



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



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

**APLICACIONES DE RADIOMETRÍA FOTOTÉRMICA INFRARROJA
EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES SEMICONDUCTORES
Y METÁLICOS**

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Especialidad en Tecnología Avanzada

Presenta

Ing. Ignacio Rojas Rodríguez

Director

Dr. Mario Enrique Rodríguez García

Codirector

Dr. José Luis Fernández Muñoz

México D. F., Mayo de 2004



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de MEXICO, D.F. siendo las 11:00 horas del día 26 del mes de NOVIEMBRE 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:
APLICACIONES DE RADIOMETRÍA FOTOTÉRMICA INFRARROJA EN LA CARACTERIZACION DE MATERIALES SEMICONDUCTORES Y METALICOS

Presentada por el alumno:

ROJAS RODRIGUEZ IGNACIO
Apellido paterno materno nombre(s)
Con registro:

0	0	1	5	8	5
---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN TECNOLOGÍA 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. Mario Enrique Rodríguez García

Codirector de Tesis

Dr. José Luis Fernández Muñoz

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. Carlos Vázquez López

Dr. Eduardo San Martín Martínez

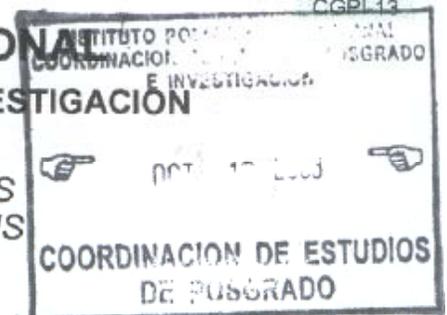
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Díaz Góngora

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION



**ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
 Y DESIGNACION DE DIRECTOR DE TESIS**

México, D.F. a 25 de septiembre Del 2003

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA en su sesión Ordinaria No. IX celebrada el día 25 del mes de septiembre conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

ROJAS RODRIGUEZ IGNACIO
 Apellido paterno materno nombre

Con registro:

0	0	1	5	8	5
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **MAESTRO EN CIENCIAS EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
APLICACIONES DE RADIOMETRÍA FOTOTÉRMICA INFRARROJA EN LA CARACTERIZACION DE MATERIALES SEMICONDUCTORES Y METALICOS

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos: EN ESTA TESIS SE UTILIZA LA ESPECTROSCOPIA FOTOTÉRMICA INFRARROJA, PARA ESTUDIAR UNIFORMIDAD DE OBLEAS DE SILICIO INDUSTRIAL DE 6 Y 9 PULGADAS DE DIÁMETRO, CON UN MINIMO DE 20 PUNTOS, DE LA MISMA MANERA SE UTILIZA RFI PARA ESTUDIAR DEFECTOS E INCLUSIONES EN MATERIALES SEMICONDUCTORES Y METÁLICOS, EN EL CASO DE METALES SE ESTUDIA LA DETECCIÓN DE DEFECTOS E INCLUSIONES EN PISTÓN AUTOMOTRIZ, FINALMENTE SE UTILIZA ESTA TÉCNICA PARA OBTENER IMÁGENES TÉRMICAS Y TERMOELCTRONICAS A DIFERENTES FRECUENCIAS DE MONITOREO.

2.- Se designa como Director de Tesis al C. Profesor:
 Dr. MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
 CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TEC. AVANZADA, LAB. DE RADIOMETRÍA, DE LA UNAM,
 que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

El Director de tesis

Dr. Mario Enrique Rodríguez García

El Codirector de tesis

Dr. José Luis Fernández Muñoz



El Aspirante

Ing. Ignacio Rojas Rodríguez

El Presidente del Colegio

Dr. José Antonio Díaz Góngora

CENTRO DE INVESTIGACION
 EN CIENCIA APLICADA Y
 TECNOLOGIA AVANZADA



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSTRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 8 del mes Diciembre del año 2003, el (la) que suscribe Rojas Rodríguez Ignacio alumno (a) del Programa de Maestría en T. Nuan. con número de registro 001585, adscrito a _____, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Mario E. Rodríguez García y cede los derechos del trabajo intitulado Aplicaciones de RFI en la Caracterización de Mat. Semicon- ductores y Metales 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 irojas@uteg.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ignacio Rojas Rodríguez

Nombre y firma

Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer en especial al Dr. Mario Enrique Rodríguez García de CFATA-UNAM, campus Juriquilla Qro., por su apoyo y dirección para la realización de este proyecto de tesis, quien me tuvo fe y paciencia en esta nueva línea de investigación.

Al Dr. José Luis Fernández Muñoz Profesor e Investigador de CICATA-IPN (Proyecto CGPI-IPN 20030238) Unidad Querétaro, que gracias a sus observaciones, apoyo y soporte pude complementar este trabajo de tesis.

Agradezco también al Profesor Andreas Mandelis, por darme la oportunidad de compartir experiencias durante mi estancia en la Universidad de Toronto Canadá.

Al Dr. José Antonio Calderón de CICATA—Legaria por su apoyo y formar parte del comité tutorial.

Al Dr. Carlos Vázquez López del CINVESTAV-IPN-DF, por formar parte del comité tutorial de esta tesis.

A la Universidad Tecnológica de Querétaro, por su apoyo para poder terminar este proyecto, en especial a la carrera Procesos de Producción.

Al centro de Física Aplicada y Tecnología Aplicada UNAM, campus Juriquilla Querétaro, que apoyo este proyecto (PAPIIT No. IN1055302

Dedicatoria

En agradecimiento a mis padres que me dieron la vida por su apoyo y ayuda, pude alcanzar esta meta como hijo y como hombre.

A mi esposa por su comprensión y paciencia, que con su fuerza me inspiro a seguir adelante y luchar por conseguir cada uno de mis logros.

A mis hijos Carlos Ignacio, Mónica Citlaly y Yolitzin Cassandra que con su alegría y optimismo fueron mi inspiración para continuar esforzándome a alcanzar mi objetivo y seguir adelante.

A Dios porque sin el no estaría en el lugar donde estoy

A mis amigos, al CICATA, como parte de mi alma mater como lo es el Instituto Politécnico Nacional, donde aprendí el conocimiento que ahora tengo.

Pensamiento

Un ser humano es parte de un todo, llamado por nosotros universo, una parte limitada en el tiempo y el espacio. Se experimenta a sí mismo, sus pensamientos y sentimientos como algo separado del resto... algo así como una ilusión óptica de su conciencia. Esta falsa ilusión es para nosotros como una prisión que nos restringe a nuestros deseos personales y al afecto que profesamos a las pocas personas que nos rodean. Nuestra tarea debe ser el liberarnos de esta cárcel ampliando nuestro círculo de compasión para abarcar a todas las criaturas vivas y a la naturaleza en conjunto en toda su belleza.

Albert Einstein

Resumen

Las técnicas fototérmicas cubren una variedad muy amplia de aplicaciones en la caracterización de materiales semiconductores basadas en la conversión de la energía óptica en calor. Esta conversión de energía óptica en energía térmica, depende del coeficiente de absorción óptica del material a una determinada longitud de onda. Para esto es necesario contar con sistema que pueda detectar estas conversiones de energía, donde estos procesos son el origen de los efectos fototérmicos y las técnicas de análisis.

Es importante desde el punto de vista tecnológico y económico, tener un sistema para la caracterización de materiales, no destructivo, sin que con esto se afecten las propiedades de los materiales analizados. En México no ha habido un desarrollo en el área de semiconductores, ya que la mayoría de los semiconductores vienen incluidos como parte del equipo, como circuitos electrónicos, y sus producción y caracterización es pobre y como sabemos en México se fabrican y se arman una gran cantidad de dispositivos electrónicos, lo que representa una gran oportunidad de aplicación de esta técnica.

Este proyecto tiene como finalidad desarrollar un sistema de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), para la caracterización de semiconductores y metales. En metales principalmente para la detección de defectos internos y superficiales sin llegar a destruir las piezas analizadas, y que este análisis pueda llevarse a cabo in situ, inicialmente en esta tesis hacer una evaluación cuantitativa. En Querétaro la mayor parte de las empresas son metal mecánica, esto significa que el campo de aplicación de esta técnica puede ser en un amplio rango de industrias.

Esta técnica puede ser aplicada también en la determinación de espesores de recubrimientos, como pinturas, recubrimientos duros en herramientas resistentes a la abrasión, en la caracterización de materiales polímeros, etc.

En este trabajo de tesis se analizaron materiales semiconductores como Silicio y Antimoniuro de Galio (GaSb) y un pistón automotriz reforzado con un inserto de acero utilizado como refuerzo.

En el caso de los semiconductores, se llevo a cabo un análisis fototérmico para determinar la homogeneidad de las obleas de Si y GaSb para determinar si son adecuadas para la fabricación de circuitos electrónicos.

En el caso del pistón automotriz, la radiometría fototérmica infrarroja se utilizo para detectar defectos en el material. En este caso el inserto de acero se considero como un defecto, el cual fue identificado debido a las diferentes características térmicas del acero con respecto al aluminio. Con esto podemos confirmar la versatilidad de la RFI, ya que es una técnica que puede aplicarse en el análisis y caracterización de una amplia variedad de materiales, y tiene la ventaja que es una técnica de análisis no destructiva y de no contacto que se aplica in situ.

Abstract

The Photothermal Techniques cover wide applications in the characterization of semiconductor materials on the basis of optical energy conversion in heat. This optical energy conversion to thermal energy, depend of the optical absorption coefficient of the material to a specific wavelength. In order to analyze this characteristic is necessary to have a system that it can detect this energy conversions, where the this process are the origin of Photothermal effects and the analyses techniques.

Is important of the technology and economics point of view, to have a system to characterization of materials non-destructive without affect the properties of analyzed materials. In Mexico there aren't a development in the semiconductors area, because all semiconductors are part of electronic equipment as chips in electronic circuits, but these devices aren't produce in Mexico and aren't characterized too and as we know in Mexico are manufactured and construct many electronic devices, it represent a great opportunity of application of Photothermal Radiometric Infrared (PTR) technique.

The objective of this thesis is developing a system of PTR to characterize semiconductor materials and metals. In metals mainly to detect internal and superficial defects without destroy the analyzed parts, and to carryout this analysis in situ to qualitative evaluation. In Queretaro the most of industries are metal mechanics, this mean the application field of this technique is widely applicable to many industries.

The PRT is a technique that it can applied to determine the thickness of coating paints, hard coating in cut tools (for machining operations), characterizations of polymers materials, etc.

In this thesis were analyzed semiconductor materials as Silicon Gallium antimony (GaSb) and automotive piston reinforced with a steel insert.

In the case of semiconductors, a photothermal analysis were carryout to find the homogeneity of silicon wafer and GaSb wafer to determine if these wafers are ready to growth of electronic chips.

