



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**DETERMINACIÓN DE LA EFUSIVIDAD TÉRMICA EN SÓLIDOS MEDIANTE
LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA.**

Para obtener el grado de

Maestría en Tecnología Avanzada

Presenta

Alex Enrique Florido Cuellar

Director

Dr. José Antonio Calderón Arenas

México D. F. 28 Junio del 2004



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSTRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de MEXICO, D.F. el día 03 del mes DICIEMBRE del año 2003, el (la) que suscribe ALEX ENRIQUE FLORIDO CUELLAR alumno (a) del Programa de MAESTRIA EN TECNOLOGIA AVANZADA con número de registro A011569, adscrito a CICATA - IPN, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de DR. JOSE ANTONIO CALDERON ARENAS y cede los derechos del trabajo intitulado "DETERMINACION DE LA EFUSIVIDAD TERMICA EN SOLIDOS MEDIANTE LA TECNICA FOTOACUSTICA" al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección fcaenrike@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Alex Enrique florido
ALEX ENRIQUE FLORIDO CUELLAR

Nombre y firma



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:15 horas del día 22 del mes de MAYO del 2003 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada:
"DETERMINACIÓN DE LA EFUSIVIDAD TÉRMICA EN SÓLIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA"

Presentada por el alumno:

FLORIDO CUELLAR ALEX ENRIQUE
Apellido paterno materno nombre(s)
Con registro:

0	1	1	5	6	9
---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: MAESTRÍA EN CIENCIAS EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA
Director de tesis

Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. Julio Mendoza Alvarez

Dr. José Luis Jiménez Pérez

Dr. Gerardo González de la Cruz

Dra. Rocío A. Muñoz Hernández

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN

A mi padre
Simeon Florido Lozano

A mi madre
Adelaida Cuellar de Florido

A mis Hermanos
Milton Herley, Simon Albeiro, Bilma Adela

A mis sobrinos
Santiago y Juan Sebastian

Agradecimientos.

En primer lugar, agradezco a Dios por permitirme cumplir una etapa en mi proyecto de vida.

Agradezco al Dr. José Antonio Calderón Arenas, por su excelente dirección e incondicional ayuda en la realización de esta tesis, por su amistad y buenos consejos.

Agradezco al Dr. Julio Mendoza por sus constructivas discusiones y por las facilidades que me otorgo para realizar las mediciones de luminiscencia en su laboratorio

Agradezco al Dr. Gerardo Gonzáles de la Cruz por sus enseñanzas sobre los diversos aspectos de propiedades termofísicas de los materiales..

Quiero agradecer, a la Dra. Rocío Muños Hernández, por su valiosa colaboración en la coordinación de esta tesis y por su orientación, también quiero agradecer a todos los profesores del CICATA-IPN Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis, Dr. Eduardo San Martín, Dr. José Luis Jiménez, Dr. Alvaro Zapata, Dr. José Antonio Díaz Góngora, Dr. José Luis Herrera quienes me han mostrado siempre una buena disposición para aclarar y discutir ideas, y su valiosa amistad.

También quiero agradecer a los doctores y auxiliares del Departamento de Física del CINVESTAV, Dr. Máximo López, Dr. Orlando Zelaya, Dr. Ciro Falcony, Dr. Miguel Meléndez Lira, Dr. Marcelino Becerril, M.C. Patricia Rodríguez, M.C. Rogelio Frago, por su apoyo y colaboración durante las diferentes etapas del desarrollo de este trabajo.

A mis familiares, tías, tíos, primos, primas, y abuelas por su apoyo incondicional, y estar pendientes de mí. En especial a mis dos ahijadas Paula Camila y Camila Alexandra.

A todos mis compañeros del posgrado en especial al Dr. Gabriel Peña, M.C. Cristina Ponce, M.C. Monica Jaimes, Zacarias Rivera, Angel Gillen, Jaime Fernández, Maria Tereza Alejos, Alejandro Cardona, Ricardo Abdelarague, por su compañerismo, y amistad.

A Ana Leticia Cardona, por su excelente atención y ayuda que me brindo, así como a su amistad incondicional.

También quiero agradecer, Lic. Armando Alvarado, Laura Vega, Orlando Zelaya, Rafael Salina, Pablo Méndez, Sergio y salvador de telemática, y al contador Horacio Ortiz, a todos ellos por su colaboración y excelente trabajo en el Centro de Investigación CICATA-Legaría

A la comunidad Colombiana, Jairo Armando Cardona, Hernán Javier Herrera, Lucero Gómez, Gabriel Peña y su familia Yamile y Salomón. Carolina Perdomo, al Dr. Mario Enrique Rodríguez, Maria Del Pilar Fuerte, Nelson Flores, León Darío, Alvaro Pulzara, Carlos Lizarazo y Ernesto-

A los doctores. Leonardo Villegas, Mario Cervantes, Sergio López, y a Filiberto, por su amistad.

A la universidad del Tolima en especial a los profesores del departamento de física, al Dr. José Herman Muñoz, M en C., Yebrayl Antonio Rojas, Humberto Bustos, M en C. Dagoberto Oyola.

También a la comunidad del CICATA-IPN, quiero agradecer por su amistad y su trabajo quienes con su ayuda han brindado un aporte a este trabajo como en el taller a Rafael, Gabino. A la gente del almacén como Carlos, Javier, Alejandro, Arturo, Pedro, Alina, Marcos, a la gente que trabaja en los laboratorios como Gilberto, Alfonso, Miguel

Agradezco al programa PIFI-IPN por su valiosa ayuda económica durante el desarrollo de este trabajo.

Glosario de Términos

Calor: Es la energía en tránsito debido a una diferencia de temperatura “siempre que exista un diferencia de temperatura entre dos puntos, debe ocurrir una transferencia de calor del punto de menor al de mayor temperatura”.

Calor por conducción: Cuando existe un gradiente de temperatura en un medio estacionario, que puede ser un sólido o un fluido. Usamos este termino para referirnos a la transferencia de calor que se producirá a través del medio.

Calor por convección: Se refiere a la transferencia de calor que ocurrirá entre una superficie y el fluido en movimiento cuando están a diferentes temperaturas.

Calor por radiación térmica: Todas las superficies con temperatura finita emiten energía en forma de ondas electromagnéticas. Por tanto, en ausencia de un medio, existe una transferencia neta por radiación entre dos superficies a diferentes temperaturas.

Calor específico C_j : Mide la cantidad de calor que requiere suministrar a un material por cada grado kelvin de elevación de temperatura. Mide la cantidad de calor por cm^3 que puede almacenar o liberar por cada grado kelvin la variación de temperatura.

Coefficiente de absorción óptica β_i : Describe la localización de la fuente de calor, y es una propiedad característica del material.

Densidad del material ρ_i : La masa de una sustancia por unidad de volumen.

Conductividad térmica K_f : Es la medida de la cantidad de calor que fluye entre dos puntos por unidad de área, tiempo y gradiente de temperatura entre ellos. Es directamente proporcional a la velocidad de difusión del calor y a la cantidad de calor que puede almacenar o liberar el material .

Difusividad térmica α_f : Mide la capacidad de un material para conducir energía térmica en relación con su capacidad para almacenar energía térmica. La razón de flujo de calor a través de un medio, y la importancia de esta cantidad física se debe a que al igual que el coeficiente de absorción óptica, es única para cada material.

Eficiencia η : Es la razón de la intensidad de la parte no reflejada de la radiación a la intensidad incidente total, describe la intensidad de la fuente de calor.

Efusividad térmica e_f : Esta definida como capacidad de intercambiar calor con su entorno. Es el parámetro relevante para procesos de intercambio térmico de superficies.

Frecuencia de corte F_c : Representa la frecuencia de modulación para el cual la longitud de difusión térmica es igual a su espesor.

Longitud de difusión térmica μ_s : Es la longitud a la cual la amplitud o intensidad de la onda térmica decaen en un 67 % de su valor inicial.

Longitud de absorción óptica μ_β : Es la distancia desde la superficie de incidencia en la cual la intensidad de la luz es absorbida.

Temperatura T: La temperatura es la medida de la energía cinética de un sistema y una propiedad que determina si un sistema se halla o no en equilibrio térmico con otro sistema.

- Se dice que una muestra de espesor l_s es *ópticamente opaca*, para la radiación de longitud de onda λ , si su longitud de absorción óptica es pequeña comparada con su

espesor ($l_s \gg \mu_\beta$), y es *ópticamente transparente*, para la radiación de longitud de onda λ , si su longitud de absorción óptica es mayor que su espesor ($l_s < \mu_\beta$).

- Una muestra es *térmicamente delgada* si su espesor l_s es menor que su longitud de difusión térmica ($l_s \ll \mu_s$) y es *térmicamente gruesa* si su espesor es mucho mayor que su longitud de difusión térmica ($l_s \gg \mu_s$).

Glosario de Símbolos

Símbolo	Nombre
$K = \alpha \rho c = e \sqrt{\alpha}$	Conductividad térmica
ρ_i	Densidad de masa del material
C_i	Calor específico del material
$\rho_i C_i$	Capacidad calorífica por unidad de volumen
$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$	Difusividad térmica del material
$a_i = \sqrt{\omega / 2\alpha}$	Coefficiente de difusión térmico
$\nu_i = 1 / a_i = \sqrt{\alpha_s / \pi f}$	Longitud de difusión térmica del material
$\nu_\beta = 1 / \beta$	Longitud de absorción óptica del material
$\sigma_i = (1 + j) a_i$	Coefficiente de difusión térmico complejo
$f = 2\pi / \omega$	Frecuencia de modulación
$e_i = \sqrt{\alpha_i \rho c}$	Efusividad térmica
$\beta = 1 / \nu_\beta$	Coefficiente de absorción óptica
$f_c = \alpha_s / \pi l_s^2$	Frecuencia de corte
$\lambda = 2\pi / k $	Longitud de onda térmica
γ	Razón de los calores específico a presión y a volumen constante
$\tau_s = 1 / \pi f_c$	Tiempo de Difusión de calor
$b = e_m / e_r$	Razón de la efusividad referencia-muestra
$g = e_g / e_m$	Razón de la efusividad gas-muestra
$A = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$	Amplitud de la señal fotoacústica
$\varphi = -a \tan(\text{Im}/\text{Re})$	Fase de la señal fotoacústica
$v = \lambda f = \sqrt{4\pi\alpha f}$	Velocidad de propagación de la onda térmica

$ k = \sqrt{\pi f / \alpha}$	Número de onda
$\Delta\varphi = x\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} + \frac{\pi}{4}$	Retraso de la fase entre el proceso de calentamiento periódico y la respuesta térmica
l_s	Espesor de la muestra
$Z = 1/k\sigma$	Impedancia térmica
$k\rho c$	Inercia térmica
η	Eficiencia a la cual la luz es adsorbida
n	Índice de refracción
SP	Silicio poroso
HF	Ácido Fluorhídrico
$Q = Q_1 + jQ_2$	Variación de la presión compleja
RTG	Régimen térmicamente grueso
RTF	Régimen térmicamente fino
RLF	Régimen lineal en la frecuencia
RNLF	Régimen no lineal en la frecuencia
FA	Fotoacústica

Índice

- * **Portada**
- * **Agradecimientos**
- * **Glosario de Términos**
- * **Glosario de Símbolos**
- * **Índice de Tablas**
- * **Índice de Figuras**
- * **Índice de Conceptos**
- * **Resumen (Abstract)**

Índice de Tablas

	Página
Capítulo 3	
Tabla 3.1 Tipos de muestras y espesores	53
Tabla 3.2 Resumen de resultados de medición de la efusividad térmica	57
Capítulo 4	
Tabla 4.1 Muestras de silicio poroso. Se denota el tiempo de ataque por t , l es el espesor del sustrato y l_1 el espesor de la capa porosa	71
Tabla 4.2 Resumen de resultados de medición de la efusividad térmica en el silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico	87

Índice de Figuras

	Página
Capítulo 1	
Figura 1.1. Fenómenos fototérmicos causados por iluminación de una superficie por un haz de luz modulado	4
Capítulo 2	
Figura 2.1 Representación esquemática del efecto fotoacústico por Bell en 1880.	7
Figura 2.2 Escala de conductividad térmica en diversos estados de la materia a temperatura y presión normales	10
Figura 2.3 Un sólido homogéneo semi-infinito iluminado uniformemente con un flujo modulado de radiación en la superficie $x = 0$	11
Figura 2.4 Difusión Térmica	15
Figura 2.5 Expansión Térmico	15
Figura 2.6 Flexión Termoelástica.	16
Figura 2.7 Efecto Fotobárico	17
Figura 2.8 Sección transversal de la celda fotoacústica cerrada convencional.	19
Figura 2.9 Representación de los casos limites discutidos en el modelo (RG).	29
Figura 2.10 Comparación entre la ecuación (2.78) y la aproximación (2.67) para el RTG, para frecuencias de corte de 10Hz, 20Hz, 50Hz,	33
Figura 2.11 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.87) en función de f/f_c , para valores de f_c de 10Hz, 20Hz, 100Hz,	34
Figura 2.12 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.68) en función de $(f/f_c)^{1/2}$, con una frecuencia de corte de 1Hz	35

Figura 2.13 Diagrama esquemático de la celda fotoacústica en configuración de transmisión de calor 36

Figura 2.14 Montaje experimental para determinar la difusividad térmica en muestras sólidas 37

Capítulo 3

Figura 3.1 Circuito eléctrico RCL con un voltaje aplicado $V(t)$ 41

Figura 3.2 Intercambio de calor entre la mano y (a) la madera con $e = 0.047 \text{ } Ws^{1/2}/cm^2k$ y (b) el Aluminio con $e = 2.464 \text{ } Ws^{1/2}/cm^2k$ 44

Figura 3.3 Impedancia térmica contra frecuencia de modulación para (a) silicio $e = 32,535.48 \text{ } Ws^{1/2}/mK$ y (b) plata $e = 15,669.27 \text{ } Ws^{1/2}/mK$. 45

Figura 3.4 Sección transversal del sistema muestra-referencia inmersa en una atmósfera de aire en la superficie $x=0$ de la referencia. 46

Figura 3.5 Comportamiento de la amplitud de la señal FA, ec. (3.20), para $b=0.1$, $b=0.5$, $b=1$, $b=2$ y $b=5$. 49

Figura 3.6 Comportamiento del factor en (3.26) para $b=0.1$, $b=0.5$, $b=1$, $b=2$ y $b=5$. 50

Figura 3.7 Sección transversal de la configuración experimental para medir la efusividad térmica de un material sólido con la celda fotoacústica 52

Figura 3.8 Esquema de la celda FA en configuración de difusión de calor 52

Figura 3.9. Amplitud FA vs frecuencia para el sistema Ti-Si, en el cual la referencia es el Si, con $f_c = 57 \text{ Hz}$. 53

Figura 3.10 Amplitud vs f para el sistema Cu-Si, donde el Si es la referencia con $f_c = 120 \text{ Hz}$. 54

Figura 3.11 Amplitud vs f para el sistema Si-Ti, donde la Ti es la referencia con $f_c = 50 \text{ Hz}$. 54

Figura 3.12 Amplitud vs f para el sistema Ti-GaAs, donde la GaAs es la referencia con $f_c = 35 \text{ Hz}$. 55

Figura 3.13 Amplitud vs f para el sistema Si-Cu, donde el Cu es la 55

referencia con $f_c = 180$ Hz.

Figura 3.14 Amplitud vs f para el sistema GaAs-Si, donde la Si es la referencia con $f_c = 120$ Hz. 56

Figura 3.15 Amplitud vs f para el sistema GaAs-Ag, donde la Ag es la referencia con $f_c = 1827$ Hz. 56

Capítulo 4

Figura 4.1 (a) Arreglo experimental para la formación del silicio poroso a partir de silicio cristalino, (b) sistema en operación, (c) las partes de la celda de ataque electroquímico, (d) celda de ataque electroquímico 62

Figura 4.2 Curvas típicas I-V en la formación del SP. Derecha: silicio tipo-n, izquierda: silicio tipo-p. 64

Figura 4.3 Zonas de formación en el silicio poroso en una curva I-V típica. 65

Figura 4.4 Curva V-t para el silicio con una concentración de 10% de HF, en la cual se representa un proceso de carga interfacial real 66

Figura 4.5 Muestra de silicio poroso con 30 minutos de ataque y una magnificación de 100X. vista lateral, vista superficial. 67

Figura 4.6 Muestra de silicio poroso con 60 minutos de ataque y una magnificación de 100X. vista lateral, vista superficial. 68

Figura 4.7 Muestra de silicio poroso con 120 minutos de ataque y una magnificación de 100X.: vista lateral, vista superficial. 68

Figura 4.8 Muestra de silicio poroso tipo p con 120 minutos de ataque y una magnificación de 400X. vista lateral, vista superficial. 69

Figura 4.9 Muestra de silicio poroso tipo p con 60 minutos de ataque y una magnificación de 400X. vista lateral, vista superficial. 69

Figura 4.10 Muestra de silicio poroso tipo p con 30 minutos de ataque y una magnificación de 400X. vista lateral, vista superficial. 70

Figura 4.11 Diagrama esquemático de un microscopio generalizado de 72

prueba de barrido.

- Figura 4.12** Vista superficial de la muestra tipo n con un tiempo de ataque de 120 minutos. 73
- Figura 4.13** Vista superficial de la muestra tipo p con un tiempo de ataque de 120 minutos. 73
- Figura 4.14** Principio de operación y componentes de un perfilómetro 74
- Figura 4.15** Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo n con 30 minutos de ataque. 76
- Figura 4.16** Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo n con 120 minutos de ataque. 76
- Figura 4.17** Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo p con 30 minutos de ataque. 77
- Figura 4.18** Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo p con 120 minutos de ataque 77
- Figura 4.19** Modelos de bandas de energía en un sólido dieléctrico. 78
- Figura 4.20** Procesos de emisión radiativa en un semiconductor. 79
- Figura 4.21** Arreglo experimental de la técnica de fotoluminiscencia 80
- Figura 4.22** Luminiscencia de muestras tipo n con 30 y 120 minutos de ataque a 15°k 80
- Figura 4.23** Gráficos de luminiscencia de las muestras tipo p con 30 y 120 minutos de ataque a 15 °K y 300 °K. 81
- Figura 4.24** Gráficos de luminiscencia de muestras tipo p con 30 y 120 minutos de ataque a 300°k y comparada 15 días después de la primera medida 82
- Figura 4.25** Luminiscencia de muestras tipo p con 120 minutos de ataque a 15°K. 82
- Figura 4.26** Diagrama esquemático de la Celda FA, en configuración de difusión de calor usada para determinar la efusividad térmica de las muestras de silicio poroso. 83

Figura 4.27 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>p</i> con 30 <i>min</i> de ataque.	84
Figura 4.28 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>p</i> con 60 <i>min</i> de ataque.	84
Figura 4.39 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>p</i> con 120 <i>min</i> de ataque.	85
Figura 4.30 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>n</i> con 30 <i>min</i> de ataque.	85
Figura 4.31 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>n</i> con 60 <i>min</i> de ataque.	86
Figura 4.32 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>n</i> con 80 <i>min</i> de ataque.	86
Figura 4.33 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo <i>n</i> con 120 <i>min</i> de ataque.	87
Figura 4.34 Efusividad térmica vs tiempo de ataque electroquímico. Silicio poroso tipo <i>p</i> .	88
Figura 4.35 Efusividad térmica vs tiempo de ataque electroquímico. Silicio poroso tipo <i>n</i> .	89

Índice de conceptos

	Página
Resumen	
Capítulo 1	1
Introducción	
Bibliografía	5
Capítulo 2	
La técnica Fotoacústica	
2.1 Introducción	7
2.2 Propiedades térmicas de los materiales	8
2.3 Ondas térmicas	10
2.4 Mecanismo de generación de la señal fotoacústica	14
2.5 Modelo de difusión térmica Rosencwaing y Gersho (modelo RG)	17
2.6 Caracterización térmica en sólidos	29
2.6.1 Método para la Medición de la Difusividad Térmica en Sólidos.	29
2.6.2 Análisis de la amplitud y fase de la señal fotoacústica para medición de la difusividad térmica	32
2.6.3 Determinación de la conductividad térmica y calor específico en sólidos	37
2.7 Bibliografía.	38

Capítulo 3

Impedancia y efusividad térmica en sólidos

3.1	Introducción	39
3.2	Impedancia eléctrica	41
3.3	Impedancia térmica y efusividad	42
3.4	Modelo teórico de la señal fotoacústica en configuración de difusión para un sistema de dos capas.	46
3.5	Esquema experimental	51
3.6	Aplicación a la medida de la efusividad térmica en metales y semiconductores (Ti, Cu, Si y GaAs)	52
3.7	Bibliografía	57

Capítulo 4

Efusividad térmica en silicio poroso, elaborado mediante ataque electroquímico.

4.1	Introducción	58
4.2	Elaboración de las muestras	61
4.3	Morfología de las muestras	67
4.4	Luminiscencia	78
4.5	Medición de la efusividad térmica	83
4.6	Bibliografía	89

Capítulo 5	Conclusiones	92
-------------------	---------------------	-----------

Thermal effusivity determination in solids by means photoacoustic technique.

Abstract

We report the results about the experimental prove and application about a methodology based on photoacoustic technique in the heat diffusion configuration and the determination of the thermal effusivity of solids and we are showing its utility by means the measurement of thermal effusivity of metals and semiconductors such as silver, copper, titanium, silicon and gallium arsenide with different reference-sample configurations. We are showing that the best results are obtained by fitting the experimental results in two frequencies ranges one of these between 0.5 fc and 0.7 fc and the other between 0.7 fc and 3 fc. The main advantage of this methodology is we only need to do one experimental recording, meanwhile in other photoacoustic based techniques we need to do two different recordings that can get not much trustable results.

Beside this, a new application about this methodology was done by determining the thermal effusivity in the porous layer of type n and p porous silicon samples with different times of electrochemical attack. Our results show that the morphology of the porous structure plays an important role in the thermal exchange capacity inside this structure. The thermal effusivity value for n type porous silicon samples is two to three bigger than the p type samples ones. This is due that the columnar direction of the porous formation favors the heat flux through the structure. On the other hand , an amorphous shape in the porous layer of p type porous silicon remains the same no matter the time of electrochemical attack. Our results show that thermal effusivity values in the porous layer of n type silicon increase with the time of attack, in the opposite with the case of p type porous silicon. This is because the difference in the erosion process carries in to a change in the morphology as a function of the time attack in each case.

“DETERMINACIÓN DE LA EFUSIVIDAD TÉRMICA EN SÓLIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA FOTOACÚSTICA”

Resumen

Reportamos la comprobación experimental y aplicación de una metodología basada en la técnica fotoacústica en configuración de difusión de calor para la determinación de la efusividad térmica en sólidos, y mostramos su utilidad mediante la medición de la efusividad térmica en metales y semiconductores como Plata, cobre, titanio, silicio y arsenuro de galio con diferentes configuraciones referencia-muestra. Se demuestra que los mejores resultados del ajuste del modelo teórico a los resultados experimentales se obtienen en los rangos de frecuencia que van de 0 a $0.5f_c$ y de $0.7f_c$ a $3f_c$. La principal ventaja de esta metodología respecto de otras basadas en la técnica fotoacústica es que solo requiere de una corrida experimental, a diferencia de las otras que requieren de dos corridas experimentales bajo las mismas condiciones experimentales, lo cual es generalmente difícil de cumplir, y conduce a resultados poco confiables.

Además, como una aplicación novedosa de la metodología descrita, realizamos la determinación de la efusividad térmica en la capa porosa de muestras de silicio poroso tipos n y p con diferentes tiempos de ataque electroquímico. Nuestros resultados muestran que la morfología de la estructura porosa es determinante en la capacidad de intercambio térmico en estas estructuras. La efusividad térmica de la capa porosa del silicio poroso tipo n es de dos a tres veces mayor que la de la capa porosa del silicio poroso tipo p , esto en virtud de la dirección columnar de la formación porosa en el silicio poroso tipo n que favorece el flujo de calor a través de su estructura, y a una formación amorfa en la capa porosa del silicio poroso tipo p sin aumento de su espesor con el tiempo de ataque. Asimismo, nuestros resultados muestran que la efusividad térmica en la capa porosa del silicio tipo n aumenta con el tiempo de ataque, mientras que en la capa porosa del silicio tipo p la efusividad térmica disminuye. Esto debido a que la diferencia de erosión del ataque electroquímico en ambos casos conduce a un cambio en la morfología con el tiempo de ataque en cada caso.

Introducción

Los fenómenos fototérmicos forman una clase muy general de fenómenos físicos en los cuales la energía luminosa, al ser absorbida por un material, es transformada en calor, vía procesos de desexcitación no radiactivos. El diseño básico de un experimento fototérmico consiste en una fuente de radiación cuyo haz de luz modulado se hace incidir sobre una muestra, generando en su interior ondas térmicas, las cuales, al ser detectadas son transformadas en una señal eléctrica que posteriormente es amplificada. Comúnmente se dispone de un sistema de almacenamiento de datos, conectado a dicho amplificador, para llevar a cabo un posterior análisis de la información obtenida. La señal fotoacústica (FA) detectada depende no solo de la cantidad de calor generado en la muestra (es decir, del coeficiente de absorción óptico y la eficiencia para la conversión de luz en calor) sino también de como se difunde este calor a través de ella.

La ciencia fototérmica abarca un ancho rango de técnicas y fenómenos basados en la conversión de absorción de energía óptica en calor. La energía óptica es absorbida y eventualmente convertida en energía térmica por un numero enorme de materiales. A un que los procesos de absorción iniciales en muchos materiales son muy selectivos, es común para los estados excitados en átomos o moléculas libera su energía de excitación por una serie de transiciones no radiactivo que produce un calentamiento general del material [1].

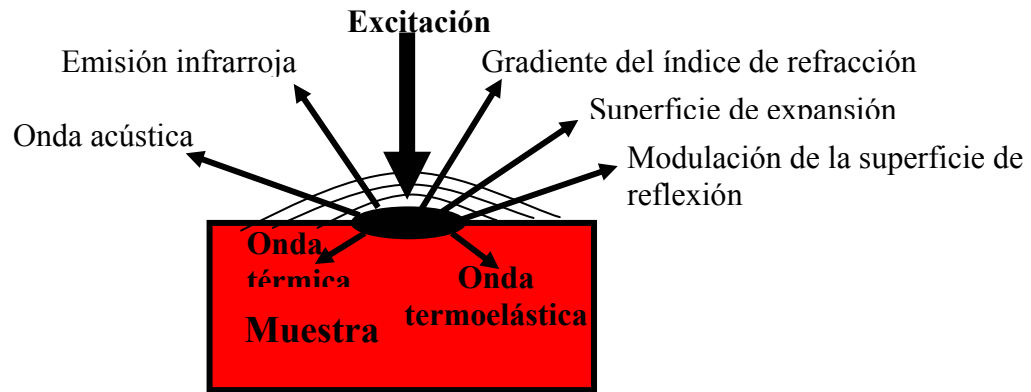


Figura 1.1. Fenómenos fototérmicos causados por iluminación de una superficie por un haz de luz modulado

La figura 1.1. muestra un diagrama de los fenómenos fototérmicos que aparecen al irradiar una superficie por medio de un haz luminoso. Cuando el haz es absorbido por una parte o toda la muestra sólida. La energía de la luz se convierte en calor. Como la intensidad del haz de láser excitante se modula, el calor se genera repetidamente a la misma frecuencia. Se ha sugerido que hay tres procesos involucrados en la generación de la señal de fotoacústica. La absorción de excitar energía óptica, seguida por la generación y propagación de energía térmica, y finalmente la generación y propagación de energía elástica por eso aparece tres tipos diferentes de imágenes de fotoacústica. 1. imágenes de las diferencias locales en propiedades ópticas dentro de la región luz emitida, 2. imágenes de las diferencias locales en propiedades térmicas dentro de la región calor emitido, 3. imágenes de las diferencias locales en ondas elásticas generada en la fuente de calor, y en propiedades elásticas [2].

Todo sistema fototérmico emplea una fuente modulada de radiación electromagnética, usualmente la fuente de luz, genera un calentamiento modulado en el medio muestra. El sistema confiable en la absorción de un medio de energía electromagnética y este es subsecuentemente convertido en energía térmica este calentamiento produce varios cambios físicos alrededor y en la muestra en la figura 1. es una ilustración de el fenómeno resultante desde el espesor a la superficie de la muestra de una fuente de luz modulada periódicamente localizada, en la dirección de un cambio de la temperatura en la muestra [3], los siguientes efectos secundarios también se producen por:

1. Una emisión infrarroja modulada desde la superficie.
2. Una expansión térmica modulada resultando en una distorsión de la superficie.
3. La generación y propagación de una onda acústica.
4. Una modulación de las propiedades ópticas de la superficie como es lo reflexivo.
5. Una modulación del gradiente del índice de refracción en solo gas u otro medio transparente en contacto con la superficie calentada.

La técnica fotoacústica queda incluida en los métodos periódicos. Esta es conveniente y precisa para medir la parámetros térmicos por ser simple, directa y de alta sensibilidad. Desde que Adams en 1977 [4] uso el método fotoacústico para obtener valores de la difusividad térmica, mediante el diseño de una celda (que el llamo optoacústica) se han desarrollado varios métodos para medir la difusividad térmica por medio de esta técnica [5-7]. En 1987 Perondi y Miranda [8] mostraron la utilidad de un método fotoacústico simple que utiliza un micrófono de detección de electreto, el cual representa una celda de volumen mínimo para medir la difusividad térmica de sólidos, denominada técnica de la celda fotoacústica abierta (CFA).

En general, los materiales son altamente heterogéneos. Excepto en los semiconductores cristalinos, virtualmente todos los otros materiales industriales son policristalinos, amorfos o compuestos. Muchas de las propiedades de estos materiales están determinadas por su estructura, esto es, tamaño y orientación de los granos, dislocaciones de red, inclusiones, precipitados y microhuecos. Este es particularmente el caso de las propiedades térmicas en los materiales porosos, las cuales dependen fuertemente, además de la clase de componentes constituyentes, del tipo de estructura porosa que presentan y de su grado de porosidad. Este es un tema poco estudiado hasta ahora y su importancia científica y tecnológica es creciente. Por ejemplo, el silicio poroso, el cual fue descubierto en 1956 durante el ataque electroquímico del silicio cristalino en ácido fluorídrico [9] ha tenido una vasta aplicación fundamentalmente como aislante [10] en circuitos integrados en la industria electrónica. Debido a la gran área de su superficie interna, la exposición a un ambiente húmedo rico en oxígeno a temperaturas de 900-1000 °C produce rápidamente un

óxido con propiedades dieléctricas en la capa porosa. La importancia del silicio poroso ha crecido súbitamente desde el reciente descubrimiento de la luminiscencia que presenta a temperatura ambiente [11] pues abre la posibilidad de integrar los dispositivos optoelectrónicos con la microelectrónica del silicio. Como es sabido, el silicio cristalino es el material dominante en microelectrónica y es uno de los materiales mejor estudiados. Sin embargo, no presenta una eficiente emisión de luz a temperatura ambiente a causa de su estructura de banda con un gap indirecto de 1.12 eV y una pequeña energía de ligadura excitón (~ 15 meV). El descubrimiento de la luminiscencia visible del silicio poroso a temperatura ambiente es un descubrimiento científico relevante, con enormes implicaciones tecnológicas, ya que abre una nueva posibilidad para que los semiconductores del grupo IV, de gap indirecto, sean utilizados para aplicaciones en optoelectrónica [12].

