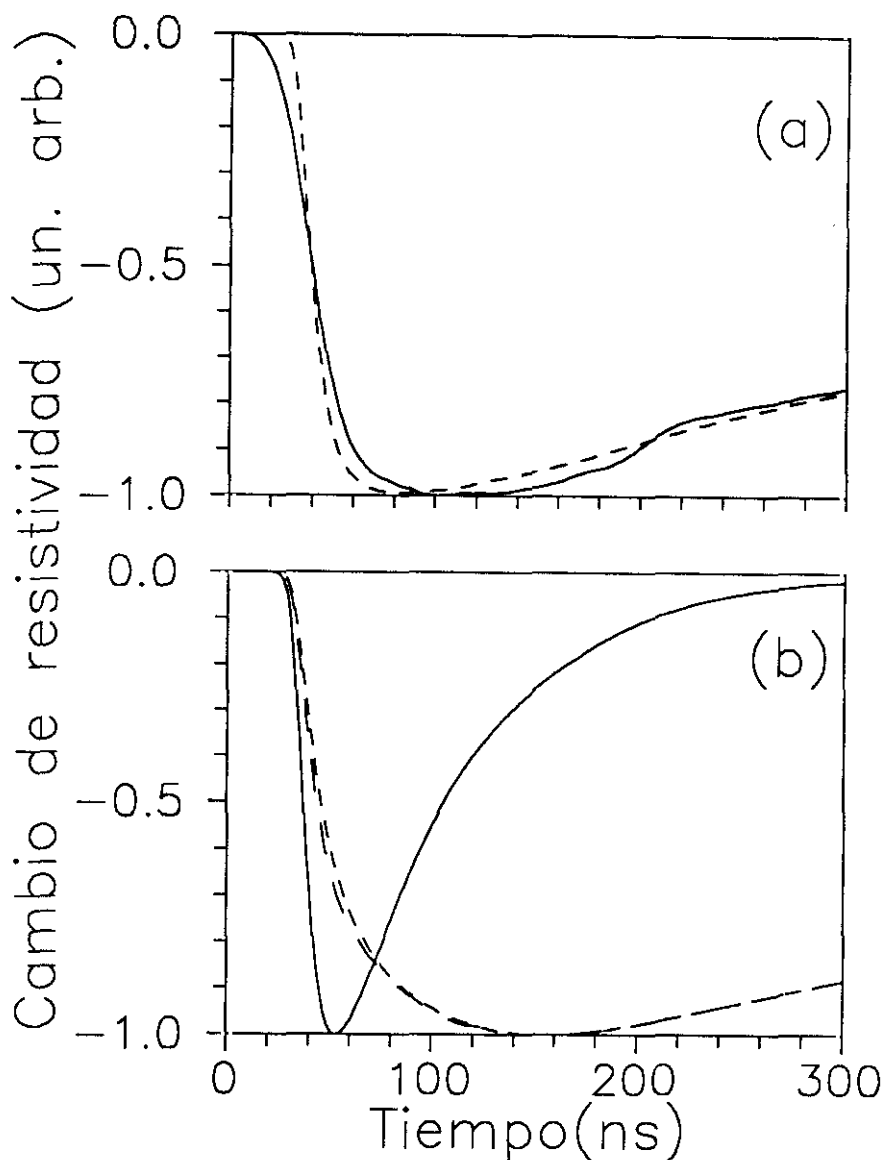
donde los subíndices  $e$  y  $h$  se refieren a electrones y huecos respectivamente,  $e$  es la carga absoluta del electrón,  $m_0$  es la masa del electron en reposo y  $\tau$  y  $m^*$  son los tiempos de relajación y la masa efectiva respectivamente. Haciendo uso de la ecuación 6.12, tenemos el cambio de resistividad relativo correspondiente:

$$\frac{\Delta\rho_p(t)}{\rho_0^2} = -\frac{e^2}{m_0} \left( \frac{\tau_e}{m_e^*/m_0} + \frac{\tau_h}{m_h^*/m_0} \right) n_r(t) . \quad (6.16)$$

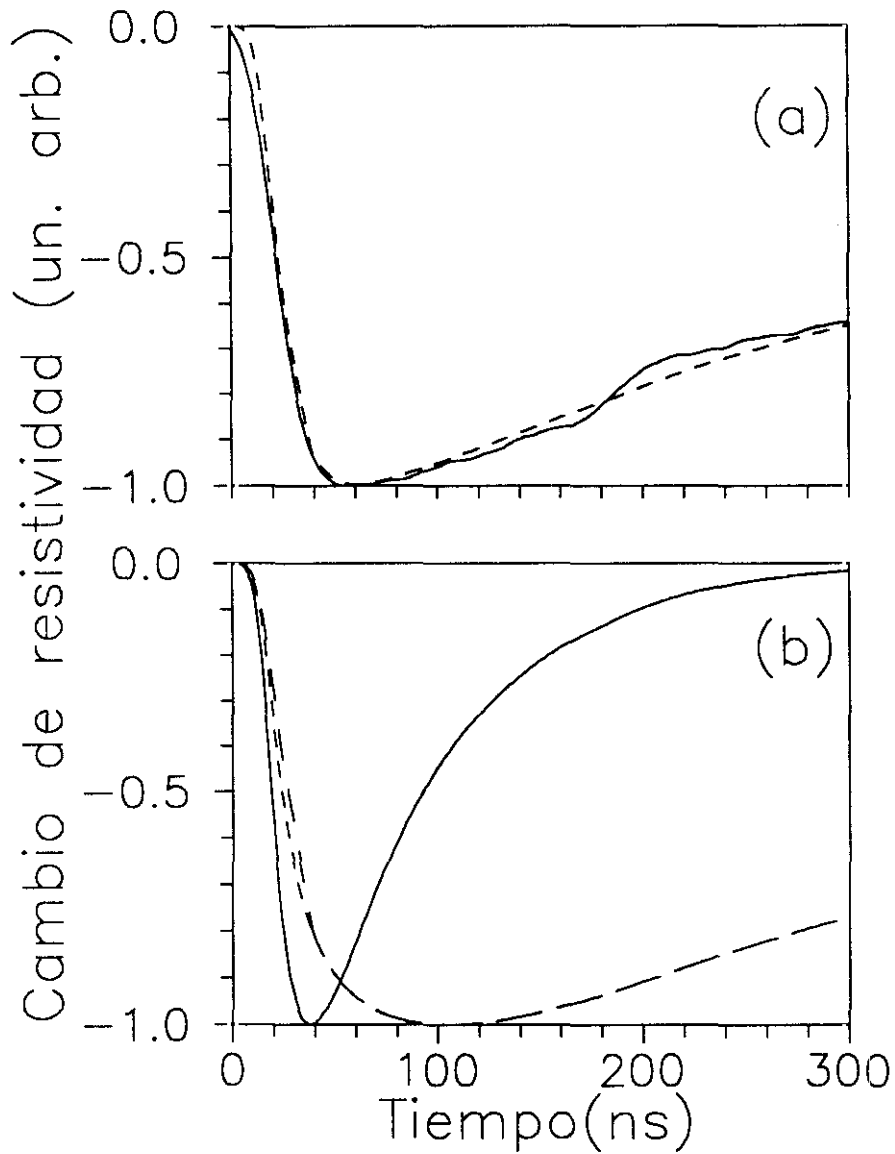
En las figuras 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 se puede observar la evolución temporal del cambio de resistividad debido a la presencia de los portadores bombeados. Este cambio es negativo, pero decae mucho más rápidamente que el cambio de resistividad medido. Para las láminas de 0.95, 0.43 y 0.19  $\mu\text{m}$  es posible obtener el cambio de resistividad experimental como suma de las dos contribuciones  $\Delta\rho_p(t)/\rho_0$  y  $\Delta\rho_t(t)/\rho_0$  estudiadas hasta ahora. Sin embargo el comportamiento observado en la lámina de 4.3  $\mu\text{m}$  no se puede obtener como suma de esas dos contribuciones.