In the case of automotive piston, the PTR analysis was carryout to detect defects in the piston. In this case the steel insert was considered as a defect (metallic inclusion), which was identified due the different thermal characteristics in comparison with the aluminum. With this analysis we can to confirm the versatility of PTR technique because is technique applicable to the characterization and analysis of many materials and it have the advantage that is a non-destructive and non contact technique and it can to applied in situ.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1

1.1	Introducción.....	1
-----	-------------------	---

Capítulo 2

2.1	Antecedentes	3
2.2	Justificación.....	4
2.3	Objetivo	5

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1	Introducción.....	7
3.2	Onda térmica.....	8
3.3	Transferencia de calor por conducción.....	9
3.4	Transferencia de calor por convección	10
3.5	Transferencia de calor por radiación.....	10
3.6	Deducción de la ecuación de calor	12

Capítulo 4

Generación y Propagación de una Onda Térmica

4.1.	Introducción.....	17
4.2	Generación y propagación de una onda térmica	17
4.3	Métodos experimentales	21
4.3.1	Señal radiométrica	21
4.3.2	Imágenes termoelectrónicas	24
4.4	Técnicas de detección de ondas térmicas	25
4.4.1	Celda de gas fotoacústica	25
4.4.2	Detector piezoeléctrico	26
4.4.3	Detector piroeléctrico	27
4.4.4	Método Mirage (deflexión óptica del rayo láser.....	28
4.4.5	Radiometría fototérmica infrarroja.....	29
4.5	Solución general del campo de onda térmica en un sólido homogéneo semiinfinito	30
4.5.1	Condiciones de frontera	31

Capítulo 5

Resultados experimentales series

5.1.	Introducción.....	33
5.2.	Montaje experimental.....	35
5.2	Obtención de imágenes térmicas.....	41

Capítulo 6

Resultados obtenidos.....	44
----------------------------------	-----------

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

7.1	Conclusiones.....	59
7.2	Perspectivas.....	61
7.3.	Bibliografía	62

Capítulo 8

7.1	Anexos.....	64
-----	-------------	----

Artículo 1

Quality control of materials by Phothermal characterization, Ignacio Rojas, Mario E.-Rodríguez, José Luis Fernández-Muñoz, Víctor M. Castaño, 2003,

Artículo 2

On the authenticity of eight Reales 1730 Mexican silver coins by X-ray diffraction and by energy dispersion spectroscopy technics. Mario. E. Rodríguez, I. Rojas Rodríguez, A. Herrera, C. Vázquez López

7.1	Bibliografía.....	134
-----	-------------------	-----

G L O S A R I O

Alta frecuencia. Banda de radio de frecuencia entre 3 MHz y 30 MHz.

Amplitud. Valor absoluto máximo obtenido debido al desplazamiento periódico de una onda térmica.

Amplitud de modulación. Variación de la amplitud del portador en sincronización con y en proporción a la variación de la señal de amplitud.

Arseniuro de Galio. Material semiconductor utilizado en instrumentos de luminiscencia.

Banda prohibida. Región energética comprendida entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Beam splitter. Espejo que refleja parcialmente el láser y que permite que parte de la luz incidente sea transmitida y la restante reflejada.

Coefficiente de difusión. Valor de la relación del flujo molecular por unidad de área al gradiente de concentración de la difusión de calor a través de un material.

Densidad de portadores. Carga de concentración de portadores en huecos y/o electrones en un semiconductor la cual determina sus características termoelectrónicas.

Difusividad térmica. Cantidad de calor por unidad de área por unidad de tiempo dividido por el producto del calor específico, densidad y gradiente de temperatura.

Coherencia. Propiedad de las ondas electromagnéticas de estar en la misma longitud de onda y en fase unas con otras.

Conductividad. Habilidad de un material de transmitir calor o electricidad.

Conductividad térmica. Velocidad de flujo de calor a través de un material bajo condiciones estacionarias por unidad de área, por unidad de gradiente de temperatura en dirección perpendicular a la superficie del material.

Conductor. Sustancia o entidad la cual trasmite (que permite el flujo de) electricidad, calor o sonido.

Desmodulación. Proceso de recuperación de datos a partir de una onda de portadores modulados para reestablecer la modulación de onda como salida.

Depleción. Eliminación de un elemento en un material de la superficie o frontera.

Detector. Dispositivo el cual identifica luz, generando una señal eléctrica la cual puede medirse o procesarse.

Difusión. Migración espontánea de átomos, moléculas o iones, por efecto de una fuerza de conducción, utilizando solo la energía térmica de excitación para provocar su movimiento.

Difusividad. Término utilizado para describir las diferencias de temperatura dentro de un material.

Discontinuidad. Característica dentro del cuerpo de un sólido que actúa como superficie libre; puede ser una fisura, inclusión, porosidad u otro defecto físico, o puede ser una frontera entre la estructura normal y un defecto.

Emisión. Energía electromagnética propagada a partir de una fuente de radiación o conducción.

Emisividad. Característica determinada como la relación de la velocidad de la energía radiante debido solamente a la temperatura de la superficie pulida de un material opaco dividida entre la velocidad de emisión de una área igual de un cuerpo negro a la misma temperatura.

Excitación. Adición de energía a un sistema nuclear, atómico o molecular que transfiere esta energía a otros estados de energía.

Fase. Variable dependiente en una función periódica, parte fraccional de un periodo que varía con el tiempo.

Frecuencia. Numero de ciclos completos, periodos totales, de vibraciones forzadas por unidad de tiempo causados y mantenidos por una excitación periódica, usualmente sinusoidal.

Frecuencia de respuesta. Respuesta de un componente, instrumento o sistema de control a la señal de entrada a varias frecuencias.

Harmónicos. Oscilaciones de eigenfrecuencias excitadas en un sistema de vibración.

Imagen termoelectrónica. Imagen térmica producida por la desexcitación no radiativa de portadores en semiconductores.

Inclusión. Fase indeseable en un metal. Material extraño atrapado dentro de un sustrato o en su superficie.

Infrarrojo. Porción del espectro de luz con una longitud de onda mayor a la luz visible.

Longitud de onda. Distancia de cualquier punto de una onda a un punto que tenga la misma fase en el subsiguiente ciclo. La longitud de onda λ , es igual a la velocidad de la fase v , dividida entre la frecuencia, f .

Longitud de penetración térmica Distancia a la cual penetra una onda térmica en función de la raíz cuadrada de la difusividad térmica respecta a la frecuencia.

Modulación de frecuencia. Tipo de circuito electrónico el cual produce una señal de salida cuya frecuencia ha sido modificada por una o más señales de salida.

Onda térmica. Propagación periódica de calor a través de un material.

Radiación. Proceso de emisión de energía electromagnética.

Radiación infrarroja. Radiación que corresponde a la parte del espectro electromagnético comprendida entre las microondas y la luz visible. Tiene una longitud de onda comprendida entre 1 nm y 780 nm,. Normalmente se abrevia como IR.

Resistividad. Característica de un material indicativa de su oposición al flujo de electrones, es el recíproco de la conductividad.

Respuesta de la amplitud. Medición del tiempo que toma un cambio definido de la amplitud.

Scattering. Colisión u otra interacción que provoca el cambio en la energía electromagnética de una partícula en su dirección.

Semiconductor. Material sólido cristalino el cual conduce eléctricamente si la energía de excitación es mayor a la banda prohibida.

Transferencia de calor. Flujo de calor por unidad de tiempo por unidad de área debido a la diferencia de temperatura entre dos puntos específicos.

Transporte de portadores. Movilidad de conducción de electrones o huecos en semiconductores.

INDICE DE FIGURAS

Figura No.		Pagina No.
Figura 1:	Mecanismos de Transferencia de Calor en materiales sólidos, Conducción, Convección y Radiación	9
Figura 2:	Elemento diferencial de volumen, dx , dy , dz , para el análisis de conducción de calor en coordenadas cartesianas del flujo de energía térmica	13
Figura 3:	Representación esquemática de la difusión periódica de la onda térmica en un sólido opaco, en la detección de defectos sub-superficie	18
Figura 4:	Detección en la superficie frontal (propagación en retroceso)	23
Figura 5:	Detección trasera de la superficie (transmisión)	23
Figura 6:	Representación esquemática del método de detección Fotoacustica, el cual consiste en la detección de las variaciones de presión en un volumen de gas encerrado en una celda, en donde se enfoca el rayo láser modulado.	26
Figura 7:	Representación esquemática del método de detección Piezoeléctrico, esta técnica se basa en la medición de las expansiones térmicas y acústicas del material.	27
Figura 8:	Representación esquemática del método Mirage el cual se basa en la medición del cambio en el índice de refracción del aire, que deflexiona el rayo láser, que es medido por un detector óptico sensitivo	28
Figura 9:	Representación esquemática del método de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) el cual se basa en la medición de la variación de temperatura como resultado del proceso de absorción de radiación y la conversión no radiativa de la energía, principio de la radiación del cuerpo negro	29
Figura 10:	Representación esquemática de la difusión del calentamiento periódico de un material opaco.	32
Figura 11:	Oblea de Silicio identificada como SIG de la compañía Mitel.	34
Figura 12:	Oblea de Antimoniuro de Galio (GaSb) de la compañía Atramet Inc.	34
Figura 13:	Parte del pistón automotriz analizado.	35
Figura 14:	Oblea de Silicio utilizada como referencia (Mitel-25) de la compañía Mitel.	35

Figura 15:	Sistema modificado utilizado en la realización de los ensayos experimentales, se disminuyo la distancia del recorrido del láser, reduciendo a 4 espejos el sistema, esto incremento la señal en un 100%.	39
Figura 16:	Fotografías del Sistema utilizado en la realización de los ensayos experimentales, se disminuyo la distancia del recorrido del láser, reduciendo a 4 espejos el sistema, esto incremento la señal en un 100%.	40
Figura 17:	Sistema original utilizado en la realización de los ensayos experimentales preliminares, como se observa la distancia del recorrido del láser era mucho mayor y con mas espejos, esto propiciaba que la señal obtenida fuera mucho menor que en el arreglo actual del sistema.	41
Figura 18:	Detector infrarrojo CdTeHg, EG&G Judson Model J15D2-M204-S01M.	41
Figura 19:	Profundidad de penetración térmica: (a) oblea de silicio; (b) Aluminio (Pistón); (c) Acero (Inserto en el pistón), y (d) Oblea de GaSb.	42
Figura 20:	Señal termoelectrónica obtenida en una muestra homogénea sin defectos o discontinuidades en toda la muestra	43
Figura 21:	Señal termoelectrónica obtenida en una muestra no homogénea donde se observa una discontinuidad, debido algún defecto o imperfección.	44
Figura 22:	Imagen termoelectrónica de la señal experimental en amplitud (V) de la oblea de silicio identificada como ISSG, como se puede observar muestra una buena uniformidad en la señal de amplitud (V), en los 20 puntos analizados.	47
Figura 23:	Imagen termoelectrónica de la señal experimental en la oblea de silicio identificada como ISSG, como se puede observar en las graficas de la señal en fase (grados), muestra una buena uniformidad en los 20 puntos analizados.	48
Figura 24:	En esta figura se muestran los puntos analizados en la oblea de silicio, los datos fueron tomados cada 1.5 cm., para establecer la uniformidad de la muestra, se estudiaron 18 puntos como se indican sobre la superficie de la muestra.	49
Figura 25:	Amplitud normalizada de la señal radiométrica en función de la frecuencia de modulación obtenida en la muestra del pistón de aluminio con el inserto de acero. Se tomaron, 2 lecturas en el aluminio a una distancia de 400 μ m del inserto de acero (una de cada lado del inserto), y dos en el inserto de acero, como se puede observar la mayor diferencia en la señal radio métrica se obtuvo en el rango de 120 Hz y 140 Hz,	50
Figura 26:	Fase de la señal radiométrica en función de la frecuencia de modulación obtenida en la muestra del pistón de aluminio con el inserto de acero. Se	

	tomaron, 2 lecturas en el aluminio a una distancia de 400 μm del inserto de acero (una de cada lado del inserto), y dos en el inserto de acero, como se puede observar la mayor diferencia en la señal radio métrica se obtuvo en el rango de 120 Hz y 140 Hz,	51
Figura 27:	Sección del pistón automotriz donde se llevó a cabo el barrido a lo largo de 10 líneas, como se muestra, se tomaron mediciones cada 200 μm , para un total de 30 mediciones por línea.	52
Figura 28:	Imagen térmica tridimensional obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz (área indicada) en amplitud. Obsérvese la diferencia en la amplitud entre la matriz de aluminio y el inserto de acero.	53
Figura 29:	Distribución de la señal en amplitud de la Imagen térmica obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz. Obsérvese la diferencia en la distribución térmica en amplitud entre la matriz de aluminio y el inserto de acero. La sección azul corresponde al inserto de acero (menor difusividad térmica) y sección restante corresponde al aluminio (mayor difusividad térmica).	54
Figura 30:	Imagen térmica tridimensional obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz (área indicada) en fase. Obsérvese la diferencia en la fase entre la matriz de aluminio y el inserto de acero.	55
Figura 31:	Distribución de la señal en fase de la Imagen térmica obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz. Obsérvese la diferencia en la distribución térmica en fase entre la matriz de aluminio y el inserto de acero. La sección azul corresponde al inserto de acero (menor difusividad térmica) y sección restante corresponde al aluminio (mayor difusividad térmica).	56
Figura 32:	Distribución térmica en la oblea de GaSb en amplitud obtenida haciendo un barrido en toda la superficie de la oblea.	57
Figura 33:	Distribución térmica en la oblea de GaSb en fase obtenida haciendo un barrido en toda la superficie de la oblea.	58

Capítulo I

1.1 Introducción

Las técnicas fototérmicas abarcan una amplia variedad de aplicaciones y fenómenos basados en la conversión de la energía óptica en calor. La energía óptica es absorbida y convertida en energía térmica por los materiales. Esta conversión de energía óptica en energía térmica, depende del coeficiente de absorción óptica del material para cada determinada longitud de onda. Aunque el proceso de absorción en muchos materiales es selectivo, es común para los estados electrónicos excitados en átomos o moléculas que pierden su energía de excitación por una serie de transiciones no radiativas que resultan de un calentamiento general del material. Estos procesos son el origen de los efectos fototérmicos y las técnicas de análisis.