El objetivo general de este trabajo es contribuir al desarrollo de la técnica fotoacústica para la caracterización térmica en sólidos y mostrar la potencia y utilidad de esta técnica en el estudio de las propiedades térmicas de los sólidos, en particular se da una aplicación a la medición de la efusividad térmica en silicio poroso. Este trabajo se divide en 5 capítulos, los cuales se ordenan de la siguiente manera.

En el capítulo uno se presenta una breve descripción de los fenómenos fototérmicos y la técnica fotoacústica, así como la importancia de la determinación de las propiedades termofísicas en los materiales.

En el capítulo dos se presenta una descripción formal del modelo de difusión (modelo RG) para explicar el efecto fotoacústico basado en las ondas térmicas y su aplicación a la técnica fotoacústica (FA) para medición de propiedades térmicas en materiales. También en este capítulo se da una descripción de los mecanismos de generación de la señal (FA) y una metodología para determinar la difusividad térmica en sólidos.

El capítulo 3 trata sobre la Impedancia y efusividad térmica, así como la presentación de una metodología para determinar la efusividad térmica en sólidos mediante la aplicación de la técnica fotoacústica en configuración de difusión de calor en un sistema de dos capas

muestra-referencia y la deducción de un modelo teórico en base al modelo RG para la señal FA para esta configuración, en el cual el parámetro de ajuste es la razón de las efusividades térmicas de la muestra en estudio y la muestra de referencia. Se muestra la relación existente entre la efusividad térmica y la impedancia térmica, generalizando esta a partir de la impedancia eléctrica determinando la impedancia térmica de varios materiales. Finalmente, se da una aplicación de esta metodología a la determinación de la efusividad térmica en metales y semiconductores, como Ag, Cu, Ti, Si y GaAs.

En el capítulo 4 se presenta la aplicación de la metodología descrita en el capítulo anterior a la determinación de la efusividad térmica en la capa porosa de muestras de silicio poroso tipos n y p , para muestras elaboradas con diferentes tiempos de ataque electroquímico. Además, se realizan análisis complementarios de la morfología de la capa porosa en las muestras estudiadas mediante microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica y rugosidad por perfilometría, así como la obtención de espectros de luminiscencia.

Por último, el capítulo 5 trata sobre las conclusiones de este trabajo.

Bibliografía

- 1 D.P. Almond P.M. Patel, Photothermal Science and Techniques, CHAPMAN & HALL First edition (1996)
- 2 Frank P. Incropera David P. De Witt, Fundamentos de Transferencia de Calor, PRENTICE HALL, México, (1999).
- 3 Kinsler, Frey, Coppers, Sanders, Fundamentos De Acústica, Limusa Noriega México, (1999).
- 4 M. J. Adams and G. F. Kirkbright, Analyst, 102,281 (1977)
- 5 Allan Rosencwaig and Allen Gersho, Theory of the Photoacoustic Effect with Solids, Journal of Applied Physics, Vol. 47, No 1, (1976).
- 6 Allan Rosencwaig, Photoacoustic Spectroscopy of Solids, Physics Today / September (1975).
- 7 C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, J. Phys C: Solid State Phys. 17, 6535-6552 (1984).
- 8 L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. 62, 2955 (1987)
- 9 A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J. 35, 333 (1956)

- 10 L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57, 1046 (1990).
- 11 C. Pickering, I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *J. Phys. C.* **17**, 6535-6552 (1984).
- 12 N.M. Kalkhoran, F. Namavar and H.P. Maruska, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2661 (1993).

La Técnica Fotoacústica

2.1 Introducción

En la investigación básica y aplicada, las ondas térmicas han sido un campo de investigación científica por más de un siglo. En 1880, Alexander Graham Bell descubrió que cuando un haz luminoso, periódicamente interrumpido, se hace incidir sobre la superficie de un sólido colocado en el interior de un recipiente herméticamente cerrado, se detecta una respuesta audible, mediante un tubo de audición acoplado al recipiente [1]. Este fenómeno se denominó *efecto fotoacústico* en materiales sólidos. En sus inicios Bell detecto las fluctuaciones de presión del gas mediante un tubo auditivo; hoy en día se utilizan micrófonos sensibles para realizar esta detección. En sus inicios, este efecto se denominaba “opto-acústico”, sin embargo, fue cambiado por “fotoacústico” para evitar confusiones con el efecto acústico-óptico [2].

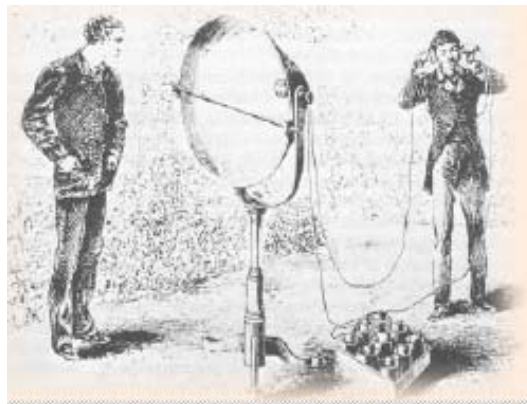


Figura 2.1: Representación esquemática del efecto fotoacústico por Bell en 1880.

La primera descripción teórica del efecto fotoacústico en sólidos sobre la base de las ondas térmicas fue dada en 1976 por Rosencwaig y Gersho [3]. Esta se basa en la consideración de una delgada capa de aire que se expande y contrae periódicamente en la interfase gas-sólido, por lo que actúa como un pistón vibratorio sobre la parte restante del volumen del gas, el cual obedece un proceso adiabático. Subsecuentes modelos han tratado refinamientos y extensiones de este modelo del pistón [4]. Rosencwaig también estableció la espectroscopia fotoacústica (EFA) como una herramienta para estudios ópticos en sólidos [5].

Dentro de los fenómenos físicos observados en la interacción radiación-materia, encontramos aquellos en los cuales la energía absorbida es transformada, vía procesos de desexcitación no radiativos en calor. Si colocamos un material dentro de una celda herméticamente cerrada y hacemos incidir luz modulada sobre su superficie, toma lugar la absorción de la radiación incidente y la generación en su interior una respuesta térmica, la cual perturba el gas de sus alrededores produciendo una variación de la presión en la celda y generando una señal acústica.

El efecto fotoacústico implica la generación de ondas acústicas u otros efectos termoelásticos, por cualquier tipo de material sobre el cual incide un haz energético modulado, como radiación electromagnética (desde las ondas de radio hasta los rayos X), electrones, protones, ultrasonido, etc.

Se han reportado una diversidad de trabajos teóricos y experimentales, en los cuales se demuestran no solo aplicaciones espectroscópicas, sino también otras aplicaciones en campos de la ciencia como: física, química, biología, ingeniería y medicina [6, 7, 8].

2.2 Propiedades termofísicas de los materiales

Las propiedades térmicas de las sustancias en general se denominan *propiedades termofísicas* e incluyen dos categorías: las propiedades de *transporte* y las *termodinámicas*. Las propiedades de transporte incluyen coeficientes de la velocidad de difusión como k , conductividad térmica (para transferencia de calor), y ν , viscosidad cinética (para

transferencia de momento). Las propiedades termodinámicas, por otro lado, se relacionan con el estado de equilibrio de un sistema. La densidad (ρ) y el calor específico (c) son dos de estas propiedades que se usan extensamente en el análisis termodinámico. El producto ρc , normalmente denominado *capacidad calorífica volumétrica*, mide la capacidad de un material para almacenar calor por unidad temperatura y volumen [9].

Conductividad térmica

El uso de la ley de Fourier hace obligatorio el conocimiento de la conductividad térmica. Esta propiedad, a la que se le hace referencia como *propiedad de transporte*, proporciona una indicación de la velocidad a la que se transfiere energía mediante el proceso de difusión, y depende de la estructura física de la materia, atómica y molecular, que se relaciona con el estado de la materia.

Por la ley de Fourier la conductividad térmica se define por :

$$k \equiv -\frac{q''_x}{(\partial T / \partial x)} \quad (2.1)$$

Luego, para un gradiente de temperatura establecido, el flujo de calor por conducción aumenta con el incremento de k . Recordando el mecanismo físico asociado con la conducción, se tiene en general, que la k de un sólido es mayor que la de un líquido, que a su vez es mayor que la de un gas. Como se ilustra en la figura 2.2 la k de un sólido puede ser más de cuatro órdenes de magnitud mayor que la de un gas. Esta tendencia se debe en gran parte a la diferencia en el espacio intermolecular para los dos estados.

Difusividad Térmica

En el análisis de transferencia de calor, la razón de conductividad térmica a la capacidad calorífica es una importante propiedad denominada *difusividad térmica* α , cuyas unidades son m^2/s :

$$\alpha = k / \rho c \quad (2.2)$$

La difusividad térmica mide la capacidad de un material para conducir calor en relación con su capacidad para almacenarlo.

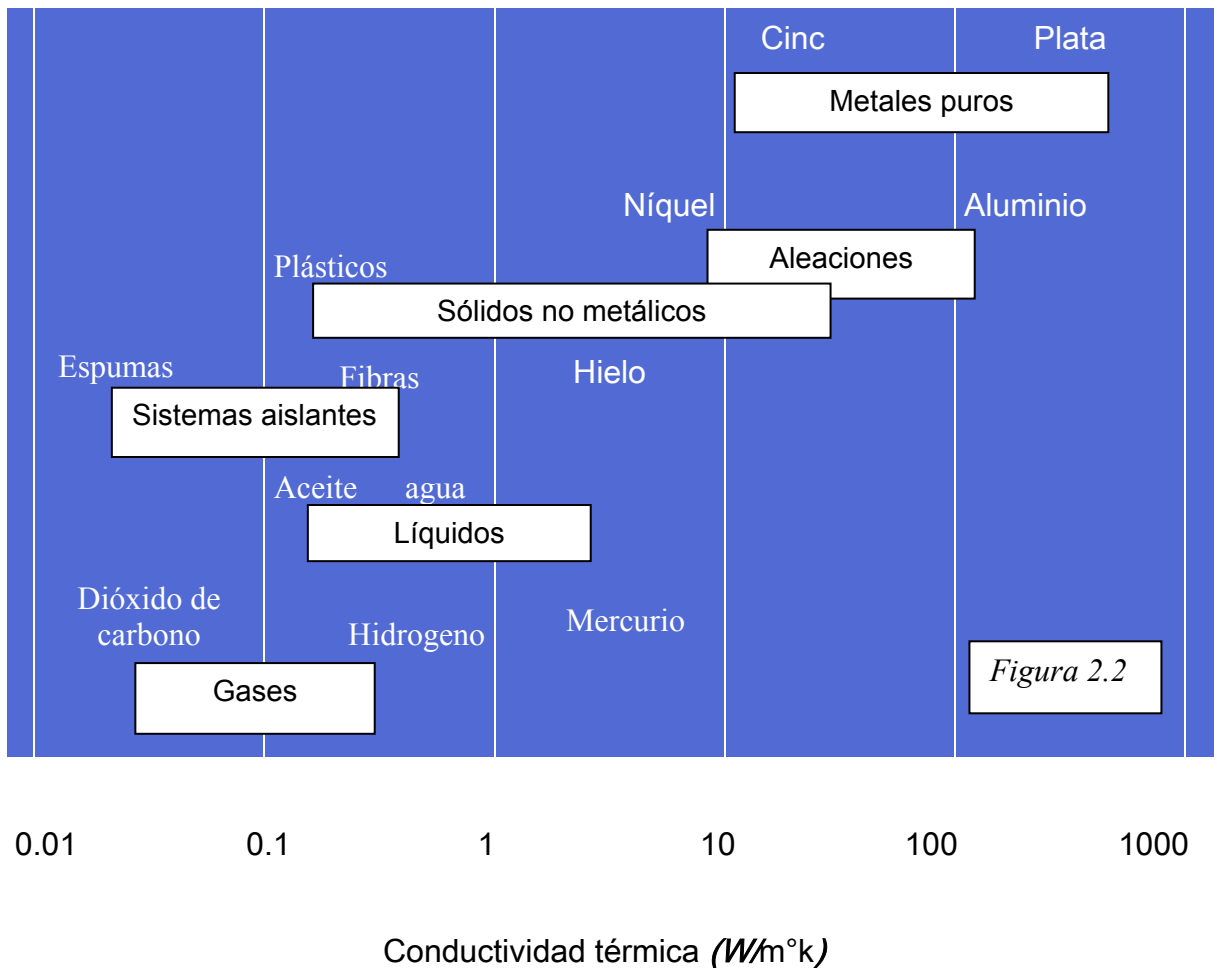


Figura 2.2 Escala de conductividad térmica en diversos estados de la materia a temperatura y presión normales

2.3 Ondas térmicas

El concepto de onda térmica fue introducido alrededor de 1860 por Lord Kelvin y A. J. Angström [11] en la investigación de la difusión térmica en los cuerpos, sin embargo, fue más de 100 años después que se utilizó de nuevo este concepto [12,13]. En la actualidad, el formalismo de las ondas térmica es ampliamente usado para describir cualquier campo de temperatura en un régimen de calentamiento periódico.

En esta sección se presentan las propiedades fundamentales de las ondas térmicas y la importancia de los parámetros que gobiernan su comportamiento. Además, se da una discusión acerca del retraso en la generación de calor en un sólido.

Teoría básica de las ondas térmicas

Las ondas térmicas se generan en un sólido, líquido o gas si se presentan fuentes de calor periódicas en el tiempo. La difusión de calor desde una fuente hacia la materia circundante produce una distribución de temperatura oscilatoria en el tiempo y el espacio. Una característica destacada de estas ondas de calor u ondas térmicas es la fuerte atenuación de su amplitud con la distancia desde la fuente de calor [14,15].

Generación y propagación de las ondas térmica

Consideremos un medio homogéneo isotópico semi-infinito cuya superficie es sujeta a un plano de calentamiento armónico, de la forma $(Q_0/2)[1+\cos(\omega t)]$, donde Q_0 es la intensidad de la fuente, ω es la frecuencia de modulación angular de la fuente de calor y t es el tiempo, fig. 2.3. Si la superficie de calentamiento se toma para ocupar el plano y - z en $x=0$, la distribución de temperatura dentro del sólido puede ser obtenida resolviendo una ecuación unidimensional a la ecuación de difusión de calor en x y t [16]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad x < 0, t > 0. \quad (2.4)$$

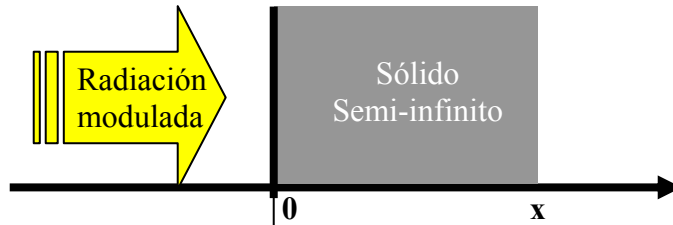


Figura 2.3: Un sólido homogéneo semi-infinito iluminado uniformemente con un flujo modulado de radiación en la superficie $x = 0$

Sujeto a las condiciones de frontera que la energía térmica periódica aplicada a la superficie es disipado por conducción en el sólido:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = C + \cos(\omega t) = \text{Re} \left(\frac{Q_0}{2} [1 + e^{j\omega t}] \right) \quad x = 0, t > 0. \quad (2.5)$$

El calentamiento se divide en dos partes $Q_0/2$ y $(Q_0/2)e^{j\omega t}$, donde la primera representa la parte real y la segunda la parte imaginaria. La componente dc produce un aumento de temperatura y la ac ocasiona la modulación térmica respectivamente. Estamos interesados principalmente en la componente ac y omitiremos la componente dc en la solución

siguiente. para resolver la ecuación (2.4) permitiendo asumir que la componente periódica tiene una solución de la forma.

$$T(x,t) = \text{Re}(T(x) e^{j\omega t}). \quad (2.6)$$

Omitiendo el símbolo Re, y sustituyendo en la ecuación anterior obtenemos.

$$e^{j\omega t} \left(\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right) = 0 \quad (2.7)$$

Despreciando el factor de tiempo de la exponencial, la solución general para la dependencia espacial de la temperatura puede escribirse en la forma.

$$T(x) = Ae^{(-x\sigma)} + Be^{(x\sigma)} \quad \sigma = (1+j)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.8)$$

Donde A y B son constantes arbitrarias. Para evaluar estas constantes nosotros notamos que cuando x tiende a $+\infty$, $T(x)$ debe ser finito y por consiguiente la constante B es cero. La expresión para A esta evaluada aplicando la continuidad de flujo de las condiciones de la frontera a la superficie muestra, en $x = 0$.

$$\frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = (-k)(-\sigma)Ae^{(-x\sigma)} \quad (2.9)$$

De aquí nosotros obtenemos que $A = Q_0 / 2K\sigma$, y la solución completa esta dada como [5]:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{(-\sigma x + j\omega t)} = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} e^{-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} e^{j\left(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (2.10)$$

Esta es una expresión similar a la obtenida para la amplitud de la onda electromagnética en la superficie de la profundidad de las caras de un conductor eléctrico [17].

Propiedades fundamentales de las ondas térmicas.

Las principales características de la ecuación (2.10) son:

- a) Del número de onda $|k|_{ot} = \sqrt{\pi f / \alpha_s}$ pueden determinarse la **longitud de la onda térmica** y la **velocidad de propagación** de la temperatura máxima o mínima

$$\begin{aligned} \lambda_{ot} &= 2\pi / |k|_{ot} = \sqrt{4\pi\alpha_s / f} \\ v_{ot} &= \lambda_{ot} f = \sqrt{4\pi\alpha_s f} \end{aligned} \quad (2.11)$$

- b) De acuerdo a la ecuación (2.6), $I'(x = 0, t) = (I_0 / 2) \cos(2\pi ft)$, por lo cual existe un retraso de fase entre el proceso de calentamiento periódico y la respuesta térmica dada por (2.8),

$$\Delta\varphi = \sqrt{\pi f / \alpha_s} x + \pi / 4 \quad (2.12)$$

la cual se incrementa con la distancia x .

- c) La amplitud de la onda se amortigua fuertemente a una distancia

$$x = \mu = \sqrt{\alpha_s / \pi f} \quad (2.13)$$

esta decae a $1/e = 0.368$ de su valor inicial, y a la distancia de propagación de una longitud de onda esta amortiguada por un factor de $\exp(-2\pi) = 0.0019$, lo cual significa que la solución dada por la ecuación (2.10) para el sólido opaco semi-infinito puede aplicarse aún a muestras relativamente delgadas en tanto que su espesor sea comparable a la longitud de onda térmica.

- d) Ya que la longitud de atenuación de la amplitud μ , llamada **longitud de difusión térmica**, y el cambio de fase varían con la frecuencia de modulación, f puede usarse para realizar inspecciones de profundidad bajo la superficie de muestras sólidas, por lo cual el amortiguamiento en la amplitud y el cambio de fase son las cantidades a medir. Sin embargo, la drástica disminución de la amplitud, ocasionada por el factor de amortiguamiento exponencial, presenta una limitación natural para profundidades de penetración grandes.
- e) La trayectoria que sigue cada punto de fase constante puede obtenerse de (2.10) manteniendo la fase sin cambio. En particular, para el caso en el que la fase es cero la trayectoria es la envolvente de la onda térmica y esta dada por

$$T'(x, t) = \pm \frac{\eta_s I_0}{2\sqrt{(k\rho c)_s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x} \quad (2.14)$$

Importancia física de los parámetros que gobiernan el comportamiento de las ondas térmicas

Los parámetros ópticos η_s y β_s describen la intensidad y la localización de la fuente de calor, respectivamente. Si se consideran muestras opacas u ópticamente gruesas donde la inversa de la constante de absorción óptica β_s es mucho menor que el espesor de la muestra, y si se consideran solo procesos de desexcitación no radiativos, el parámetro η_s puede interpretarse como la eficiencia de la conversión fototérmica. En general, el valor, $0 < \eta(\lambda) \leq 1$, es desconocido para muchos materiales y superficies individuales. Siguiendo la definición, $\eta_s = 1-R$, la cantidad η_s puede determinarse de medidas de la reflectividad R , donde para superficies con reflexión difusa la distribución de la intensidad local de la radiación reflejada debe tomarse en cuenta. En algunos casos, para materiales que absorben poco como vidrios y para incidencia ortogonal sobre superficies suaves, la reflectividad puede predecirse teóricamente de la fórmula de Beer, obteniendo

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (2.15)$$

donde n es el índice de refracción.

2.4 Mecanismos de generación de la señal fotoacústica

En los sólidos, los principales mecanismos de generación de la señal fotoacústica son: el de *difusión térmica*, el de *expansión térmica* y el de *flexión termoelástica*. Para muestras biológicas y algunos polvos puede ocurrir otro mecanismo que contribuye a la generación de la señal FA, el denominado *efecto fotobárico*. En los siguientes párrafos se describen cada uno de estos mecanismos.

- **Mecanismo de difusión térmico.** Se basa en la suposición de que el calentamiento periódico de la superficie de la muestra da lugar a un flujo de calor en esta, que se difunde hacia una capa muy delgada del gas circundante, la cual actúa como un pistón vibratorio produciendo cambios en la presión del resto del gas y generando la señal acústica, figura 2.4

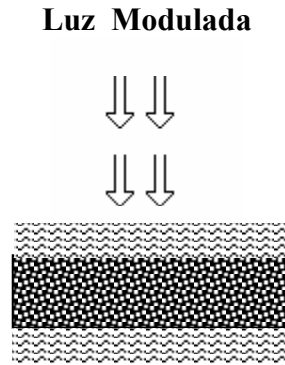


Figura 2.4 *Difusión Térmica*

- **Mecanismo de expansión térmico.** El calentamiento periódico de la muestra, originado por la absorción de la luz modulada incidente, origina una oscilación en su temperatura media. Como consecuencia, la muestra se expande y contrae periódicamente, de forma que su superficie en contacto con el aire se comporta como un pistón vibratorio, generando ondas acústicas en el gas (figura 2.5).

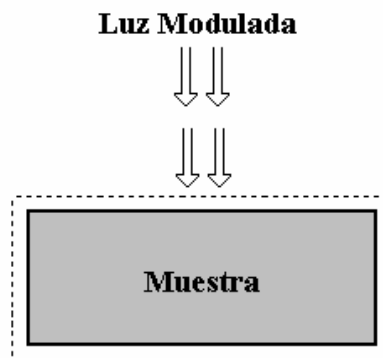


Figura 2.5 *Expansión Térmica*

- Este mecanismo fue tratado por vez primera por McDonald y Wetsel en 1978 [4]. Estos autores proponen un modelo de pistón compuesto, el cual involucra la acción de dos pistones vibratorios: uno formado por la capa adyacente de gas, igual que en el modelo de difusión térmica, y el otro formado por la superficie de la muestra. Este constituye una extensión al modelo de difusión térmica de Rosencwaig y Gersho.

Mecanismo de flexión termoelástica. Este se origina a causa de la generación de un gradiente de temperatura, en la dirección normal a la superficie de la muestra, el cual se presenta debido a la propagación de la onda térmica a través de la muestra. Debido a que la expansión térmica depende de la temperatura, este gradiente da lugar a la manifestación de una flexión termoelástica en la muestra (figura 2.6), denominada “efecto tambor”. Estas flexiones son las que contribuyen a la señal FA generando ondas acústicas en el gas [20]. Este mecanismo se presenta principalmente en el caso de muestras sólidas en forma de lámina.

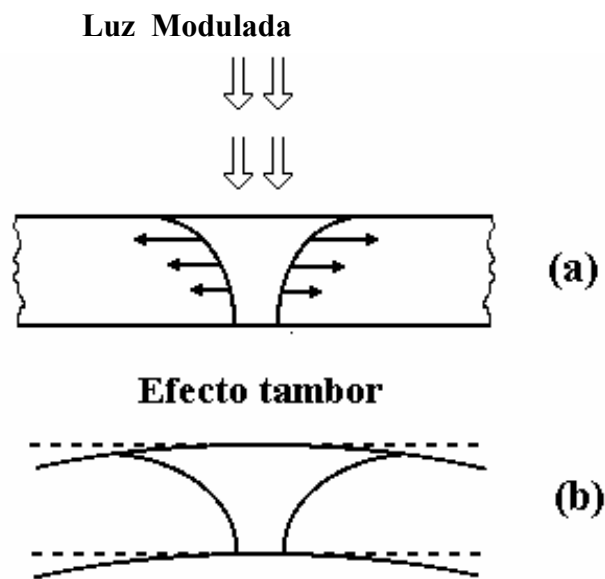


Figura 2.6 Flexión Termoelástica.

- **Efecto fotobárico.** Puede suceder que la muestra en estudio sea fotoquímicamente activa. Entonces en respuesta a la luz se puede presentar la liberación de algún gas desde la superficie de la muestra, lo cual originará cambios en la presión de la cámara FA. A esta contribución a la señal FA se le denomina “contribución fotobárica” y es la más importante en el estudio de la tasa fotosintética de plantas, por medio de las técnicas fotoacústicas, fig. 2.7.

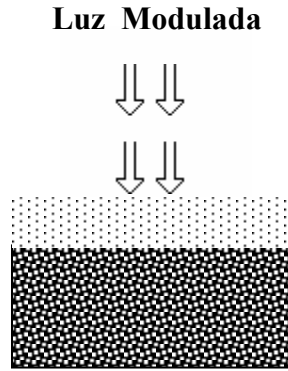


Figura 2.7 *Efecto Fotobárico.*

La manifestación de uno o más de los mecanismos de generación de la señal FA depende de diversos factores, entre los que podemos mencionar: el espesor de la muestra, sus propiedades térmicas, la frecuencia de modulación del haz y la geometría de la celda.

2.5 Modelo de difusión térmica Rosencwaing y Gersho (modelo RG)

La primera interpretación teórica del efecto fotoacústico en sólidos fue dada por Rosencwaing y Gersho en 1976 [3]. En el modelo teórico de Rosencwaing y Gersho se considera como principal mecanismo de la señal fotoacústica a la difusión del calor, generado en la muestra, hacia el gas en el interior de la celda. Ellos realizaron un análisis unidimensional del flujo de calor en la celda y demostraron que solamente una capa relativamente delgada de aire en su interior, de unas décimas de centímetro de espesor, adyacente a la superficie del sólido, responde térmicamente al flujo de calor periódico proveniente del sólido. Esta capa de aire sufre un calentamiento y un enfriamiento alternado y funciona como un pistón vibratorio, el cual genera la señal fotoacústica detectada.

Consideremos una celda cilíndrica como se muestra en la Fig.2.8 La celda tiene un diámetro D y longitud L . Si L es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal acústica, entonces, el micrófono detectará la presión promedio producida en la celda.

Sea l el espesor de la muestra. La superficie frontal de la muestra esta expuesta al gas de la celda y la superficie trasera se encuentra en contacto con una base, el cual suponemos de conductividad térmica baja y espesor l_b . Así, la longitud de la columna de gas será $l_g = L - l - l_b$. Suponemos también que el soporte y el gas no absorben luz.

El subíndice i denota la muestra (m), el gas (g) o la base (b), respectivamente, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia de modulación en rad/seg , y $j = \sqrt{-1}$.

Supongamos un haz de luz monocromática, modulada sinusoidalmete, con longitud de onda λ incidente sobre la muestra con intensidad.

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos(\omega t)) \quad (2.16)$$

donde I_0 es el flujo de luz monocromática incidente. Si β denota al coeficiente de absorción óptica de la muestra sólida para longitud de onda λ , entonces la densidad de calor producida en cualquier punto x debido a la luz absorbida en este punto del sólido es :

$$\frac{1}{2} \beta I_0 e^{\beta x} (1 + \cos(\omega t)) \quad (2.17)$$

Donde $x \in (-l, 0)$, con luz incidente en $x = 0$.

La ecuación de difusión térmica en el sólido tomando en cuenta la fuente de calor distribuida puede escribirse como :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \alpha^{-1} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - A e^{\beta x} (1 + e^{j\omega t}), \quad x \in (-l, 0) \quad (2.18)$$

con $A = \beta \eta I_0 / 2K_s$. Aquí ϕ es la temperatura y η es la eficiencia a la cual la luz absorbida, de longitud de onda λ , es convertida a calor por procesos de desexcitación no-radiativa.

De aquí en adelante, vamos a suponer que $\eta = 1$, suposición razonable para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente.

Las ecuaciones de calor para el soporte y el gas son:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \alpha_b^{-1} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad x \in (-l+l_b, l) \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \alpha_b^{-1} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad x \in (0, l_g) \quad (2.20)$$

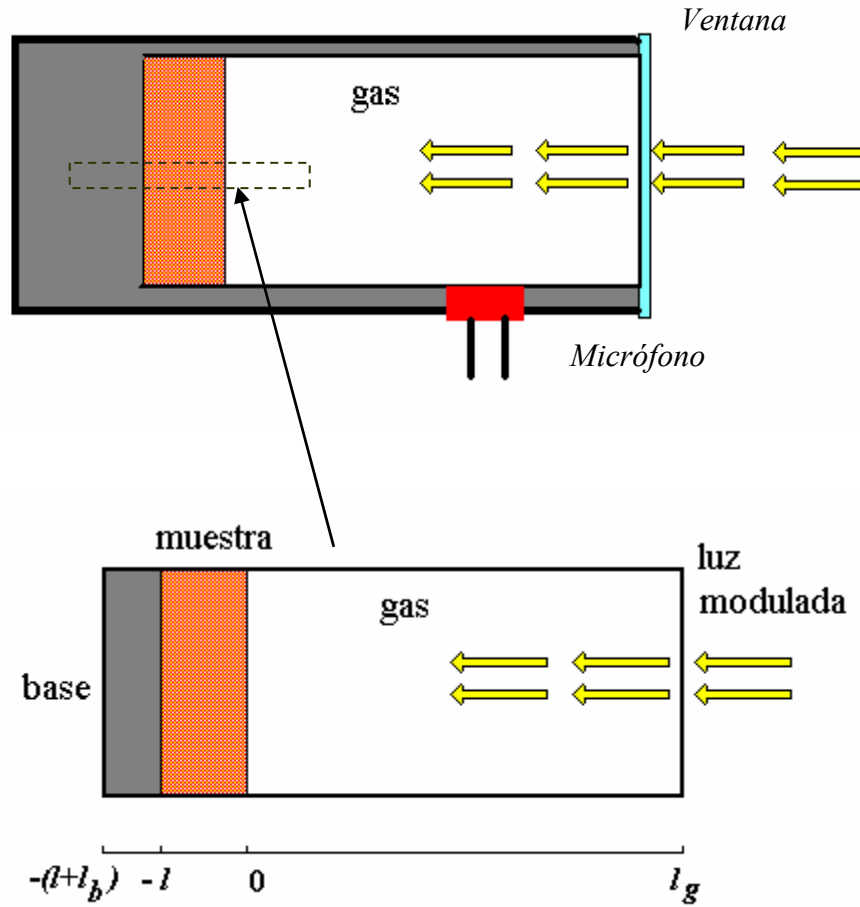


Figura 2.8 Sección transversal de la celda fotoacústica cerrada convencional

Resolviendo estas ecuaciones, y utilizando las condiciones de continuidad de la temperatura y del flujo en la superficie de la muestra, encontramos la solución explícita para Θ , la cual es la amplitud de la temperatura en la frontera sólido-gas ($x = 0$), dada por.

$$\Theta = \frac{\beta l_0 \gamma P_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (2.21)$$

Donde $b = k_b a_b / k_s a_s$, $g = k_g a_g / k_s a_s$, $r = (1-j)\beta / a_s$.