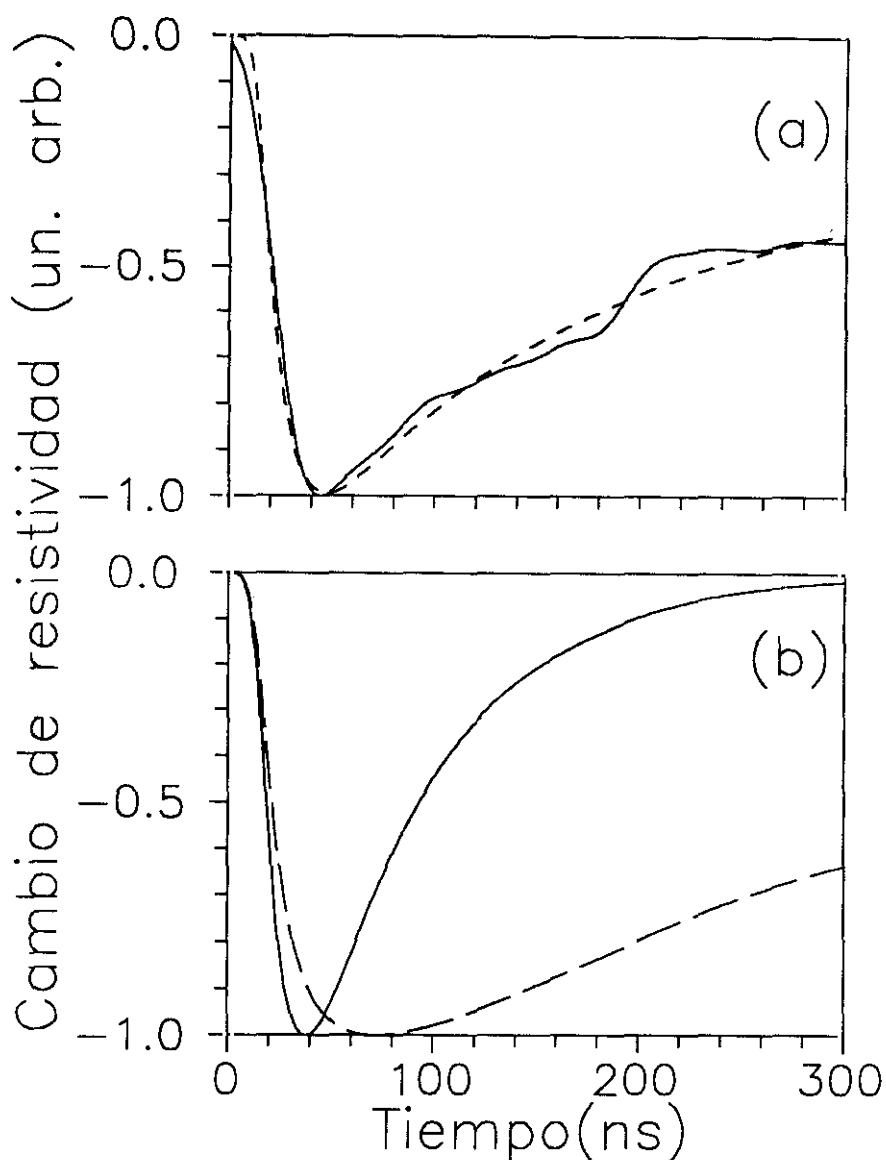
**Figura 6.4:** Evolución temporal del cambio de resistividad inducido por un pulso láser en una lámina de bismuto de  $4.3 \mu\text{m}$ . (a) (—): Respuesta experimental, (- - -): respuesta teórica calculada por medio de la expresión 6.21; (b) (—): contribución de los portadores bombeados  $\Delta\rho_p$ , (- - -): contribución térmica  $\Delta\rho_t$ , (- · - ·): contribución térmica considerando el efecto de superficie  $\Delta\rho_a$ . Todas las curvas están normalizadas a la unidad.



**Figura 6.5:** Evolución temporal del cambio de resistividad inducido por un pulso láser en una lámina de bismuto de  $0.95 \mu\text{m}$ . (a) (—): respuesta experimental, (- - -): respuesta teórica calculada por medio de la expresión 6.21; (b) (—): contribución de los portadores bombeados  $\Delta\rho_p$ , (- - -): contribución térmica  $\Delta\rho_t$ , (- - -): contribución térmica considerando el efecto de superficie  $\Delta\rho_a$ . Todas las curvas están normalizadas a la unidad.



**Figura 6.6:** Evolución temporal del cambio de resistividad inducido por un pulso láser en una lámina de bismuto de  $0.43 \mu\text{m}$ . (a) (—): respuesta experimental, (- - -): respuesta teórica calculada por medio de la expresión 6.21; (b) (—): contribución de los portadores bombeados  $\Delta\rho_p$ , (- - -): contribución térmica  $\Delta\rho_t$ , (- - -): contribución térmica considerando el efecto de superficie  $\Delta\rho_a$ . Todas las curvas están normalizadas a la unidad.



**Figura 6.7:** Evolución temporal del cambio de resistividad inducido por un pulso láser en una lámina de bismuto de  $0.19 \mu\text{m}$ . (a) (—): respuesta experimental, (- - -): respuesta teórica calculada por medio de la expresión 6.21; (b) (—): contribución de los portadores bombeados  $\Delta\rho_p$ , (- - -): contribución térmica  $\Delta\rho_t$ , (- · - ·): contribución térmica considerando el efecto de superficie  $\Delta\rho_a$ . Todas las curvas están normalizadas a la unidad.

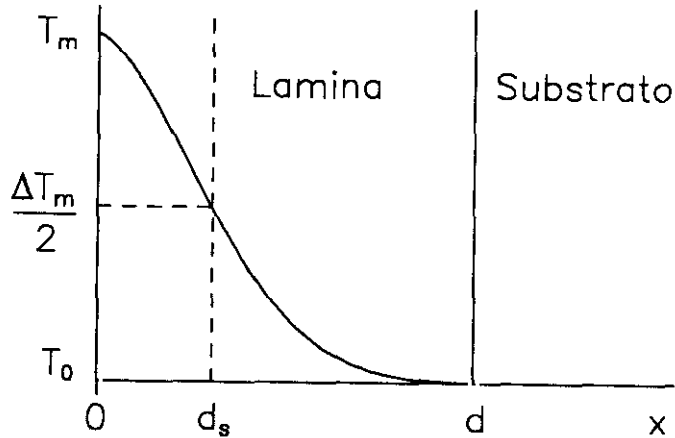
### 6.4.3 Cambio de resistividad de origen térmico producido por pulsos láser en una lámina: efecto de superficie.

Para poder explicar la evolución temporal del cambio de resistividad inducido en láminas gruesas de bismuto por irradiación con pulsos láser es necesario admitir que se está produciendo un fenómeno adicional a la fotoconductividad y que originaría, como ésta, una disminución en la resistividad. La contribución bolométrica al cambio de resistividad es de signo contrario al medido en láminas gruesas. La contribución de la fotoconductividad es del mismo signo que el medido pero decae mucho más rápidamente que el cambio experimental. El tiempo de recombinación de los portadores bombeados debería ser de unos 600 ns en lugar de los 60 ns encontrados a partir del estudio del efecto termoeléctrico transversal [SND93]. No queda otra posibilidad que admitir la existencia de un efecto adicional en estas láminas.

Nosotros hemos asumido que el origen de esta nueva contribución se debe al tipo de calentamiento que el pulso láser produce. Debemos tener en cuenta que la elevación de temperatura en la lámina va a ser muy inhomogénea y que en las proximidades de la superficie irradiada, donde este calentamiento es más notorio, se puede producir un efecto de superficie. Los portadores intrínsecos próximos a la superficie darán la contribución más importante al cambio de resistividad. Las propiedades de transporte de estos portadores se van a ver influenciadas, además de por el considerable aumento de temperatura ( $\sim 20$  K), por la existencia de una superficie próxima. Por tanto, el cambio de resistividad que producen los portadores intrínsecos en la lámina puede ser muy diferente al que producirían si ese calentamiento inhomogéneo se provocara en una zona muy alejada de las superficies de la lámina, o al que se produciría en una lámina gruesa calentada homogéneamente en la cual los efectos de las superficies no son importantes. Se puede esperar entonces que el calentamiento por un pulso láser de una lámina gruesa de bismuto (y en general de un metal) produzca un cambio de resistividad diferente al predicho por la ecuación 6.14.