La mayoría de las aplicaciones de los efectos fototérmicos se pueden dividir en dos tipos:

1. Aplicaciones en las cuales los detalles del proceso de absorción óptica se deducen monitoreando el calor resultante
2. Aplicaciones en las cuales una fuente óptica es utilizada como una forma de calor controlada.

Históricamente, fue el primero de estos dos tipos de aplicaciones que inicio el interés en el fenómeno fototérmico. A mediados de 1970 una variante de la absorción espectroscópica fue desarrollada la cual exploto el efecto fototérmico. Esta fue nombrada espectroscopia fotoacústica ya que el efecto del calentamiento fototérmico fue detectado por un método fotoacústico indirecto.

En la ciencia fototérmica moderna, la mayoría de las aplicaciones no utilizan celdas espectroscópicas y fotoacústicas como detección. El efecto fototérmico es utilizado primeramente para generar un calentamiento modulado. La modulación de la temperatura resultante esta determinada por los detalles específicos de la propagación térmica dentro del

material en cuestión, en adición a sus características de absorción óptica. El uso de un tratamiento de onda térmica fue en algunos aspectos otro redescubrimiento.

Una de las técnicas desarrolladas a partir de los efectos fototérmicos es la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), la cual fue aplicada en el desarrollo de este proyecto. La Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), es una técnica de detección remota y también in-situ, con la cual se pueden estudiar las propiedades opto electrónicas, mediante la excitación de la superficie de la muestra con un rayo láser, que permite obtener imágenes térmicas y termoelectrónicas de la superficie de materiales semiconductores, aislantes y materiales metálicos.

Esta técnica permite determinar propiedades como:

- Difusividad térmica
- Conductividad térmica
- Propiedades electrónicas
- Tiempo de vida de los portadores
- Velocidad de recombinación de los portadores
- Defectos internos en materiales
- Homogeneidad de semiconductores y metales

Una ventaja de la técnica de radiometría fototérmica infrarroja es su carácter modulado, lo que permite obtener imágenes térmicas y termoelectrónicas en materiales semiconductores y metales utilizando dos tipos de canal como son la amplitud y la fase, esto permite obtener un mejor análisis de las características termoelectrónicas del material analizado, a diferencia de una imagen térmica tradicional como una mamografía en la cual la imagen térmica es obtenida utilizando un solo canal la cual es la amplitud.

Capítulo 2

2.1 ANTECEDENTES

La Radiometría Fototérmica Infrarroja como una técnica de caracterización fue propuesta originalmente en 1978 por Nordal y Kanstad [1]. El principio de la técnica esta basada en la excitación de la superficie de la muestra con una luz modulada (láser), la cual eleva la temperatura de la muestra, seguido por la medición de la emisión modulada de la radiación infrarroja (IR). La emisión modulada puede detectarse por técnicas sensitivas de la fase. La señal lleva información de la difusión térmica, conducción y propiedades ópticas de los materiales (muestra). La incursión de la temperatura inducida en la superficie de la muestra (debido a la absorción del rayo láser), ΔT , provoca, a una primera aproximación, un cambio modulado en la potencia de la radiación térmica emitida de acuerdo a la ley de Stefan Boltzman:

$$P = 4\varepsilon\sigma T^4 \quad (1)$$

Donde ε es la emisividad de la muestra, σ es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta. Un análisis más preciso del problema debe tomar en cuenta no solo la emisión térmica en la primera capa de la superficie sino también la emisión de las capas más abajo de la superficie. La muestra puede considerarse como si estuviera compuesta de capas de espeso dz , con cada capa contribuyendo a la emisión de la radiación IR. En este tipo de tratamiento el coeficiente de absorción IR debe ser función de la profundidad x ($\alpha(x)$).

La Radiometría Fototérmica Infrarroja, es probablemente uno de los métodos más sensibles para la caracterización y evaluación de las propiedades electrónicas de semiconductores. Sin embargo, el campo de aplicación de la Radiometría Fototérmica Infrarroja es muy amplio ya que pueden investigarse una gran variedad de materiales con esta técnica RFI, como defectos en materiales metálicos, recubrimientos, homogeneidad en semiconductores y metales, etc., considerándose una técnica no destructiva y de no contacto.

La técnica de radiometría fototérmica infrarroja (RFI), es una técnica utilizada en la caracterización de las propiedades termoelectrónicas de materiales semiconductores y metálicos [2,3,4]. Esta técnica se caracteriza por ser de no contacto, remota y de carácter no destructivo, lo que la hacen una técnica poderosa para determinar propiedades térmicas y termoelectrónicas tales como: difusividad térmica (α), coeficientes de difusión de portadores (D_p , D_n , D_{np}), tiempo de vida de portadores minoritarios (τ), velocidad de recombinación frontal y trasera (S_f , S_t). Además, esta técnica puede utilizarse en el análisis de homogeneidad así como en la detección de defectos internos, de superficie, y microfisuras [5]; es aplicable también en la determinación de espesores de recubrimientos, tanto en semiconductores como en metales [6].

Los métodos fototérmicos involucran la generación y propagación del calor por la absorción de la radiación modulada de un rayo láser incidente sobre la superficie de una muestra. Actualmente las técnicas de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) han tomado gran importancia en la caracterización térmica y electrónica de materiales semiconductores y metálicos.

2.2 Justificación

El desarrollo tecnológico actual requiere de nuevas técnicas de caracterización de materiales y su aplicación remota e in situ, sin llegar a ser destructivas, que permitan determinar sus propiedades sin modificar las características inherentes del material. La Radiometría Fototérmica Infrarroja es una técnica de caracterización no destructiva y de no contacto que se ha aplicado en la caracterización de materiales semiconductores para uso en dispositivos electrónicos. Debido a su potencial, esta técnica puede aplicarse a otros materiales, como los metales en los cuales es posible analizar defectos internos y superficiales, como acabado, inclusiones no metálicas y metálicas, microfisuras internas y externas, etc.

El desarrollo de este proyecto de tesis esta enfocado en el desarrollo de un sistema de Radiometría Fototérmica Infrarroja y su aplicación en la caracterización de materiales semiconductores y metales. Actualmente en México no existe un sistema de este tipo, este sería el primero en Latinoamérica. El sistema utilizado en este proyecto es un sistema

modificado del utilizado en el Photothermal and Optoelectronic Diagnostic Laboratories (PODL) de la Universidad de Toronto Canadá.

Desde el punto de vista de desarrollo tecnológico, es importante contar con un sistema de caracterización de materiales no destructivo y que pueda aplicarse in situ sin afectar las propiedades de los materiales analizados. En México no ha habido un desarrollo en el área de semiconductores ni como producción ni como caracterización, ya que todos los semiconductores que llega a México ya vienen como parte del equipo final (como circuitos electrónicos, o como dispositivos para ensamblar), pero no se producen o se caracterizan y como sabemos en México se fabrican y se arman una gran cantidad de dispositivos electrónicos lo que representa una gran oportunidad de aplicación de esta técnica.

Este proyecto tiene como finalidad desarrollar un sistema de RFI, no solo para la caracterización de semiconductores sino también en el análisis de metales, principalmente en el análisis de defectos internos y superficiales sin llegar a destruir las piezas analizadas, y que este análisis pueda llevarse a cabo in situ, inicialmente en esta tesis hacer una evaluación cuantitativa. En Querétaro la mayor parte de las empresas son metal mecánica, esto significa que el campo de aplicación de esta técnica puede ser en un amplio rango de industrias.

2.3 Objetivo

El objetivo de este proyecto es desarrollar un sistema de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) para la caracterización térmica y electrónica de materiales semiconductores y materiales metálicos, que permita determinar la homogeneidad de obleas de silicio y otros semiconductores que tengan aplicación en la industria electrónica, y poder determinar las propiedades termoelectrónicas tales como difusividad térmica (α), coeficiente electrónico de portadores (D_p , D_n , N_{np}), tiempo de vida de portadores (t), velocidades de recombinación de portadores minoritarios (S_r , S_t) y otras propiedades. Adicionalmente aplicar la RFI en la determinación de la homogeneidad y/o la presencia de defectos superficiales e internos o microfisuras en materiales metálicos así como en la determinación de espesores en recubrimientos tanto en semiconductores como en metales.

Los objetivos generales de esta tesis son:

- a) Desarrollo y puesta en operación un sistema de RFI.
- b) Alineación del sistema de RFI
- c) Determinación de homogeneidad en obleas de semiconductores como, silicio y antimonio de galio, en forma cualitativa
- d) Identificación de defectos internos y superficiales en materiales metálicos, como aluminio (Pistones automotrices).

La aplicación de la RFI en este proyecto, esta dirigida al desarrollo, operación y alineación de un sistema de RFI que pueda utilizarse en la caracterización de obleas de semiconductores comerciales, así como la determinación de defectos o inclusiones en metales, como el pistón automotriz analizado, para mostrar la versatilidad de la técnica RFI, en las mediciones y análisis de la calidad de una variedad de piezas de aplicación industrial. En este trabajo se muestra la aplicación de la radiometría fototérmica infrarroja (RFI) para este tipo de caracterización.

Capítulo 3

Marco teórico

3.1 Introducción

Para que podamos comprender desde un punto de vista matemático la radiometría fototérmica infrarroja (RFI), es necesario que conozcamos que es una onda térmica desde el punto de vista físico y matemático y como se genera. También es necesario que conozcamos las formas de transferencia de calor debido a que la técnica de radiometría fototérmica infrarroja se basa en la emisión de una onda térmica provocada por un láser modulado incidente sobre la superficie del material que genera una onda térmica. Esta onda térmica nos permite caracterizar las propiedades termoelectrónicas de materiales semiconductores y metales.

El principio básico de la RFI es la radiación de energía, la cual es provocada por un rayo láser que al hacerlo incidir sobre la superficie de una muestra, ocasiona un aumento de la temperatura local y en el interior del material, esto es debido a una onda térmica que produce una distribución periódica de temperatura sobre la superficie de la muestra, la cual emite una radiación de energía calorífica, y la profundidad a la cual penetra esta onda térmica dependerá de la frecuencia de modulación del láser y del coeficiente de difusión del material. El flujo periódico de calor resultante en el material es un proceso difusivo, que produce una distribución de temperatura la cual es llamada onda térmica, es decir, la onda térmica es la respuesta del medio a una fuente de calor periódica. Cuando una fuente de energía es enfocada sobre la superficie de un material sólido opaco, el material absorberá localmente parte de la energía incidente la cual producirá un flujo de calor en el material y si esta energía es modulada, entonces el flujo de calor es periódico.