No debemos olvidar que este modelo supone que la fuente principal en la señal acústica proviene del flujo periódico del calor desde el sólido hacia el gas que lo rodea. El proceso

de difusión periódico produce una variación de temperaturas periódica dada por :

$$\phi_{ac}(x, t) = \Theta e^{(-\sigma_g x + j\omega t)} \quad (2.22)$$

Analizando la ecuación (2.22) observamos que a una distancia de $2\pi/a_g = 2\pi\mu_g$, donde μ_g es la longitud de difusión térmica, la variación de temperatura periódica en el gas se amortigua totalmente. Así que se define una capa superficial en la interfaz muestra-gas cuyo grosor es $2\pi\mu_g$, la cual es capaz de responder térmicamente a la temperatura periódica en la superficie de la muestra.

La ecuación de difusión de calor

Refiriéndonos a la luz, que proviene de la derecha, atraviesa un medio no absorbente g , de espesor l_g , e incide en $x = 0$ sobre la superficie de la muestra s , de espesor l_s , creando en su interior una fuente de calor $g(x, t)$. La muestra s se coloca sobre un soporte b , de espesor l_b . Para cada medio, la ecuación de difusión de calor toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Theta_g(x, t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_g(x, t) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Theta_s(x, t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_s(x, t) = -g(x, t), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Theta_b(x, t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_b(x, t) = 0, \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq -l_s \quad (2.25)$$

donde Θ_i denota la diferencia de temperaturas entre el medio ambiente y el medio i ($i = g, s, b$), de manera que $T_i(x, t) = \Theta_i + T_o$ representa la temperatura del medio i .

Las condiciones de frontera de la continuidad de la temperatura y el flujo de calor en las interfaces entre los medios g, s y b , están dadas por,

$$\Theta_g(0, t) = \Theta_s(0, t) \quad (2.26)$$

$$\Theta_b(-l_s, t) = \Theta_s(-l_s, t) \quad (2.27)$$

$$k_g \frac{\partial}{\partial x} \Theta_g(0, t) = k_s \frac{\partial}{\partial x} \Theta_s(0, t) \quad (2.28)$$

$$k_b \frac{\partial}{\partial x} \Theta_b(-l_s, t) = k_s \frac{\partial}{\partial x} \Theta_s(-l_s, t) \quad (2.29)$$

Si consideramos que la intensidad del haz de luz monocromático incidente esta modulado en el tiempo en la forma

$$I(t) = \frac{I_0}{2} [1 + e^{j\omega t}], \quad (2.30)$$

donde I_0 denota la intensidad de la luz monocromática incidente (W/cm^2), entonces, la fuente de calor, que aparece en le ecuación (2.24), puede escribirse como

$$g(x,t) = G(x)[1 + e^{j\omega t}] \quad (2.31)$$

donde $G(x)$ depende de las propiedades ópticas y térmicas de la muestra, el cual se tratará más adelante.

Soluciones a la ecuación de difusión

Las soluciones al sistema de ecuaciones (2.23)-(2.25) se componen de la suma de una parte estacionaria, que depende solo de la posición, y una parte que oscila en el tiempo,

$$\Theta_g(x,t) = (1 - x/l_g)B + \tau_g(x)e^{j\omega t} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.32)$$

$$\Theta_s(x,t) = T(x) + \tau_s(x)e^{j\omega t} \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.33)$$

$$\Theta_b(x,t) = (x + l_s + l_g) \frac{A}{l_b} + \tau_b(x)e^{j\omega t} \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.34)$$

La parte que oscila en el tiempo es la relevante en estas expresiones ya que, es la que da origen a las ondas térmicas, las cuales generan el efecto FA.

La sustitución de las expresiones (2.32)-(2.34) en las ecuaciones (2.23)-(2.25) conduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales para las funciones $\tau_i(x)$,

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau_g(x) - \sigma_g \tau_g(x) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.35)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau_s(x) - \sigma_s \tau_s(x) = -G(x), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.36)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \tau_b(x) - \sigma_b \tau_b(x) = 0, \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.37)$$

sujetos a las condiciones de frontera

$$\tau_g(0) = \tau_s(0) \quad (2.38)$$

$$\tau_b(-l_s) = \tau_s(-l_s) \quad (2.39)$$

$$k_g \frac{d}{dx} \tau_g(0) = k_s \frac{d}{dx} \tau_s(0) \quad (2.40)$$

$$k_b \frac{d}{dx} \tau_b(-l_s) = k_s \frac{d}{dx} \tau_s(-l_s). \quad (2.41)$$

La solución a este problema esta dada por:

$$\tau_g(x) = \tau_s(0) e^{-\sigma_g x} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.42)$$

$$\tau_b(x) = \tau_s(-l_s) e^{\sigma_g(x+l_s)} \quad -(l_s+l_b) \leq x \leq l_s \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \tau_s(x) = & \frac{1}{2\sigma_s [(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]} \\ & \left\{ [(g-1)e^{\sigma_s x} - (g+1)e^{-\sigma_s x}] \int_{-l_m}^x [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x')} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x')}] G(x') dx' + \right. \\ & \left. [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x)}] \int_x^0 [(g-1)e^{\sigma_s x'} - (g+1)e^{-\sigma_s x'}] G(x') dx' \right\} \\ & -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.44) \end{aligned}$$

donde

$$g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} \quad \text{y} \quad b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s} \quad (2.45)$$

Como puede notarse, para determinar completamente las soluciones, es necesario especificar la función $G(x)$, la cual, depende de la fuente de calor en cuestión.

Absorción de la radiación. Modelos de fuentes de calor

Podemos considerar que la absorción de la radiación ocurre de dos formas distintas, dependiendo de las propiedades ópticas de la muestra, lo que da lugar a dos modelos para la fuente de calor $g(x,t)$: el modelo de fuente en el volumen (Ley de Beer) y el modelo de fuente superficial.

En el modelo de absorción de Beer se considera que la radiación incidente se absorbe de manera que la intensidad de la fuente de calor generada en el interior del material disminuye exponencialmente con la profundidad. La atenuación de la intensidad de la fuente de calor esta caracterizada por el parámetro β , denominado coeficiente de absorción óptica, característico de cada material y que depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Así, se tiene

$$G(x) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} e^{-\beta x} \quad \text{Absorción volumétrica} \quad (2.46)$$

Este modelo de absorción es apropiado para los materiales dieléctricos. Para la mayoría de los metales, por el contrario, es aplicable el modelo de absorción superficial, en el cual se supone que la energía radiante se absorbe en la superficie del material, originando la fuente de calor superficial, para la cual se tiene

$$G(x) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} \delta(x) \quad \text{Absorción superficial} \quad (2.47)$$

Expresiones para la temperatura en las caras de la muestra

Para cuantificar la magnitud de la señal FA nos interesa la temperatura de la muestra en sus dos caras. Estas pueden obtenerse sustituyendo $x = 0$ y $x = -l_s$ y la expresión para $G(x)$, apropiada al tipo de absorción de radiación, en la ecuación (2.43). El resultado es el siguiente,

Absorción Volumétrica (Absorción de Beer)

$$\tau_s(0) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.48)$$

$$\tau_s(-l_s) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{2(r+g) - (r+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s} e^{-\beta l_s} + (r-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.49)$$

Absorción Superficial

$$\tau_s(0) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)e^{-\sigma_s l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.50)$$

$$\tau_s(-l_s) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[\frac{2}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.51)$$

Cabe hacer notar que, para materiales ópticamente opacos ($\beta l_s \gg 1$) y a frecuencias de modulación para las que la longitud de difusión térmica es mucho mayor que la longitud de penetración óptica ($r = \beta / \sigma_s \gg 1$) las expresiones (2.48) y (2.49), las cuales se obtuvieron mediante el uso del modelo de absorción volumétrica, se reducen a las expresiones (2.50) y (2.51), obtenidas usando el modelo de absorción superficial. Así, para mayor generalidad, de aquí en adelante se consideraran solo las expresiones (2.48) y (2.49), las cuales se obtuvieron a partir del modelo de absorción volumétrica.

El pistón acústico. Variación de la presión en la celda

El proceso de difusión origina una variación periódica en la temperatura del gas, la cual esta dada por la componente sinusoidal (ac) de la solución, ver Ecs. (2.32), (2.42) y (2.48):

$$\phi_{ac}(x,t) = \tau_s(0) e^{-\sigma_s x + j\omega t} \quad (2.52)$$

En esta ecuación notamos que a una distancia de $2\pi\mu_g$, en la que μ_g es la longitud de difusión térmica, la variación periódica en la temperatura en el gas se amortigua casi totalmente (a un 0.19% de su valor inicial). Por tanto, podemos considerar que una capa de gas, de espesor $2\pi\mu_g$, adyacente a la superficie de la muestra, responde térmicamente a las variaciones periódicas de la temperatura en la superficie de la muestra. En esta capa de gas, el promedio espacial de la temperatura es:

$$\bar{\phi}(t) \approx \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \tau_s(0) e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.53)$$

Esta capa de gas se expande y contrae periódicamente, por lo cual podemos considerar que actúa como un pistón acústico, que genera una señal que se propaga a través del resto de la columna de gas.

El desplazamiento de este pistón se puede estimar utilizando la ley de los gases ideales:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}(t)}{T_0} = \frac{\tau_s(0)\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.54)$$

donde $T_0 = \Phi_0 + \Phi_E$, siendo Φ_0 la temperatura ambiente en las paredes de la celda y Φ_E el incremento en la temperatura debido a la componente estacionaria del calor absorbido. Además, se ha considerado la temperatura dc (la componente no sinusoidal) promedio de esta capa superficial de gas igual a la temperatura dc en la superficie del sólido.

El incremento en la presión en la celda puede determinarse si suponemos que el resto del gas responde adiabáticamente a la acción del pistón:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad (2.55)$$

donde P_0 y V_0 representan la presión ambiental y el volumen de la cámara, respectivamente, γ es el coeficiente de calores específicos y $-\delta V$ es el incremento en el volumen.

Utilizando la expresión (2.54) en la (2.55), se obtiene para el cambio en la presión en la celda

$$\delta P(t) = Q e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (2.56)$$

donde

$$Q = \frac{\tau_s(0) \gamma P_0}{\sqrt{2} T_0 l_g a_g} \quad (2.57)$$

La forma explícita de Q es:

$$Q = \frac{\beta l_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.58)$$

Para frecuencias típicas, de 20 Hz en adelante, el espesor del pistón térmico toma los valores

$$2\pi\mu_g = \sqrt{\alpha_g / \pi f} \leq 0.35 \text{ cm}.$$

En esta situación, la longitud l_g de la capa de aire en la celda debe ser algunas veces mayor que el espesor de este pistón térmico. El dispositivo experimental desarrollado en base a este modelo se denomina celda FA convencional o celda cerrada.

Casos límite

La expresión total encontrada para $\delta P(t)$, Ec. (2.56), se presenta difícil de interpretar debido a la complicada expresión que tiene Q , Ec. (2.58). Por lo cual, se examinarán algunos casos especiales en los cuales Q se transforma en una expresión relativamente simple. Estos casos se agrupan de acuerdo a la opacidad óptica de los sólidos, determinada por la relación entre la longitud de absorción óptica $\mu_\beta = 1/\beta$ y el espesor l_s del sólido.

Para cada categoría de opacidad óptica, se consideran tres casos de acuerdo a la magnitud relativa de la longitud de difusión térmica μ_s respecto de l_s y μ_β . Además, para facilitar la escritura es conveniente definir

$$C = \gamma P_0 I_0 / 2\sqrt{2} l_g T_0 \quad (2.59)$$

Antes de entrar en materia, a continuación se presentan algunas definiciones a usar:

- Se denomina **longitud de absorción óptica** μ_0 de una sustancia para la radiación de longitud de onda λ a la distancia desde la superficie de incidencia a la que la luz es absorbida en un 63.2 % de su valor inicial (la intensidad de la luz decae en 36.8 %).
- Se dice que una muestra de espesor l_s es **ópticamente opaca**, para la radiación de longitud de onda λ , si su longitud de absorción óptica es pequeña comparada con su espesor ($l_s \gg \mu_0$), y es **ópticamente transparente**, si su longitud de absorción óptica es mayor que su espesor ($l_s < \mu_0$).
- Una muestra es **térmicamente delgada** si su espesor l_s es mucho menor que su longitud de difusión térmica ($l_s \ll \mu_s$) y es **térmicamente gruesa** si su espesor es mucho mayor que su longitud de difusión térmica ($l_s \gg \mu_s$).

Caso 1. Sólidos Ópticamente transparentes ($\mu_\beta > l_s$)

En este caso la luz se absorbe a través del espesor de la muestra. Se tiene $e^{-\beta l_s} \approx 1 - \beta l_s$.

1.a. Sólidos Térmicamente Delgados ($\mu_s \gg l_s$, $\mu_s \gg \mu_\beta$)

En este caso $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 1$ y $|r| > 1$, por tanto la expresión (2.58) se reduce a la forma,

$$Q = \frac{l_s C}{2a_g a_b k_s} (\beta - 2a_s - j\beta) \approx C \frac{(1-j)\beta l_s}{2a_g} \frac{\mu_b}{k_b} \quad (2.60)$$

Ya que μ_b / a_g es proporcional a ω^{-1} , entonces la señal acústica presenta esta dependencia.

Las propiedades térmicas del soporte aparecen en la expresión para Q .

1.b. Sólidos Térmicamente delgado ($\mu_s > l_s$, $\mu_s < \mu_\beta$)

En este caso $e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1$ y $|r| > 1$, por tanto la expresión (2.58) se reduce a la forma,

$$Q = \frac{\beta l_s C}{4a_g a_b^3 k_s b} [\beta^2 + 2a_s^2 - j(\beta^2 - 2a_b^2)]$$

$$Q \approx C \frac{(1-j)\beta l_s}{2a_g} \frac{\mu_b}{k_b} \quad (2.61)$$

La señal fotoacústica es de nuevo proporcional a βl variando como ω^{-1} , y depende solo de las propiedades térmicas del material de soporte ecuación (2.61) es idéntica a la ec. (2.60).

1.c. Sólidos Térmicamente Gruesos ($\mu_s < l_s$, $\mu_s \ll \mu_\beta$)

Ahora, se tiene $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$ y $|r| \ll 1$, por tanto la expresión (2.58) se reduce a la forma,

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) \quad (2.62)$$

Ya que $\mu_s < l_s$, en este caso las propiedades térmicas del material soporte son reemplazadas por aquellas del sólido. La luz que se absorbe dentro de la longitud de difusión térmica μ_s es la que contribuye a la señal, a pesar del hecho que la luz se absorbe a través de la longitud l_s del sólido. Q depende de la frecuencia como $\omega^{-3/2}$.

Caso 2. Sólidos Ópticamente Opacos ($\mu_\beta \ll l_s$)

En estos casos, la mayor parte de la luz se absorbe a través de una longitud pequeña comparada con l_s . Se tiene $e^{-\beta l_s} \approx 0$.

2.a. Sólidos Térmicamente Delgados ($\mu_s \gg l_s$, $\mu_s \gg \mu_\beta$)

En este caso $e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1$ y $|r| \gg 1$, por tanto la expresión (2.58) se reduce a la forma,

$$Q \approx C \frac{(1-j)}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) \quad (2.63)$$

Ahora tenemos “opacidad fotoacústica” al igual que opacidad óptica, en el sentido que la señal acústica es independiente μ_s y de β , respectivamente. La señal varía como ω^{-1} y depende de las propiedades térmicas del soporte.

2.b. Sólidos Térmicamente Gruesos ($\mu_s \ll l_s, \mu_s < \mu_\beta$)

En este caso $e^{-\beta l_s} \approx 0$, $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$ y $|r| > 1$, luego la expresión (2.58) se reduce a la forma,

$$Q = \frac{l_s C}{2a_g a_b k_s} (\beta - 2a_s - j\beta)$$

$$Q \approx C \frac{(1-j)}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{k_b} \right) \quad (2.64)$$

La ecuación (2.62) es análoga a la ecuación (2.63). pero los parámetros térmicos del material de soporte son reemplazados ahora por aquéllos del sólido (muestra). De nuevo la señal acústica es independiente de β y varía como ω^{-1}

2.c. Sólidos Térmicamente Gruesos ($\mu_s \ll l_s, \mu_s < \mu_\beta$)

Ahora, se tiene $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$ y $|r| < 1$, por tanto la expresión (2.58) se reduce a la forma,

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) C \quad (2.65)$$

En este caso, tratamos con un sólido muy opaco ($\beta l_s \gg 1$). Sin embargo, como $\mu_s < \mu_\beta$ este sólido no es “fotoacústicamente opaco”, ya que solo la luz absorbida dentro de la longitud de difusión térmica μ_s , contribuirá a la señal acústica. De esta manera, aun cuando el sólido es ópticamente opaco, la señal acústica será proporcional a $\beta \mu_s$. La señal depende de las propiedades térmicas del sólido y varía como $\omega^{-3/2}$.

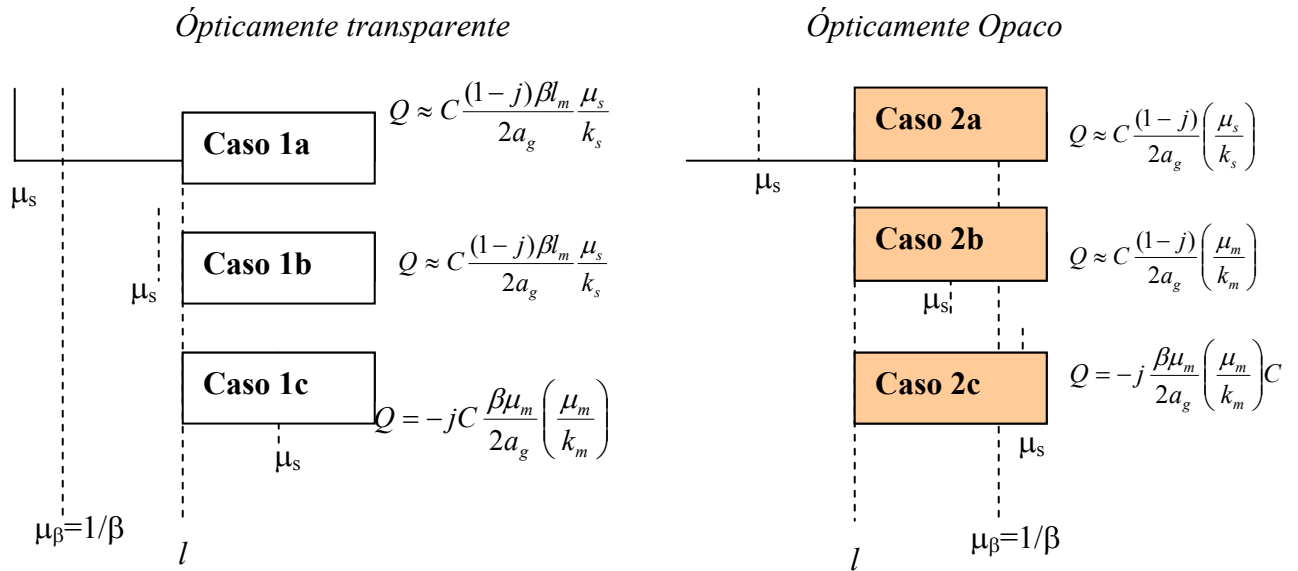


Figura 2.9, Representación de los casos limites discutidos en el modelo de (RG).

2.6 Caracterización térmica en sólidos

La técnica fotoacústica nos da la posibilidad de realizar la caracterización térmica en sólidos a temperatura ambiente mediante la determinación de la difusividad térmica en una configuración de transmisión de calor y de la medición de la efusividad térmica en la configuración de difusión.

2.6.1 Método para la Medición de la Difusividad Térmica en Sólidos.

Esta sección presenta un método de análisis de la señal fotoacústica obtenida en la configuración de transmisión de calor para realizar la medición de la difusividad térmica en sólidos opacos [14,15]. Se muestra la manera de obtener la difusividad térmica en sólidos opacos en general y su importancia en la aplicación a materiales con alta capacidad de difusión de calor como los metales, algunos semiconductores y otros, así como materiales cuyo espesor es pequeño, para los cuales los métodos actuales presentan importantes inconvenientes.

Aplicando el modelo de difusión térmico de Rosencwaig y Gersho [3] obtenemos que, para sólidos ópticamente opacos, la amplitud y diferencia de fase de la señal FA están dados, respectivamente por:

$$A = C_0 \frac{1}{f \sqrt{\cosh(2a_s l_s) - \cos(2a_s l_s)}} \quad (2.66)$$

Donde

$$C_0 = \frac{\sqrt{2\alpha_s \alpha_g} V_0 I_0}{T_0 l_g k_s \pi}$$

$$\Delta\varphi = -a \tan\left(\frac{\tan(a_s l_s)}{\tanh(a_s l_s)}\right) - \frac{\pi}{2} \quad (2.67)$$

En estas expresiones a_i , l_i , k_i y α_i representan el coeficiente de difusión térmico, el espesor, la conductividad térmica y la difusividad térmica del material i respectivamente. El subíndice i denota la muestra (s) y el gas (g), respectivamente. T_0 es la temperatura ambiente, I_0 la intensidad de la radiación y V_0 es una cantidad que depende solo de las características del micrófono.

La difusividad térmica puede obtenerse del comportamiento de la amplitud o la fase para altas frecuencias de modulación. Para el caso de la amplitud de la señal, tenemos que, si la muestra es térmicamente gruesa, $x = a_s l_s = \sqrt{f/f_c} \gg 1$, la ecuación (2.66) se reduce a

$$A = \sqrt{2} C_0 \frac{1}{f} e^{-\sqrt{f/f_c}} \quad (2.68)$$

Es decir, la amplitud de la señal FA decrece exponencialmente con la frecuencia de modulación como $(1/f) \exp(-\sqrt{f/f_c})$, donde

$$f_c = \alpha_s / \pi l_s^2 \quad (2.69)$$

es la frecuencia de corte de la muestra. Por tanto, puede obtenerse el coeficiente $c = f_c^{-1/2}$ en el argumento de la exponencial del ajuste de los datos experimentales y luego α_s .

Para el caso de la señal de fase, en el mismo régimen, la ecuación (2.67) se reduce a la forma,

$$\Delta\varphi = -\sqrt{\frac{f}{f_c}} + \pi/2 \quad (2.70)$$

Es decir, la fase de la señal FA decrece linealmente con \sqrt{f} . Luego, podemos obtener la pendiente de la fase $c = f_c^{-1/2}$ del ajuste de los datos experimentales y de esta la difusividad térmica α_s .

Para muchos materiales cualquiera de los dos procedimientos mencionados son apropiados

para determinar α_s en tanto que el intervalo de frecuencia de ajuste no corresponda a frecuencias tan altas que la razón ruido señal sea considerable o se presente el mecanismo termoelástico de generación de la señal FA. Sin embargo, para materiales con gran capacidad de difusión de calor como los metales, algunos semiconductores y otros, así como muestras cuyo espesor es pequeño el régimen térmicamente grueso puede ocurrir en cientos o varios miles de Hz.

Estas dificultades pueden evitarse con un método que analice la señal FA a bajas frecuencias de modulación. En el régimen térmicamente fino, a saber si $x = l_s a_s \ll 1$, la amplitud de la señal FA dada en la ecuación (2.66) se reduce a:

$$A = \frac{C_0}{l_s} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (2.71)$$

En este caso, la amplitud de la señal FA decrece como $f^{-1.5}$ con el incremento en la frecuencia de modulación y no es posible obtener α_s mediante ajuste a los datos experimentales.

Por otra parte, si $f / f_c \leq (\pi/2)^2$ la expresión para la fase, ecuación (2.67), se puede escribir en la forma lineal (ver apéndice)

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\pi f_c} f - 3\pi/4 \quad (2.72)$$

Con un error relativo en esta aproximación menor que el 1.2 % en todo este intervalo. Por tanto, podemos asegurar que la fase de la señal FA decrece linealmente con la frecuencia de modulación en este intervalo. Luego, la difusividad térmica α_s se puede obtener a partir de la determinación de la pendiente de la fase mediante ajuste con los datos experimentales.

Además, el tiempo de difusión de calor a través de la muestra τ_s se relaciona con la difusividad térmica α_s y el espesor l_s de la muestra en la forma $\alpha_s = l_s^2 / \tau_s$, por tanto de la ecuación (2.69) se obtiene

$$\tau_s = \frac{1}{\pi f_c} \quad (2.73)$$

Esta es precisamente la pendiente en la ecuación (2.73), la cual podemos escribir como

$$\Delta\varphi = -\tau_s f - 3\pi/4 \quad (2.74)$$

y es valida para las frecuencias de modulación en el intervalo,

$$0 \leq f < (\pi/2)^2 f_c \approx 2.467 f_c \quad (2.75)$$

De esta manera, la fase de la señal FA decrece linealmente con la frecuencia de modulación cuando esta varia desde 0 hasta $(\pi/2)^2 f_c$. Por tanto, por medio del ajuste de los datos experimentales de la fase de la señal FA a la ecuación lineal (2.72) se puede obtener el tiempo de difusión de calor a través de la muestra τ_s , y de este, usando las expresiones (2.73) y (2.69) la frecuencia de corte f_c y la difusividad térmica α_s de la muestra en estudio, respectivamente.

2.6.2 Análisis de la amplitud y fase de la señal fotoacústica para medición de la difusividad térmica

Régimen térmicamente grueso (RTG). Este régimen ocurre para aquellos valores de la frecuencia de modulación f en los que el espesor de la muestra es mucho mayor que la longitud de difusión térmica ($l_c \gg \mu_s$), es decir, cuando f es mucho mayor que la frecuencia de corte ($f \gg f_c$). En este régimen, la amplitud de la señal fotoacústica presenta el siguiente comportamiento:

Ya que $f \gg f_c$, entonces $\sqrt{f/f_c} \gg 1$ y $\cosh(2\sqrt{f/f_c}) \gg \cos(2\sqrt{f/f_c})$, luego la expresión (2.66) queda:

$$A = Co \frac{1}{f \sqrt{\cosh(2\sqrt{f/f_c})}} \quad (2.76)$$

Considerando, $\cosh(2\sqrt{f/f_c}) = \frac{e^{2\sqrt{f/f_c}} + e^{-2\sqrt{f/f_c}}}{2} \approx \frac{(e^{\sqrt{f/f_c}})^2}{2}$ obtenemos que la amplitud se reduce a la forma:

$$A = \sqrt{2} Co e^{-\sqrt{f/f_c}} / f \quad (2.77)$$

De esta manera en el RTG la amplitud de la señal FA decrece exponencialmente con la frecuencia de modulación f . Además, como la frecuencia de corte esta relacionada con la

difusividad térmica de la muestra α_s por la expresión (2.66), podemos determinar el coeficiente $Co = f_c^{-1/2}$ del argumento de la exponencial mediante el ajuste de la expresión (2.73) a los datos experimentales y de este obtener α_s .

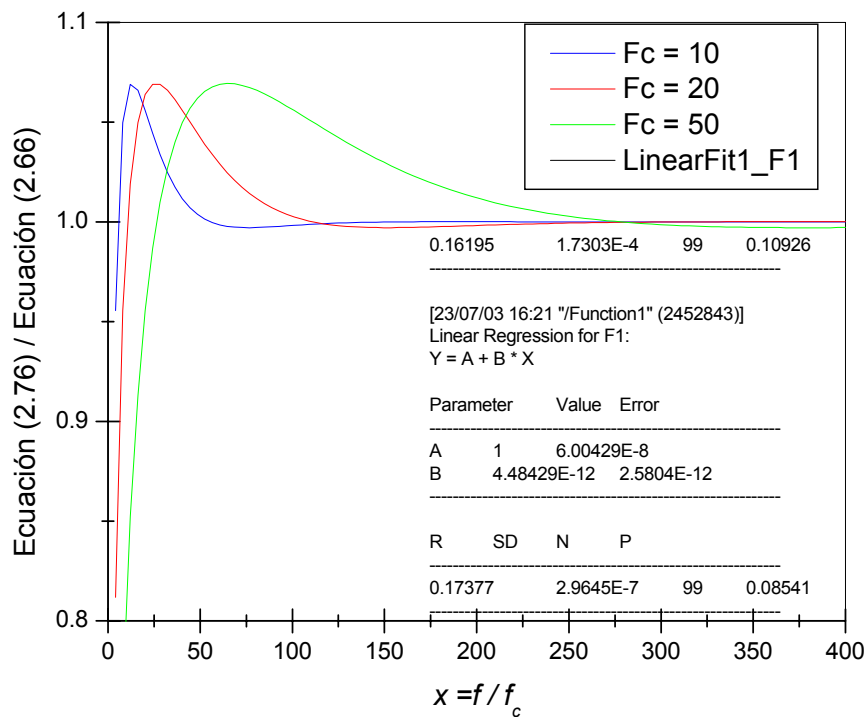


Figura 2.10 Comparación entre la ecuación (2.77) y la aproximación (2.66) para el RTG, para una frecuencia de corte de 10Hz, 20Hz, 50Hz,

En la figura (2.10) se muestra la comparación entre las ecuaciones (2.77) y (2.66) para la amplitud de la señal FA en función de $x = f / f_c$. Se observa como para valores $x > 5$ el comportamiento entre las dos expresiones es similar, en tanto que, para $x > (\pi/2)^2 \sim 2.5$, hay un error inferior al 5% en la aproximación (2.77).

En la Figura (2.10) se muestra la comparación entre las expresiones (2.77) y (2.66) elaborando una división entre ellas, comparando con su comportamiento, variando la frecuencia de corte 1Hz a 10Hz, 20Hz y 50Hz.

Análisis de la diferencia de fase

Régimen lineal en la frecuencia (RLF). Analizando la diferencia de fase $\Delta\varphi$ en el régimen $0 < f < (\pi/2)^2 f_c$ se observa que $\Delta\varphi$ tiene un comportamiento lineal con la frecuencia de modulación con la frecuencia de modulación f en el intervalo $[0, (\pi/2)^2 f_c]$, razón por la cual se le denomina régimen lineal en la frecuencia (RLF). Determinando la pendiente, $m = 1/\pi f_c$, de esta expresión y mediante el ajuste de los datos experimentales se puede hallar la frecuencia de corte f_c , y de esta la difusividad térmica α_s de la muestra en estudio.

$$\Delta\varphi = -a \tan\left(\frac{\tan(\alpha_s l_s)}{\tanh(\alpha_s l_s)}\right) - \frac{\pi}{2} \approx -\frac{1}{\pi f_c} f - \frac{3\pi}{4} \quad (2.78)$$

Por otra parte, como el tiempo de difusión τ_s de calor a través de la muestra esta relacionado con α_s y el espesor l_s por $\alpha_s = l_s^2 / \tau_s$, entonces de la expresión (2.67) se tiene

$$\tau_s = \frac{1}{\pi f_c} \quad (2.79)$$

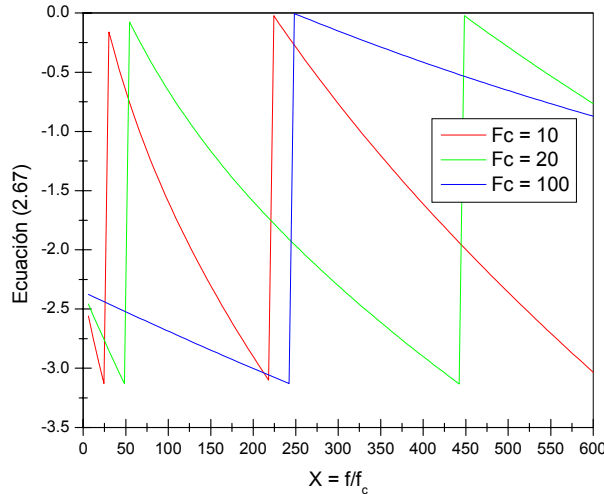


Figura 2.11 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.67) en función de f/f_c , con una frecuencia de corte de 10Hz, 20Hz, 100Hz,

En la figura 2.11 se muestra el comportamiento de $\Delta\varphi$ dada por la expresión (2.67). Se observa el comportamiento lineal en el intervalo $[0, (\pi/2)^2 f_c]$, y una forma discontinua en la curva. Pero al variar la frecuencia de corte la grafica cambio como se aprecia en la figura.