Para estudiar este posible efecto de superficie vamos a utilizar el siguiente modelo. Dividimos la lámina en dos partes: una capa superficial caliente de espesor  $d_s(t)$  y el resto de la lámina que permanecería a una temperatura promedio prácticamente igual a la temperatura inicial de la lámina. Elegimos  $d_s(t)$  como el espesor o la profundidad en la cual el aumento de temperatura es  $\Delta T_m(t)/2$ , donde  $\Delta T_m(t)$  es el máximo aumento de temperatura en la lámina en un instante dado (ver figura 6.8). El cambio de





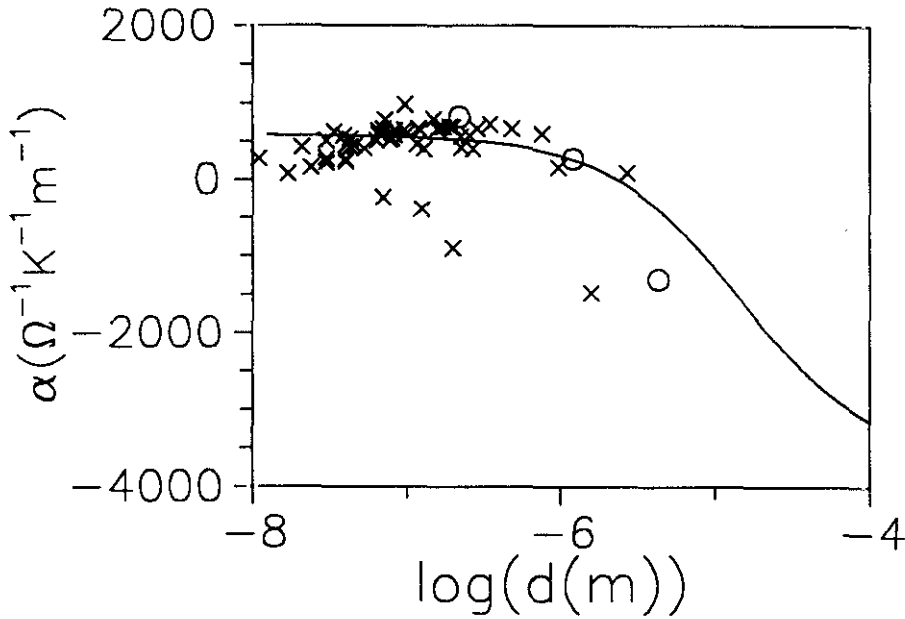
**Figura 6.8:** Distribución de temperaturas en una sección transversal de la lámina en un instante dado.

resistividad instantáneo producido en la lámina tendrá lugar casi en su totalidad en esta capa delgada. En este punto suponemos que el coeficiente  $\alpha$  es el que correspondería a una lámina de bismuto de espesor  $d_s(t)$  en lugar del observado para una lámina gruesa cuando es calentada homogéneamente. Con ésto, la resistencia de la muestra  $R$  será equivalente a la de dos resistencias asociadas en paralelo:

$$\frac{1}{R} = \frac{d_s(t)[\sigma_0 + \Delta\sigma_s(t)]}{c} + \frac{[d - d_s(t)]\sigma_0}{c}, \quad (6.17)$$

donde  $\Delta\sigma_s(t)$  es el cambio de conductividad en la capa caliente. Este cambio de conductividad lo podemos aproximar por  $\Delta\sigma_s(t) \simeq \alpha(d_s)\Delta T_s(t)$ , donde  $\Delta T_s(t)$  es el aumento promedio de temperatura en la capa de espesor  $d_s$ . Un sencillo cálculo nos conduce a un cambio de resistividad anómalo inducido térmicamente dado por

$$\frac{\Delta\rho_a(t)}{\rho_0^2} = -\alpha(d_s(t))\Delta T_s(t)d_s(t)/d. \quad (6.18)$$



**Figura 6.9:** Comportamiento del coeficiente  $\alpha$  con el espesor de la lámina a temperatura ambiente. (x): valores de la literatura referida en el texto; (o): valores medidos; (—): ajuste empírico  $\alpha(d) = \alpha_0[1 + a_1/(a_2d + 1)]$ , siendo  $\alpha_0 \simeq -3.7 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $a_1 \simeq -1.16$  y  $a_2 \simeq 6.83 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ .

La literatura da diversos datos sobre el comportamiento de  $\alpha$  con el espesor para láminas de bismuto. Dada la disparidad de valores de  $\alpha$  encontrados para un mismo espesor, es difícil asegurar cual es su comportamiento exacto, y más aún, cuáles son los espesores para los cuales  $\alpha$  cambia de signo o alcanza su valor máximo. También hay autores que encuentran una dependencia de este coeficiente con el tipo de sustrato utilizado [KOM71, KOM77]. En la figura 6.9 hemos representado los valores de  $\alpha$  para distintos espesores recopilados de la literatura [HOF71, KOM71, GAR72, KOM77, SCH77, KOC78, PAR82, KUI83, SCH89, KUM90, KUM91], así como los valores obtenidos a partir de nuestras medidas del comportamiento de la resistencia con la temperatura.

Una expresión empírica para  $\alpha(d)$  que da el comportamiento global de los datos recopilados es

$$\alpha(d) = \alpha_0 \left( 1 + \frac{a_1}{a_2d + 1} \right), \quad (6.19)$$

donde  $\alpha_0$  es el coeficiente correspondiente del material masivo a tempera-

tura ambiente y  $a_1$  y  $a_2$  son parámetros de ajuste. Algunos autores dan expresiones del coeficiente  $\alpha(d)$  obtenidas a partir de modelos teóricos que se ajustan bastante bien a sus propios valores experimentales, pero estos valores están medidos en un rango de espesores muy pequeño.

**Tabla 6.2:** Valores experimentales y teóricos del cociente  $\Delta\rho_m/\rho_0$ , de los parámetros de ajuste  $b_1$  y  $b_2$ , de los valores utilizados para  $\rho_0$ , de la contribución tanto térmica como de los portadores bombeados al cambio de resistividad y de la suma de los coeficientes de los tiempos de relajación divididos por las masas efectivas.

$d$ ( $\mu\text{m}$ )	4.3	0.95	0.43	0.19
$\Delta\rho_m/\rho_0$ (%)				
(Experimental)	-0.15	-0.65	-2.6	-2.9
$\Delta\rho_m/\rho_0$ (%)				
(Calculado)	-0.18	-0.58	-1.1	-1.5
$b_1$	0.68	0.87	0.84	0.66
$b_2$	0.44	0.30	0.25	0.38
$\rho_0$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	1.20	1.35	1.55	2.0
$\Delta\rho_{pm}/\rho_0$ (%)	-0.078	-0.17	-0.28	-0.56
$\tau_e/(m_e^*/m_0) +$				
$\tau_h/(m_h^*/m_0)$ (fs)	1.2	0.75	0.61	0.83

Teniendo en cuenta la relación de Einstein, se obtiene una estimación de la suma de los coeficientes de difusión de los portadores bombeados:

$$D_e + D_h = \frac{K_B T}{e} (\mu_e + \mu_h) \sim 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (6.24)$$

El valor encontrado para la suma de estos coeficientes de difusión confirma que los portadores bombeados (tanto huecos como electrones) son mucho más lentos que los intrínsecos. Este valor es un orden de magnitud superior al encontrado para el coeficiente de difusión ambipolar ( $D_a \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Dicha diferencia puede ser debida a la desviación del cociente  $D/\mu$  de la expresión clásica dada por la relación de Einstein [GHA92]. De todos modos vamos a suponer que dicha relación es válida en nuestro caso; con lo cual habrá unos portadores bombeados más lentos y otros más rápidos. Si suponemos que los electrones son los más lentos, los coeficientes de difusión de los huecos y electrones bombeados serán:

## 6.5 Conclusión

En este capítulo hemos desarrollado una nueva técnica para medir señales fotoconductoras débiles y de corta duración en materiales de baja resistividad. Hemos aplicado esta técnica a la medida del cambio de conductividad fotoinducido en láminas de bismuto de varios espesores que cubren un amplio rango en el cual el coeficiente de temperatura de la resistividad cambia de signo. Analizando las medidas experimentales concluimos que no es posible explicarlas en ningún caso considerando que sólo ocurre un efecto térmico. Teniendo en cuenta el efecto que producen los portadores bombeados en la temperatura de la lámina y en la conductividad del material sería posible explicar el comportamiento del cambio de resistividad medido en las láminas más delgadas. Sin embargo, la respuesta de la lámina más gruesa es inexplicable si no se admite la existencia de un efecto de superficie adicional producido por el calentamiento inhomogéneo que genera el pulso láser. Este experimento supone la primera detección de un efecto fotoconductor en un semimetal homonuclear. Del ajuste de las medidas experimentales con el modelo teórico empleado obtenemos una estimación de la suma de las movilidades de los portadores bombeados así como de la suma de sus coeficientes de difusión. Comparando esta suma con el coeficiente de difusión ambipolar obtenido anteriormente, damos una estimación de los coeficientes de difusión de los electrones y de los huecos bombeados.



## Capítulo 7

### Discusión de resultados.

Hasta aquí hemos descrito los experimentos, resultados, modelos e interpretaciones teóricas aportados en este trabajo. En este capítulo vamos a hacer un resumen de los resultados más importantes y novedosos y posteriormente utilizaremos la información obtenida acerca de las propiedades de transporte del bismuto para interpretar los resultados obtenidos en un experimento anterior [SAT91].