3.2 Onda Térmica

Como se mencionó, al hacer incidir un láser modulado sobre la superficie de una muestra da como resultado un flujo periódico de calor proveniente de las desexcitaciones no radiativas de la red y de las desexcitaciones no radiativas de los portadores minoritarios el cual es un proceso difusivo que recibe el nombre de onda térmica. Es importante conocer y entender desde el punto de vista físico y matemático que es una onda térmica, ya que en base a este concepto se pueden determinar las propiedades termoelectrónicas de un material y es la base de la radiometría fototérmica infrarroja. Las propiedades de la onda térmica son dependientes de la fuente modulada de calor así como de las propiedades térmicas y electrónicas del material analizado, por eso es importante conocer los mecanismos de transferencia de calor y como se llevan a cabo.

Donde quiera que exista una diferencia de temperatura en un medio o entre cuerpos, ocurrirá una transferencia de calor. La transferencia de calor desde o a hacia un material puede ocurrir por una combinación de procesos, conducción, convección y radiación. La figura1 muestra esquemáticamente estas tres formas de transferencia de calor. En sólidos, la energía térmica es transferida por las vibraciones de la red (Fonones), y en el caso de los metales, por conducción de electrones. También están involucrados dos mecanismos en la transferencia de calor por convección. En adición a la transferencia de calor debido al movimiento molecular al azar (difusión), hay también la posibilidad de transferencia de energía térmica por el bulto (cuerpo), o macroscópico, por el movimiento de un fluido en contacto con la superficie calentada.

Estos procesos de transferencia de calor en materiales sólidos se pueden comprender (cuantificarse) por medio de la aplicación de una ecuación apropiada que pueda utilizarse para calcular la cantidad de energía que es transferida por unidad de tiempo.

Es importante conocer los mecanismos de transferencia de calor por conducción y convección para tener conocimiento mas amplio de los principios en que se basan estos mecanismos, aunque el enfoque principal de esta tesis esta enfocada a hacia la transferencia de calor por radiación.

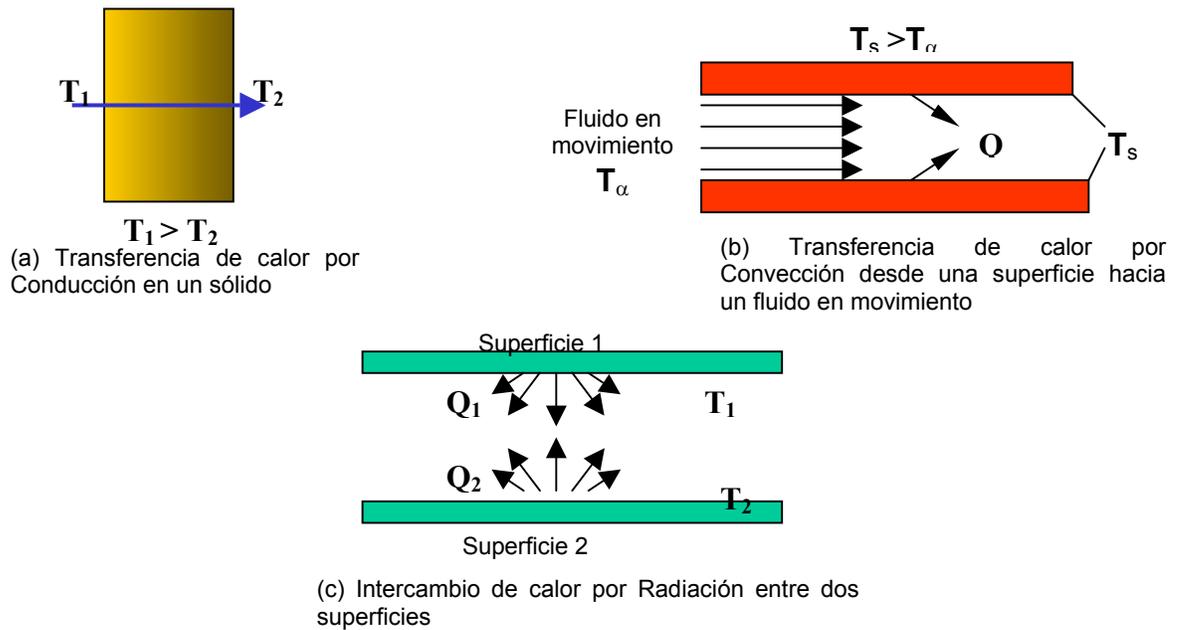


Figura 1. Mecanismos de Transferencia de Calor en materiales sólidos, Conducción, Convección y Radiación

3.3 Transferencia de calor por conducción

Para una transferencia de calor por conducción, figura 1a, donde la ecuación que se utiliza se conoce como la ley de Fourier (ley de Fick). La difusión de calor depende de la geometría de la foto generación (Perfil de la onda térmica) Para un flujo de calor unidimensional en un sólido, la ecuación aplicada es:

$$Q_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2)$$

donde : el flujo de calor Q_{cd} ($W m^{-2}$), es la velocidad de transferencia de calor por unidad de área en la dirección x la cual es proporcional al gradiente de temperatura en esta dirección $\frac{\partial T}{\partial x}$.

La constante de proporcionalidad k es la propiedad de transporte conocida como la conductividad térmica ($W m^{-1} K^{-1}$). El signo menos (-), es consecuencia del hecho que el calor

es transferido en la dirección decreciente de la temperatura. Entonces como podemos apreciar de la ley de Fourier representa el flujo de calor como una cantidad vectorial.

3.4 Transferencia de calor por convección

Para el flujo de calor por convección, figura 1b, la ecuación es de la forma:

$$Q_{cv} = h(T_s - T_\phi) \quad (3)$$

donde: Q_{cv} , es el flujo de calor por convección ($W m^2$), es proporcional a la diferencia de temperatura entre la superficie del material y el fluido, T_s y T_ϕ respectivamente. Esta ecuación es conocida como la ley de Newton de enfriamiento, en la cual la constante de proporcionalidad h ($W m^{-2} K^{-1}$) es el coeficiente de transferencia de calor por convección. Esto es la conducción de calor por convección, o sea el perfil de la onda térmica en este caso.

3.5 Transferencia de calor por radiación

Otro mecanismo de transferencia de calor se lleva a cabo por radiación la cual es característica de toda la materia a una temperatura diferente de cero absoluto, y ocurre por la emisión de energía electromagnética. En contraste a los mecanismos de conducción y convección de transferencia de calor como se muestran en la figura 1c.

La radiometría fototérmica infrarroja se basa en la transferencia de calor por radiación, y conducción para el caso de muestras sólidas, donde el flujo máximo de calor emitido por un cuerpo esta dado por la ley de Stefan - Boltzman:

$$Q_{rd} = \epsilon \sigma_{sb} T_s^4 \quad (4)$$

donde:

T_s es la temperatura absoluta (K) de la superficie

σ_{sb} es la constante de Stefan - Boltzman ($5.67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$).

ε es la emisividad de una superficie real y es un parámetro que caracteriza las propiedades radiativas de la superficie del material.

Solo un radiador perfecto, frecuentemente llamado cuerpo negro, podría emitir tanta energía como esta, para el caso de un cuerpo negro en radiometría la conversión de energía electromagnética en calor es 100%. Para un cuerpo negro $\varepsilon = 1$. Esta propiedad indica que tan eficiente es la conversión de la radiación electromagnética en calor, para el caso de una superficie real, $\varepsilon < 1$. En el caso de silicio es $\varepsilon = 0.6$, esto significa que tiene una eficiencia de radiación de un 60%. comparada con un radiador ideal (Cuerpo negro). La determinación de la velocidad neta a la cual la radiación es intercambiada entre las superficies es generalmente una materia compleja. Sin embargo un caso especial el cual ocurre frecuentemente en la práctica implica el intercambio neto entre una pequeña superficie y una superficie mucho más grande que rodea totalmente esta. La transferencia de calor por radiación para este caso esta dada por:

$$Q = \varepsilon \sigma_{sb} A (T_s^4 - T_b^4) \quad (5)$$

En esta ecuación A es el área de la superficie más pequeña y T_b es la temperatura de los alrededores.

En la radiometría fototérmica infrarroja los cambios en la temperatura inducida son pequeños, y solamente es necesario considerar el efecto de la conducción térmica. El flujo periódico del calor resultante del material es un proceso difusivo que produce una distribución de temperatura periódica la cual es llamada onda térmica. Esta onda es espacialmente pesada, y tiene la frecuencia de modulación de la fuente electromagnética (láser), (f), la profundidad de penetración (longitud de difusión) depende de la frecuencia de modulación de la fuente y posiblemente de transformaciones de fase, y esta dada por:

$$\mu(f) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (6)$$

Donde: α es la difusividad térmica

f es la frecuencia

La radiometría Fototérmica Infrarroja consiste en una técnica no destructiva, en donde una onda térmica es generada en el bulto del material por la conversión energía electromagnética del material en una onda térmica, esto es ocasionado por un láser periódicamente modulado, esta onda térmica es colectada por medio de un sistema óptico y es cuantificada por un detector vía la emisión radiométrica modulada (Infrarrojo)

En el análisis de la mayoría de los efectos fototérmicos es necesario determinar el campo de la temperatura que resulta de las condiciones, tal como un tipo específico de calentamiento, que puede considerarse como el que impone las condiciones de frontera. La distribución espacial y temporal de temperatura en un medio puede determinarse por:

1. La aplicación del principio de la conservación de la energía a un pequeño elemento diferencial o control del volumen.
2. Identificando el proceso de transferencia de calor, aplicando las ecuaciones adecuadas.

3.6 Dedución de la ecuación de calor

Para una mejor comprensión es recomendable deducir la ecuación de calor la cual se presentará en esta parte del capítulo. Esto lleva a la formulación de una ecuación diferencial cuya solución, para condiciones de fronteras preescritas, proporciona la distribución de temperatura requerida.

La Figura 2, muestra la aplicación del principio de conservación de la energía al flujo de energía térmica (velocidad de flujo con respecto al tiempo) que entra y sale del elemento de volumen, dV , de dimensión dx , dy y dz que lleva a la expresión:

$$Q_{ent} + Q_g - Q_{sal} = Q_{alm} \quad (7)$$

Donde: Q_{ent} es la velocidad del flujo de energía dentro de dV

$$Q_{ent} = q_x + q_y + q_z \quad (8)$$

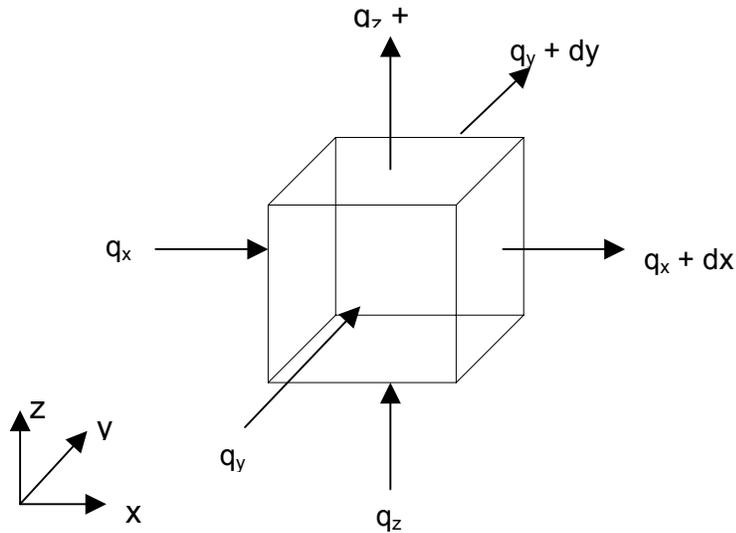


Figura 2.- Elemento diferencial de volumen, dx , dy , dz , para el análisis de conducción de calor en coordenadas cartesianas del flujo de energía térmica.