Régimen no lineal en la frecuencia (RNLF). Procediendo de manera análoga, pero ahora para el régimen $f > (\pi / 2)^2 f_c$ obtenemos un comportamiento discontinuo para $\Delta\varphi$ en la siguiente forma:

$$\Delta\varphi \approx \left(-\sqrt{\frac{f}{f_c}} + \frac{\pi}{2} \right) - n\pi \quad \text{para } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.80)$$

en los intervalos, $((2n-1)\pi/2)^2 f_c < f < ((2n+1)\pi/2)^2 f_c$, con un error relativo menor que el 0.5% en el primer intervalo $n = 1$, y un error decreciente en los siguientes intervalos.

En la figura 2.12 se muestra la grafica de la ecuación (2.67) para $\Delta\varphi$, ahora como función de $x^{1/2} = (f / f_c)^{1/2}$. Se observa el comportamiento dado por la expresión (2.78) y una conversión de (2.81), y el régimen térmicamente grueso, caracterizado por la frecuencia de modulación como \sqrt{f} , que inicia prácticamente desde el valor $(\pi/2)^2 f_c \approx 2.5 f_c$. En la figura 2.12 se muestra la grafica de (2.67) para $\Delta\varphi$, ahora como función de $x^{1/2} = (f / f_c)^{1/2}$. También se observa el comportamiento dado pero con una variedad de frecuencia de corte de 10 Hz, 20 Hz, y 50 Hz respectivamente. Donde el objetivo de estas repeticiones es verificar su repetitividad como se muestra en las figuras mencionado anterior mente

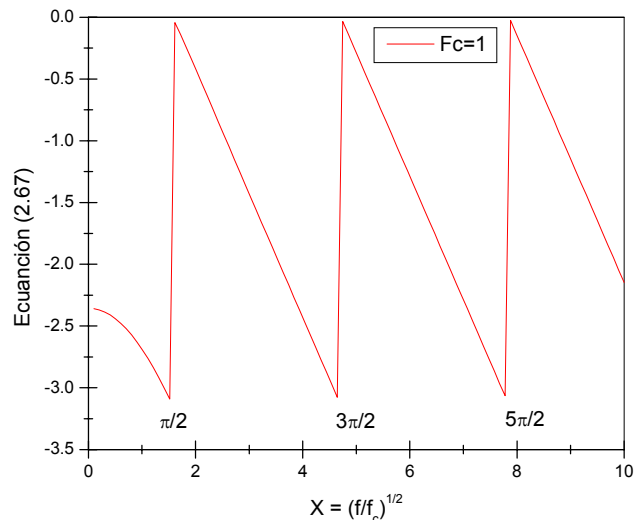


Figura 2.12 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.67) en función de $(f / f_c)^{1/2}$, con una frecuencia de corte de 1Hz

Montaje Experimental

En la figura 2.13, se muestra un esquema de la celda fotoacústica en configuración de transmisión de calor, utilizada para la medida de la difusividad térmica en sólidos. La muestra se encuentra adherida con grasa de vacío en la parte inferior de la celda, de manera que una de las caras de la muestra (cara delantera) esta en contacto con el aire en el interior de la celda y la otra da al exterior de la misma. Si se hace incidir radiación modulada en la cara trasera de la muestra, la energía absorbida por ésta genera una respuesta térmica que se transmite a través de la muestra y se difunde al interior de la cámara FA dando lugar a fluctuaciones de presión que son detectadas por el micrófono [6].

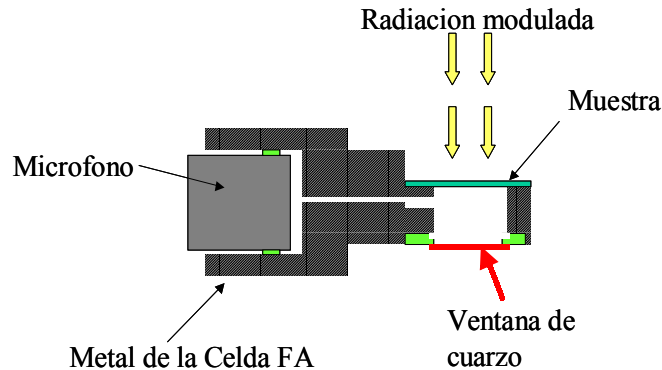


Figura (2.13) Diagrama esquemático de la celda fotoacústica en configuración de transmisión de calor

En la figura 2.14 se muestra el montaje experimental de la CFA utilizado para realizar estudios de difusión de calor en sólidos. El haz de luz se interrumpe periódicamente mediante un modulador mecánico (chopper), después, este haz modulado se desvía con un espejo y se hace incidir en dirección normal sobre la superficie de la muestra, la cual previamente se ha colocado sobre la CFA adherida con grasa de vacío. Luego, la señal FA generada es capturada y filtrada, con la frecuencia de referencia del chopper, mediante un amplificador lock-in. Finalmente, la señal filtrada es registrada por un computador, obteniendo un archivo de datos de la amplitud y la fase de la señal FA en función de la frecuencia de modulación.

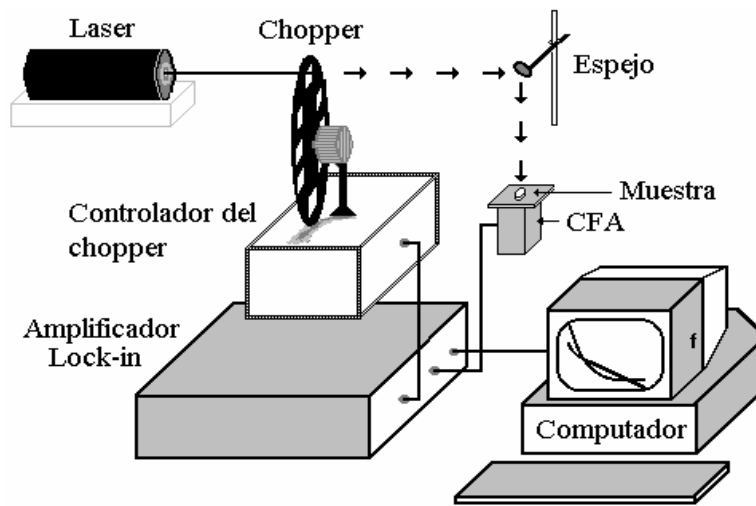


Figura (2.14) Montaje experimental para determinar la difusividad térmica en muestras sólidas

2.6.3 Determinación de la conductividad térmica y calor específico en sólidos

La conductividad térmica (k) nos da una medida de la cantidad de calor que fluye entre dos puntos por unidad de área y tiempo y unidad de gradiente de temperatura entre ellos [9], mientras que ρc mide la cantidad de calor que requerimos suministrar a un material por cada grado Kelvin de elevación de temperatura. Si k aumenta, ρc también crece y recíprocamente, así k y ρc están íntimamente relacionados. Por otra parte, k es directamente proporcional a la velocidad de difusión de calor (α). De esta manera, tenemos:

$$k = \rho c \alpha \quad (2.81)$$

La efusividad térmica esta dada por definición como :

$$e = \sqrt{k\rho c},$$

Luego, de estas dos expresiones encontramos que la conductividad térmica y el calor específico por unidad de volumen pueden expresarse en la forma:

$$k = e\sqrt{\alpha} \quad \text{y} \quad \rho c = \frac{e}{\sqrt{\alpha}} \quad (2.82)$$

Mediante estas expresiones y los valores conocidos para α y e , podemos determinar los valores correspondientes para k y ρc .

2.7 Bibliografía

- 1 A. G. Bell, Am. J. Sci, **20**, 305 (1880)
- 2 M. J. Adams and G. F. Kirkbright, Analyst, 102,281 (1977)
- 3 A. Rosencwaig and Gersho, J. Appl. Phys, **47**, 64 (1976)
- 4 F. A. Mc Donald and G. D. Wetsel, *J. Appl. Phys.* **49** 2313 (1978)
- 5 A. Rosenxwaig, Opt. Commun., **7**, 305 (1973)
- 6 C. K. Patel and A. C. Pam, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 517 (1981)
- 7 H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* **161**, 43-101 (1988)
- 8 G.A. West, J.J. Barret D.R. Siebert, K.V. Reddy, *Rev. Sci. Instr.* **54**, 797 (1985).
- 9 Y. S. Touloukian, R. W. Powell C. Y. Ho and M. C. Nicolasu, *Thermal Difusivity*, IFI/Plenum, New York (1973).
- 10 B. K. Bein and J. Pelzl, *Análisis of surfaces exposed to plasmas by nondestructive photoacoustic and photothermal*, Plasma diagnostics Cap 6; academic press (1989).
- 11 M. A. J. Angström, Philos. Mag. 25, 181 (1863)
- 12 E Marin, J Marín-Antuña, P Díaz Arencibia, *On the wave treatment of the conduction of heat in photothermal experiments with solids*, Eur. J. Phys. **23** 523-532 (2002).
- 13 R. Li Voti, O. B. Wriqth M. Bertolotti, , G.L. Liakhouo, S. Paoloni, C. Sibia, *Thin transparent film characterization by photothermal reflectance*, Review of Scientific Instrumens Vol 74, No 1 (2003).
- 14 José Antonio Calderón Arenas, Tesis De Doctorado *Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores, Materiales Porosos y Metales mediante la Técnica Fotoacústica*, México, (1997).
- 15 A. Calderon, R. A. Muñoz Hernández, S. A. Tomas, A. Cruz Orea and F. Sánchez Sinencio, J. Appl. Phys., **84**, pp. 6327-6329 (1998)
- 16 M. Bertolotti, R. Li Voti, G.L. Liakhouo, S. Paoloni, C. Sibia, *Thermal wave reflection and refraction: Theoretical and experimental evidence*. J. Appl. Phys., Vol.85, No 7, (1999).
- 17 D.P. Almond P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, CHAPMAN & HALL First edition (1996).
- 18 R. A. Hartunian and R. L. Varwig, *Phys. of Fluids* **5**, 169-174 (1962)
- 19 J. A. L. E. Prescott and J. D. Cobine, *J. Appl. Phys.* **42**, 587-601 (1971)
- 20 G. Rousset, F, Lepoutre and L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* **54**, 2383 (1983)

Impedancia y efusividad térmica en sólidos

3.1 Introducción

Este capítulo está dividido en tres partes, la primera trata sobre los antecedentes de la impedancia y la efusividad térmicas, así como una analogía con la impedancia eléctrica. En la siguiente presentamos un método para la medición de la efusividad térmica en sólidos mediante la técnica fotoacústica [1]. Damos una revisión detallada del método introducido en la referencia [1] y mostramos la conveniencia de su aplicación en los rangos de frecuencias que van de 0 a $0.5 f_c$ y de $0.7 f_c$ a $3 f_c$. Asimismo, mediante la medición de la efusividad térmica en una variedad de metales y semiconductores en diferentes configuraciones referencia – muestra, demostramos la conveniencia y utilidad de esta metodología, a diferencia de la referencia [1], la cual se limitó a su aplicación en acero, titanio y hueso considerando una referencia de plata en todos los casos. En base al modelo RG, y para una configuración de difusión en un sistema de dos capas, presentamos una expresión teórica de la señal FA en función de la frecuencia de modulación y de un parámetro adimensional dado como la razón de las efusividades térmicas de la muestra de referencia y la muestra en estudio $b=e_m/e_r$. Mostramos que mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo teórico podemos determinar el parámetro de ajuste b , y por consiguiente la efusividad térmica de la muestra en estudio, previo conocimiento de la efusividad térmica de la muestra de referencia. Los resultados experimentales se obtienen mediante la técnica fotoacústica en configuración de difusión de calor en un sistema de dos

capas formado por la muestra de referencia y la muestra en estudio. Finalmente, presentamos la medición de la efusividad térmica de varias muestras metálicas y de semiconductores, y realizamos una comparación con valores de la literatura para mostrar la utilidad del método.

Los métodos comúnmente usados, que emplean la técnica fotoacústica, para determinar la efusividad térmica requieren la realización de dos mediciones, una con el sistema muestra referencia-muestra estudio y la otra solo con la muestra estudio. Luego, se realiza la razón de las dos mediciones, columna a columna, para posteriormente graficar la razón obtenida en función de la frecuencia de modulación y de esta obtener la efusividad térmica vía la determinación de parámetro de ajuste [2]. Esta metodología presenta las siguientes dos desventajas más importantes:

- Requiere que las dos mediciones se realicen bajo las mismas condiciones experimentales, alineamiento óptico, región de incidencia, presión en la celda, temperatura, hermeticidad de la celda, etc., lo cual es muy difícil asegurar.
- Es necesario efectuar la razón de datos de las dos mediciones columna a columna, de lo cual se obtiene una columna de datos tal que, al graficar contra la frecuencia de modulación se obtiene un perfil de puntos dispersos más o menos entre si, esto debido a que la razón de datos de las dos mediciones se debe realizar punto a punto, ambos correspondientes aproximadamente a la misma frecuencia de modulación, sin embargo, existe una incertidumbre en la frecuencia y es muy difícil que puntos experimentales de mediciones diferentes correspondan exactamente a la misma frecuencia de modulación.

Lo anterior conduce a que los resultados de esta metodología sean poco confiables y un ajuste del modelo teórico con los datos experimentales no convincente.

El método que aquí utilizamos tiene la importante ventaja sobre la metodología anteriormente descrita, en que solo requiere de una medición experimental, la cual se realiza en el sistema referencia-muestra, lo cual evita las dos desventajas discutidas, y esto repercute en un mejor ajuste del modelo teórico a los datos experimentales y a resultados más confiables y precisos.

Antes de introducir el concepto de impedancia térmica, se da en forma breve, la noción de impedancia eléctrica, con el fin de facilitar la presentación de este concepto como una analogía entre estos dos tipos de impedancia.

3.2 Impedancia eléctrica

Consideremos el circuito eléctrico lineal de la figura 3.1, en esta se muestra un voltaje aplicado $V(t)$ conectado en serie a un resistencia R , a una inductancia L y un capacitor C . Con una flecha se indica el sentido positivo de la corriente $I(t)$.

La aplicación de la ley de voltaje de Kirchoff en el circuito conduce a la relación

$$V(t) = RI + L \frac{dI}{dt} + \frac{Q}{C} \quad (3.1)$$

Donde Q es la carga positiva de la terminal superior del capacitor. Derivando la ecuación (3.1) respecto al tiempo obtenemos:

$$\frac{dV}{dt} = R \frac{dI}{dt} + L \frac{d^2I}{dt^2} + \frac{I}{C} \quad (3.2)$$

donde

$$Q(t) = \int_{t_0}^t I(t') dt' \quad (3.3)$$

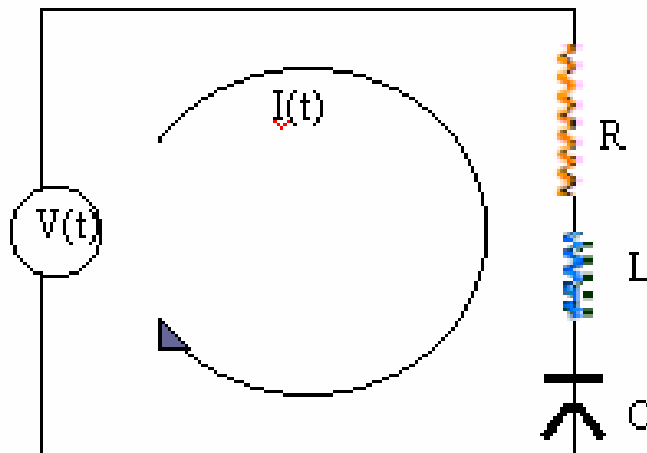


Figura 3.1 Circuito eléctrico RCL con un voltaje aplicado $V(t)$

Consideremos el caso particular de un circuito de corriente alterna donde el voltaje oscila sinusoidalmente con el tiempo sin variación de su amplitud. En este caso

$$V(t) = V_o e^{j\omega t} \quad (3.4)$$

sustituyendo en la ecuación (3.2), y tomando en cuenta que la intensidad de corriente tiene la forma $I_o e^{j\omega t}$, siendo I_o alguna constante compleja, obtenemos:

$$j\omega V_o e^{j\omega t} = \left[-\omega^2 L + j\omega R + \frac{1}{C} \right] I_o e^{j\omega t} \quad (3.5)$$

La cual, al dividir por $j\omega$ se transforma en

$$V_o e^{j\omega t} = \left[j\omega L + R + \frac{1}{j\omega C} \right] I_o e^{j\omega t} \quad (3.6)$$

Es decir,

$$\boxed{V_o e^{j\omega t} = Z I_o e^{j\omega t}} \quad (3.7)$$

Donde

$$Z = \left[j\omega L + R + \frac{1}{j\omega C} \right]$$

o bien,

$$Z = \left[R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \right] \quad (3.8)$$

La cantidad Z se denomina “*impedancia eléctrica*” del circuito y consta de dos partes: la parte real o resistencia (R) y la parte imaginaria o reactancia (X). La reactancia se divide a su vez en reactancia inductiva $X_L = \omega L$ y reactancia capacitiva $X_C = -1/\omega C$. El hecho de que la impedancia sea compleja significa que la corriente no esta en fase con el voltaje aplicado. Físicamente, la impedancia eléctrica representa la oposición que presenta el sistema como un todo, al paso de la corriente eléctrica alterna.

3.3 Impedancia térmica y efusividad

Inercia térmica

Desde la década de los 60's surgen las primeras referencias, en artículos de investigación sobre propiedades termofísicas de los materiales, sobre la importancia de la cantidad $k\rho c$ como una medida de la capacidad de intercambiar calor Hartutunian (1962), Rich (1971)[3], cantidad que con el tiempo fue denominada *inercia térmica* Pelzl, 1989[4]:

$$\text{Inercia térmica} \quad k\rho c \quad (3.9)$$

La importancia de esta cantidad termofísica toma importancia en procesos de calentamiento o enfriamiento que varían con el tiempo en superficies y transporte de calor a través de cuerpos compuestos en capas.

Efusividad térmica

En 1977 Aamodt, Murphy y Parker [5] marcan la importancia de la cantidad $\sqrt{(k\rho c)}$, al presentar una tabla que indica las propiedades térmicas a considerar para la elaboración de una celda fotoacústica, como la difusividad térmica, la conductividad térmica, y el valor de un parámetro cuyas unidades son $Ws^{1/2}/m^2K$, hoy día identificadas con las unidades de la efusividad térmica.

Son Beín y Pelzl en 1989 [3] que introducen el concepto de efusividad térmica como lo conocemos hoy día al estudiar la distribución de temperatura en el problema del sólido semi-infinito inmerso en una atmósfera de gas calentado periódicamente en su superficie por radiación incidente modulada, ver ecuación 2.10. De esta, deducen que valores bajos de la cantidad $\sqrt{(k\rho c)}$, llamada la **efusividad** de la muestra, conduce a altas amplitudes de oscilación de la temperatura superficial, y valores bajos de la difusividad térmica conducen a una rápida atenuación de la amplitud más allá de la superficie. Por otra parte, valores altos de la efusividad conducen a bajas amplitudes de oscilación de la temperatura superficial, y valores altos de la difusividad contribuyen a una penetración relativamente

profunda de la onda térmica. Valores altos o bajos de la efusividad de sólidos normalmente combinan con valores altos o bajos de la difusividad térmica [6]. De estas consideraciones concluyen que la efusividad térmica de una sustancia da una medida de su capacidad de intercambio de calor con su entorno y por consiguiente que es una propiedad de superficie.

De primera impresión, la efusividad térmica, denotada por “ e ” y con dimensión $Ws^{1/2}/m^2k$, da la idea de ser una cantidad más abstracta de lo que en realidad es, sin embargo, todos estamos muy familiarizados con ella. Si tocamos dos cuerpos de la misma temperatura pero con diferentes valores de e , nos parecerá que no son igual de fríos o calientes, sino percibiremos que uno de ellos es mas frío o caliente que el otro. De acuerdo a la relación:

$$T_m = \frac{\sqrt{(k\rho c)_1}T_1 + \sqrt{(k\rho c)_2}T_2}{\sqrt{(k\rho c)_1} + \sqrt{(k\rho c)_2}} \quad (3.10)$$

Esta expresión representa la temperatura de contacto T_m independiente del tiempo, entre dos cuerpos semi-infinitos de diferentes efusividades y diferentes valores iniciales de temperatura T_1 y T_2 , T_m es más cercana a la temperatura del cuerpo de mayor efusividad, de manera que la temperatura de contacto que sentimos es una función de la efusividad del cuerpo que tocamos [4], fig. 3.2.



(a)



(b)

Fig. 3.2 Intercambio de calor entre la mano y (a) la madera con $e = 0.047$ $Ws^{1/2}/cm^2k$ y (b) el Aluminio con $e = 2.464$ $Ws^{1/2}/cm^2k$

Impedancia térmica

En analogía con la definición de impedancia eléctrica, ver sección 3.2, la impedancia de la onda térmica se define como una proporción de la temperatura a la densidad de flujo de calor, ver ecuación 2.10, dada por:

$$Z = 1/k\sigma = 1/\sqrt{j\omega\rho ck} \quad (3.11)$$

es decir,

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} \frac{1}{\sqrt{k\rho c}} e^{-j\pi/4} \quad (3.12)$$

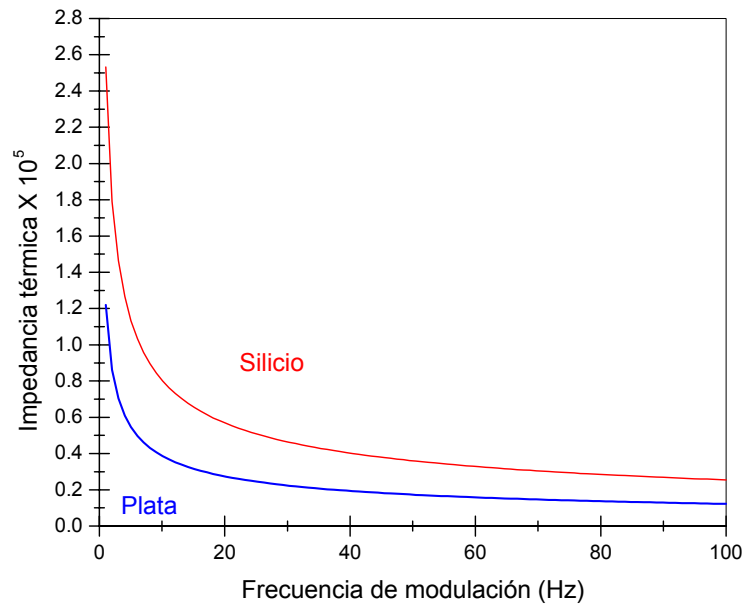


Fig. 3.3 Impedancia térmica contra frecuencia de modulación para (a) silicio $e = 32,535.48 \text{ Ws}^{1/2}/\text{mK}$ y (b) plata $e = 15,669.27 \text{ Ws}^{1/2}/\text{mK}$.

En el contexto de la difusión de calor identificamos al flujo de calor con la corriente eléctrica y a la diferencia de temperatura con la diferencia de potencial. Luego, en analogía con el caso eléctrico podemos decir que en el contexto térmico:

“El flujo de calor difundido entre dos puntos de un medio es equivalente a la razón entre la diferencia de temperatura entre estos puntos y la impedancia térmica del medio.”

De la expresión 3.12, observamos las siguientes características de la impedancia térmica:

- Es una cantidad compleja, lo que indica que el flujo de calor no está en fase con la temperatura, sin embargo, esta diferencia de fase es constante, a diferencia del caso eléctrico, la cual depende de la frecuencia de la inductancia y la capacitancia.
- Es inversamente proporcional a \sqrt{f} , luego su magnitud es menor con el incremento en la frecuencia y recíprocamente. Considerando la dependencia directa de la velocidad de propagación de la onda térmica (v_{ot}) con \sqrt{f} , expresión 2.11, deducimos que Z es inversamente proporcional a v_{ot} , lo cual muestra el carácter de resistencia al flujo de calor de la impedancia térmica.
- Excepto por el factor $1/\sqrt{2\pi f}$, su magnitud es el recíproco de la efusividad térmica del medio.
- Determina la magnitud de la onda térmica en la superficie del material.

De lo anterior podemos concluir que la impedancia térmica representa la oposición que presenta el medio al flujo de calor que varía con el tiempo y su determinación queda establecida al conocer la efusividad térmica del medio. En lo que sigue se presenta una revisión método directo para la determinación de la efusividad térmica en sólidos.

3.8 Modelo teórico de la señal fotoacústica en configuración de difusión para un sistema de dos capas.

En este modelo teórico se considera al mecanismo de difusión térmica como el principal responsable de la producción de la señal foto-acústica.

Consideremos un sistema de dos capas muestra-referencia inmerso en una atmósfera de aire iluminado uniformemente con un flujo modulado de radiación en la superficie $x=0$ de la referencia [7]. como se muestra en la Figura 3.4.

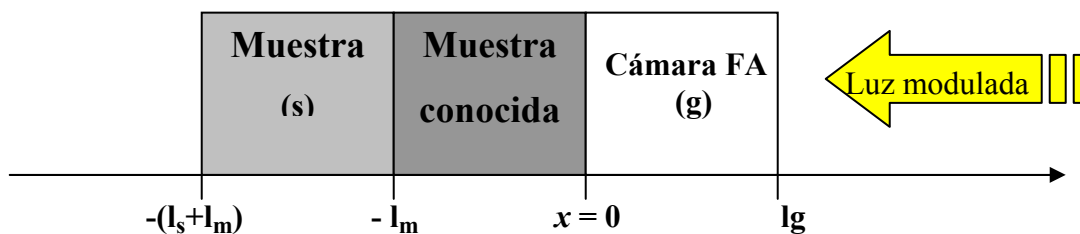


Figura 3.4 Sección transversal del sistema muestra-referencia inmerso en una atmósfera de aire iluminado uniformemente con un flujo modulado de radiación en la superficie $x=0$ de la referencia.

Da la ecuación (2.56) del capítulo 2 tenemos que el cambio en la presión del gas en esta configuración esta dada por

$$\delta P(t) = Q e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (3.13)$$

donde

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_m l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_m l_m} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_m l_m} + 2(b-r)e^{-\beta l_m}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_m l_m} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_m l_m}} \right] \quad (3.14)$$

Si consideramos que la superficie de incidencia es ópticamente opaca y que el aire tiene una efusividad térmica despreciable respecto a la mayoría de los sólidos, la expresión anterior se reduce a:

$$Q \approx \frac{1}{f} \left[\frac{(b+1)e^{a_s l} e^{j a_s l} - (b-1)e^{-a_s l} e^{-j a_s l}}{(b+1)e^{a_s l} e^{j a_s l} + (b-1)e^{-a_s l} e^{-j a_s l}} \right] \quad (3.15)$$

Donde la constante se ha normalizado a la unidad y b es un parámetro adimensional definido como la razón de la efusividad de la muestra a la de la referencia, esto es,

$$b = e_m / e_r \quad (3.16)$$

Considerando el cambio de variable

$$a_s l = \sqrt{\frac{f}{f_c}} = \sqrt{x} \quad (3.17)$$

donde f_c esta dada por (2.69) y representa la frecuencia a la cual la longitud de difusión térmica es igual al espesor de la muestra de incidencia, entonces (3.15) queda en la forma:

$$Q \approx \frac{1}{x} \left[\frac{(b+1)e^{\sqrt{x}} e^{j\sqrt{x}} - (b-1)e^{-\sqrt{x}} e^{-j\sqrt{x}}}{(b+1)e^{\sqrt{x}} e^{j\sqrt{x}} + (b-1)e^{-\sqrt{x}} e^{-j\sqrt{x}}} \right] \quad (3.18)$$

La cual puede describirse en la forma compleja $\text{Re}Q + i \text{Im}Q$ como:

$$Q \approx \frac{1}{x} \left[\frac{(b+1)^2 e^{2\sqrt{x}} - (b-1)^2 e^{-2\sqrt{x}} - j2(b+1)(b-1)\text{sen}(2\sqrt{x})}{\text{Cos}^2(\sqrt{x})[(b+1)e^{\sqrt{x}} + (b-1)e^{-\sqrt{x}}]^2 + \text{Sen}^2(\sqrt{x})[(b+1)e^{\sqrt{x}} - (b-1)e^{-\sqrt{x}}]^2} \right] \quad (3.19)$$

También podemos expresar a Q en forma polar $Q \approx Ae^{j\varphi}$, donde A es su amplitud y φ su fase. Después de realizar los cálculos respectivos obtenemos que la amplitud de (3.19) esta dada por :

$$A \approx \frac{1}{x} \left[\frac{\sqrt{[(b+1)^2 e^{2\sqrt{x}} - (b-1)^2 e^{-2\sqrt{x}}]^2 + [2\text{sen}2(\sqrt{x})(b+1)(b-1)]^2}}{(b+1)^2 e^{2\sqrt{x}} + (b-1)^2 e^{-2\sqrt{x}} + 2(b+1)(b-1)\cos^2(2\sqrt{x})} \right] \quad (3.20)$$

y la fase como:

$$\varphi = -a \tan \frac{2(b+1)(1-b)\text{sen}(2\sqrt{x})}{(b+1)^2 e^{2\sqrt{x}} - (b-1)^2 e^{-2\sqrt{x}}} \quad (3.21)$$

Por su importancia analicemos los regímenes térmicamente fino (RTF) y térmicamente grueso (RTG).

Caso 1: Régimen térmicamente fino (RTF). $\sqrt{x} = \sqrt{f/f_c} \ll 1,$

La amplitud (3.20) se reduce a:

$$A \approx \frac{1}{x} \frac{1}{b} \quad (3.22)$$

y la diferencia de fase (3.21):

$$\varphi \approx 0 \quad (3.23)$$

Caso 2: Régimen térmicamente grueso (RTG). $\sqrt{x} = \sqrt{f/f_c} \gg 1,$

La amplitud (3.20) se reduce a:

$$A \approx \frac{1}{x} \quad (3.24)$$

y la diferencia de fase (3.21):

$$\varphi \approx 0 \quad (3.25)$$

De estos resultados se sigue que la expresión para la amplitud de la señal FA, ec. (3.20), es la más sensible al parámetro b , y sobre todo en rangos de frecuencia fuera del RTG.