Las aportaciones recogidas en esta memoria dan lugar a dos tipos de información. En primer lugar, información de tipo experimental, que engloba la primera medida directa del coeficiente  $Q_{NE}$  para bismuto policristalino masivo, la observación del efecto termoeléctrico transversal inducido por radiación láser pulsada de dos longitudes de onda diferentes en láminas gruesas de bismuto y el cambio de resistividad fotoinducido por radiación láser pulsada. Para esta última medida se desarrolló un método de medida que es utilizable en la detección de señales fotoinducidas débiles y rápidas cuando es necesario mantener una corriente de polarización en la muestra durante la medida. En segundo lugar, del análisis e interpretación de los fenómenos observados hemos obtenido información valiosa acerca tanto de los portadores intrínsecos como de los portadores bombeados a una banda metaestable en bismuto.

De la medida del efecto NE en bismuto policristalino masivo a 275 K, se ha obtenido que el coeficiente  $Q_{NE}$  es positivo y creciente con el campo magnético aplicado. Este comportamiento es contrario al observado por otros autores en muestras monocristalinas de bismuto en las que el coeficiente  $Q_{NE}$ , además de ser de signo contrario, decrece (en valor absoluto) con el campo magnético [MIC71]. Sin embargo nuestro resultado concuerda cualitativamente con el comportamiento de dicho coeficiente medido en láminas

gruesas de bismuto [SAT91].

Del estudio del comportamiento observado del coeficiente  $Q_{NE}$  con el campo magnético, tanto en muestras monocristalinas como policristalinas, es necesario admitir que hay portadores que dan una contribución negativa ( $r = 0$ ) y portadores que dan una contribución positiva ( $r = 1$  ó  $2$ ), ya que para un solo tipo de portadores, cualquiera que sea el modo de dispersión, el coeficiente  $Q_{NE}$  resultante es decreciente con el campo magnético.

Analizando el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  y el valor de la resistividad para muestras masivas monocristalinas y policristalinas, hemos concluido que existen dos tipos de huecos intrínsecos con propiedades distintas; uno con una masa efectiva muy grande y una movilidad relativamente pequeña (huecos pesados) y otro con una masa efectiva menor y una movilidad mayor (huecos ligeros). Para estas dos bandas de huecos hemos estimado sus masas efectivas ( $m^{*h1} \simeq 0.06m_0$  y  $m^{*h2} \simeq 0.16m_0$ ) y sus coeficientes del tiempo de relajación (son del orden de  $10^{-13}$  s). También hemos deducido que el tipo de dispersión dominante para ambas clases de huecos debe ser por modos ópticos en el caso del bismuto monocristalino y por defectos o impurezas en el caso del bismuto policristalino. Por último, los electrones intrínsecos se dispersan principalmente por fonones acústicos, siendo el coeficiente de su tiempo de relajación  $\tau_0^e \simeq 1.1 \times 10^{-12}$  s.

La respuesta termoeléctrica transversa de láminas gruesas ( $5.5 \mu\text{m}$ ) de bismuto al ser irradiadas con pulsos láser de  $1.064 \mu\text{m}$  de longitud de onda tiene un tiempo de caída, en unidades de la anchura temporal del pulso de excitación, mucho más largo que al ser irradiadas con pulsos láser de  $10.6 \mu\text{m}$  de longitud de onda. Estudiando el comportamiento bien diferente de dicha respuesta termoeléctrica a la radiación de cada longitud de onda, hemos comprobado que esa diferencia se explica teniendo en cuenta la existencia de una banda metaestable en bismuto (hipótesis ya apuntada previamente). Con esta suposición, los fotones de  $0.12$  eV de energía son absorbidos mediante transiciones intrabanda y su energía es rápidamente transferida a la red. Sin embargo los fotones de  $1.17$  eV se absorben mediante transiciones interbanda de modo que los portadores excitados ceden parte de su energía a la red en procesos de desexcitación muy rápidos y permanecen en el fondo de la banda excitada hasta su posterior recombinación, proceso que tiene lugar en un tiempo varias veces superior a la duración del pulso láser.

La banda metaestable de la que hacemos uso debe tener su borde de absorción en una energía superior a  $0.12$  eV e inferior a  $0.60$  eV sobre el nivel de Fermi. Hemos acotado el tiempo de recombinación de los portadores de esa banda entre  $45 \text{ ns} < S_m^{-1} < 65 \text{ ns}$  y su energía promedio de

recombinación entre  $0.60 \text{ eV} < E_m < 0.68 \text{ eV}$ . Con un modelo de difusión ambipolar hemos encontrado que el coeficiente de difusión es  $0.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} < D_a < 4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , mucho más pequeño que los coeficientes de difusión de los portadores intrínsecos. Este valor tan pequeño del coeficiente de difusión ambipolar, permite calcular la distribución de portadores suponiendo que los portadores bombeados permanecen en el lugar en el que fueron generados durante el tiempo típico de recombinación.

Al irradiar láminas de bismuto de varios espesores con pulsos láser de Nd-YAG ( $1.064 \mu\text{m}$ ) se produce un cambio negativo de la resistividad de las muestras. En el caso de las láminas más delgadas, este signo negativo es el esperado, en principio, para un cambio de resistividad puramente térmico (aunque la evolución temporal de este cambio no coincide con la respuesta experimental); sin embargo un calentamiento de la lámina más gruesa debería producir un incremento de la resistividad.

Para explicar el signo y comportamiento del cambio de resistividad medido al irradiar las distintas láminas con fotones de  $1.17 \text{ eV}$ , es necesario tener en cuenta la existencia de un bombeo óptico de portadores a una banda metaestable. Estos portadores producen una disminución de la resistividad en el bismuto. Esto significa que se ha detectado, por primera vez, un efecto fotoconductor en un semimetal homonuclear. Además, en este trabajo se determina la cuantía de ese efecto y a partir de ella se obtiene la suma de los cocientes entre el tiempo de relajación y la masa efectiva de los portadores bombeados. Esta suma da un resultado similar en los cuatro casos estudiados y a partir de su promedio se pueden estimar la suma de las movilidades y la suma de los coeficientes de difusión de los portadores bombeados. Estas dos estimaciones son varios ordenes de magnitud inferiores a las movilidades y coeficientes de difusión dados por otros autores para los huecos y electrones intrínsecos. Comparando la suma de coeficientes de difusión de los portadores bombeados con el coeficiente de difusión ambipolar encontrado anteriormente, se llega a una estimación de los coeficientes de difusión tanto de los electrones como de los huecos bombeados.

El cambio de resistividad anómalo observado en la lámina más gruesa se explica por el calentamiento inhomogéneo de la lámina inducido por el láser y por la presencia de una superficie en la zona donde este calentamiento es mayor. Hemos propuesto un modelo sencillo que tiene en cuenta este efecto, el cual, junto con la presencia de los portadores bombeados, explica perfectamente el cambio de resistividad medido tanto en esta lámina como en las más delgadas.

Como hemos mencionado al comienzo de este capítulo, vamos a emplear



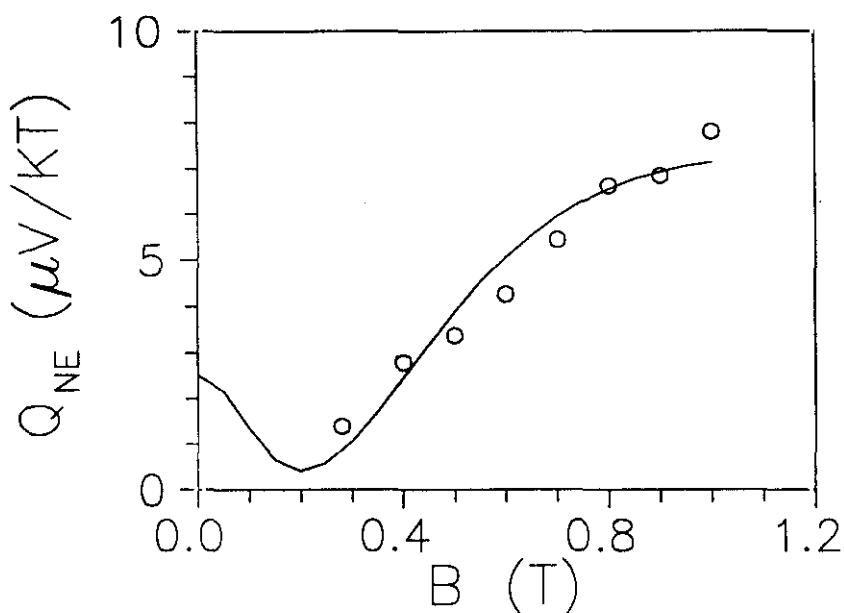
la información obtenida sobre los portadores intrínsecos y sobre la banda metaestable para explicar el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  en láminas gruesas de bismuto ( $5.5 \mu\text{m}$ ) descrito en un trabajo anterior [SAT91]. En dicho trabajo el campo magnético aplicado era paralelo a la superficie de la lámina y se irradiaba la muestra con un pulso láser de Nd-YAG (de relativamente baja densidad de energía) perpendicularmente a la superficie de la lámina para generar un gradiente térmico elevado en ella sin aumentar excesivamente su temperatura. La dirección de medida era paralela a la superficie de la lámina y ortogonal al campo magnético. Para la determinación del coeficiente  $Q_{NE}$ , se tomaba el valor del pico de la respuesta termomagnética y el gradiente térmico máximo (este gradiente fue calculado resolviendo la ecuación de difusión del calor en donde se tuvo en cuenta el efecto del bombeo óptico de portadores a la banda metaestable). El campo magnético se varió entre 0 y 1 T. La curva experimental obtenida se puede observar en la figura 7.1. El comportamiento de ese coeficiente con el campo magnético es similar al encontrado para bismuto policristalino masivo, esto es, positivo y creciente con el campo magnético aunque los valores que toma son ligeramente inferiores.