Q_g es la velocidad de generación de energía en dV

$$Q_g = g dx dy dz \quad (9)$$

Donde g es la velocidad de la generación de energía por unidad de volumen en el medio

Q_{sal} es la velocidad del flujo de energía que sale de dV

$$Q_{sal} = q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz} \quad (10)$$

Q_{alm} es la energía almacenada en dV

$$Q_{alm} = \rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (11)$$

Donde: ρ y c son la densidad y la capacidad de calor específico respectivamente del medio.

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación inicial tenemos:

$$q_x + q_y + q_z + gdx dy dz - q_{x+dx} + q_{y+dy} + q_{z+dz} = \rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (12)$$

El flujo de calor que entra q_x , q_y y q_z , puede evaluarse usando la ley de Fourier:

$$q_x = - \left[k dy dz \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \right]_x; \quad q_y = \left[- k dx dz \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) \right]_y; \quad q_z = \left[- k dx dy \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right]_z \quad (13)$$

y el flujo de calor existente se obtiene vía una expansión de Taylor, despreciando los términos de orden más alto:

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx; \quad q_{y+dy} = q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy; \quad q_{z+dz} = q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz \quad (14)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación de la conservación de la energía:

$$- \frac{\partial q_x}{\partial x} dx - \frac{\partial q_y}{\partial y} dy - \frac{\partial q_z}{\partial z} dz + g dx dy dz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (15)$$

La cual viene a ser:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k dy dz \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left(k dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial}{\partial z} \left(k dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz + g dx dy dz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (16)$$

Esta es la forma general, en coordenadas cartesianas, de la ecuación de difusión en tres dimensiones, que fácilmente lo podemos convertir a otra geometría, la cual proporciona la

herramienta básica para el análisis de la conducción de calor y en la obtención del perfil térmico en cualquier material. De esta solución, podemos obtener la distribución de temperatura $T(x, y, z)$ como una función del tiempo y otros parámetros que mas adelante se mencionaran, que dependen de la fuente modulada. La ecuación de difusión de calor es simplemente una expresión del principio de conservación de la energía.

La ecuación de difusión de calor establece que:

En cualquier punto en un medio la velocidad neta de conducción de calor dentro de un elemento de volumen más la velocidad de generación de calor dentro del elemento debe ser igual a la velocidad de cambio de energía térmica almacenada en ese punto en el medio.

La ecuación diferencial puede ser simplificada para cuatro casos especiales:

1. Si podemos suponer que la conductividad térmica de un material es isotrópica:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (17)$$

Donde: $\alpha = k/\rho c$ es la difusividad térmica ($m^2 s^{-2}$). Es importante evaluar esta propiedad termofísica ya que es la relación de la conductividad térmica y la capacitancia térmica, ρc . La difusividad térmica indica la velocidad a la cual el calor es distribuido en un material y esta depende no solo de la conductividad térmica sino también de la velocidad a la cual la energía puede ser almacenada y distribuida temporalmente.

2. Sin fuentes de generación en el material la ecuación toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (18)$$

Esta expresión es mejor conocida como la ecuación de Fourier o la ecuación de difusión de Fick.

3. Para un material con una distribución de fuentes de calor la ecuación toma la siguiente forma

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g(x, y, z)}{k} = 0 \quad (19)$$

La cual se conoce la ecuación de Poisson.

4. Para un material sin fuentes interna de generadoras de calor, la ecuación toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (20)$$

La cual se conoce como la ecuación de Laplace

Capítulo 4

Generación y Propagación de una Onda Térmica

4.1 Introducción

Es importante en la Radiometría Fototérmica Infrarroja conocer como es que se genera una onda térmica y su propagación en el material que se va a caracterizar, de tal manera que nos permita conocer el comportamiento y determinar las características termoelectrónicas del material analizado. La generación y propagación de la onda térmica en un material dependerá de la fuente de calor modulada como potencia, tipo de fuente (láser), frecuencia de modulación y tamaño del haz, así como de las propiedades del material como difusividad térmica (α), emisividad (ε) y coeficiente de absorción (β). Esto nos permitirá obtener una imagen termoelectrónica del material que nos permita determinar las propiedades y características en el material analizado, como, homogeneidad, detección de defectos superficiales y del bulto, así como sus características térmicas y electrónicas.

4.2 Generación y Propagación de una onda térmica

Cuando una fuente de energía es enfocada sobre la superficie de un material opaco, el material absorberá parte de radiación electromagnética incidente. Esta producirá un flujo de calor en un área del material seguido por un proceso de desexcitación no radiativo [7]. Un flujo periódico de calor se producirá en el material. El flujo periódico de calor resultante en el material es un proceso *difusivo* que produce una distribución periódica de temperatura.

En la Radiometría Fototérmica Infrarroja, una onda térmica es generada en una muestra por una fuente de rayo láser periódicamente modulado incidente sobre la superficie de la muestra y medida por medio de la emisión radiométrica modulada (infrarrojo), Figura 3. Esta onda es espacialmente amortiguada, y tiene una modulación de frecuencia (f) dependiente de la profundidad de penetración (longitud de difusión).

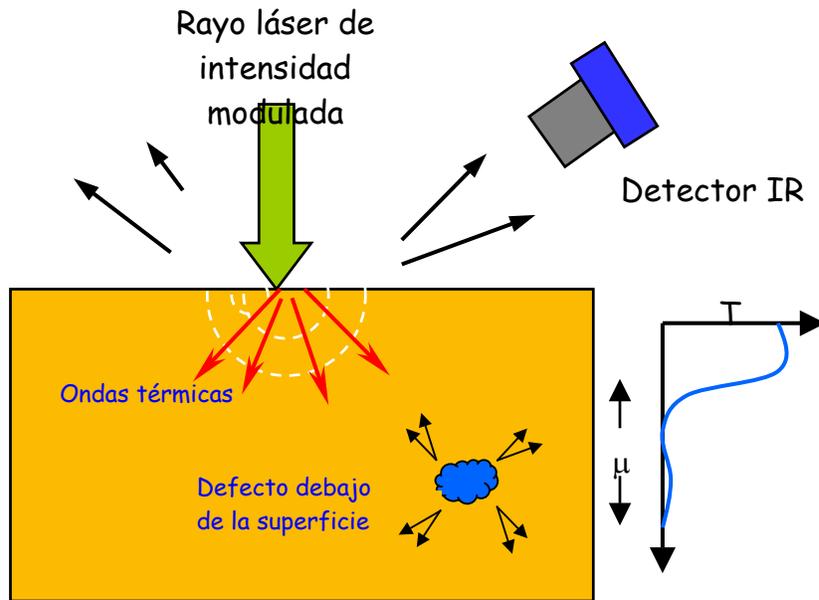


Figura 3.- Representación esquemática de la difusión periódica de la onda térmica en un sólido opaco, en la detección de defectos sub-superficie.

Las características de una onda térmica y su comportamiento, puede entenderse considerando la geometría más simple, para el caso de una onda plana. El flujo de calor dependiente del tiempo esta gobernado por la ecuación de difusión [8], como se indica a continuación:

$$k = \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \rho c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad (21)$$

Donde: **T** es la distribución de la temperatura a partir del equilibrio

ρ es la densidad de masa

c es el calor específico

k es la conductividad del medio

La distribución de temperatura **T** es generada por una fuente periódica de calor representada por $e^{-i\omega t}$, donde ω es la frecuencia angular de la fuente de calor. La ecuación diferencial de

difusión de calor (21) puede escribirse en la forma de una onda térmica de la ecuación de Helmholtz, utilizando una transformada de Fourier como sigue:

$$k = \frac{d^2 T(x, t)}{dx^2} - q^2 T(x, \omega) = 0 \quad (22)$$

donde q es el número de onda complejo

$$q = \frac{1 + i}{\mu} \quad (23)$$

μ es la longitud de difusión térmica (referida también la constante de amortiguamiento), y es igual a la longitud de onda, λ_{th} , dividida entre 2π .

$$\mu = \frac{\lambda_{th}}{2\pi} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (23a)$$

Con

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (23b)$$

Donde: α es la difusividad térmica (medición de la propagación de calor en un material.)

f es la modulación de la frecuencia

k es la conductividad térmica del material

La ecuación (22) puede resolverse para obtener la ecuación de la onda térmica unidimensional en un material isotrópico, de la propagación en la dirección x , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T(x, t) = T_0 \exp[i(qx - \omega t)] \quad (24)$$

Donde T_0 es la temperatura en la superficie producida por la fuente.

Las ondas térmicas son fuertemente amortiguadas, como puede verse en la ecuación (24) la cual muestra un decaimiento en la amplitud de una onda térmica con la distancia a partir de la

superficie. La ecuación (24) muestra también la profundidad de penetración que cambia con la frecuencia de modulación. Para bajas frecuencias, se observa una penetración profunda, y para altas frecuencias, se observa una penetración superficial [9].

Otra interesante propiedad de las ondas térmicas es que se piensa la consideración de reflexión entre medios de diferentes características térmicas. El coeficiente de reflexión de la onda térmica R , para la interfase entre el medio 1 (masa) y el medio 2 (aire) esta dado por [10]:

$$R_{21} = \frac{1 - b_{21}}{1 + b_{21}} \quad (25)$$

Donde

$$b_{21} = \sqrt{\frac{(\rho ck)_2}{(\rho ck)_1}} = \sqrt{\frac{e_2}{e_1}} \quad (26)$$

e_2 y e_1 son las efusividades térmicas de los medios 2 y 1, respectivamente. La efusividad térmica es la propiedad preferida cuando nos referimos a fronteras térmicas.

Es importante notar que en realidad las ondas térmicas *no se reflejan* como lo hacen los rayos en campos ópticos. Sin embargo, el hecho de que la interfase de la onda térmica puede ser matemáticamente modelada utilizando un coeficiente de reflexión ha llevado a la falsa idea en la comunidad fototérmica que las ondas térmicas realmente se reflejan [11]. Tal modelo [12] se ha introducido meramente por conveniencia matemática y ha sido reforzado por una fuerte concordancia entre la teoría y la experimentación. La existencia del fenómeno de reflexión en las ondas térmicas fue explicada primero por Shen y Mandelis [12]. Mandelis argumento, que de acuerdo a la ley de Fourier de la conducción de calor es:

$$F(x, t) = -k \nabla T(x, t) \quad (27)$$

Donde F es el flujo térmico, T es la temperatura, y k es la conductividad térmica del material, la conducción de la transferencia de calor es unidireccional y solo activada por la existencia de gradientes de temperatura que generan flujos netos de calor en direcciones apropiadas de un material. Por lo tanto, distinto de la propagación convencional de los campos de onda, las

ondas térmicas no pueden sostener reflexiones en las fronteras donde las propiedades termo físicas cambian abruptamente. En lugar de esto, la velocidad de propagación en la frontera aumenta ($e_2 > e_1$) o decrece ($e_2 < e_1$) de acuerdo a las propiedades térmicas de la frontera. Mandelis además explico [13] que la ecuación de difusión es una ecuación diferencial parabólica (i.e. de primer orden en tiempo) mas bien que hiperbólica (i.e. de segundo orden en tiempo). La propagación de las ondas tal como las del sonido se representa por una ecuación diferencial hiperbólica. En la ecuación diferencial hiperbólica, la cual tiene dos curvas características (ley cuadrática) que son soportadas por la propagación hacia delante y hacia atrás. Esto es significativo, ya que una ecuación diferencial parabólica solo tiene una curva característica (ley linear), y así no puede soportar la propagación hacia atrás. Estrictamente hablando, la terminología de “reflexión” y “refracción” en las interfaces es inexacta en el contexto de ondas térmicas. Mandelis definió correctamente dos nuevos términos, acumulación de energía térmica (el flujo hacia delante decrece), y disminución de energía térmica (el flujo hacia delante se incrementa). En resumen, las reflexiones de la onda térmica en las interfaces no son físicamente posibles debido a la unidireccionalidad (conducción del gradiente térmico) y la naturaleza no cuadrática de la difusión térmica de las ondas.