En la figura 3.5 se muestra el comportamiento de la ecuación (3.20), expresión general de la amplitud de la señal FA, para diversos valores de b . En esta figura se observa que la amplitud de la señal FA se comporta como x^{-1} , modulada por el siguiente factor dependiente del parámetro b :

$$factor(x) = \left[\frac{\sqrt{[(b+1)^2 e^{2\sqrt{x}} - (b-1)^2 e^{-2\sqrt{x}}]^2 + [2(b+1)(1-b)\text{sen}(2\sqrt{x})]^2}}{[(b+1)^2 e^{2\sqrt{x}} + (b-1)^2 e^{-2\sqrt{x}}] + [2(b+1)(b-1)\text{Cos}(2\sqrt{x})]} \right] \quad (3.26)$$

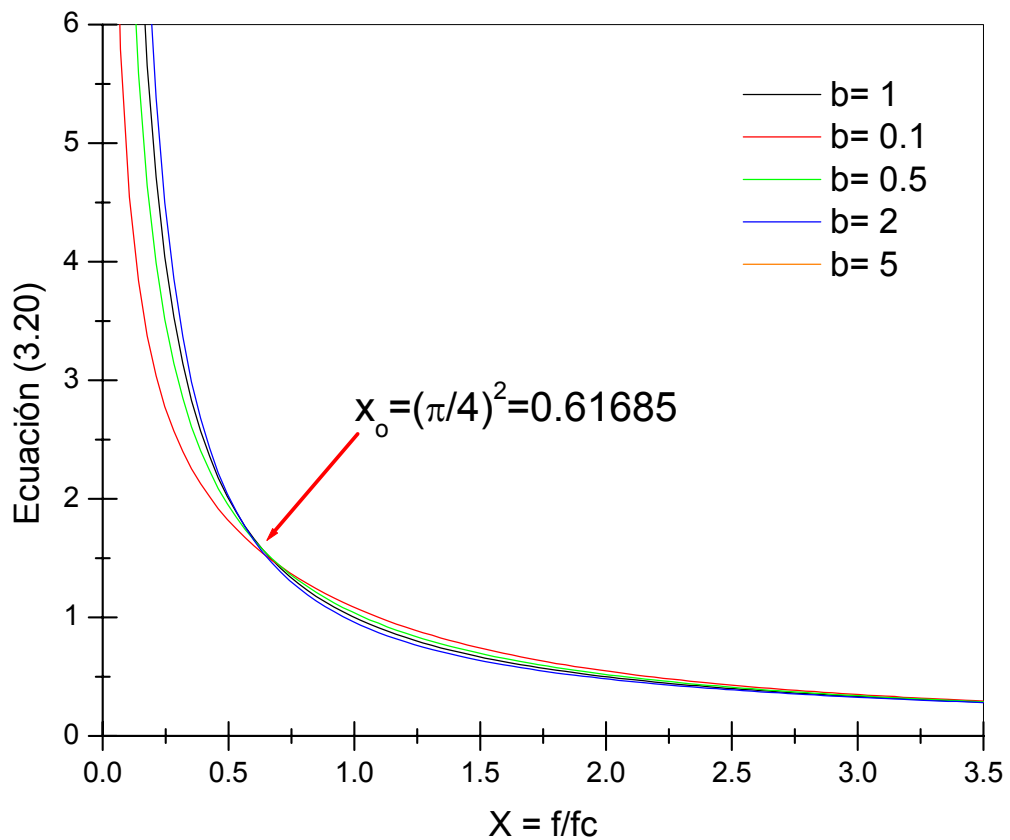


Figura 3.5 Comportamiento de la amplitud de la señal FA, ec. (3.20), para $b=0.1$, $b=0.5$, $b=1$, $b=2$ y $b=5$.

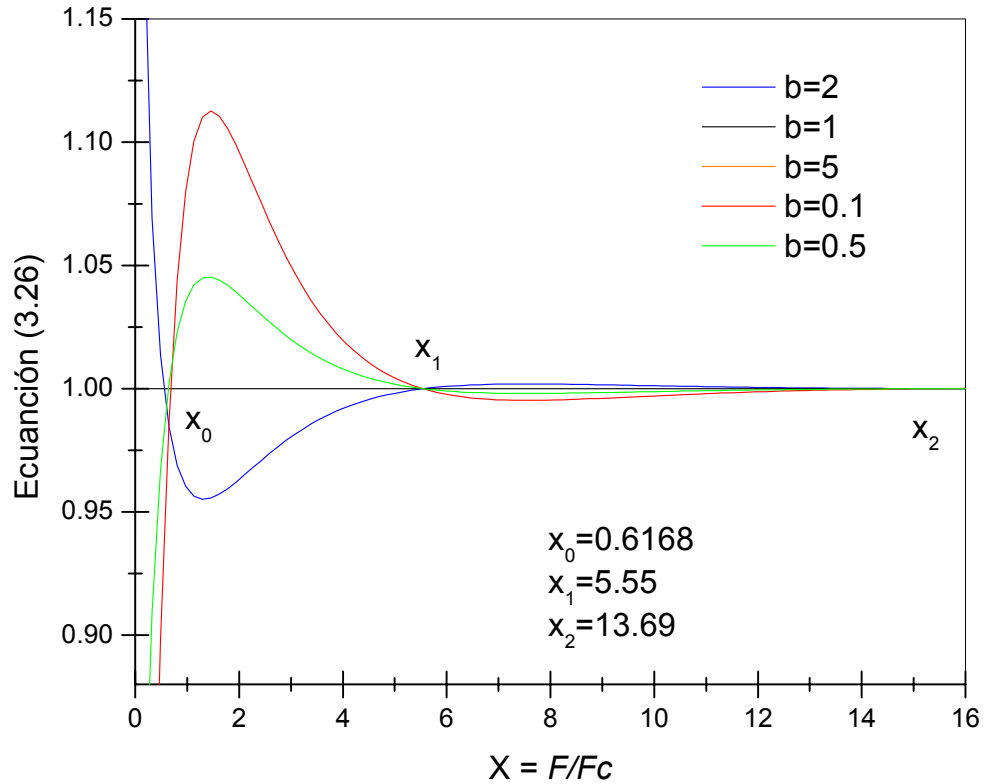


Figura 3.6 Comportamiento del factor en (3.26) para $b=0.1$, $b=0.5$, $b=1$, $b=2$ y $b=5$.

De (3.26) se deduce que, si $2\sqrt{x} = (2n+1)\frac{\pi}{2}$ con $n=0,1,2,3,\dots$ entonces $F(x)=1$ para todo valor de b . En la figura 3.6 se muestra la gráfica de (3.26) para $b=0.1$, $b=0.5$, $b=1$, $b=2$ y $b=5$. En esta se aprecia que desde $x_0 = (\pi/4)^2 \approx 0.6168$ hasta $x_1 = 9x_0 \approx 5.55$, es el rango en donde se puede encontrar con más seguridad un apropiado intervalo de ajuste a los datos experimentales, lo cual permitirá hallar el parámetro b y por ende la efusividad térmica de la muestra a estudio. En general como $x=f/f_c$, entonces, para $f = (2n+1)^2(\pi/4)^2 f_c$, el factor dado por (3.26) es igual a uno y por lo tanto la amplitud

de la señal FA se comporta como x^{-1} para todo valor de b . Luego para hallar la efusividad de la muestra en cuestión, es necesario que la efusividad de la muestra en contacto con ésta tenga una efusividad lo más diferente posible.

La aplicación de esta metodología a los resultados experimentales, lo cual se presenta en la sección 3.6, muestra mejores ajustes de (3.20) a los puntos experimentales en cada caso en los rangos de frecuencias que van desde bajas frecuencias hasta $0.5 f_c$ y de $0.7 f_c$ a $3 f_c$. Esto puede expresarse observando la figura 3.5, en la cual se aprecia que en los intervalos $0 < f_c < 0.5 f_c$ y $f_c < x < f_c$ el valor del parámetro $b = e_m / e_r$ caracteriza la forma de la curva de la amplitud de la señal FA.

Por lo anterior, una vez conocida la efusividad térmica (e_r) de la muestra en contacto con la muestra a estudio, es posible determinar la efusividad térmica de la muestra, al calcular el parámetro $b = e_m / e_r$ del ajuste de la expresión dada por (3.18), a los datos experimentales de la amplitud de la señal FA.

3.5 Esquema experimental

En la figura 3.7 se muestra el montaje experimental de la técnica fotoacústica utilizado para realizar estudios resueltos en la frecuencia. El haz de luz se interrumpe periódicamente mediante un modulador mecánico (chopper), después este haz modulado se desvía con un espejo y se hace incidir en dirección normal sobre la superficie de la muestra, la cual previamente se ha colocado sobre la celda FA adherida con grasa de vacío. Luego, la señal FA generada es capturada y filtrada, con la frecuencia de referencia del chopper, mediante un amplificador lock-in. Finalmente, la señal filtrada es registrada por un computador, obteniendo un archivo de datos de la amplitud y la fase de la señal FA en función de la frecuencia de modulación.

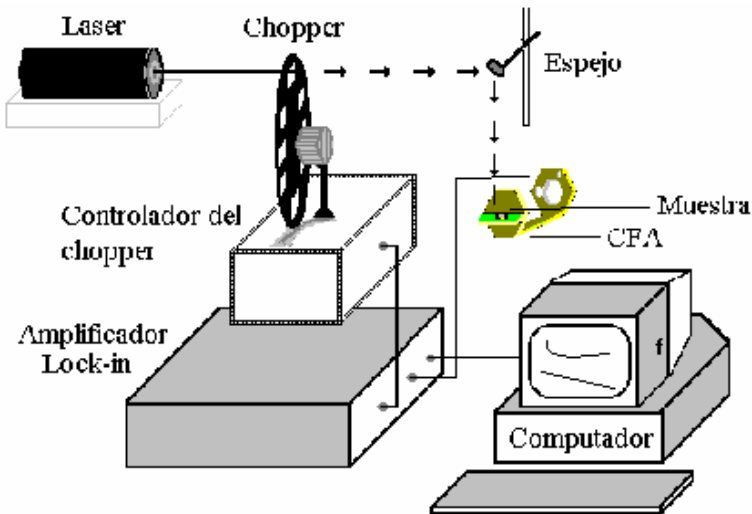


Figura 3.7 sección transversal de la configuración experimental empleada para medir la efusividad térmica de un material sólido con la celda fotoacústica.

En la figura (3.8) se muestra el esquema de la celda fotoacústica en configuración de difusión de calor. La muestra en estudio (m) es adherida a la muestra de referencia (r) mediante el uso de pasta térmica, luego este sistema bicapa se adhiere al orificio trasero de la celda FA usando grasa de vacío como se muestra en la figura. Después, se hace incidir la radiación modulada en forma perpendicular sobre la ventana de cuarzo. La radiación atraviesa la ventana e incide sobre la superficie de la muestra de referencia, del calor generado una parte se difunde hacia el gas en la cámara FA y la otra parte se transmite a través de la muestra de referencia pasando a la muestra en estudio, originando la señal acústica que será capturada por el detector.

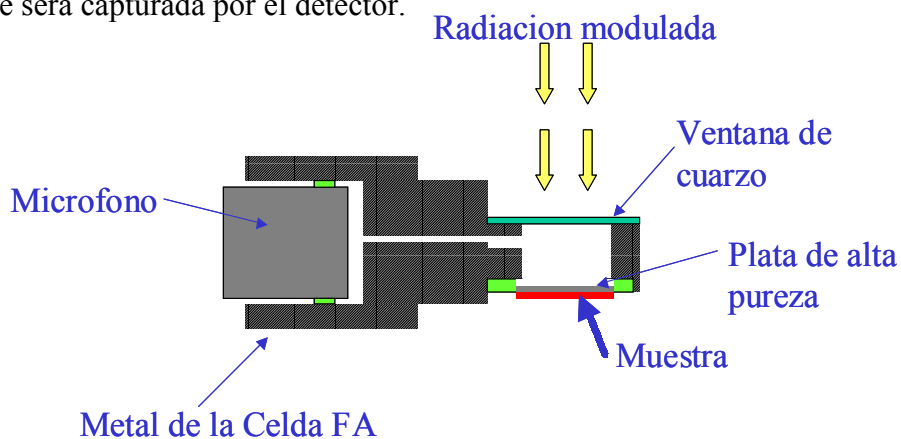


Figura 3.8 Esquema de la celda FA en configuración de difusión de calor

3.6 Aplicación a la medida de la efusividad térmica en metales y semiconductores (Ti, Cu, Si y GaAs)

En la tabla 3.1 se muestran las muestras analizadas, así como su espesor, medido con un micrometro mitutoyo de $1\mu m$ de precisión.

	Muestra	$l_s (\mu m)$
1.	Ti (alta pureza)	236 ± 5
2.	Ag (alta pureza)	171 ± 3
3.	Cu (alta pureza)	445 ± 5
4.	Si (cristalino)	486 ± 2
5.	GaAs (cristalino)	347 ± 2

Tabla 3.1 Tipos de muestras y espesores.

En las figuras 3.9 – 3.15 se muestran las gráficas de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia de modulación, los puntos muestran los datos experimentales y las curvas continuas el ajuste de la expresión (3.20) a los datos experimentales.

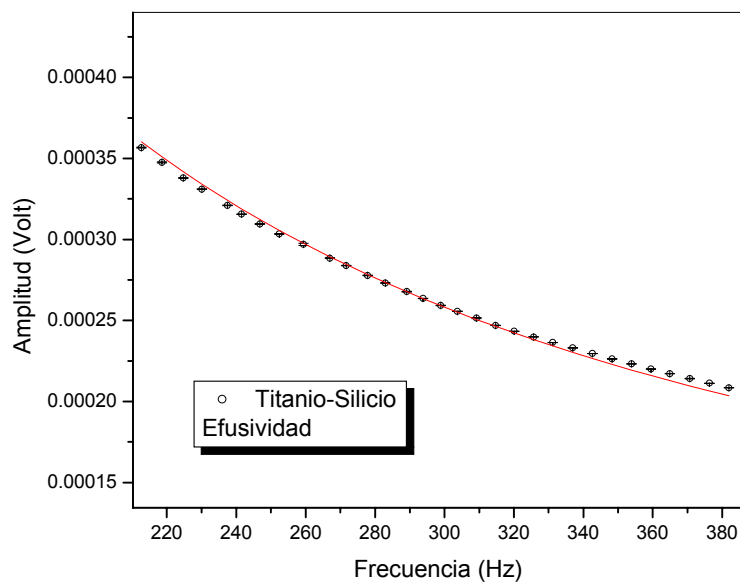


Fig. 3.9. Amplitud FA vs frecuencia para el sistema Ti-Si, en el cual la referencia es el Si, cuya es $f_c = 120$ Hz.

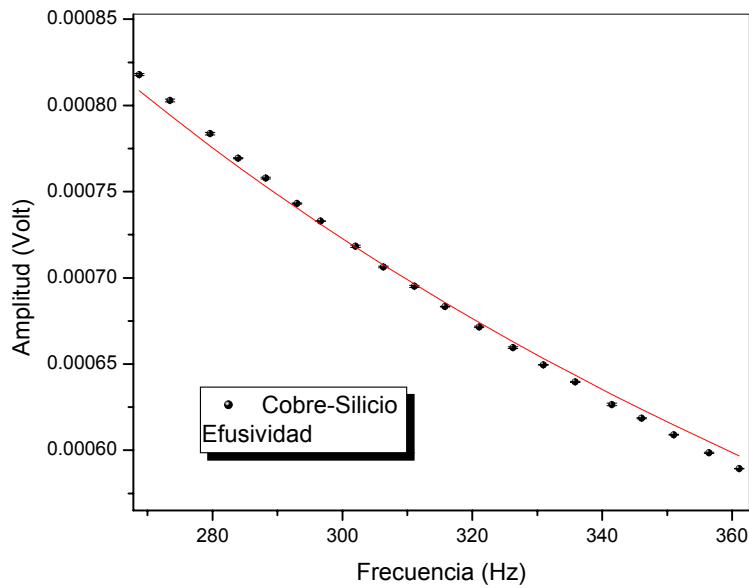


Fig. 3.10 Amplitud vs f para el sistema Cu-Si, donde el Si es la referencia con $f_c = 120$ Hz.

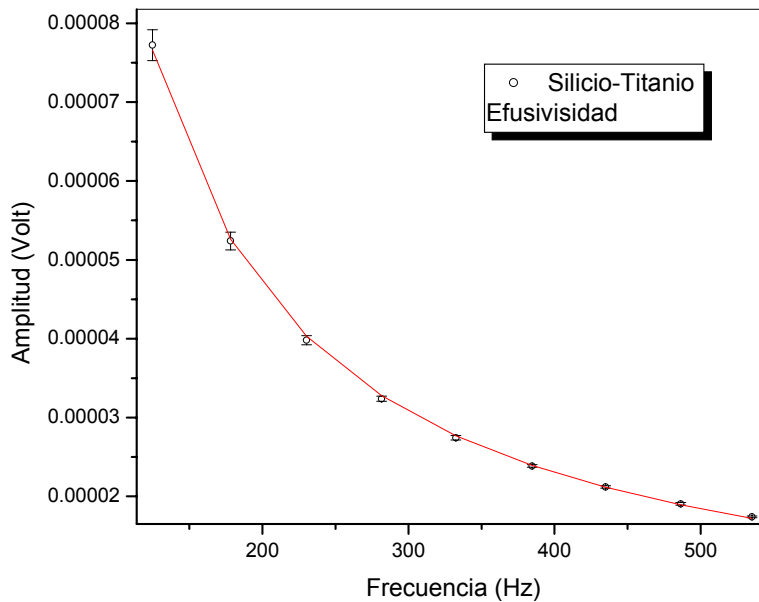


Fig. 3.11 Amplitud vs f para el sistema Si-Ti, donde el Ti es la referencia con $f_c = 50$ Hz.

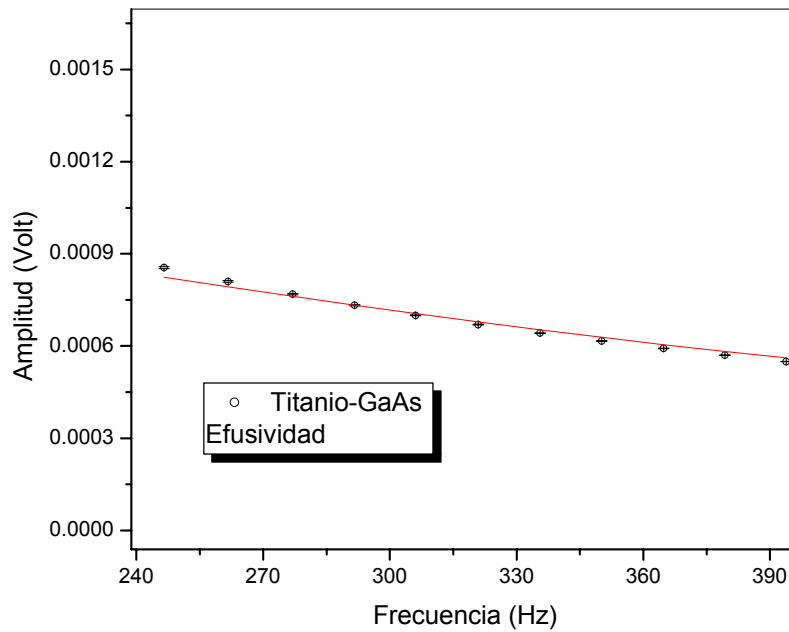


Fig. 3.12 Amplitud vs f para el sistema Ti-GaAs, donde el GaAs es la referencia con $f_c = 35$ Hz.

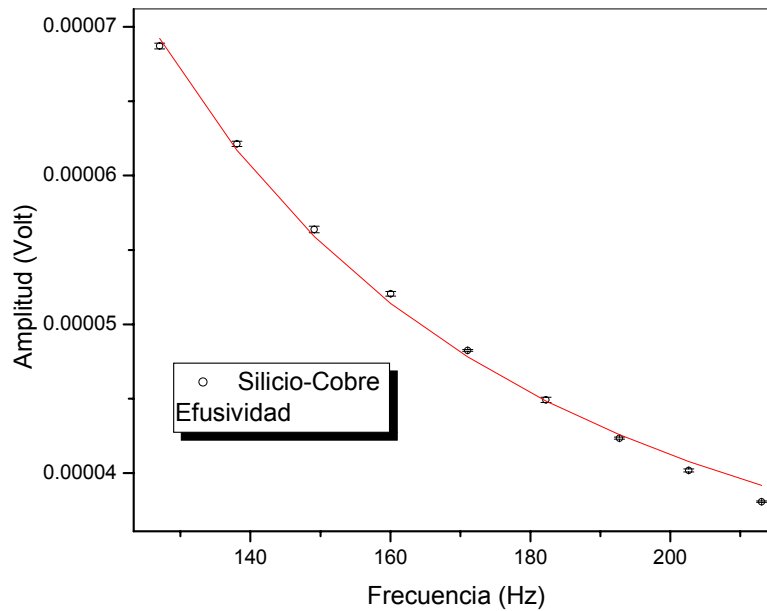


Fig. 3.13 Amplitud vs f para el sistema Si-Cu, donde el Cu es la referencia con $f_c = 180$ Hz.

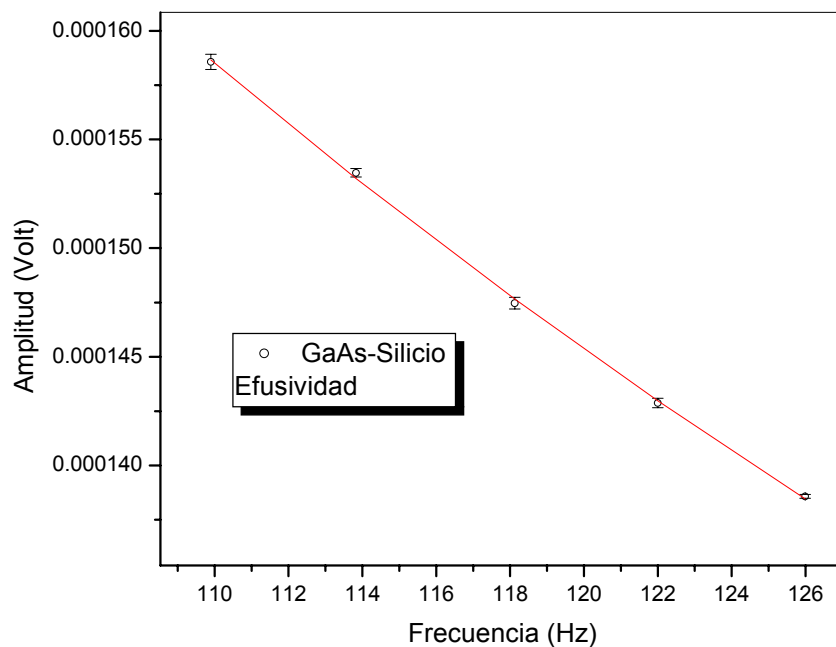


Fig. 3.14 Amplitud vs f para el sistema GaAs-Si, donde el Si es la referencia con $f_c = 120$ Hz.

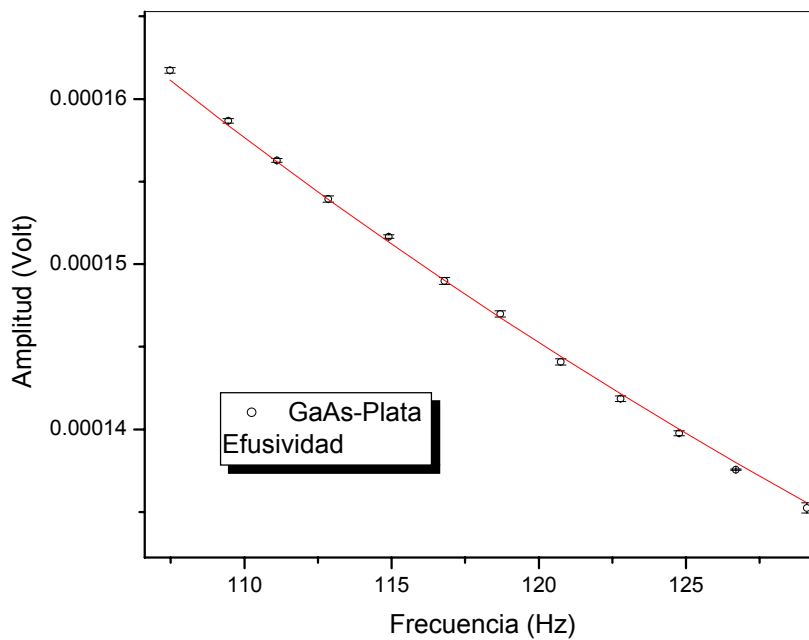


Fig. 3.15 Amplitud vs f para el sistema GaAs-Ag, donde la Ag es la referencia con $f_c = 1827$ Hz.

En la tabla 3.2 se muestra el resumen de resultados de los análisis anteriores, en los cuales podemos observar que los valores obtenidos para la efusividad térmica de la muestra en estudio, en cada caso, presentan una buena correspondencia con los valores respectivos tomados de la literatura [8-10].

Sistema referencia-muestra	Referencia f_c (Hz)	Parámetro de ajuste $b = e_m/e_r$	Referencia ⁷⁻⁹ e_r ($Ws^{1/2}/cm^2k$)	Muestra $e_m = be_r$ ($Ws^{1/2}/cm^2k$)	Efusividad Literatura ⁷⁻⁹ ($Ws^{1/2}/cm^2k$)
Si-Ti	120	0.45	1.57 (Si)	0.70 ± 0.04	0.72 (Ti)
Si-Cu	120	2.25	1.57 (Si)	3.52 ± 0.18	3.71 (Cu)
Ti-Si	50	2.19	0.72 (Ti)	1.57 ± 0.07	1.57 (Si)
GaAs-Ti	35	0.97	0.75 (GaAs)	0.73 ± 0.05	0.77 (Ti)
Cu-Si	180	0.45	3.71 (Cu)	1.67 ± 0.08	1.57 (Si)
Ag-GaAs	1827	0.24	3.25 (Ag)	0.78 ± 0.04	0.75 (GaAs)

Tabla 3.2 Resumen de resultados de medición de la efusividad térmica

3.7 Bibliografía

- 1 G. Peña Rodríguez. Tesis de maestría ESFM-IPN, México (2000)
- 2 S.A. Tomás V. Tesis Doctorado CINVESTAV, México (1996)
- 3 Hartuanian, R. A. and Varwing, R. L. (1962). *Phys. Of Fluids* **5**, 169-174
- 4 B. K. Bein and J. Pelzl. *Plasma Diagnostics* **6**, 211 (1989)
- 5 Aamodt, L. C, Murphy, J. C., Parker J. G. *J.Appl. Phys.* **48**, 927, (1977)
- 6 D.P. Almond P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, CHAPMAN & HALL First edition (1996).
- 7 Allan Rosencwaig and Allen Gersho, *Journal of Applied Physics*, **47** , (1976).
- 8 D.P. Almond P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, CHAPMAN & HALL First edition (1996).
- 9 C. M. Bhandari, D. M. Rowe, *Termal Conduction in Semiconductors*, John Wiley y Sons (1988)
- 10 Frank P. Incropera, David P. De Witt *Fundamentos de transferencia de Calor* Prentice Hall (1999)

Efusividad térmica en silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico

4.1 Introducción

El conocimiento de las propiedades térmicas en los semiconductores es fundamental. La disipación de potencia en la microelectrónica y los dispositivos optoelectrónicos es un mecanismo importante que limita su funcionamiento, por consiguiente, el conocimiento de las propiedades térmicas de los materiales empleados en estos dispositivos es un parámetro importante para su optimización [1]. Muchas de las propiedades de estos materiales están determinadas por su estructura, esto es, tamaño y orientación de los granos, dislocaciones de red, inclusiones, precipitados y microhuecos. Este es particularmente el caso de las propiedades térmicas en los materiales porosos, las cuales dependen fuertemente, además de la clase de componentes constituyentes, del tipo de estructura porosa que presentan y de su grado de porosidad.

El silicio poroso (SP) como material semiconductor no es nuevo, fue descubierto en 1956 por Ulhir [2] durante el ataque electroquímico del silicio cristalino en una solución de ácido fluorhídrico (HF). Históricamente la aplicación del SP ha sido fundamentalmente como aislante [3] en los circuitos integrados de la industria electrónica. Debido a la gran área de su superficie interna, la exposición a un ambiente húmedo rico en oxígeno a temperaturas de 900-1000 °C produce rápidamente un óxido con propiedades dieléctricas en la capa porosa. Se denominan estructuras SOI (Silicon On Insulator) a los dispositivos que

emplean al SP como dieléctrico. Estas estructuras pueden producirse de dos maneras. Mediante cubiertas en la oblea original se protegen las regiones deseadas (llamadas “islas”) del proceso de ataque electroquímico, y así se forma un medio circundante de SP en las islas, el cual subsecuentemente se somete al proceso de oxidación. Otra forma es crecer capas epitaxiales sobre un sustrato de SP por MBE (Molecular Beam Epitaxy), luego, después de dibujar el dispositivo mediante ventanas de ataque en la capa, se realiza el proceso de oxidación del SP.

Aún cuando Pickering y sus colaboradores [3] en 1984 reportaron fotoluminiscencia visible (en la región rojo-naranja, 1.6-2 eV) del SP a bajas temperaturas (4.2 K) se considera que el SP fue redescubierto en 1990 cuando Canham [4] descubrió luminiscencia visible (en el rojo, 1.4-1.6 eV) a temperatura ambiente. La diferencia fundamental en el proceso de elaboración del SP entre Pickering y Canham fue que mientras que el primero utilizaba un tiempo de anodización típico para aquella época de alrededor de 3 minutos, para efectuar el electropulido, el segundo utilizó procesos de mucho mayor tiempo, 1 hr, 2 hrs. y 6 hrs. El gran interés que ha despertado el SP reside en el impacto potencial tecnológico y comercial que se puede tener en los dispositivos optoelectrónicos (como memorias ópticas, láseres, diodos emisores de luz, displays ópticos, celdas solares, etc.) [9-12], ya que el silicio es el material dominante en microelectrónica, es uno de los materiales mejor estudiados y de más bajo costo. se ha logrado mucho conocimiento acerca del silicio poroso fabricado mediante ataque electroquímico pero este aún constituye una fuente de discusión en la literatura y un abundante tema de investigación [8,9,10]. Este es particularmente el caso del campo de investigación de las propiedades termofísicas.

Es importante mencionar que el desarrollo de semiconductores para la optoelectrónica ha sido dominado por los compuestos III-V, debido fundamentalmente a la naturaleza directa de la banda de energía disponible en muchos de estos materiales. En cambio el desarrollo de la optoelectrónica basada en el semiconductor de silicio está severamente limitado por la naturaleza indirecta de su banda prohibida.

Actualmente existen varios métodos para obtener silicio poroso a partir de piezas de obleas de silicio cristalino [13-16]. De estos, el método de ataque electroquímico [4, 16] es por mucho el preferido y el más extensamente empleado. La morfología de la capa porosa resultante depende fuertemente de los parámetros del proceso de fabricación (por ejemplo, las características del electrolito, la densidad de corriente, el tiempo de ataque, etc.) así como de las propiedades del material (sustrato) del cual se obtiene la capa. Desde su descubrimiento [2], se ha avanzado en el conocimiento sobre el silicio poroso fabricado mediante ataque electroquímico pero este aún constituye una fuente de discusión en la literatura y un abundante tema de investigación [17, 18]. Este es particularmente el caso del campo de investigación de las propiedades termofísicas.