Para la explicación teórica de este comportamiento hacemos uso de la teoría de Boltzman del efecto Nernst-Ettingshausen isótropo, que nos da una expresión del coeficiente  $Q_{NE}$  y de la resistividad del material en función de parámetros característicos de los portadores (ecuaciones 2.17 y 2.19). En este caso debemos tener en cuenta la contribución de los portadores bombeados y de los tres tipos de portadores intrínsecos (electrones y huecos pesados y ligeros), que tendrán características similares al caso del bismuto policristalino masivo: las mismas masa efectivas, los mismos potenciales químicos, densidades de portadores de cada tipo similares a las encontradas a 300 K, y parámetros de dispersión similares.

Como se ha medido el coeficiente  $Q_{NE}$  en el máximo de la respuesta termomagnética, debemos tomar la máxima densidad de portadores bombeados calculado con un pulso excitador típico. El resto de los parámetros para estos portadores son, en principio, desconocidos. De las estimaciones de la suma de los coeficientes de difusión y del coeficiente de difusión ambipolar, hemos deducido que los coeficientes de difusión de los electrones y los huecos bombeados son  $D_e \simeq 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_h \simeq 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Utilizando la relación de Einstein y la definición de la movilidad, encontramos:

$$\frac{\tau_e}{m_e^*/m_0} \simeq 2 \times 10^{-17} \text{ s}, \quad (7.1)$$



**Figura 7.1:** Comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  con el campo magnético para una lámina gruesa de bismuto.  $\circ$ : Resultado experimental (referencia [SAT91]); línea continua: ajuste teórico.

y

$$\frac{\tau_h}{m_h^*/m_0} \simeq 1 \times 10^{-15} \text{ s} . \quad (7.2)$$

No disponemos de ninguna información acerca de la masa efectiva de los electrones bombeados, por lo que vamos a suponer es del mismo orden que la de los electrones intrínsecos. En cuanto a los huecos creados por el bombeo óptico, han de ser de baja movilidad y deben generarse en la banda de valencia por lo que parece razonable que sean huecos pesados. Tomaremos, por tanto,  $m_h^* = 0.16m_0$  y  $m_e^* = 0.05m_0$ , con lo que los coeficientes de los tiempos de relajación serían  $\tau_0^e \sim 1 \times 10^{-18}$  s y  $\tau_0^h \sim 1.2 \times 10^{-16}$  s y varían ligeramente dependiendo del tipo de dispersión predominante que sigan los portadores. Suponemos que la degeneración de los estados es la misma que en el caso de los electrones y huecos intrínsecos, es decir,  $g \simeq 6$  para los electrones bombeados y  $g = 2$  para los huecos bombeados. Por último,

**Tabla 7.1:** Parámetros de ajuste para el comportamiento del coeficiente  $Q_{NE}$  con el campo magnético aplicado en una lámina de bismuto de  $5.5 \mu\text{m}$  de espesor. (i): portadores intrínsecos; (b): portadores bombeados.

$T \simeq 300 \text{ K}$	$m^*/m_0$	$n \text{ (} 10^{24}\text{m}^{-3}\text{)}$	$\tau_0 \text{ (} 10^{-13}\text{ s)}$	$\mu \text{ (eV)}$	$r$
Electrones (i)	0.05	2.90	10.7	0.062	0
Huecos ligeros (i)	0.06	1.04	0.50	0.052	2
Huecos pesados (i)	0.16	1.86	1.03	0.014	2
Electrones (b)	0.05	3.19	$1.4 \times 10^{-5}$	0.068	0
Huecos (b)	0.16	3.19	$1.2 \times 10^{-3}$	0.035	1

hemos estudiado el efecto de tomar el parámetro de dispersión  $r = 0, 1$  ó  $2$  tanto para los huecos como para los electrones bombeados y hemos observado que su mayor influencia se produce en el cambio de resistividad inducido por los portadores bombeados.

En la figura 7.1 se observa el ajuste del coeficiente  $Q_{NE}$  con este modelo y en la tabla 7.1 se recogen los valores de los parámetros utilizados para su cálculo. Debemos hacer notar que el ajuste es muy poco sensible a los parámetros de la banda metaestable, por tanto, lo único que podemos asegurar de estos parámetros es que el orden de magnitud utilizado es correcto. Sin embargo el cambio de resistividad inducido en la lámina debido a estos portadores es más sensible a los parámetros de dichos portadores, aunque una elección adecuada de varios conjuntos de esos parámetros resulte en un mismo cambio de resistividad en la lámina. Con los parámetros utilizados en el ajuste mostrado se obtiene un cambio de resistividad ( $\Delta\rho_{pm}/\rho_0 \simeq -1.7 \times 10^{-4}$ ); este valor es menor que el obtenido para el efecto fotoconductor en una lámina de bismuto de  $4.3 \mu\text{m}$  cuando es irradiada con una densidad de energía  $w_r \simeq 75 \text{ J/m}^2$  ( $\Delta\rho_{pm}/\rho_0 \simeq -7.8 \times 10^{-4}$ ). Para la medida del coeficiente  $Q_{NE}$  se utilizó un densidad de energía mucho menor ( $w_r \simeq 14 \text{ J/m}^2$ ) por lo que el cambio de resistividad obtenido es coherente, puesto que, en principio, ese cambio de resistividad es proporcional a la densidad de portadores bombeados y ésta es proporcional a la densidad de energía para láminas del mismo espesor.

Hay algunos trabajos en los que se estudia la estructura de bandas del bismuto. En ellos se describen tres bandas excitadas de baja energía y que se denominan  $T_6^+$ ,  $T_6^-$  y  $T_{45}^+$  [GON90,XUW93]. Estas tres bandas, así como la banda de valencia  $T_{45}^-$ , tienen su origen en el nivel  $p$  de Hartree de la

estructura atómica por lo que las transiciones directas entre dos cualesquiera de estas bandas viola la regla de selección  $\Delta l = \pm 1$ . Esto sugiere que las tres bandas excitadas deben ser metaestables. Los cálculos teóricos dan valores para el borde de absorción de las bandas  $T_6^+$ ,  $T_6^-$  y  $T_{45}^+$  de 0.49, 1.00 y 1.33 eV respectivamente [GON90], o de 0.77, 1.11, y 1.50 eV respectivamente [XUW93], todos estos valores sobre el nivel de Fermi. Los cálculos teóricos se realizan usualmente para ajustar el solapamiento entre las bandas  $L_s$  y  $T_{45}^-$  (que es donde se encuentran los electrones y huecos intrínsecos), y dan unas predicciones para los estados excitados menos precisas. Dada la energía de la radiación del láser de Nd-YAG (1.17 eV), se podría producir un bombeo óptico solamente a las bandas  $T_6^+$  y  $T_6^-$ . Dado el error que los propios autores admiten en sus cálculos, no descartamos en principio la posibilidad de bombear electrones a la banda  $T_{45}^+$ .