4.3 Métodos Experimentales

4.3.1 Señal Radiométrica

La detección mediante la radiometría fototérmica infrarroja (RFI), es una técnica de no contacto. La modulación de la temperatura provoca una variación en las emisiones térmicas de la superficie de la muestra analizada, la cual es monitoreada mediante un detector infrarrojo. El proceso de radiación esta determinado por la ley de Stefan-Boltzmann la cual relaciona el flujo total de la densidad de radiación emitida, P , a la temperatura, T ,

$$P = \epsilon \sigma T^4 \quad (28)$$

Donde ϵ es la emisividad de la superficie de la muestra y $\sigma = 5.67 \times 10^{-8}$ que es la constante de Stefan-Boltzaman. Debido al calentamiento modulado provocado por un láser enfocado sobre la

superficie de la muestra, el incremento $\delta P(\omega)$ de la radiación emitida por la superficie (para $\delta T \ll T_0$) esta dado por:

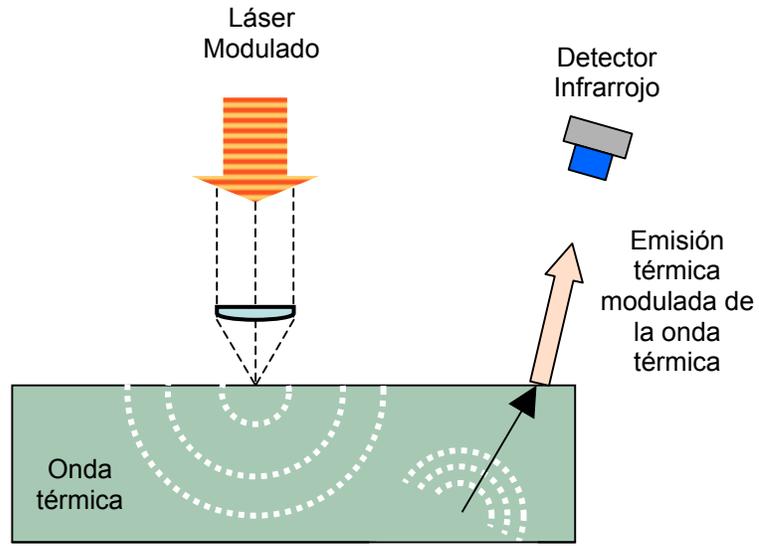
$$\partial P(\omega) = 4\varepsilon\sigma T_0^3 \partial T(\omega) \quad (29)$$

Donde: T_0 es la temperatura estática de la superficie, δT es la incursión de la temperatura modulada, y ω e la modulación de la frecuencia angular.

La señal radiométrica puede utilizarse en modos diferentes de detección:

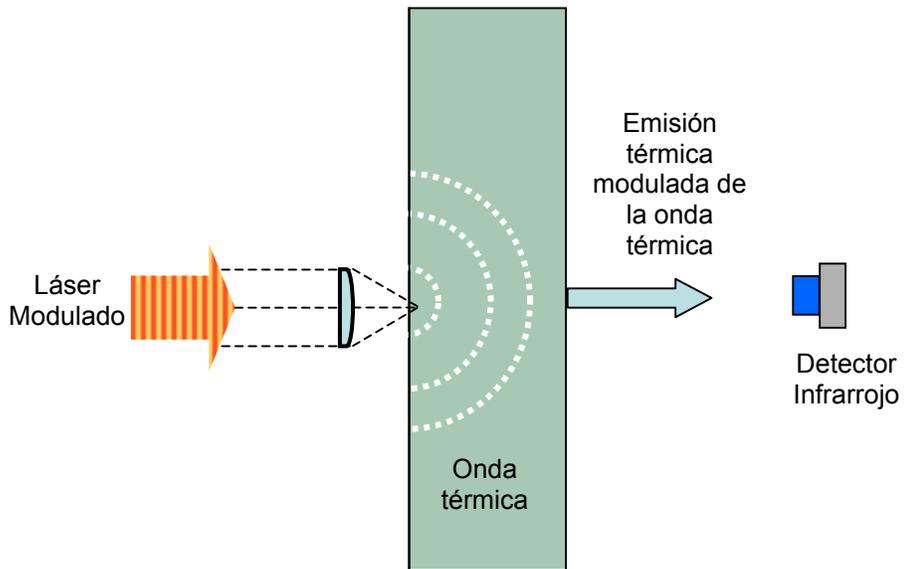
1. Detección en la superficie frontal (propagación en retroceso)
2. Detección trasera de la superficie (transmisión) [14]

En la propagación en retroceso, la propagación y detección de las ondas térmicas se lleva a cabo en mismo lado de la muestra como se muestra en la figura 4. La emisión infrarroja a partir del láser térmicamente excitado es enfocada a un detector infrarrojo utilizando óptica infrarroja. Deben tomarse precauciones para prevenir la dispersión modulada del láser de alta intensidad en la recepción en el detector. Esto podría producir señales equivocadas a la misma frecuencia de las ondas térmicas. La dispersión del láser puede eliminarse utilizando un filtro de germanio en la apertura del detector. En este modo de detección, las características de la sub superficie esta expuestas a las ondas de dispersión térmica que producen un cambio en la temperatura de la superficie frontal. La propagación en retroceso es particularmente susceptible en la detección de defectos cercanos a la superficie (hasta dos veces la longitud de de difusión térmica), pero no hay límite en el espesor de la muestra. En transmisión, las ondas térmicas son generadas en el lado opuesto de la muestra, como se muestra en la figura 5. El método de transmisión de la onda térmica es utilizado para muestras con un espesor hasta cuatro veces la longitud de la difusión térmica (μ).



(a)

Figura 4. Detección en la superficie frontal (propagación en retroceso)



(b)

Figura 5. Detección trasera de la superficie (transmisión)

4.3.2 Imágenes Termoelectrónicas

Una aplicación básica del principio fototérmico es la imagen de la onda térmica, la cual es una técnica utilizada para defectos no ocultos en la sub superficie de sólidos opacos. La imagen puede obtenerse utilizando fuentes de calor intensamente moduladas tal como un rayo láser o de partículas, y detectores tales como micrófonos, transductores ultrasónicos, detectores infrarrojos y láser [15]. La primera evidencia de que las ondas térmicas pueden utilizarse en imágenes fue dada por Wong et al [16] en 1978, quien mas tarde desarrollo una nueva técnica de imágenes llamada Scanning Photoacoustic Microscopy (SPAM) [17]. En esta técnica, una fuente de calor modulada escanea la superficie de la muestra, produciendo calor en cada punto que es detectada por una celda fotocústica.

Los dispositivos básicos de un sistema fototérmico incluyen una fuente de energía, un dispersor físico, y un detector de la radiación dispersada [15]. Una fuente conveniente de energía es el rayo láser, el cual puede ser fácilmente modulado y enfocado para producir una fuente coherente de energía localizada. El dispersor físico es el objetivo del defecto en la sub superficie. Para que una imagen sea formada, la fuente de energía o el detector deben estar localizados. La imagen de la onda térmica generalmente involucra el empleo de una fuente localizada. El contraste en las imágenes térmicas es controlado por dispersores localizados dentro de una fracción de una longitud de onda térmica alejado de la fuente. Así, cuando una longitud de onda térmica es modificada, la región de la muestra que contribuye a la imagen también cambia. La naturaleza fuertemente amortiguada de las ondas térmicas las hace bien susceptibles para una evaluación no destructiva de defectos cercanos a la sub superficie en sólidos opacos, en rangos desde unas micras a varios milímetros.

Por otra parte, debido a su naturaleza fuertemente amortiguada, las ondas térmicas pueden alcanzar resoluciones más altas que las que son posibles con un sistema convencional. La resolución máxima de un sistema convencional es una difracción limitada. Esto significa que la resolución es burdamente igual a la luz utilizada. El límite de difracción es derivado por las aproximaciones de la difracción del campo lejano (Fraunhofer), lo cual asume una gran distancia entre la fuente y el punto de observación. Debido a que las ondas térmicas operan en el límite del campo extremo cercano (i.e., distancias del orden mas pequeñas la longitud de onda), la longitud de la onda térmica no llega a ser un factor limitante de resolución [18], haciendo posible alcanzar mucho mas altas resoluciones. La resolución puede también

incrementarse aumentando la frecuencia, sin embargo un aumento en la frecuencia esta acompañada por una baja relación señal ruido (SNR). Por lo que, es importante buscar un compromiso entre la resolución y la señal ruido (SNR). En adición, la resolución de un microscopio térmico también depende de varios otros parámetros, el más importante viene a ser el tamaño del punto del rayo. Si el punto del rayo no es más pequeño que el defecto, la imagen se ensancha [18].

Los sistemas de ondas térmicas tienen en diferentes arreglos, cada uno con ventajas y desventajas asociadas, dependiendo de la naturaleza de la fuente y el detector. Como se mencionó anteriormente, todos los sistemas fototérmicos tiene una fuente de calor localizada, pero difieren en que los detectores pueden ser o no locales en mayor o menor grado. Por ejemplo, el detector infrarrojo enfocado en un punto localizado en el detector de temperatura, el efecto mirage colinear es un detector en línea; y el micrófono puede ser una área del detector. Los más comunes de estos métodos se describen brevemente a continuación.

4.4 Técnicas de detección de ondas térmicas

4.4.1 Celda de gas Fotoacústica

La detección con la celda de gas Fotoacústica [16-17, 18-24] es históricamente uno de los primeros métodos, este utiliza un micrófono para detectar las variaciones de presión de un volumen de gas encerrado en una celda, en la cual el rayo láser es enfocado y modulado, escaneando la superficie de la muestra. La técnica, puede pensarse como una imagen con una fuente puntual y un detector de área. Una ventaja de esta técnica es que se presta así misma fácilmente al análisis teórico. Esto es debido a la simetría unidimensional del esquema de detección, el cual permite el uso de la teoría de la dispersión de onda plana [24]. Esta simetría, desafortunadamente, impide la detección de fisuras verticales cubiertas [15]. Esto es, sin embargo, aplicable a la detección de formas complejas, ya que la celda puede diseñarse para llenar la muestra. Una seria desventaja de la celda de gas fotoacústica es que la muestra debe encerrarse en una celda herméticamente cerrada. Por lo tanto, es esencialmente un método de contacto. Es también un método destructivo debido a las limitaciones del tamaño de la muestra a analizar. Una desventaja adicional es que el rango de frecuencia esta limitado por la

respuesta del rango del audio del micrófono, el cual es de alrededor de 10 KHz. El esquema de este método se muestra en la Figura 6.

Celda de Gas

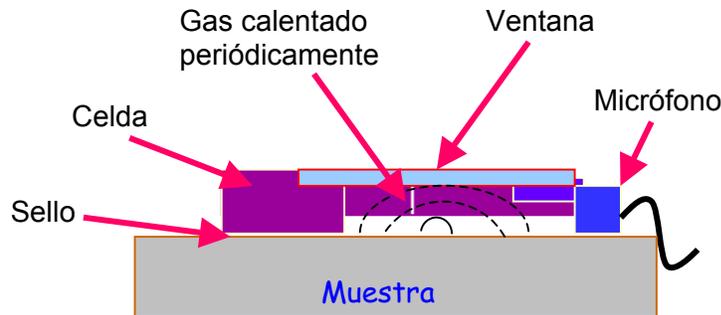


Figura 6.- Representación esquemática del método de detección Fotoacústica, el cual consiste en la detección de las variaciones de presión en un volumen de gas encerrado en una celda, en donde se enfoca el rayo láser modulado.