En 1997 A. Calderón et al [10,12] reportaron la caracterización térmica del silicio poroso tipo *n* utilizando un método que no requiere la separación del material poroso del resto de la muestra. Para realizar esto utilizado la técnica fotoacústica (FA) en una configuración de transmisión de calor, junto con un tratamiento de la difusividad térmica efectiva. Es importante mencionar que este capítulo es una continuación de este trabajo citado.

Para este trabajo elaboramos las muestras de silicio poroso mediante la aplicación del proceso de análisis electroquímico [7]. Utilizamos muestras de silicio tipo *p*, así como tipo *n* sometidas a diferentes tiempos de exposición al proceso de ataque electroquímico, con el fin de analizar la diferencia en sus propiedades térmicas. Utilizamos la técnica fotoacústica para determinar las propiedades térmicas de estas muestras debido a que no involucra la separación del material poroso del sustrato ya que este es un método de no-separación y por tanto no destructivo. Mediante la aplicación de la metodología presentada en el capítulo anterior realizamos la medición de la efusividad térmica e en las muestras de silicio poroso. Además, realizamos un estudio complementario de microestructura de la capa porosa, luminiscencia y características corriente-voltaje del proceso de elaboración de muestras.

4.2 Elaboración de las Muestras

En la figura 4.1 se muestra el arreglo experimental que se utilizó para la elaboración del SP. Se usó un recipiente de teflón debido a que este material no es atacado por el HF (también puede utilizarse un recipiente de polietileno) y una solución de HF al 10% de concentración. Se sumergen en la solución un electrodo que actúa como cátodo, preferentemente de platino o paladio porque estos reaccionan muy poco con el HF, y la muestra de silicio cristalino como ánodo. Al conectar esto después se le coloca una lámpara de infrarrojo, y se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, se produce una electrólisis y consecuentemente se registra una corriente en el amperímetro. La corriente es conducida por migración de iones, los iones positivos H^+ (cationes) se dirigen al cátodo, y los iones negativos F^- y OH^- (aniones) se dirigen al ánodo, es decir, a la muestra de silicio cristalino.

La capa porosa se forma por la disolución electroquímica del silicio que se encuentra en una ventana realizada en la superficie del silicio cristalino. Esta ventana se forma mediante la colocación de una película de parafina o barniz en la superficie restante de la muestra. La función de este recubrimiento es dar la forma deseada a la ventana de ataque y aislar de la solución a la película de aluminio, que previamente fue depositada por evaporación en la parte trasera de la muestra. El fin de esta película de aluminio es obtener una distribución uniforme de corriente durante el ataque electroquímico. La capa porosa formada mediante este procedimiento llamado *anodización* o simplemente *ataque* consiste de un frágil esqueleto de silicio cuya forma depende de las características de la muestra (resistividad, tipo de dopaje, orientación cristalina, etc.) y de los parámetros del proceso (densidad de corriente, tiempo de ataque, características del electrolito, etc.).

El silicio poroso es un sistema constituido de dos capas, la capa porosa y el sustrato. La *capa porosa* es la parte de la muestra formada por la acción del ataque electroquímico sobre la cara de la muestra en contacto con el electrolito, en tanto que el *sustrato* es aquella parte no afectada durante el proceso. Para tiempos de ataque de algunos minutos, la capa porosa, formada en el silicio cristalino tipo *n*, esta compuesta por fosos de aire rodeados de material sólido, mientras que para tiempos de ataque mayores la capa porosa esta

comúnmente compuesta de una región delgada (típicamente de alrededor de 15-20 μm de espesor) de material conocido como *capa microporosa*, la cual es responsable de la fotoluminiscencia observada, ubicada sobre un arreglo columnar de material sólido inmerso en aire, llamada *capa macroporosa*, unida al sustrato de silicio cristalino [2, 19].

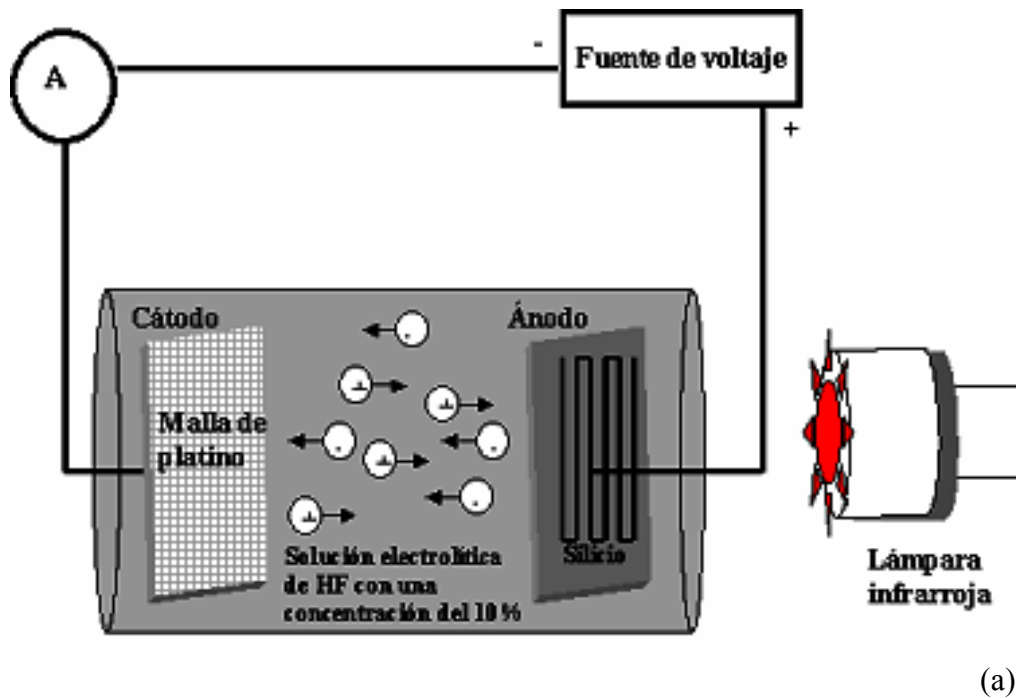


Figura 4.1 (a) Arreglo experimental para la formación del silicio poroso a partir de silicio cristalino, (b) fotografía del sistema en operación, (c) fotografía de las partes de la celda de ataque electroquímico, (d) celda de ataque electroquímico armada y en funcionamiento

Mecanismo de formación.

Desde el descubrimiento en 1956 de la formación de una película superficial porosa durante el ataque electroquímico de silicio en un electrolito de HF, el silicio poroso a sido ampliamente investigado en todo el mundo. Sin embargo su mecanismo de formación aun esta en discusión, para comprender los distintos procesos es necesario establecer que durante el proceso de formación del silicio poroso están presente diversos mecanismos tanto en el electrolito como en el sustrato y en la interfaz, para poder establecer de manera acertada un modelo para el proceso de formación del silicio poroso, es conveniente llevar a cavo el análisis en cada región de las que esta compuesto el sistema silicio-electrolito. En general se acepta que los huecos (inyectados desde el sustrato del silicio por medio de la lámpara de infrarrojo) son indispensables para que se presente la reacción de ataque. Así, para disolver en forma apreciable material tipo *n* es necesario iluminar con una lámpara infrarroja la muestra durante la anodización para generar huecos, lo que no se requiere en las muestras tipo *p*.

Características Corriente contra Voltaje

En el pasado, virtualmente todos los estudios de formación de silicio poroso han estado exclusivamente limitados a una caracterización electroquímica de su relación corriente contra voltaje $I-V$ con el modelo de diodo de Schottky de la interfase semiconductor-electrolito jugando un papel predominante. Aunque se han presentado técnicas de análisis adicionales recientes para estudiar la formación del silicio poroso, este análisis presenta una explicación completa con respecto a estas curvas. En la figura 4.2 se muestran las curvas de corriente contra voltaje ($I-V$) para el silicio tipo-*n* y silicio tipo-*p* en una solución electroquímica de **HF**, donde las curvas muestran similitudes al comportamiento básico, al diodo normal de Schottky de una interfase del semiconductor-electrolito. También podemos observar que en las figuras 4.2 y la figura 4.4 presentan buenas repeticiones de las características de la elaboración de las muestras y de la uniformidad de las obleas de silicio.

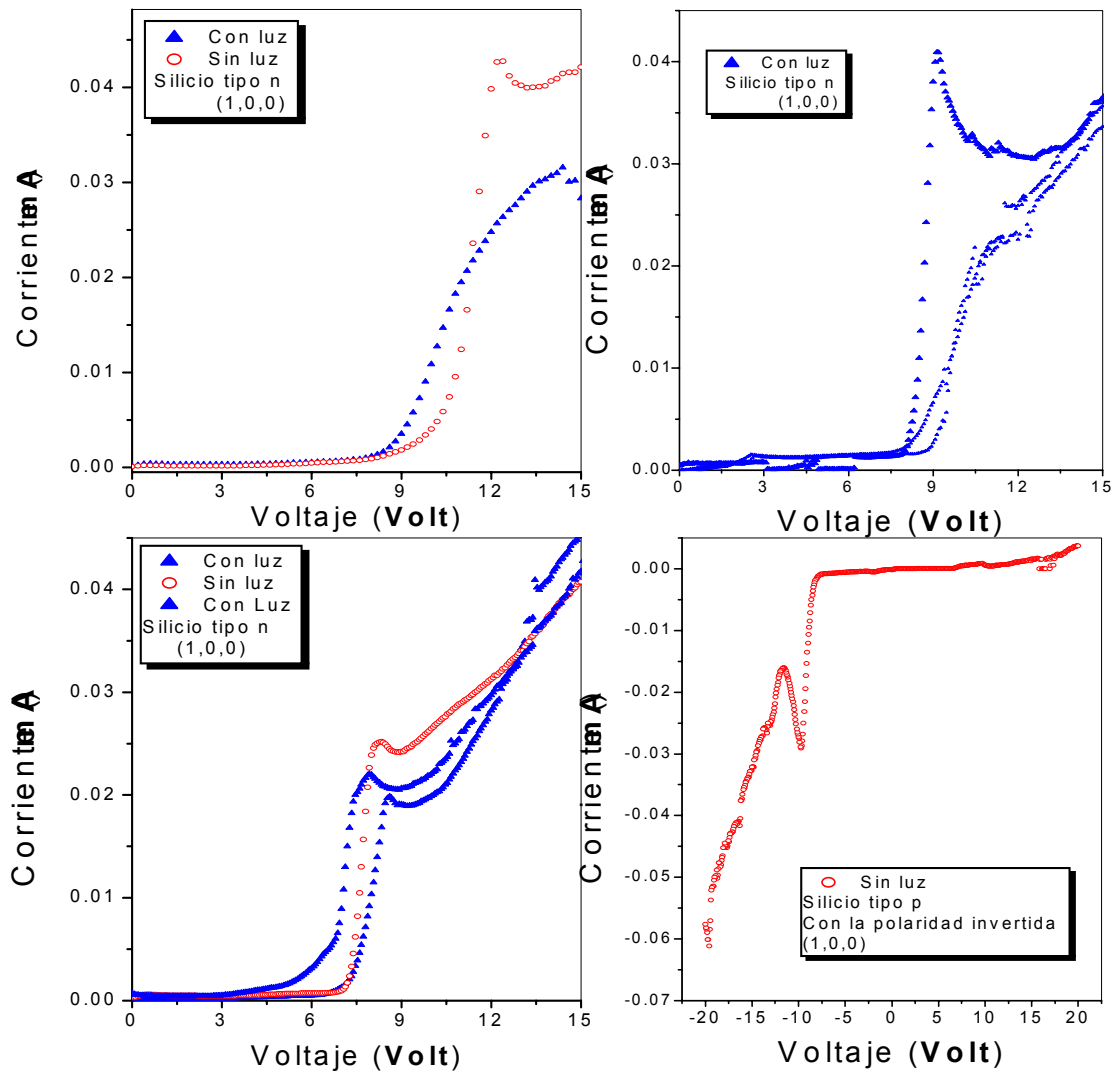


Figura 4.2. Curvas típicas $I-V$ en la formación del SP. Derecha: silicio tipo-n, izquierda: silicio tipo-p .

El comportamiento de las estas curvas $I-V$, la cual elaboramos para limpiar las muestras mediante un pulido eléctrico. Se pueden dividir en tres zonas bien definidas representadas en la figura 4.3, durante la limpieza del sustrato podemos observar en la zona 1, que ocurre una formación de silicio poroso con una distribución uniforme de los poros, mientras que en la zona dos o de transición se observa un cambio donde la formación de los poros y el pulido eléctrico compiten para el mando de la encima de la morfología de la superficie en la

formación de los poros. La región tres presenta un incremento de corriente ó un pulido eléctrico del silicio, el cual utilizamos para limpiar la muestra de silicio

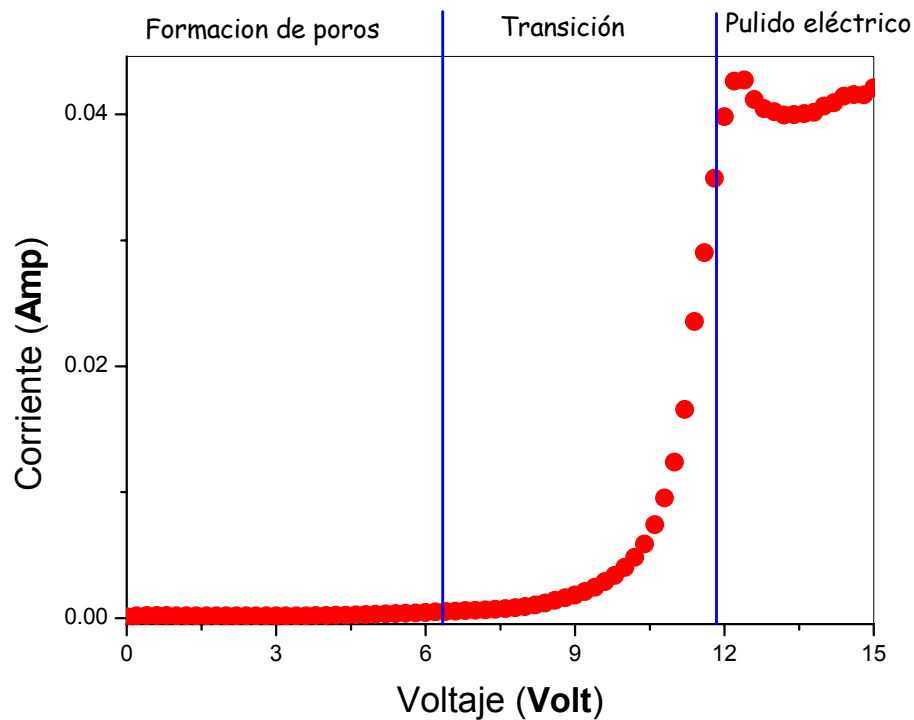


Figura 4.3. Zonas de formación en el silicio poroso en una curva $I-V$ típica.

La figura 4.4 muestra varias graficas del tiempo de ataque electroquímico contra el voltaje, después de limpiar las muestras mediante un pulido electroquímico, en la formación de poros en los cuales se aprecia un fenómeno repetitivo según figura 4.4. Las crestas y valles, en la fig. 4.4, se atribuyen a diferentes fases de desarrollo de las regiones. Aplicando la ley de ohm podemos observar que hay una capa de oxido de silicio la cual presenta una resistencia que va disminuyendo, luego el voltaje va disminuyendo puesto que la capa de oxido a sido removida por la solución del **HF** que esta actuando como electrolito, y considerando la celda de ataque electroquímico cilíndrica esta nos da una resistencia cilíndrica dándonos que el área de la parte porosa ira disminuyendo, entonces la resistencia aumenta y por lo tanto el voltaje también.

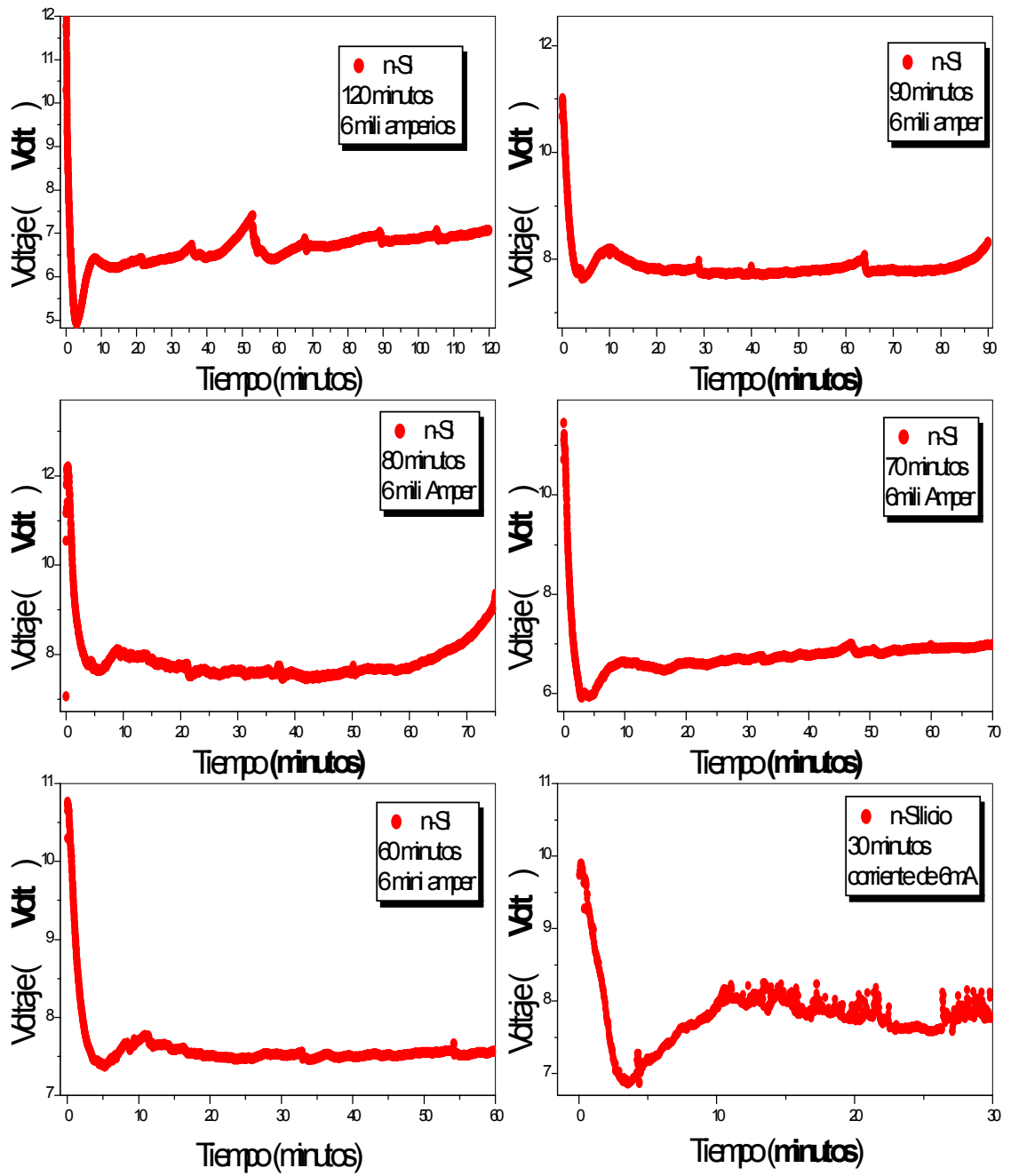


Figura 4.4 Curva V-t para el silicio con una concentración de 10% de HF, en la cual se representa un proceso de carga interfacial real

4.3 Morfología de las muestras

Las superficies de los cuerpos son objetos muy complejos, en ellas la composición química es en general diferente de la composición en el volumen. Se sabe que el ordenamiento atómico también es muy distinto en las superficie y es mucho mas complicado y difícil de describir, aun las superficies consideradas como muy lisas, muestran cuando son analizadas a escalas suficientemente finas, una compleja diversidad de particularidades geométricas, tal vez estas razones llevaron a Wolfgang Pauli (1900-1958) a afirmar que “las superficies son obra del demonio”[6]. En esta sección se muestra la aplicación de algunas técnicas de microscopia para visualizar las características de microestructura de la capa porosa de las muestras.

Microscopia óptica

En las figuras de 4.5 a 4.10 se muestran una vistas laterales y superficiales, tomadas con un microscopio óptico metalográfico, de las muestras de silicio poroso, tipos *n* y *p* con tiempos de ataque que van de 30 a 120 min.

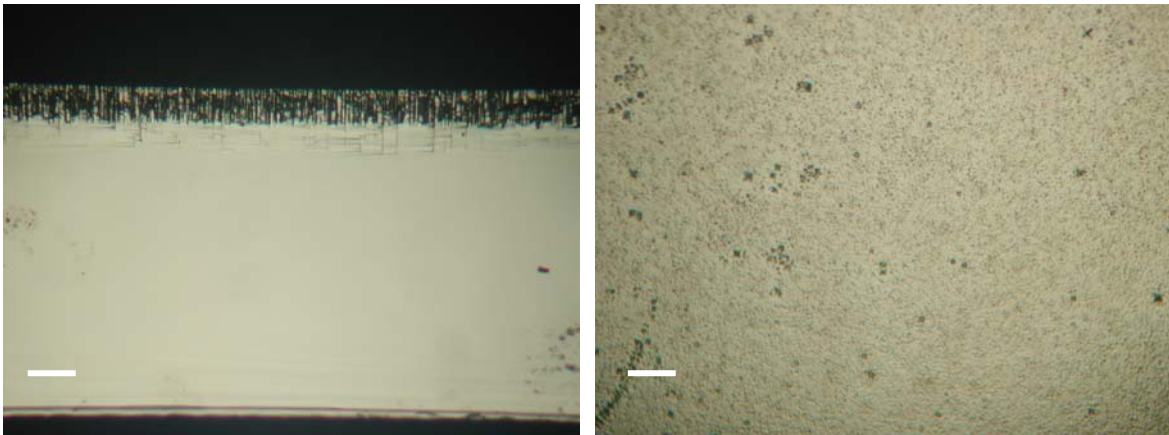


Figura 4.5 Muestra de silicio poroso tipo *n* con 30 minutos de ataque y una magnificación de 100X. Izquierda: vista lateral, derecha: vista superficial. La escala corresponde a 40 μm .

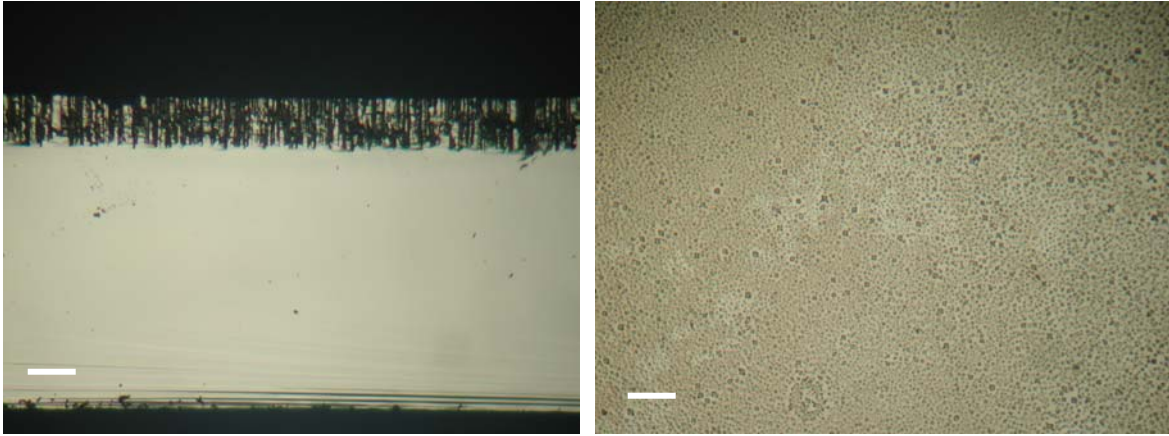


Figura 4.6 Muestra de silicio poroso tipo n con 60 minutos de ataque y una magnificación de 100X. Izquierda: vista lateral, derecha: vista superficial. La escala corresponde a 40 μm .

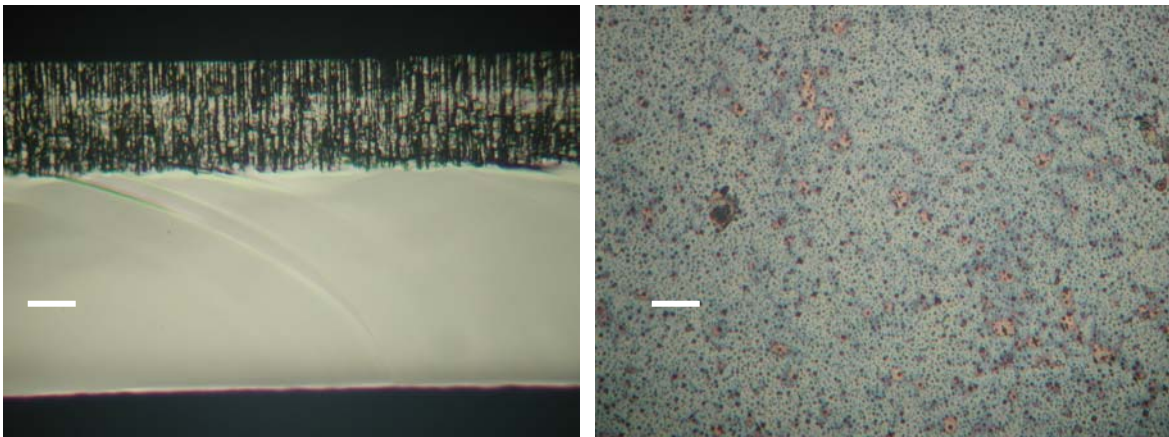


Figura 4.7 Muestra de silicio poroso tipo n con 120 minutos de ataque y una magnificación de 100X. Izquierda: vista lateral, derecha: vista superficial. La escala corresponde a 40 μm .

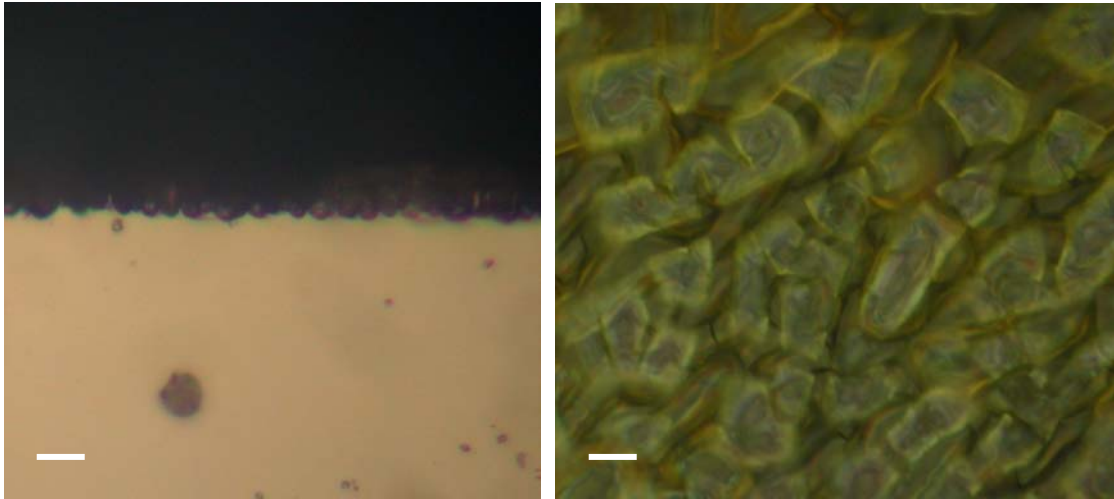


Figura 4.8 Muestra de silicio poroso tipo *p* con 120 minutos de ataque y una magnificación de 400X. Izquierda: vista lateral, derecha: vista superficial. La escala corresponde a 5 μ m.

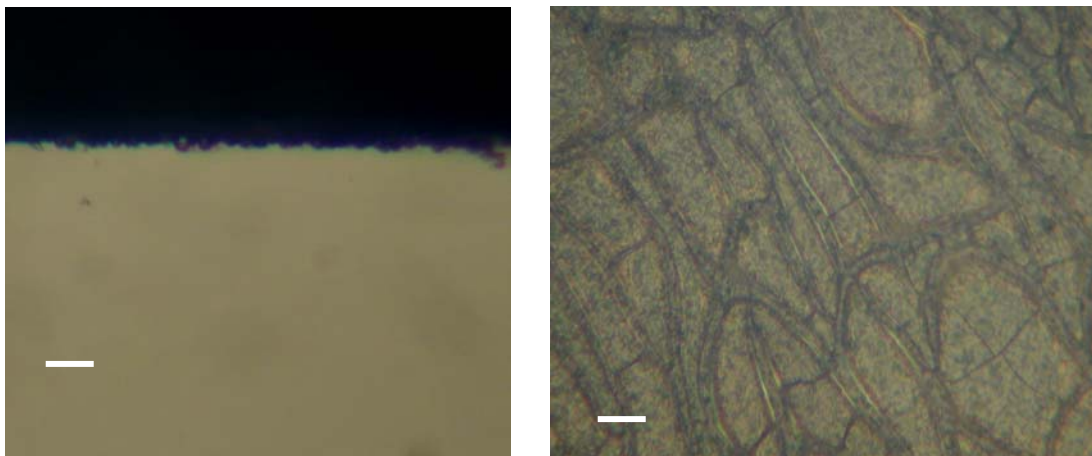


Figura 4.9 Muestra de silicio poroso tipo *p* con 60 minutos de ataque y una magnificación de 400X. Izquierda: vista lateral, derecha: vista superficial. La escala corresponde a 5 μ m.

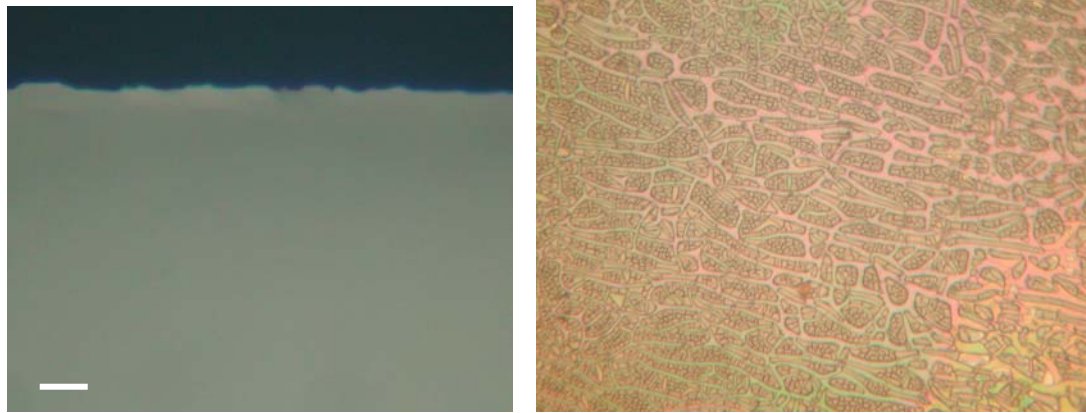


Figura 4.10 Muestra de silicio poroso tipo p con 30 minutos de ataque y una magnificación de 400X. Izquierda: vista lateral, derecha: vista superficial. La escala corresponde a $5\mu\text{m}$.

En las vistas transversales de las figuras 4.5-4.7 se observa la forma columnar de la capa porosa en el silicio tipo n , la cual va aumentando su espesor con el tiempo de ataque, en tanto que las vistas superficiales de las figuras 4.5-4.7 muestran la capa microporosa de la formación, la cual es la responsable de la luminescencia del silicio poroso.