Hay muchos trabajos experimentales que tratan de establecer el borde de absorción de una banda excitada en bismuto pero los valores que encuentran son muy dispares. Por ejemplo, Omagio y col. han obtenido que el borde de absorción de la banda  $T_6^+$  está en 0.407 eV mediante medidas de magnetotransmisión en el infrarrojo [OMA93], otros autores determinan por espectroscopía de alta resolución de pérdida de energía de electrones que ese borde de absorción está en 0.20 eV [REN93]; ambos grupos de autores aseguran haber realizado la primera medida precisa de dicho borde de absorción. Por otro lado, mediante medidas espectroscópicas, se obtiene un borde de absorción en el rango de 0.17 a 0.30 eV [HOD54,LEN65,MAH86,SIA91] que puede ser identificado con el borde de absorción de la banda  $T_6^+$ .

En nuestros experimentos irradiamos láminas de bismuto con fotones de 1.17 eV y probablemente estamos excitando electrones desde la banda de valencia  $T_{45}^-$  a niveles elevados dentro de la banda  $T_6^+$  o, si acaso, a algunos niveles dentro de las bandas  $T_6^-$  y  $T_{45}^+$ . Hemos encontrado que la energía promedio de recombinación con la banda  $T_{45}^-$  es  $\simeq 0.6$  eV, lo cual implica que ocurre una cascada de transiciones intrabanda no radiativas antes de la recombinación. Comparando esta energía con las predichas para los bordes de absorción de las tres bandas excitadas parece razonable suponer que la mayor parte de las recombinaciones tengan lugar desde la banda  $T_6^+$ .



## Capítulo 8

# Conclusiones.

De las observaciones experimentales y ajustes teóricos realizados en este trabajo podemos concluir lo siguiente:

- El coeficiente Nernst-Ettingshausen para bismuto policristalino masivo a 275 K es positivo y creciente con el campo magnético aplicado, este comportamiento es análogo al encontrado en láminas gruesas policristalinas de bismuto y muy diferente al observado en muestras monocristalinas.
- Deben existir dos tipos de huecos intrínsecos en bismuto con propiedades distintas, uno con una masa efectiva grande y una movilidad relativamente pequeña (huecos pesados) y otro con una masa efectiva menor y una movilidad mayor (huecos ligeros).
- Los electrones intrínsecos se dispersan predominantemente por fonones acústicos y su coeficiente del tiempo de relajación estimado es  $\tau_0^e \simeq 1.1 \times 10^{-12}$  s. El mecanismo de dispersión dominante de los huecos intrínsecos debe ser por modos ópticos en el caso del bismuto monocristalino y por defectos o impurezas en el caso del bismuto policristalino. Las masas efectivas de los huecos intrínsecos son  $m^{*h1} \simeq 0.06m_0$  y  $m^{*h2} \simeq 0.16m_0$  y sus coeficientes del tiempo de relajación son un orden de magnitud más pequeños que el de los electrones intrínsecos.
- Queda corroborada la existencia de una banda metaestable en bismuto: la respuesta termoeléctrica de una lámina gruesa de bismuto a la irradiación con pulsos láser de  $10.6 \mu\text{m}$  puede ser explicada por un modelo de absorción de la luz mediante transiciones intrabanda; en

cambio, la respuesta de esa lámina a pulsos de radiación de  $1.064 \mu\text{m}$  no puede ser explicado por ese modelo. Asumiendo que ocurre un bombeo óptico de portadores a una banda metaestable se obtiene una explicación satisfactoria en este último caso.

- La banda metaestable debe tener su borde de absorción en una energía superior a  $0.12 \text{ eV}$  e inferior a  $0.6 \text{ eV}$  sobre el nivel de Fermi. El tiempo de recombinación estimado de los portadores de esa banda está entre  $45 \text{ ns} < S_m^{-1} < 65 \text{ ns}$  y su energía promedio de recombinación entre  $0.60 \text{ eV} < E_m < 0.68 \text{ eV}$ . Con un modelo de difusión ambipolar hemos encontrado que el coeficiente de difusión es  $0.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} < D_a < 4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , mucho más pequeño que los coeficientes de difusión de los portadores intrínsecos.
- Los coeficientes de difusión de los electrones y de los huecos bombeados son  $D_e \sim 8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  y  $D_h \sim 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  respectivamente.
- La información que hemos obtenido acerca de la banda metaestable de la que hacemos uso para explicar varios de los fenómenos observados, es perfectamente compatible con las predicciones teóricas y las observaciones experimentales de otros autores acerca de la banda  $T_6^+$  del bismuto.
- Hemos realizado la primera detección de un efecto fotoconductor en un semimetal homonuclear.
- La irradiación de una lámina suficientemente gruesa con un pulso láser da lugar a un efecto de superficie como consecuencia del calentamiento inhomogéneo producido por dicha radiación. La proximidad de la superficie de la lámina en la región de mayor calentamiento lleva a una disminución de la resistividad, comportamiento propio de las láminas más delgadas.

Esta línea de investigación, lejos de quedar cerrada con el presente trabajo, abre nuevos puntos de investigación que intentaremos abordar en un futuro. Entre estos destacamos:

- La medida del efecto Nernst-Ettinghausen en láminas gruesas de bismuto inducido por pulsos de radiación láser de longitud de onda de  $10.6 \mu\text{m}$ .

- La medida del cambio del coeficiente Hall en láminas gruesas de bismuto durante la irradiación con un pulso láser de longitud de onda de  $1.064 \mu\text{m}$ . Con ello se obtendría una medida directa de la diferencia de las movilidades de los portadores bombeados.
- El estudio de los fenómenos fotoinducidos por pulsos láser de anchura temporal del orden de los picosegundos.





## Bibliografía.

- [ABE56] B. Abeles y S. Meiboom, *Phys. Rev.* **101**, 544 (1956).
- [ABR73] V. M. Abrosimov, B. N. Egorov y M. A. Krykin, *Sov. Phys. JEPT* **37**, 113 (1973).
- [ALL87] M. von Allmen, *Laser-Beam Interactions with Materials. Physical Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlín (1987).
- [AND85] V. I. Andreev, A. B. Granovskii y V. A. Yakolev, *Kvant. Electron. (Moscow)* **15**, 1295 (1985) [traducción: *Sov. J. Quantum Electron.* **15**, 857 (1985)].
- [ASC81] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders International Edition, Japón (1981).
- [ASK84] B. M. Askerov, B. I. Kuliev y S. R. Figarova, *Phys. Status Solidi B*, **121**, 11 (1984).
- [ASK86] B. M. Askerov, B. I. Kuliev S. R. Figarova y R. F. Eminov, *Phys. Status Solidi B*, **136**, 743 (1986).
- [ATK73] R. Atkinson y P. H. Lissberger, *Thin Solid Films* **17**, 207 (1973).
- [BAB76] S. Baba, H. Sugawara y A. Kinbara, *Thin Solid Films* **31**, 329 (1976).
- [BET75] J. H. Bechtel, *J. Appl. Phys.* **46**, 1585 (1975).
- [BLO88] F. Bloisi y L. Vicari, *Appl. Phys. B* **47**, 67 (1988).
- [BUB92] R. H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, Cambridge University Press 1992.

- [BUR86] D. Burgess, P. C. Stair y E. Weitz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1362 (1986).
- [BUT83] C. Butto y J. Berty, *Thin Solid Films* **101**, 357 (1983).
- [CHE84] M. H. Chen, C. C. Wu y C. J. Lin, *J. Low Temp. Phys.* **55**, 127 (1984).
- [CLU77] J. W. McClure y K. H. Choi, *Solid State Comm.* **21**, 1015 (1977).
- [COR88] P. B. Corkum, F. Brunel y N. K. Sherman, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2886 (1988).
- [CUL89] J. C. Culbertson, U. Strom, S. A. Wolf, P. Skeath, E. J. West y W. K. Burns, *Phys. Rev. B* **39**, 12359 (1989).
- [DAV81] A. S. Davidov, *Teoría del sólido*, Ed. MIR, Moscú, 1981.
- [DIL89] U. Dillner y W. Schnelle, *Phys. Stat. Sol. (a)* **116**, 715 (1989).
- [DZH81] E. Dzhaksimov, *Sov. Phys. Semicond.*, **15**, 234 (1981).
- [ELS90] H. E. Elsayed-Ali y J. W. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1508 (1990).
- [ENC90] F. Encinas Sanz y J. M. Guerra Pérez, *Meas. Sci. Technol.* **1**, 1188 (1990).
- [ERA84] S. Eränen y M. Blomberg, *J. Appl. Phys.* **56** 2372 (1984).
- [FAS89] R. Fastow y Y. Nemirovsky, *J. Appl. Phys.* **66** 1705 (1989).
- [FIS69] V. I. Fistul', *Heavily Doped Semiconductors*, Plenum Press, New York (1969).
- [FRE90] A. Frenkel, M. A. Saifi, T. Venkatesan, P. England, X. D. Wu y A. Inam, *J. Appl. Phys.* **67**, 3054 (1990).
- [GAL63] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar y P. H. Sutter, *J. Appl. Phys.* **34**, 144 (1963).
- [GAL82] G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter y P. S. Peercy, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 33 (1982).
- [GAR72] N. García, Y. H. Kao y M. Strongin, *Phys. Rev. B* **5**, 2029 (1972).