4.4.2 Detector Piezoeléctrico

En los monitores de detección piezoeléctrica [25-28] la expansión térmica de la muestra es modulada por un sólido piezoeléctrico adjunto a esta. La modulación del láser genera ondas termo elásticas que se propagan a través de la muestra. Estas ondas son atrapadas por el detector piezoeléctrico y convertidas en un voltaje medible [25]. Esta técnica mide las expansiones térmicas y acústicas del material. La mayoría de los sistemas de detección piezoeléctrica utilizan un método óptico de escaneo, en el cual el láser escanea la muestra. Una ventaja de este método es que permite un amplio rango de frecuencias. Hay dos grandes dificultades con este método. El primero, el detector debe estar físicamente enlazado con la muestra sin afectar la calidad de la muestra y el segundo los modos acústico y térmico deben estar separados. . El esquema de este sistema se muestra en la Figura 7.

Método Piezoeléctrico

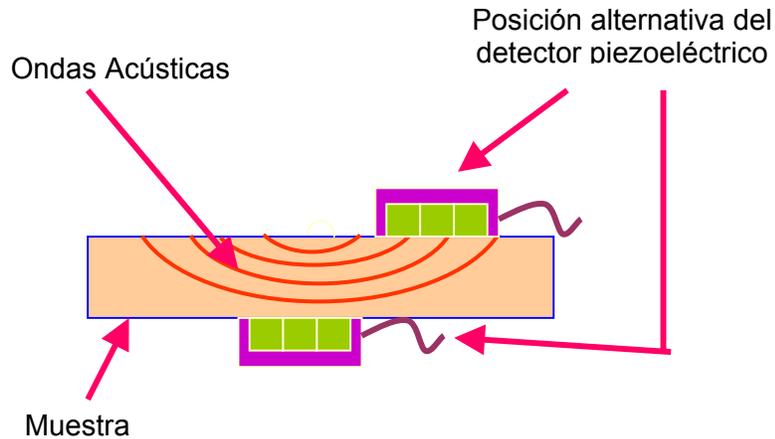


Figura 7.- Representación esquemática del método de detección Piezoeléctrico, esta técnica se basa en la medición de las expansiones térmicas y acústicas del material. .

4.4.3 Detector Piroeléctrico

En la detección piroeléctrica [29,30], la temperatura de modulación puede convertirse directamente en una señal eléctrica utilizando el efecto Piroeléctrico [29]. Esta técnica consiste en el uso de una capa piroeléctrica en contacto directo con una muestra sólida sobre la cual se hace incidir un rayo de luz monocromática. Al incidir la luz monocromática sobre la muestra esta es absorbida, entonces la temperatura fluctúa y, mediante la difusión del calor, la temperatura fluctúa en la interfase entre la muestra y capa piroeléctrica. Como resultado de esta fluctuación de temperatura, una señal piroeléctrica proporciona un cambio de temperatura en la capa. La primera imagen de onda térmica piroeléctrica fue obtenida por Baumann et al [31]. Una ventaja de la detección piroeléctrica es que esta necesita muy poca energía del rayo láser incidente (~mW) ya que esta sensa directamente la temperatura en la superficie posterior. En años recientes, la detección piroeléctrica ha sido utilizado como una técnica de no contacto [12].

4.4.4 Método Mirage (Deflexión óptica del rayo láser)

La técnica de deflexión óptica del rayo conocida como detección Mirage fue introducida primeramente por Boccara et al. [32]. Esta técnica evita las dificultades de subir el contacto muestra - detector. El método utiliza un láser para la detección y, por lo tanto un método de detector en línea. El calentamiento modulado de la muestra produce un calentamiento periódico del gas (aire) adyacente a la muestra provocando una variación periódica en el índice de refracción del gas [7]. El cambio en el índice de refracción del aire deflexiona el rayo láser, lo cual es medido por detector óptico sensitivo [33]. La técnica de deflexión óptica del rayo es un método de no contacto y puede operar en un amplio rango de frecuencias. Una desventaja de esta técnica es la dificultad práctica de mantener en posición dos láseres (bomba y prueba), y especialmente cuando se controla la altura del rayo de prueba durante el escaneo [15]. El requerimiento es que la muestra debe tener una superficie plana o cilíndrica, que limita más el método. En la figura 8, se muestra un esquema del método Mirage.

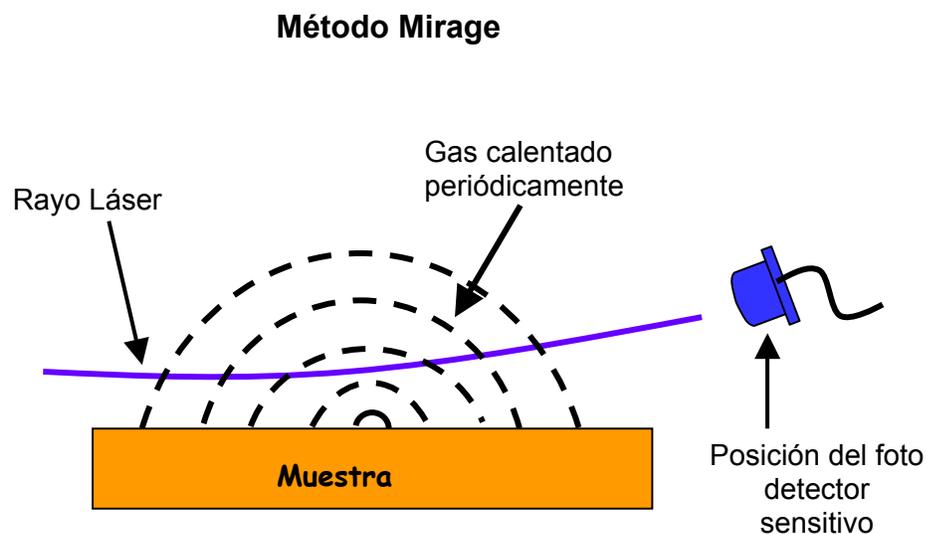


Figura 8- Representación esquemática del método Mirage el cual se basa en la medición del cambio en el índice de refracción del aire, que deflexiona el rayo láser, que es medido por detector óptico sensitivo

4.4.5 Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI)

En la Radiometría Fototérmica Infrarroja, [34-37] las variaciones de temperatura local en la superficie son medidas con un detector infrarrojo enfocado. El primer método basado en la emisión infrarroja a partir de la muestra fue descrita por Nordal Kanstad [1]. La fuente es un rayo láser modulado sobre la superficie de la muestra. La microscopía térmica consiste de una fuente puntual y un detector puntual, proporcionando uno de los métodos de resolución más altos en el campo extremo cercano. La imagen Radiométrica Fototérmica fue demostrada por Busse [35] utilizando un detector infrarrojo Golay. El método fue mas tarde ampliado por Busse y Renk [37] para la localización de las profundidades estereoscópicas de los defectos sub superficiales utilizando una combinación de calentamiento y detección localizada. Una ventaja de esta técnica es que no depende del flujo de calor en el aire. El análisis no es complicado por la presencia de aire, el cual puede provocar un retraso en la fase y los cambios de la magnitud de la señal. Sin embargo, las variaciones en la emisividad de la superficie puede oscurecer la amplitud de la imagen de la onda térmica. La detección por Radiometría Fototérmica Infrarroja es el método experimental que se eligió en este trabajo para hacer un escaneo de frecuencia y obtener una imagen térmica de muestras de obleas de silicio y en muestras metálicas. Un esquema de esta técnica se muestra en la Figura 9. Mas adelante se describirá con mayor detalle el arreglo experimental del sistema utilizado.

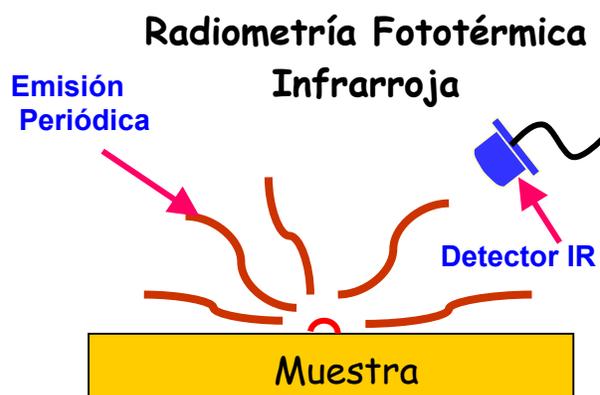


Figura 9.- Representación esquemática del método de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) el cual se basa en la medición de la variación de temperatura como resultado del proceso de absorción de radiación y la conversión no radiativa de la energía, principio de la radiación del cuerpo negro

4.5 Solución General del campo de onda Térmica en un Sólido Homogéneo Seminfinito

La forma general de la ecuación de difusión en coordenadas cartesianas para la distribución de temperatura $T(x, t)$ con una fuente térmica $q(x, t)$ es:

$$\nabla^2 T(x, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \frac{1}{k} q(x, t) \quad (30)$$

Donde α es la difusividad térmica y k es la conductividad térmica, las cuales se asume que no varían en el espacio. Aplicando la transformada temporal de Fourier, la ecuación (30) se transforma en el dominio de la frecuencia como sigue:

$$\nabla^2 \Theta(x, \omega) - \sigma^2(\omega) \Theta(x, \omega) = -\frac{1}{k} Q(x, \omega) \quad (31)$$

Donde $\Theta(x, \omega)$ es el ancho de la banda de la transformada de Fourier de $T(x, t)$, la cual se asume que existe como:

$$\Theta(x, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(x, t) e^{-i\omega t} dt \quad (32)$$

y

$$\sigma(\omega) = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (33)$$

Donde σ es el número de onda complejo, y ω representa la frecuencia angular de modulación. Para obtener el comportamiento de la onda térmica convencional, la ecuación del espectro de la onda térmica debe ser reducida a un componente espectral de forma simple asumiendo una excitación térmica armónica a alguna frecuencia específica $f_o = \omega_o/2\pi$ [9]. La función de la temperatura para un componente espectral simple del campo de Fourier después de una transformada inversa de Fourier, la ecuación (32) viene a ser:

$$T(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x, \omega) \delta(\omega - \omega_0) e^{i\omega t} d\omega = \Theta(x, \omega_0) d(\omega - \omega_0) e^{i\omega_0 t} d\omega = T(x, \omega_0) \quad (34)$$

donde $\delta(\omega - \omega_0)$ es la función delta de Dirac, la cual es utilizada para mostrar que el campo armónico es infinito en el componente simple $\omega = \omega_0$. Sustituyendo trivialmente ω por ω_0 y utilizando la ecuación (34), la ecuación (31) puede escribirse como la ecuación del campo de la onda térmica:

$$\nabla^2 T(x, \omega) - \sigma^2(\omega) T(x, \omega) = -\frac{1}{k} Q(x, \omega) \quad (2.5) \quad (35)$$

donde $T(x, \omega = \omega_0)$ se asume que existe y esta bien definida en el componente espectral de interés ω_0 . Siguiendo una metodología de la función de Green [9] la cual se basa en la solución para un problema homogéneo en la frontera, la solución a la ecuación (35) es:

Considerando una fuente armónica de calor aplicando a $x = 0$ dado por:

$$F(0, t) = \frac{1}{2} F_0 (1 + \cos \omega t) \quad (36)$$

Donde; F_0 = flujo incidente (energía por unidad de área por tiempo)