En las vistas transversales de las figuras 4.8-4.10 se observa como el espesor de la capa porosa en el silicio tipo p no cambia apreciablemente con el tiempo de ataque y presenta una forma amorfa. Las vistas superficiales de las figuras 4.8-4.10 muestran como el ataque sobre la superficie la va desgastando notablemente formando canales.

En la tabla 4.1 siguiente se muestran los espesores de la capa porosa de las muestras descritas anteriormente. Dando un conjunto de muestras de silicio poroso formadas mediante el método de ataque electroquímico a partir de silicio cristalino tipo n y p . l denota el espesor total, y l_1 es el espesor de la capa porosa.

Muestra Tipo de Silicio	t (min)	l (μm)	l_1 (μm)
1 n	0	380	0
2 n	30	340	40
3 n	70	300	80
4 n	80	295	85
5 n	120	260	120
6 p	0	427	0
7 p	30	425	2
8 p	60	423	4
9 p	120	420	7

Tabla 4.1 Muestras de silicio poroso. Se denota el tiempo de ataque por t , l es el espesor del sustrato y l_1 el espesor de la capa porosa.

Las fotografías tomadas con microscopía óptica permiten apreciar una vista global de la estructura de la formación porosa y obtener una medida aproximada del espesor de la capa porosa, sin embargo, para obtener una vista más a detalle de la estructura es necesario utilizar técnicas con resolución más potente, como la microscopía de fuerza atómica.

Microscopia de fuerza atómica

A principios de los años 80 aparecieron los microscopios de prueba de (punta) por barrido (SPM). Hoy en día estos microscopios son usados en una amplia variedad de disciplinas; en la ciencia de superficies, en el análisis de rutina de la rugosidad superficial y para adquirir imágenes tridimensionales.

El SPM es un instrumento con una multitud de capacidades. Este es una herramienta de caracterización que expande los campos de aplicación de los microscopios ópticos y electrónico, proporcionando imágenes tridimensionales de la topografía superficial de una muestra. Dentro de estos microscopios de prueba por barrido se encuentra el microscopio de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica, MFA, es una herramienta de rutina en la caracterización de la superficie de los sólidos. Cualquiera que sea el origen, todos los microscopios de este tipo cuentan con los siguientes componentes, mostrados en la figura.

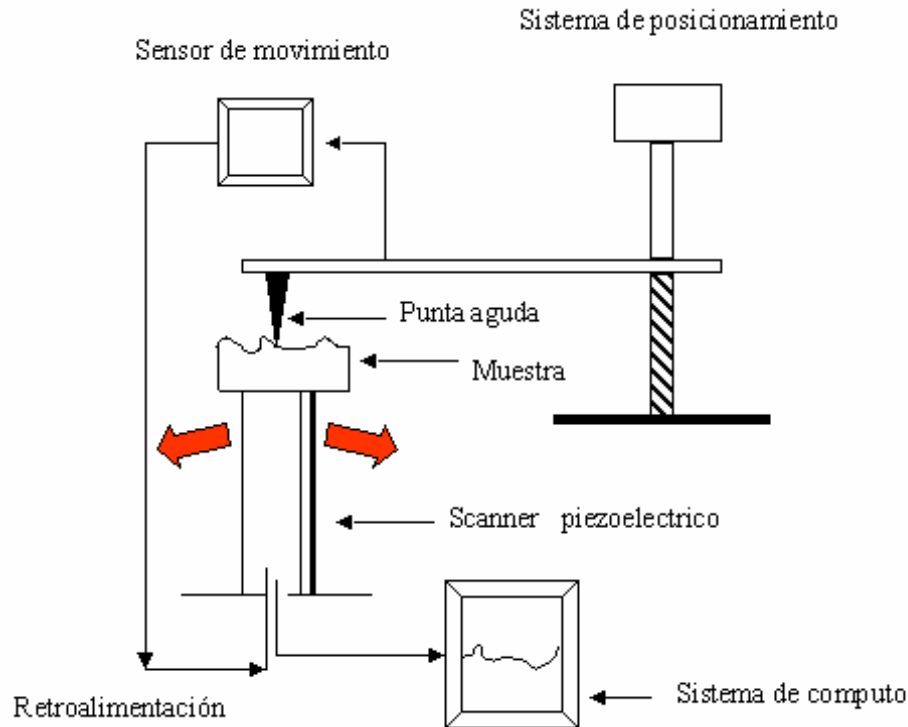


Figura 4.11 Diagrama esquemático de un microscopio generalizado de prueba de barrido.

Los microscopios de fuerza atómica censan la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y menor a 100\AA de diámetro. En el MFA, muchas fuerzas contribuyen a la deflexión del voladizo. La fuerza comúnmente asociada con el MFA es una fuerza interatómica, denominada fuerza de van der Waals. La resolución lateral de una imagen de MFA está determinada por dos factores: el tamaño del escalón de la imagen, y el mínimo radio de curvatura de la punta. Ordinariamente el más grande conjunto de datos con que se dispone en los microscopios comerciales es de 512 por 512 datos puntuales. De modo que un barrido de una micra por una micra tendría un tamaño de escalón y resolución lateral de $(1\mu\text{m} \div 512)$, que es equivalente a 20\AA .

En la figura 4.12 se muestra una vista superficial de la capa porosa tomada con un microscopio de fuerza atómica, correspondiente a una muestra de silicio poroso tipo *n* de

120 minutos de ataque electroquímico, en tanto que en la figura 4.13 muestra la vista superficial de la capa porosa de la muestra de silicio poroso tipo *p* de 120 minutos de ataque electroquímico.

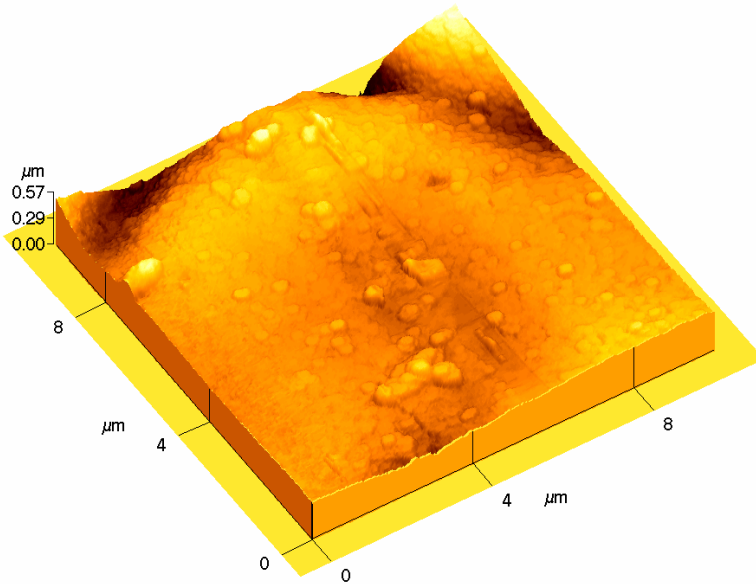


Figura 4.12 Vista superficial de la muestra tipo n con un tiempo de ataque de 120 minutos.

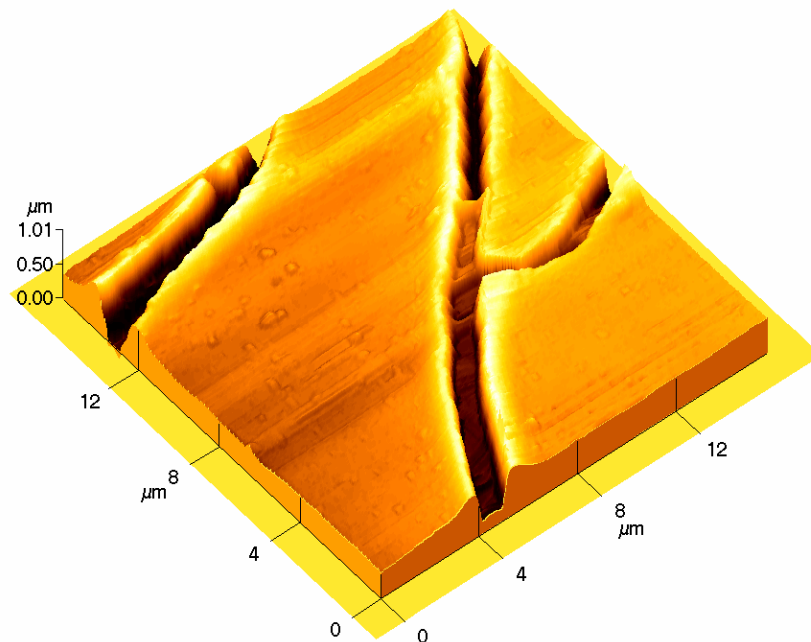


Figura 4.13 Vista superficial de la muestra tipo p con un tiempo de ataque de 120 minutos.

La figura 4.12 muestra para el SP tipo *n* una superficie amorfa continua con acumulaciones probables de dióxido de silicio (SiO₂), de acuerdo a la literatura [28,29]. La estructura filamentosa de la capa microporosa no alcanza a observarse apropiadamente. Por otra parte, la figura 4.13 muestra claramente la forma de los surcos o canales de aproximadamente 1 μm de espesor y profundidad variable que separan a la superficie en “islas” con una morfología parecida a la de la muestra de SP tipo *n* pero con un aspecto más suave.

Una medida cuantitativa de la rugosidad de la superficie puede obtenerse mediante la aplicación de la técnica de perfilometría.

Perfilometría

Este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza varía en función de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determina cambio en el espesor.

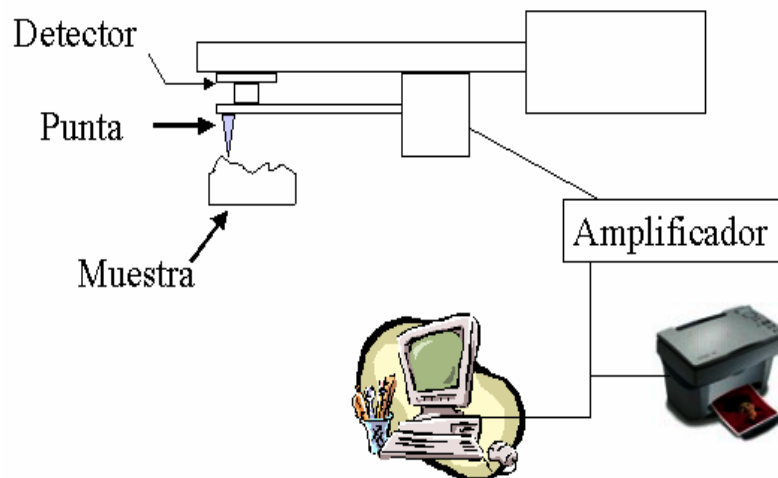


Figura 4.14 Principio de operación y componentes de un perfilómetro

Esta técnica proporciona información sobre el espesor de una película y sobre la rugosidad de la superficie de la misma. Para efectuar mediciones de espesor es necesario tener un escalón entre el sustrato (Referencia base) y la parte superior de la película. Este método consiste en la medida del movimiento mecánico de una aguja que se desliza sobre la región del escalón (entre el sustrato y la película), tomando como base el nivel de superficie del sustrato. De esta manera se genera un perfil de las superficies en contacto con la aguja y la diferencia de niveles entre el sustrato y la parte superior de las películas se toma como el espesor de las películas.

Los datos obtenidos son desplegados en la pantalla en forma gráfica, mostrando el perfil de la superficie analizada en un sistema cristalino, en el eje vertical debidamente escalonado, se puede medir directamente la altura del escalón (Espesor de la película) y en eje horizontal se mide la distancia recorrida por la aguja. Así se obtiene, también, una medida de rugosidad de la superficies analizadas. El sistema puede dar un promedio de alturas del perfil o un valor promedio de la rugosidad presente.

En las figuras 4.15 y 4.16 se muestran las gráficas de perfilometría de la muestra de silicio poroso tipo *n* con 30 *min* y 120 *min* de ataque, respectivamente. La línea blanca representa el perfil de la superficie y la línea amarilla representa su rugosidad. El barrido se realizó en un área de 2000 μm^2 obteniendo una rugosidad promedio de 165 Å para la muestra de 30 *min*, y de 197 Å para la muestra de 120 *min* de ataque, lo cual representa un cambio del 19% en la rugosidad promedio. Esto muestra que aún cuando la capa porosa aumenta en espesor, en su superficie el cambio no es notable.

En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran las gráficas de perfilometría de la muestra de silicio poroso tipo *p* con 30 *min* y 120 *min* de ataque, respectivamente. La rugosidad promedio en la primera fue de 1118 Å, y en la segunda de 6236 Å, lo cual representa un cambio del 458% en la rugosidad promedio. Esto debido al incremento en la profundidad de los canales con el tiempo de ataque.

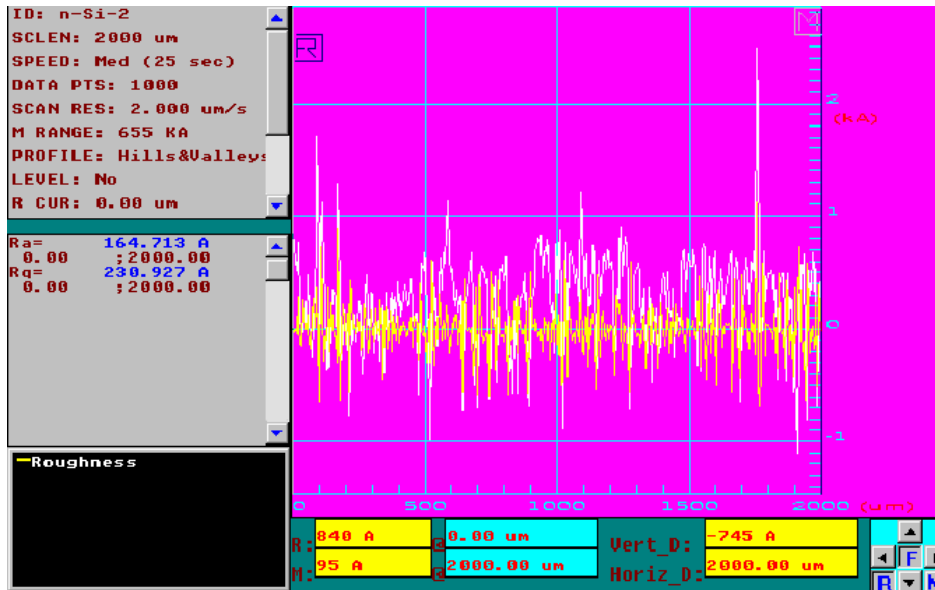


Figura 4.15 Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo n con 30 minutos de ataque.

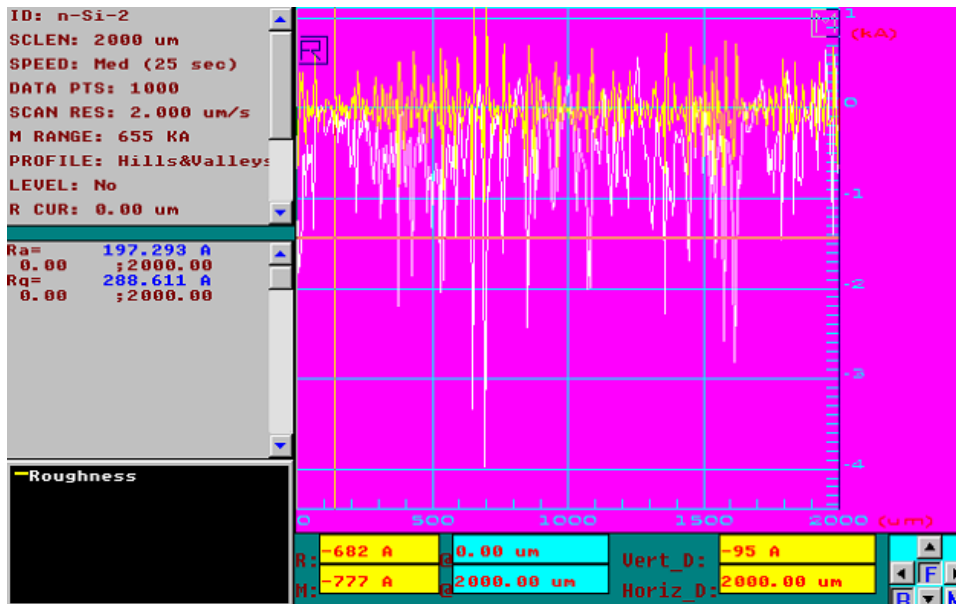


Figura 4.16 Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo n con 120 minutos de ataque.

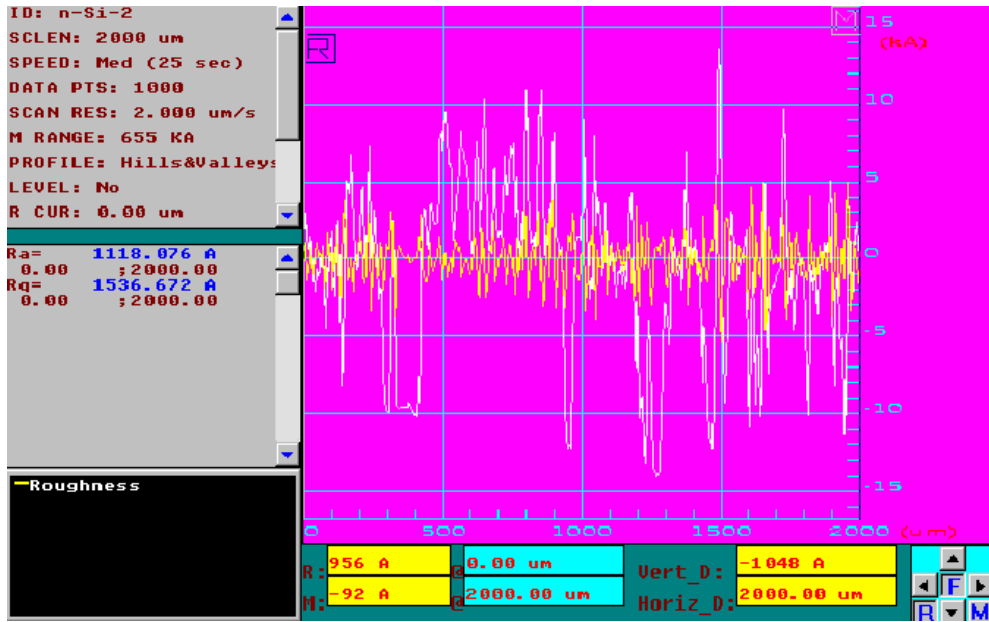


Figura 4.17 Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo *p* con 30 minutos de ataque.

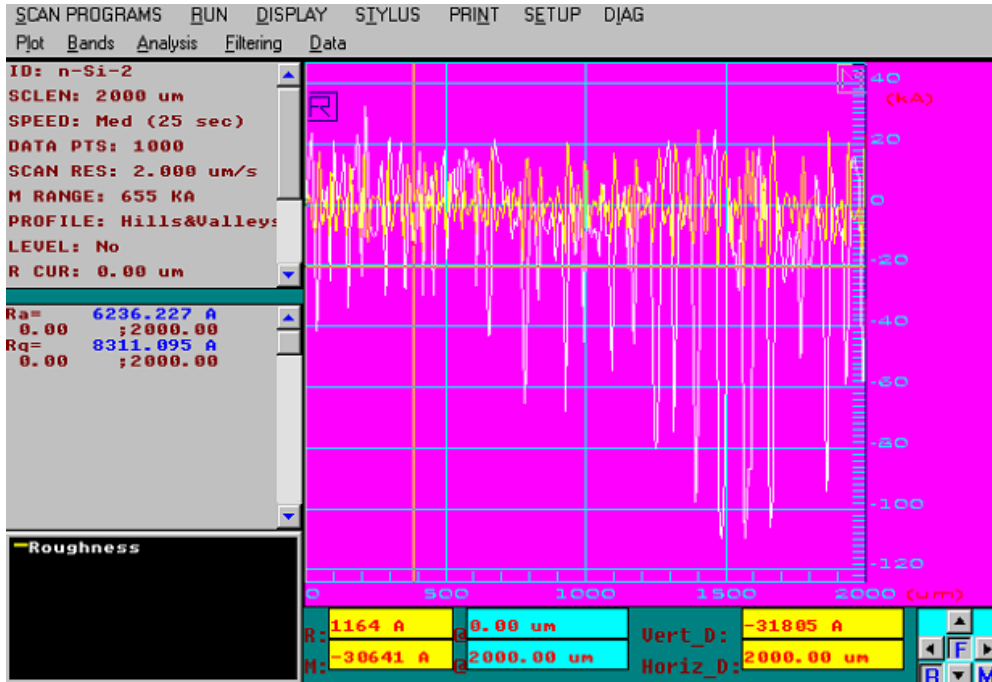


Figura 4.18 Gráfico de perfilometría de la superficie de la muestra de silicio poroso tipo *p* con 120 minutos de ataque.

4.4 Luminiscencia

Los átomos que constituyen un cristal normalmente se encuentran en su estado fundamental. Cuando el sólido se somete a radiación ionizante, algunos electrones adquieren suficiente energía como para ser sacados de sus órbitas y transferidos a la banda de conducción, dejando los correspondientes huecos en la banda de valencia. Para que se produzca el efecto de luminiscencia es necesario la presencia de defectos en la red cristalina. En la figura 4.19 se muestra esta situación.

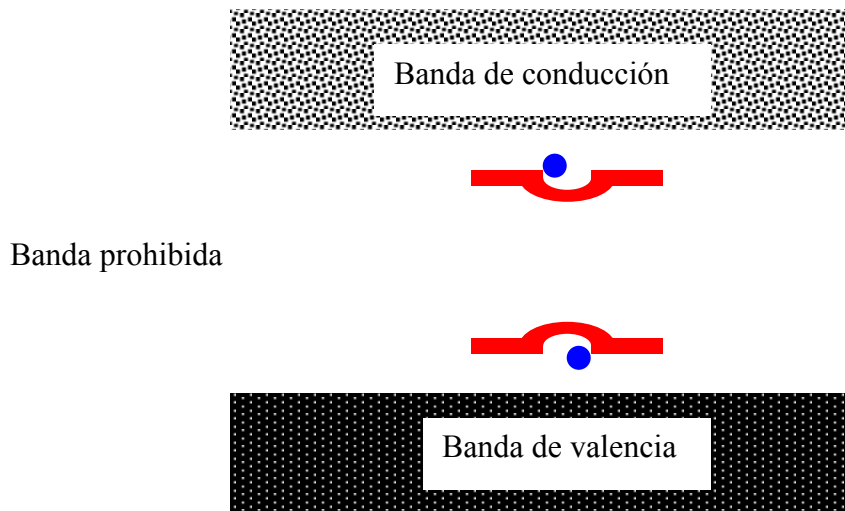


Figura 4.19 Modelos de bandas de energía en un sólido dieléctrico.

Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es la emisión óptica obtenida de los materiales por la excitación fotón (normalmente un láser), y normalmente se observa con los elementos semiconductores III-V de la tabla periódica. Este tipo de caracterización permite analizar semiconductores siendo esta una técnica no destructiva, y la evaluación de su calidad, crucial para las aplicaciones optoelectrónicas. En la figura 4.20 se muestran los procesos de emisión radiativa que se tienen en un semiconductor.

excitación del fotón recombinación entre impurezas recombinación nivel de impureza recombinación intraimpurezas recombinación banda-banda

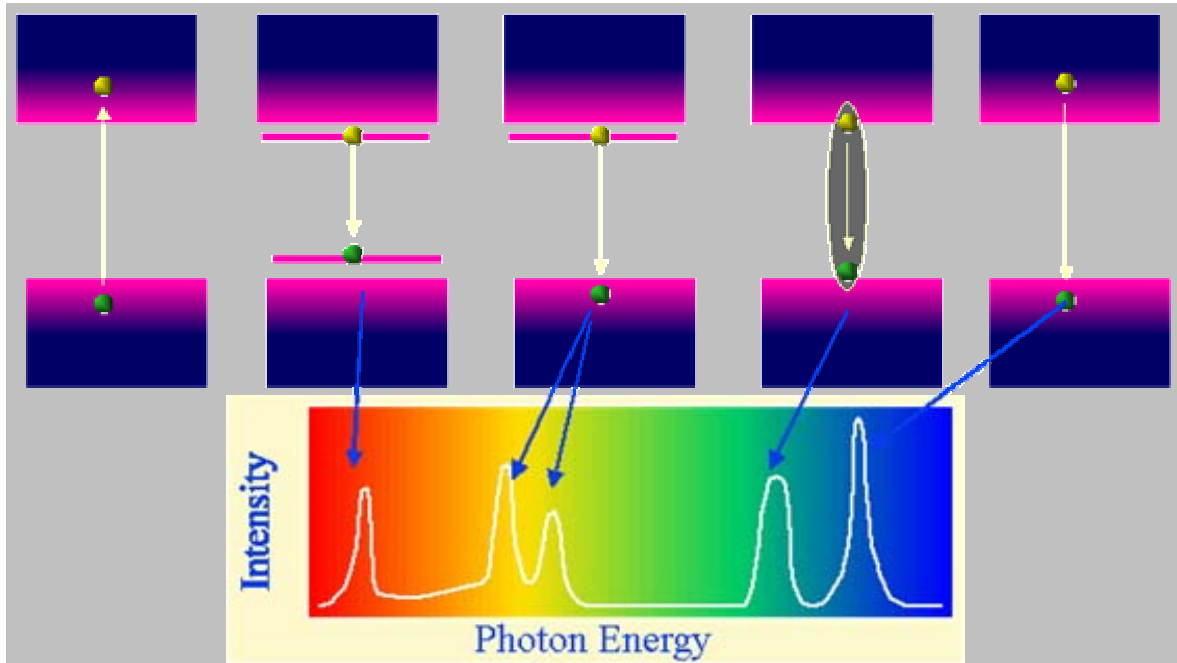


Figura 4.20 *Procesos de emisión radiativa en un semiconductor.*

Los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron usando un láser He-Cd que emite a 325 nm. El haz del láser se guía por los espejos y es focalizado a través de una lente hacia la muestra. Las muestras están montadas por un ciclo cerrado criostato y la luminiscencia es analizada por un monocromador y detectada por un fotomultiplicador de GaAs. La luminiscencia se estudió a 15 °K y 300 °K con una excitación óptica de ~15 mW.

En las figuras 4.22 a 4.26 se muestran los espectros de luminiscencia de las muestras de silicio poroso tipo *n* y *p* con diferentes tiempos de ataque y a temperaturas de 15 °K y 300 °K.

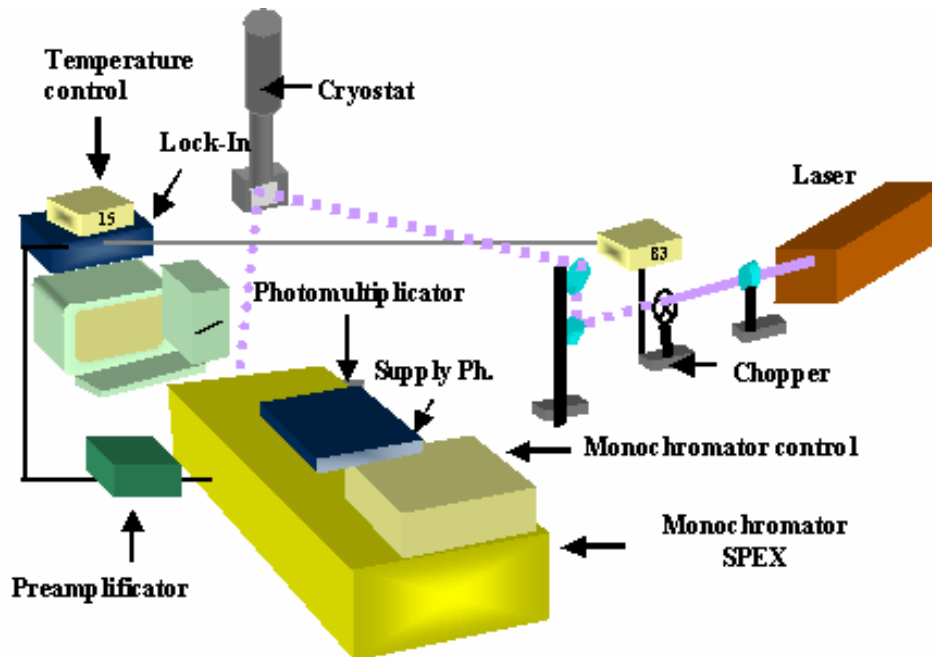


Figura 4.21 Arreglo experimental de la técnica de fotoluminiscencia

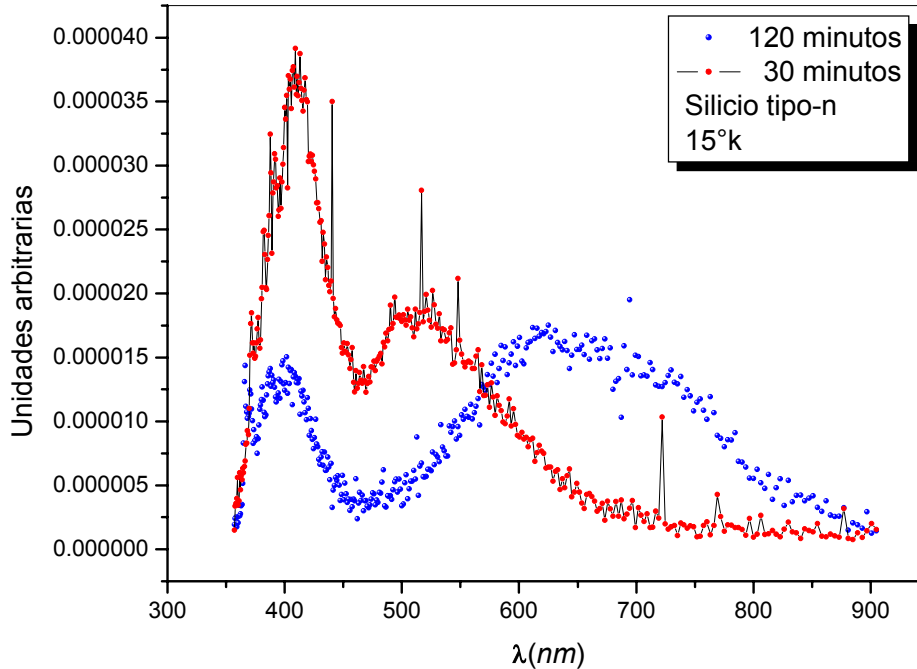


Figura 4.22 luminiscencia de muestras tipo n con 30 y 120 minutos de ataque a 15°k

En la gráfica 4.22 se observa la diferencia en la luminiscencia entre las muestras de silicio poroso tipo *n* con tiempos de ataque de 30 y 120 *min*, ambos espectros se obtuvieron a 15 °K. La muestra de 30 *min* presenta luminiscencia con dos bandas en el azul y el verde, mientras que la muestra de 120 *min* también presenta luminiscencia con dos bandas, una en el azul, de menor intensidad que la de 30 *min*, y la otra corrida al rojo y ensanchada. Cabe mencionar que a 300 °K no pudieron obtenerse espectros de luminiscencia en ambas muestras.