- [GHA92] K. P. Ghatak y M. Mondal, *J. Appl. Phys.* **71**, 1277 (1992).
- [GON90] X. Gonze, J. P. Michenaud y J. P. Vigneron, *Phys. Rev. B* **41**, 11827 (1990).
- [GRA72] *AIP Handbook*, 3rd ed., edited by Dwight E. Gray (AIP, New York 1972).
- [GRA82] A. B. Granovskiy, G. I. Rukman y B. M. Stepanov, *Phys. Met. Metall.*, **54**, 186 (1982).
- [GRE61] C. G. Grenier, J. M. Reynolds y J. R. Sybert, *Phys. Rev.* **132**, 58 (1961).
- [GUT73] R. J. von Gutfeld, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 206 (1973).
- [GUT74] R. J. von Gutfeld y H. L. Caswell, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 691 (1974).
- [GUT75] R. J. von Gutfeld y E. E. Tynan, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 680 (1975).
- [GUT76] R. J. von Gutfeld, *J. Appl. Phys.* **47**, 3436 (1976).
- [HAN78] O. P. Hansen, E. Cheruvier, J. P. Michenaud y J. P. Issi, *J. Phys. C* **11**, 1825 (1978).
- [HAR63] L. Harris y J. Piper, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 1271 (1963).
- [HIC88] J. M. Hicks, L. E. Urbach, E. W. Plummer y H. L. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2588 (1988).
- [HOD54] J. N. Hodgson, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **67**, 269 (1954).
- [HOF71] R. A. Hoffman y D. R. Frankl, *Phys. Rev. B* **3**, 1825 (1971).
- [HOR89] P. Horowitz y W. Hill, *The Art of Electronics*, 2nd ed., (Cambridge University Press 1989).
- [ISS76] J. P. Issi, J. P. Michenaud y J. Heremans, *Phys. Rev. B* **14**, 5156 (1976).
- [JAV88] S. M. Javed Akhtar y D. Ristau, *Phys. Stat. Sol. (a)* **109**, 255 (1988).

- [JOH91] M. Johnson, M. R. Beasley, T. H. Geballe, S. R. Greenfield, J. J. Stankus y M. D. Fayer, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 568 (1991).
- [KAT78] A. B. Katrich y V. M. Kuz'michev, *Sov. J. Quantum Electron.* **8**, 1102 (1978).
- [KAW76] A. Kawazu, Y. Saito, H. Asahi y G. Tominaga, *Thin Solid Films* **37**, 261 (1976).
- [KLE91] A. Kleinhammes, C. L. Chang, W. G. Moulton y L. R. Testardi, *Phys. Rev. B* **44**, 2313 (1991).
- [KOC78] S. Kochowski y A. Opilski, *Thin Solid Films* **48**, 345 (1978).
- [KOM71] Y. F. Komnik, E. I. Bukhshtab, Y. V. Nikitin y V. V. Andrievskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **60**, 669 (1971) [*Sov. Phys. JEPT* **33**, 364 (1971)].
- [KOM77] Y. F. Komnik y V. V. Andrievsky, *Thin Solid Films* **42**, 1 (1977).
- [KON73] S. Konczak y S. Kochowski, *Thin Solid Films* **17**, 199 (1973).
- [KOR69] I. Y. Korembliit, M. E. Kusnetsov y S. S. Shalyt, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **56**, 8 (1969) [*Sov. Phys. JEPT* **29**, 4 (1969)].
- [KOZ73] V. A. Kozlov, *Sov. Phys. JEPT Lett.*, **18**, 277 (1973)
- [KRE80] W. Kreith *Basic Heat Transfer*. (Harper & Row, New York 1980).
- [KUI83] A. H. de Kuijper y J. Bisschop, *Thin Solid Films* **110**, 99 (1983).
- [KUM90] A. Kumar y O. P. Katyal, *J. Mat. Sci.: Mat. Electron.*, **1**, 51 (1990).
- [KUM91] A. Kumar y O. P. Katyal, *Appl. Phys. A*, **52**, 265 (1991).
- [KUN83] *Electrical Breakdown y Discharges in Gases. Macroscopic Processes and Discharges*. Edited by E. E. Kunhardt y L. H. Lucassen, NATO ASI series, series B: Physics, Vol. 89b, (Plenum Press 1983).
- [KUN85] M. Kunst y A. Werner, *Solid State Commun.* **54**, 119 (1985).
- [KWO89] H. S. Kwok, J. P. Zheng, Q. Y. Ying y R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2473 (1989).

- [LEN65] A. P. Lenham, D. M. Treherne y R. J. Metcalfe, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1072 (1965).
- [MAH86] S. Mahmoud, *Fizika* **18**, 243 (1986).
- [MAN76] J. H. Mangez, J. P. Issi y J. Heremans, *Phys. Rev. B* **14** 4381 (1976).
- [MAN91] S. S. Mann, B. D. Todd, J. T. Stuckless, T. Seto y D. A. King, *Chem. Phys. Lett.* **183** 529 (1991).
- [MAR60] M. N. Markov y A. S. Khaikin, *Opt. i Spectroskopiya*, **9**, 487 (1960) [translation: *Opt. Spectry.* **9**, 253 (1960)].
- [MIC71] J. P. Michenaud, E. Cheruvier y J. P. Issi, *Solid State Commun.* **9** 1433 (1971).
- [MIK80] I. F. I. Mikhail, O. P. Hansen y H. Nielsen, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13** 1697 (1980).
- [MIK86] I. F. I. Mikhail, *Phys. Status Solidi B* **136** 643 (1986).
- [OLI75] A. Olivei, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 561 (1975).
- [OMA93] J. P. Omaggio, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, A. DiVenere, X. J. Yi, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, G. K. Wong y J. P. Heremans, *Phys. Rev. B* **48**, 11439 (1993).
- [ORT90] J. W. Orton y P. Blood, *The Electrical Characterization of Semiconductors: Measurements of Minority Carriers Properties*, Academic Press 1990.
- [PAR82] C. Pariset, *Thin Solid Films* **91**, 301 (1982).
- [POL75] V. G. Polnikov, *Sov. Phys. Semicond.*, **9**, 277 (1975)
- [RAV92] Y. I. Ravich y A. V. Rapoport, *Sov. Phys. Solid State*, **34**, 960 (1992).
- [REN93] V. De Renzi, M. Grazia Betti, and C. Mariani, *Phys. Rev. B* **48**, 4767 (1993).
- [SAB86] J. M. Guerra y M. Sánchez Balmaseda, *Phys. Rev. B* **33**, 3745 (1986).

- [SAB89] M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra, *Phys. Rev. B* **40**, 8252 (1989).
- [SAB90] M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra, *Phys. Rev. B* **41**, 10372 (1990).
- [SAT91] M. Sánchez Balmaseda, *Fenómenos termomagnéticos inducidos por pulsos de radiación láser en láminas de bismuto: efectos de bombeo óptico*. Tesis doctoral nº 18/91, Editorial de la Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1991).
- [SCH77] W. Schnelle y U. Dillner, *Phys. Stat. Sol. (a)* **44**, 197 (1977).
- [SCH89] W. Schnelle y U. Dillner, *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, 505 (1989).
- [SHA91] H. T. El-Shair, M. I. El-Agrab, M. M. El-Nahass, A. M. Ibrahim, M. H. Ibrahim y El-Shazly, *Optica Pura y Aplicada* **24**, 23 (1991).
- [SND92] J. C. G. de Sande y J. M. Guerra Pérez, *Phys. Rev. B*, **45**, 11469 (1992).
- [SND93] J. C. G. de Sande, M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra Pérez, *Phys. Rev. B*, **47**, 9844 (1993).
- [SNA94] J. C. G. de Sande, M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra Pérez, *Appl. Phys. Lett.*, aceptado para su publicación.
- [SND94] J. C. G. de Sande, M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra Pérez, *Rev. Sci. Instruments*, aceptado para su publicación.
- [SNE94] J. C. G. de Sande y J. M. Guerra Pérez, *EQEC'94*, Amsterdam, 28/8-2/9/1994.
- [SNP94] J. C. G. de Sande, M. Sánchez Balmaseda y J. M. Guerra Pérez, enviado para su publicación.
- [SON52] E. H. Sondheimer, *Advan. Phys.*, **1**, 1 (1952).
- [UKH86] G. A. Ukhlinov, Z. Y. Kosakovskaya y V. N. Vigdorovich, *Inorganic Materials* **22**, 827 (1986).
- [VAN80] L. K. J. Vandamme y J. Kedzia, *Thin Solid Films* **65**, 283 (1980).
- [VOL86] F. Völkein y E. Kessler, *Thin Solid Films* **142**, 169 (1986).

- [WAS70] E. R. Washwell, S. R. Hawkins y K. F. Cuff, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 164 (1970).
- [WEA72] *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd ed., editado por Robert C. Weast (Chemical Rubber Co., Cleveland, OH, 1972-73).
- [XUW93] J. H. Xu, E. G. Wang, C. S. Ting, and W. P. Su, *Phys. Rev. B* **48**, 17271 (1993).
- [YIL86] B. S. Yilbas, *Int. J. Eng. Sci.* **24**, 1325 (1986).
- [YUG89] G. Yu, A. J. Heeger, G. Stucky, N. Heron y E. M. Carron, *Solid State Communications* **72**, 345 (1989).
- [ZEL89] E. Zeldov, N. M. Amer, G. Koren y A. Gupta, *Phys. Rev. B* **39**, 9712 (1989).





## Notación.

- $A$ : Coeficiente de absorción.  
 $\mathbf{B}$ : Campo magnético.  
 $\mathbf{b}$ : Vector unitario en la dirección del campo magnético.  
 $C$ : Capacidad de un condensador.  
 $c$ : Factor geométrico adimensional.  
col.: Colaboradores.  
 $c_p$ : Calor específico de la lámina.  
 $c_{pv}$ : Calor específico del substrato.  
 $D_a$ : Coeficiente de difusión ambipolar.  
 $D_e$ : Coeficiente de difusión de electrones bombeados.  
 $D_h$ : Coeficiente de difusión de huecos bombeados.  
 $d$ : Espesor de una lámina genérica.  
 $d_s$ : Espesor de la capa superficial donde el incremento de temperatura es mayor.  
 $d'$ : Espesor del substrato.  
 $\mathbf{E}$ : Campo eléctrico.  
 $\mathbf{E}_{NE}$ : Campo eléctrico Nernst-Ettingshausen.  
 $E_m$ : Energía promedio de recombinación de los portadores bombeados.  
 $e$ : Carga del electrón.  
 $\mathbf{F}$ : Fuerza aplicada.  
 $F$ : Número de Fourier.  
 $f(t)$ : Perfil temporal de un pulso láser.  
 $f_0$ : Función de distribución de Fermi-Dirac.  
 $f_1$ : Perturbación de la función de distribución de los portadores.  
 $g$ : Degeneración de estados.  
 $h\nu_L$ : Energía de un fotón.  
 $I_b$ : Intensidad de la corriente de polarización.  
 $I_p$ : Valor máximo de la corriente de polarización.  
 $\mathbf{j}$ : Densidad de corriente.

- $K_t$ : Conductividad térmica de una lámina.  
 $K_{tv}$ : Conductividad térmica del sustrato.  
 $\mathbf{k}$ : Momento cristalino.  
 $k_B$ : Constante de Boltzmann.  
 $l$ : Distancia entre contactos.  
 $m$ : Masa de la muestra.  
 $m_0$ : Masa en reposo del electrón.  
 $m^*$ : Masa efectiva de los portadores.  
 $N_c$ : Número de capas en que se divide una lámina.  
 NE: Nernst-Ettingshausen.  
 $n$ : Densidad de portadores intrínsecos o bombeados.  
 $Q_{NE}$ : Coeficiente Nernst-Ettingshausen.  
 $R$ : Resistencia eléctrica.  
 $R_g$ : Resistencia interna de la sonda Rogowski.  
 $R_o$ : Impedancia de entrada del osciloscopio.  
 $\mathbf{r}$ : Vector de posición.  
 $r$ : Parámetro de dispersión.  
 $S_m$ : Probabilidad de recombinación de los portadores bombeados.  
 $s$ : Área de una lámina.  
 $T$ : Temperatura.  
 $T_s$ : Temperatura del sustrato.  
 $T_0$ : Temperatura de una lámina antes de ser irradiada.  
 $t$ : Tiempo.  
 $t_0$ : Anchura temporal de un pulso láser.  
 un. arb.: Unidades arbitrarias.  
 $V_b$ : Potencial eléctrico de polarización.  
 $V_L$ : Potencial máximo producido por el láser en el fotodiodo.  
 $V_t$ : Potencial termoeléctrico transversal.  
 $V_{TE}$ : Potencial termoeléctrico transversal en el pico.  
 $\mathbf{v}$ : Velocidad.  
 $w_r$ : Densidad de energía por unidad de área y por pulso.  
 $x_L$ : Distancia de atenuación de la luz.  
 $\alpha = d\sigma/dT$   
 $\alpha_0$ : Valor del coeficiente  $\alpha$  para una muestra masiva a temperatura ambiente.  
 $\beta$ : Coeficiente de temperatura de la resistividad.  
 $\beta_{zx}$ : Coeficiente termoeléctrico transversal.  
 $\gamma$ : coeficiente de recombinación.  
 $\Delta T_m(t)$ : Incremento de la temperatura de la superficie de una lámina al ser

irradiada con un pulso láser.

$\Delta T_s(t)$ : Incremento promedio de la temperatura de la zona más caliente de una lámina al ser irradiada con un pulso láser.

$\Delta \rho_a(t)$ : Cambio de resistividad debido a un efecto de superficie.

$\Delta \rho_p(t)$ : Cambio de resistividad debido a un efecto de fotoconductividad.

$\Delta \rho_t(t)$ : Cambio de resistividad debido a un calentamiento.

$\Delta \sigma_a(t)$ : Cambio de conductividad debido a un efecto de superficie.

$\Delta \sigma_p(t)$ : Cambio de conductividad debido a un efecto de fotoconductividad.

$\Delta \sigma_t(t)$ : Cambio de conductividad debido a un calentamiento.

$\delta = d/x_L$

$\varepsilon$ : Energía de los portadores.

$\mu^i$ : Potencial químico de los portadores  $i$ .

$\mu_i$ : Movilidad de los portadores  $i$ .

$\rho$ : Resistividad eléctrica.

$\rho_0$ : Resistividad de la muestra en el instante anterior a ser irradiada.

$\rho^*$ : Densidad de masa de la muestra.

$\rho_v^*$ : Densidad de masa del sustrato.

$\sigma$ : Conductividad eléctrica.

$\sigma_0$ : Conductividad eléctrica de la muestra en el instante anterior a ser irradiada.

$\tau$ : Tiempo de relajación de los portadores.

$\tau_0$ : Coeficiente del tiempo de relajación de los portadores.

$\phi(x, t)$ : Cantidad de energía por unidad de volumen.

$\phi_b(x, t)$ : Término fuente de la ecuación del calor cuando se supone que existe bombeo óptico de portadores y se resuelve dicha ecuación numéricamente.

$\phi_s(x, t)$ : Término fuente de la ecuación del calor.

$\phi'(x, t)$ : Término fuente de la ecuación del calor cuando se supone que existe bombeo óptico de portadores y se resuelve dicha ecuación mediante la transformada de Fourier.

$\Omega^i$ : Frecuencia ciclotrón de los portadores  $i$ .

$\hbar$ : Constante de Plank.

*Subíndice e*: Electrones bombeados.

*Subíndice h*: Huecos bombeados.

*Subíndice l*: Portadores bombeados lentos.

*Subíndice r*: Portadores bombeados rápidos.

*Superíndice e*: Electrones intrínsecos.

*Superíndice eb*: Electrones bombeados.

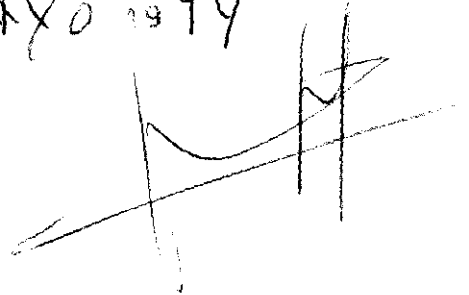
*Superíndice h*: Huecos intrínsecos.

*Superíndice hb*: Huecos bombeados.

*Superíndice h1*: Huecos intrínsecos ligeros.

*Superíndice h2*: Huecos intrínsecos pesados.

UNANIMIDAD APTO CUM LAUDE  
16 MAYO 1994



~~Jaime A. Blum~~

Jaime A. Blum

Tan Noj

~~CAJ~~