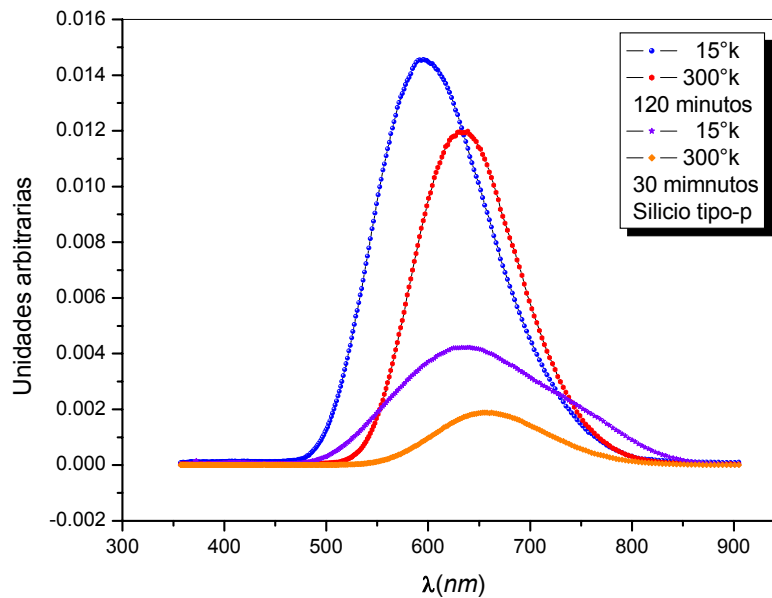


Figura 4.23 Gráficos de luminiscencia de las muestras tipo *p* con 30 y 120 minutos de ataque a 15 °K y 300 °K.

En la gráfica 4.23 y 4.24 se muestran los gráficos de luminiscencia de las muestras de silicio poroso tipo *p*. En la primera a 15 °K y 300 °K, y en la segunda con una diferencia en tiempo de envejecimiento de 15 días. Se observa que el máximo de luminiscencia toma lugar entre los 600 y 650 *nm*, y decrece al incrementarse la temperatura y el tiempo de envejecimiento.

En la figura 4.27 se muestra una fotografía de la luminiscencia de la muestra de silicio poroso tipo *p* de 120 *min* de ataque y a 15 °K.

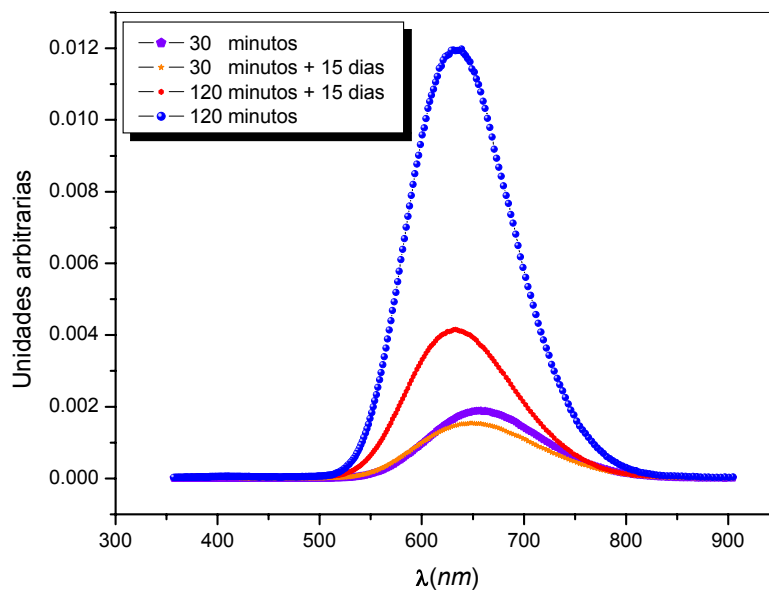


Figura 4.24 Gráficos de luminiscencia de muestras tipo p con 30 y 120 minutos de ataque a 300°k y comparada 15 días después de la primera medida

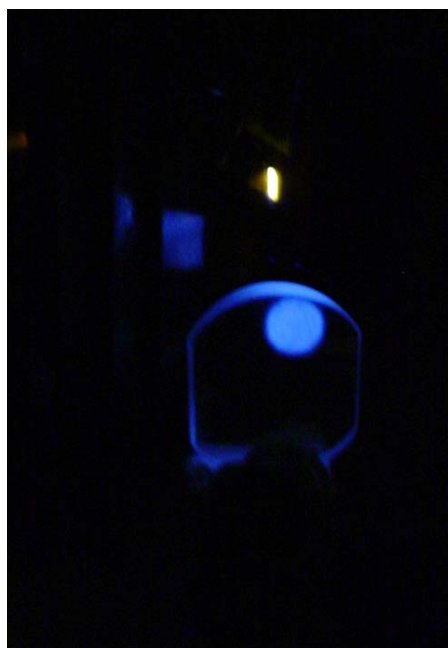


Figura 4.25 luminiscencia de muestras tipo p con 120 minutos de ataque a 15°K .

4.5 Medición de la efusividad térmica

En esta sección se determina la efusividad térmica del silicio poroso por medio de la técnica fotoacústica en configuración de difusión de calor, usando la metodología descrita en el capítulo anterior y considerando al sustrato de silicio como la muestra de referencia y la capa porosa como la muestra a determinar su efusividad.

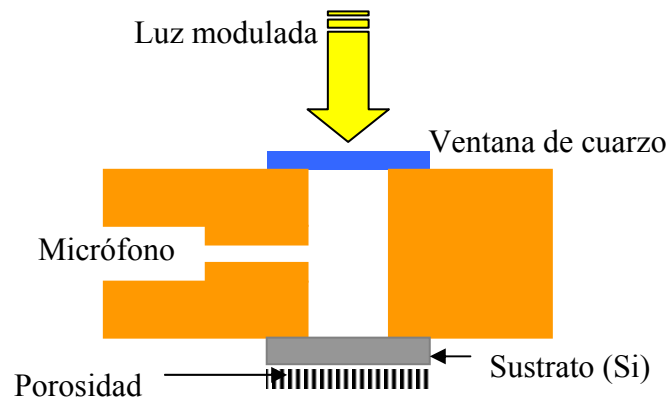


Figura 4.26 diagrama esquemático de la Celda FA, en configuración de difusión de calor usada para determinar la efusividad térmica de las muestras de silicio poroso.

En las figuras 4.27-4.33 se muestran las gráficas de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia de modulación. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las curvas continuas al mejor ajuste de la expresión (3.20) a los datos experimentales.

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de la determinación del parámetro de ajuste $b = e_m/e_r$, así como del valor de la efusividad térmica de la capa porosa en cada caso.

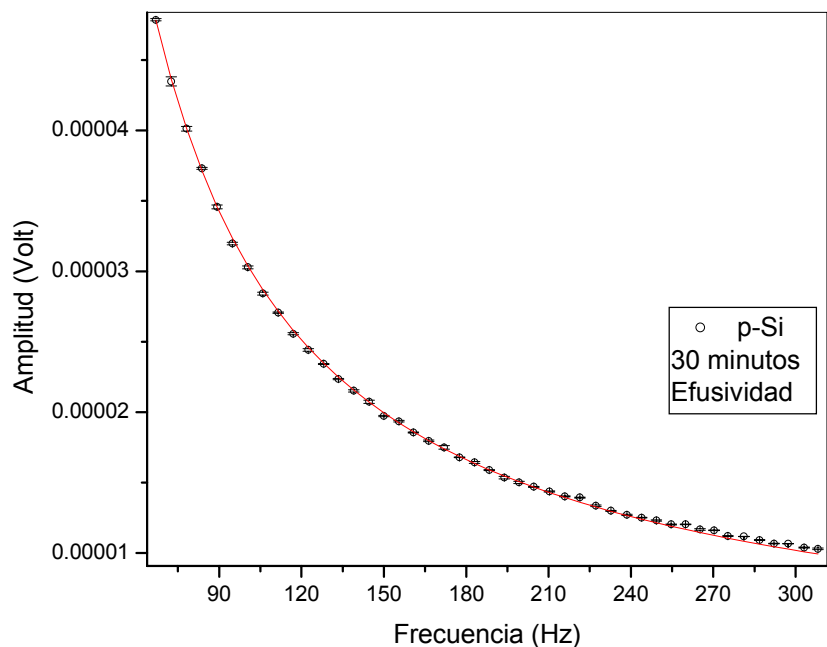


Fig. 4.27 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *p* con 30 *min* de ataque.

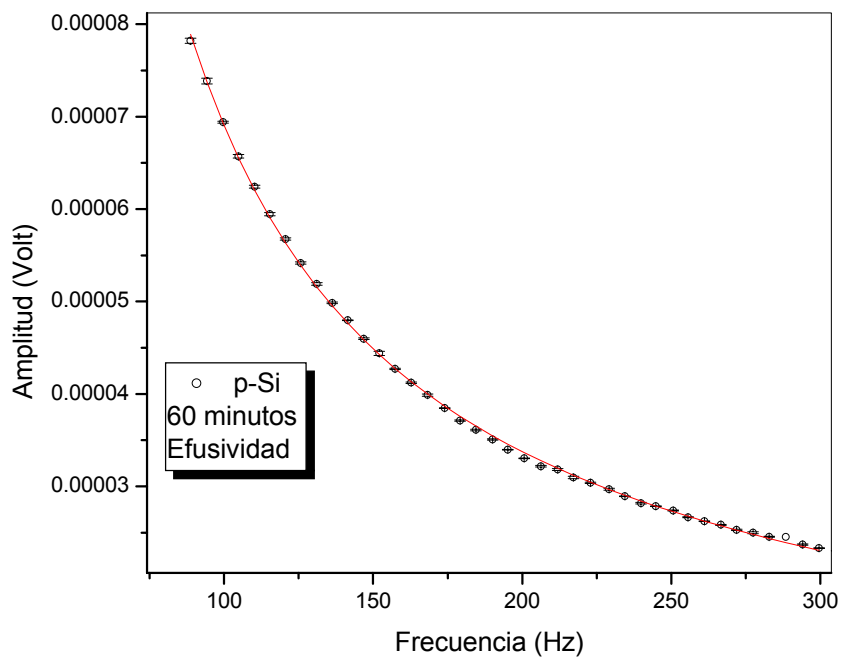


Fig. 4.28 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *p* con 60 *min* de ataque.

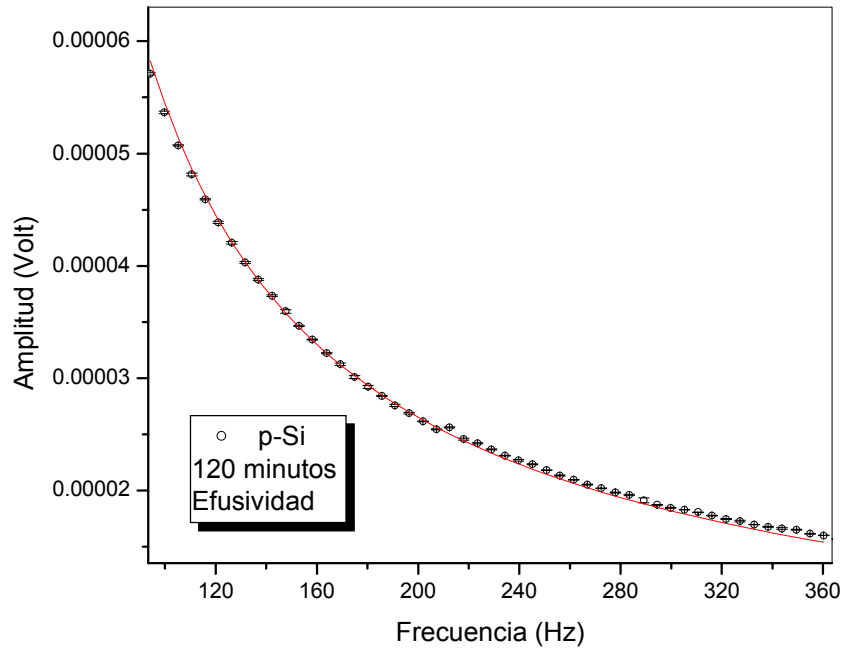


Fig. 4.29 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *p* con 120 *min* de ataque.

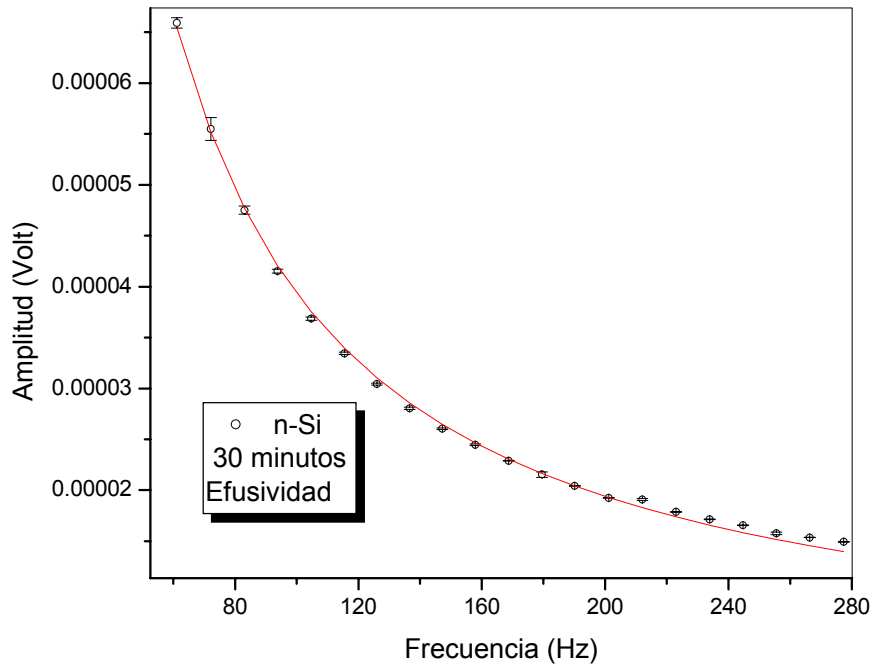


Fig. 4.30 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *n* con 30 *min* de ataque.

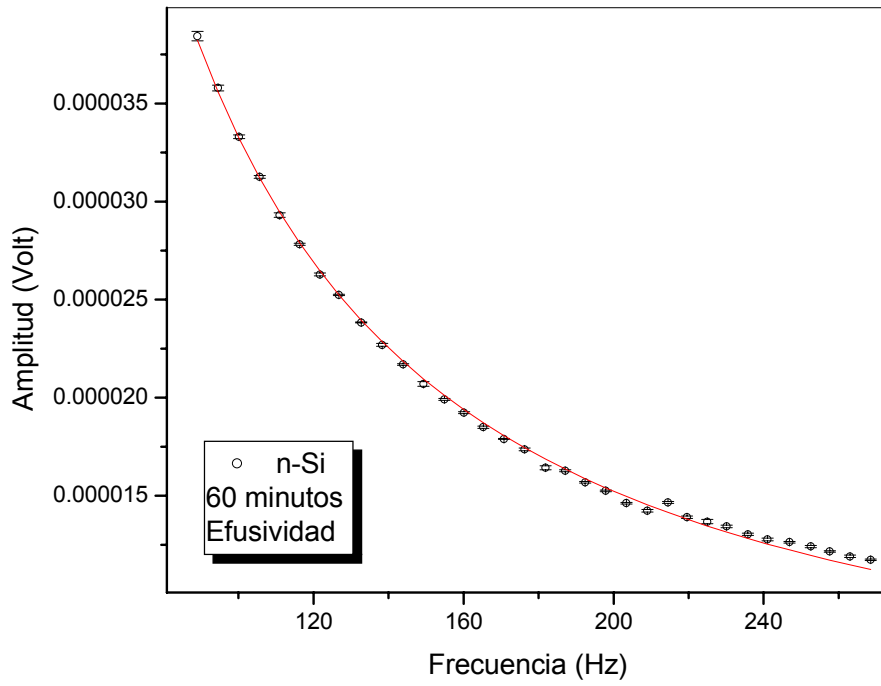


Fig. 4.31 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *n* con 60 *min* de ataque.

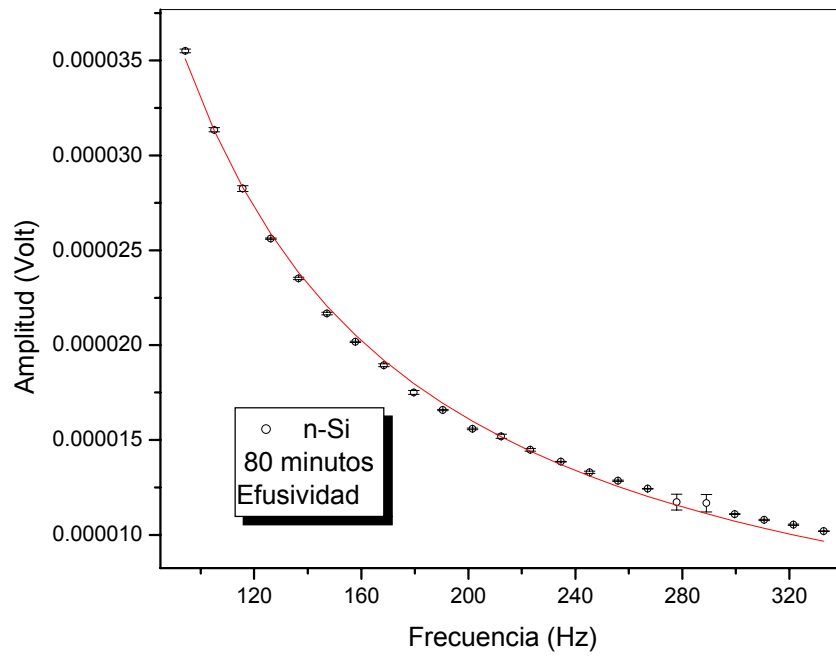


Fig. 4.32 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *n* con 80 *min* de ataque.

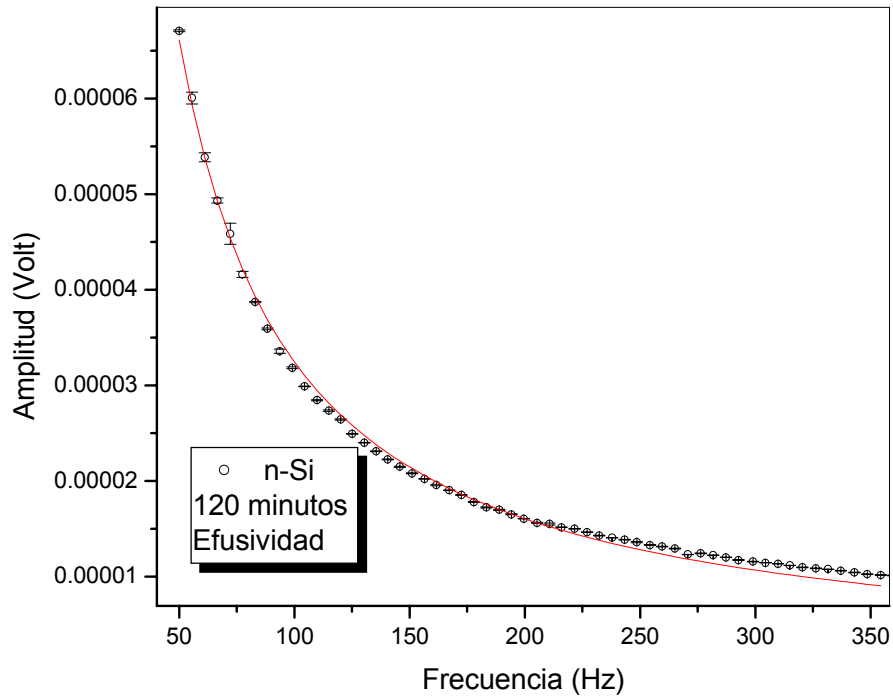


Fig. 4.33 Amplitud vs frecuencia. Silicio poroso tipo *n* con 120 *min* de ataque.

Sistema referencia-muestra	Referencia f_c (Hz)	Parámetro de ajuste $b = e_m/e_r$	Referencia ^{7,8} e_r ($Ws^{1/2}/cm^2K$)	Muestra $e_m = be_r$ ($Ws^{1/2}/cm^2K$)
Poro –Sustrato 0	196.6			
Poro –Sustrato 30	245.6	0.71	1.566 (<i>n</i>)	1.11
Poro –Sustrato 60	315.5	0.73	1.566 (<i>n</i>)	1.14
Poro –Sustrato 80	326.3	0.77	1.566 (<i>n</i>)	1.20
Poro –Sustrato 120	420	0.88	1.566 (<i>n</i>)	1.38
Poro –Sustrato 0	155			
Poro –Sustrato 30	157.2	0.40	1.566 (<i>p</i>)	0.63
Poro –Sustrato 60	158.7	0.36	1.566 (<i>p</i>)	0.56
Poro –Sustrato 120	160.9	0.29	1.566 (<i>p</i>)	0.45

Tabla 4.2 Resumen de resultados de medición de la efusividad térmica en el silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico

De los resultados de la tabla 4.2 observamos que la efusividad térmica de las muestras de silicio poroso tipo *n* es de dos a tres veces el valor del de las muestras de silicio poroso tipo *p*, esto como consecuencia de la diferente morfología de la estructura porosa en las muestras. Como se observa en las figuras 4.5, 4.6, y 4.7 la estructura porosa de las muestras de silicio poroso tipo *n* tienen una forma columnar, por tanto el intercambio térmico entre el sustrato y la capa porosa es más favorecida a través del material columnar (Si y SiO₂) y no por el aire entre los poros, ya que la efusividad del aire es despreciable respecto a la del silicio, $e_{\text{air}} = 5.51 \times 10^{-4} \text{ W s}^{1/2}/\text{cm}^2\text{K}$. Por otra parte, para las muestras de silicio poroso tipo *p* la estructura porosa presenta una forma amorfa sin una dirección preferencial, lo cual conduce a que el intercambio térmico entre el sustrato y la capa porosa sea menor que en el caso del silicio poroso tipo *n*.

En las figuras 4.34 y 4.35 se muestran las gráficas de los valores de la efusividad, dados en la tabla 4.2 en función del tiempo de ataque, para las muestras tipo *p* y *n*, respectivamente. Observamos que mientras que para las muestras de silicio poroso tipo *p* la efusividad térmica decrece con el tiempo de ataque, en el caso de las muestras de silicio poroso tipo *n*, la efusividad térmica aumenta.

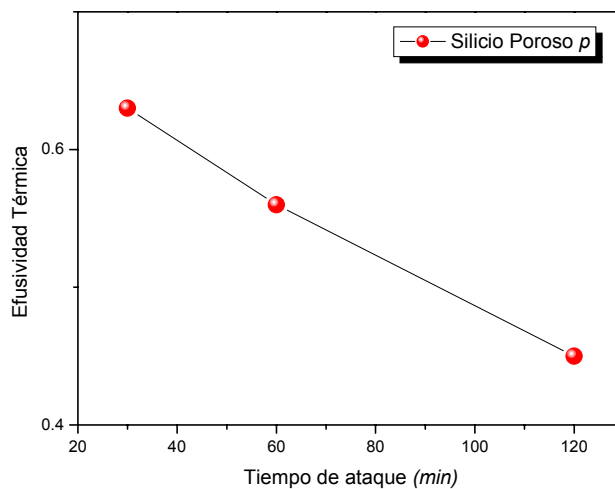


Fig. 4.34. Efusividad térmica vs tiempo de ataque electroquímico. Silicio poroso tipo *p*

En las muestras de silicio poroso tipo *p* el desgaste de Si bajo la acción del ataque electroquímico no ocurre principalmente en el sustrato, sino en la capa porosa cuya forma

amorfa se va incrementando con el tiempo de ataque, lo cual se confirmó con el análisis realizado por microscopía. Esto conduce a un incremento en la porosidad con el tiempo de ataque sin una dirección preferencial y por consiguiente a que la efusividad térmica de la capa porosa sea menor con el tiempo de ataque.

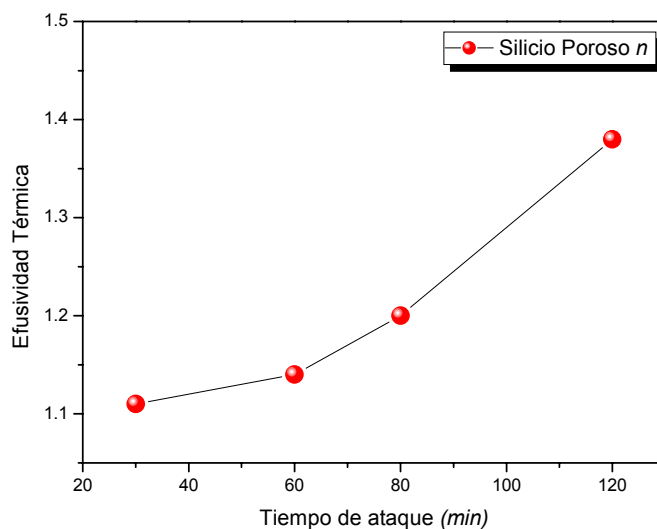


Fig. 4.35. Efusividad térmica vs tiempo de ataque electroquímico. Silicio poroso tipo n

En las muestras de silicio poroso tipo n el desgaste de Si bajo la acción del ataque electroquímico ocurre principalmente sobre el sustrato, haciendo que se incremente el espesor de la capa porosa con el tiempo de ataque, sin embargo, debido a que la concentración de iones F^- y OH^- en la solución va decreciendo con el tiempo de ataque, la erosión sobre el sustrato es cada vez menor y la base de los poros en la interface se va ensanchando, esto conduce a que en la interface, la capa porosa contiene cada vez más material columnar y menos aire. De esta manera la efusividad térmica presenta un incremento con el tiempo de ataque para las muestras de silicio poroso tipo n, como se muestra en la figura 4.35.

4.6 Bibliografía

- 1 M. A. Aframowitz, *J. Appl. Phys.* **44**, 1292 (1973)
- 2 A. Uhler, *Bell Syst. Technol. J.* **35**, 333 (1956)

- 3 C. Pickering, I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *J. Phys. C.* **17**, 6535-6552 (1984).
- 4 L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- 5 V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- 6 F. M. Lira, J. L. Morán López, “El encanto de las superficies” Serie la ciencia desde México, #11. 1992
- 7 José Antonio Calderón Arenas, Tesis Dr. Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores, Materiales Porosos y Metales mediante la Técnica Fotoacústica, México, (1997).
- 8 D. Ruter, T. Kunze and W. Bauhofer, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3006 (1994).
- 9 N.M. Kalkhoran, F. Namavar and H.P. Maruska, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2661 (1993).
- 10 D.J. Lockwood, *Solid. State. Commun.* **92**, 101 (1994).
- 11 P. Steiner, F. Koslowski and W. Lang, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2700-2702 (1993).
- 12 T. Futagi, T. Matsumoto, M. Katsuno, Y. Ohta, H. Mimura and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1209-1210 (1993).
- 13 R. E. Hummel and S.-S. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1965 (1992).
- 14 Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2187 (1992).
- 15 Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3168 (1991).
- 16 M. Y. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *J. Crystal Growth*, **73**, 622 (1985).
- 17 Y. Kanemitsu, *Phys. Rep.*, **263**, 1-92 (1995).
- 18 G. C. John and V. A. Singh, *Phys. Rep.*, **263**, 93-152 (1995)
- 19 Lehmann et al, *Japan J. Appl. Phys.* **32**, 23 (1993)
- 20 R. L. Smith and P. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992)
- 21 H. Foll, *Appl. Phys. A.* **53**, 8 (1991)
- 22 A. Bsiesy et al, *Surf. Sci.*, **254**, 195 (1991)
- 23 H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd Ed., Oxford Science Publications, New York (1989).

- 24 H. Vargas, and L. C. M. Miranda, Phys. Rep. 161, 43 (1988).
- 25 A.M. Mansanares, A.C. Bento, H. Vargas, N.F. Leite and L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B 42, 4477 (1990).
- 26 A.M. Mansanares, H. Vargas, F. Galembeck, J. Buijs and D.Bicanic, J. Appl. Phys., 70, 7046 (1991).
- 27 Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou, *Thermophysical properties of matter*, Plenum, New York (1970).
- 28 M. I. J. Véale, J. D. Benjamín M. J. Uren, N. G. Chew, Journal of crystal growth **73**(1985)622-636
- 29 R. L. Smith and S. D. Collins J. Appl. Phhys. **71** (8) Porous silicon formation mechanisms

Conclusiones

Hemos Reportamos el desarrollo de un modelo teórico de la señal obtenida mediante la técnica fotoacústica en configuración de difusión de calor en un sistema de dos capas muestra-referencia, el cual depende de la frecuencia de modulación de la radiación incidente, y de parámetros como la frecuencia de corte, de la referencia, y la razón de las efusividades térmicas entre la muestra en estudio y la referencia. Asimismo, mediante la aplicación del modelo anterior hemos mostrado la utilidad de una metodología para determinamos la efusividad térmica de sólidos, y la utilizamos para la determinación de la efusividad térmica en metales y semiconductores, como Cu, Ag, Ti, Si y GaAs, haciendo notar la correspondencia de los resultados con los valores reportados en la literatura. La principal ventaja de esta metodología respecto de otras basadas en la técnica fotoacústica es que requiere solo una corrida experimental, a diferencia de las otras que requieren de dos corridas experimentales bajo las mismas condiciones experimentales, lo cual es generalmente difícil de cumplir, y conduce a resultados poco confiables.

Por otra parte, como una aplicación novedosa de la metodología anterior mente descrita, hemos realizado la determinación de la efusividad térmica en la capa porosa del silicio poroso, tanto tipo n como p , elaborado mediante ataque electroquímico con diferentes tiempos de ataque. Nuestros resultados muestran como las diferencias en la morfología de la estructura porosa entre las muestras conduce a diferencias notables en la efusividad de las mismas. Las muestras tipo p tienen un valor de aproximadamente el 50% de las tipo n . La estructura porosa de la muestras de silicio porosa tipo n tienen una forma columnar, por

tanto el intercambio térmico entre el sustrato y la capa porosa es mas favorecida a través del material columnar (Si y SiO₂) y no por el aire entre los poros. Por otra parte, para las muestras de silicio poroso tipo *p* la estructura porosa presenta una forma amorfa sin una dirección preferencial, lo cual conduce a que el intercambio térmico entre el sustrato y la capa porosa sea menor que el caso del silicio poroso tipo *n*.

Además, la efusividad térmica de las muestras de silicio poroso tipo *n* cambien poco de muestra a muestra, 24% de cambio de *e* para la muestra con 120 *min* respecto al valor de *e* para la muestra con 30 *min* de ataque. El análisis de morfología muestra que con el tiempo de ataque el desgase de Si ocurre principalmente sobre el sustrato, haciendo que se incremente el espesor de la capa porosa, en tanto que la interfase sustrato-capa porosa no cambia apreciablemente, y por consiguiente el intercambio térmico entre el sustrato y la capa porosa no sufre cambios mayores.

Finalmente, en las muestras de silicio poroso tipo *p* la efusividad cambia de manera mas notable en las muestras con tiempo de ataque mayores. La efusividad de las muestras con tiempos de 30 *min* y 120 *min* presenta un cambio de 40% entre si. Del análisis de morfología se sigue que, a diferencia de lo que ocurre en las muestras de SP tipo *n*, el desgaste de Si no ocurre principalmente en el sustrato, sino en la capa porosa cuya forma amorfa se va incrementando con el tiempo de ataque, conduciendo a un mayor impacto en el intercambio térmico entre ambos medios.