ω = Modulación de frecuencia angular

t = tiempo

4.5.1 Condiciones de frontera

Continuidad de flujo:

$$K_s \left(\frac{dT_s}{dx} \right) = \frac{1}{2} F_0 \quad (37)$$

Solución :

$$T_s(\mathbf{x}, \omega) = \left[\left(\frac{\alpha_s}{\omega} \right) \frac{F_0}{2k_s} \right] e^{-\alpha x} \left(e^{\frac{i\pi}{4}} \right) \quad (38)$$

$$T(x, t) = K e^{(i\omega t - \sigma x)} \quad (39)$$

$$\sigma = (1+i) \left(\frac{1}{\mu} \right) \quad (40)$$

donde

σ es la difusividad térmica

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (41)$$

$$\omega = 2\pi f$$

f = frecuencia de modulación

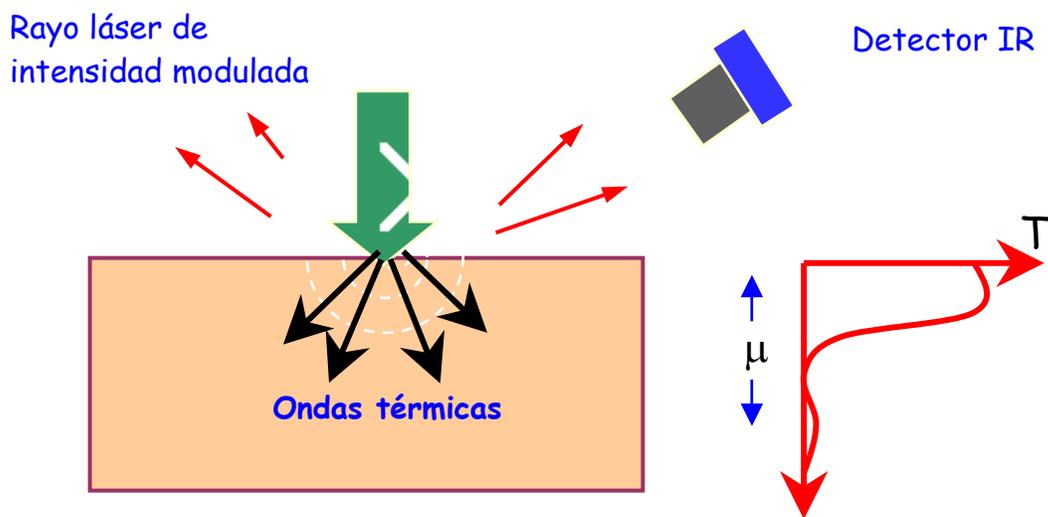


Figura 10.- Representación esquemática de la difusión del calentamiento periódico de un material opaco.

Capítulo 5

Materiales y Métodos de Caracterización

5.1 Introducción

En este proyecto de tesis, se analizaron muestras de materiales semiconductores las cuales fueron, una oblea de Silicio, una oblea de Antimoniuro de Galio, y una muestra metálica correspondiente a un pistón automotriz con un inserto de acero utilizado como refuerzo donde se considero al inserto como una inclusión (defecto) para mostrar que la radiometría fototérmica infrarroja es capaz de detectar materiales con características térmicas diferentes.

En el caso de las obleas de semiconductores se determino cualitativamente la homogeneidad, para detectar posibles defectos o discontinuidades y determinar si es posible utilizarlas en dispositivos electrónicos.

La calibración del sistema de radiometría fototérmica utilizado se llevo a cabo con una oblea de silicio identificada como Mitel-25, de la compañía Mitel, Bromont, Canadá, la cual se utilizo como referencia, al igual que en "Photothermal and Optoelectronic Diagnostic Laboratories" de la Universidad de Toronto Canadá.

5.1 Descripción de las muestras

Las muestras utilizadas en los experimentos llevados a cabo, fueron:

1. La oblea de Silicio analizada, es una oblea pasivada térmicamente a una temperatura de 1070°C., con diámetro 15 cm. y una resistencia de 12 Ω -cm de la compañía Mitel, Bromont, Canadá (parámetros de fabricación). La potencia utilizada del láser fue de 200 mW, y la potencia incidente sobre la muestra fue de 10 mW, Figura 11

2. Oblea de Antimoniuro de Galio de 10 cm. de diámetro, tipo n dopado con telurio (Te) con una concentración de portadores de 7×10^{17} de la compañía Atramet Inc (datos del fabricante), La potencia del láser fue de 200 mW, el tamaño del haz fue de $40 \mu\text{m}$ y la potencia incidente sobre la muestra fue de 10 mW. Figura 12.

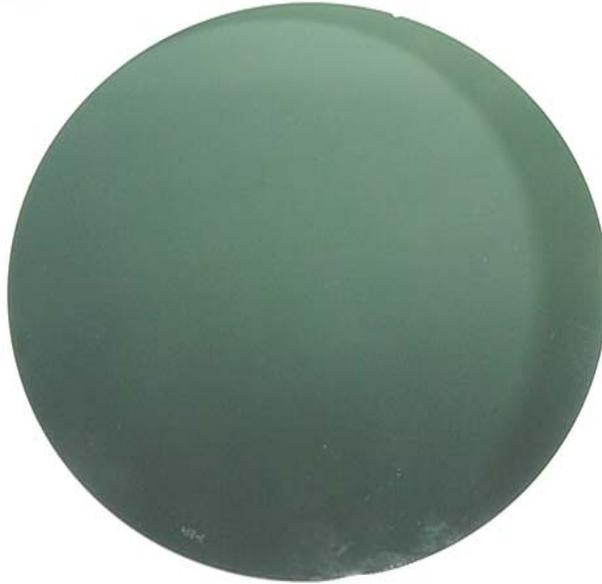


Figura 11. Oblea de Silicio identificada como SIG de la compañía Mitel

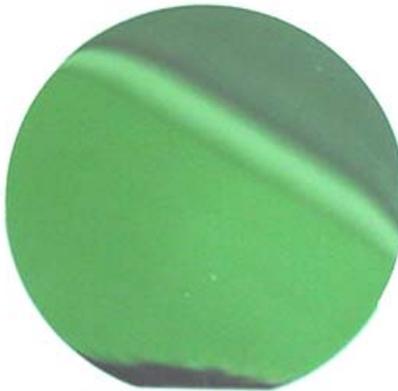


Figura 12. Oblea de Antimoniuro de Galio (GaSb) de la compañía Atramet Inc

3. Se tomo como muestra una parte de un pistón automotriz de aluminio con un inserto de acero incrustado como refuerzo. El inserto de acero se considero como una inclusión en el material, para determinar que la técnica RFI es capas de distinguir un defecto de un material diferente en la muestra, La potencia del láser fue de 200 mW, el tamaño del haz fue de 40 μm y la potencia incidente sobre la muestra fue de 60 mW. Figura 13.
4. Una Oblea de silicio de 15 cm. de radio (Mitel 25) utilizada como patrón de calibración de referencia, como se menciona anteriormente, Figura 14.

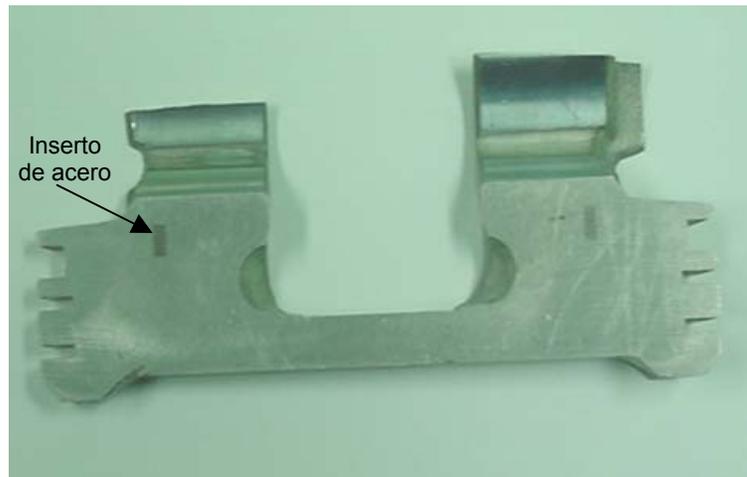


Figura 13. Parte del pistón automotriz analizado



Figura 14. Oblea de Silicio utilizada como referencia (Mitel-25) de la compañía Mitel

Es importante resaltar que la señal radiométrica depende del estado físico o propiedades físicas de la superficie, por lo que en el caso de la muestra metálica (pistón automotriz), su superficie se prepara a la misma rugosidad en todas las regiones analizadas, utilizando una lija (lija de agua grano 400). Al ser esta técnica altamente sensible al estado de la superficie de las muestras es muy importante que la rugosidad de la superficie sea homogénea para el análisis, por lo que las muestras deben prepararse en las mismas condiciones para obtener resultados consistentes, evitando con esto señales erróneas de interpretación.

5.2 Montaje experimental

El sistema experimental utilizado se muestra en las Figuras 15 y 16, el cual está constituido por un láser de Ar con una longitud de onda de 514 nm que se utilizó como fuente de excitación para la generación de la onda térmica en la muestra. El sistema es un arreglo optimizado del sistema original utilizado en las pruebas preliminares (Figura 17). El láser es modulado utilizando un modulador acusto óptico (AOM) (ISOMET modelo 232A-2), el haz del láser es de un tamaño de 40 μm con un perfil gaussiano e^{-2r^2/d^2} , modulado con una frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ dirigiéndolo hacia un diafragma que divide el láser en cuatro haces de luz modulada, de los cuales se selecciona el haz más modulado utilizando, dejando pasar el haz del láser seleccionado, hacia un espejo plano reflejando el láser a otro espejo plano que proyecta el láser sobre una lente que cambia el índice de refracción de manera gradual (Lente gradium de 12.4 cm. de distancia focal) para evitar los problemas de aberraciones ópticas, a continuación el láser es enfocado sobre la superficie de la muestra. La radiación emitida por la superficie de la muestra excitada ópticamente es colectada y colimada por dos espejos parabólicos recubiertos de plata y enfocada sobre un detector de CdTeHg (EG&G Judson Model J15D2-M204-S01M), uno de los espejos parabólicos está colocado sobre el área de la muestra, mientras que el otro espejo parabólico está colocado horizontalmente a una distancia del punto focal del primer espejo. El láser es enfocado sobre un detector infrarrojo CdTeHg, el cual es un elemento fotoconductor que sufre un cambio en su resistencia, proporcional a la intensidad de la radiación infrarroja incidente. Tiene un área de 1000 μm x 1000 μm y un ancho de banda de 2-12 μm . ya que la eficiencia del detector aumenta con la disminución de la temperatura, el detector es operado a una temperatura criogénica (Enfriado con nitrógeno líquido) a 77 °K [38], Figura 18. Una ventana antirreflejante (AR) recubierta de germanio con una transmisión de un ancho de banda de 2-12 μm está montada frente al detector para bloquear cualquier radiación visible del láser.

El detector infrarrojo envía la señal radiométrica a un preamplificador (Analog Modulus 350-3A), especialmente diseñado para operar con el detector CdTeHg. El preamplificador de bajo nivel de ruido preamplifica la señal del detector infrarrojo y asegura una adecuada operación para procesar la señal subsecuente, que es enviada a un amplificador digital lock-in (Stanford Research System Model SR830), el cual demodula la señal de onda térmica generada por la superficie de la muestra. El amplificador lock-in que recibe la señal del preamplificador está

interfaceado a una computadora personal, que utiliza un programa computacional con el cual adquiere y procesa los datos obtenidos en los dos canales, amplitud y fase. El espectro radiométrico es obtenido a una frecuencia de 10 Hz hasta 100 kHz,.

Este nuevo arreglo del sistema, permite obtener una señal radio métrica más alta, disminuyendo la distancia recorrida del rayo láser desde la fuente de emisión a la superficie de la muestra, reduciendo la pérdida de potencia en un 50 % con respecto al arreglo original.

La potencia generada por el láser fue de 1W, de la cual se utilizó un 20% (200 mW) para este trabajo, y fue necesario tomar en cuenta que las muestras deben tener el mismo acabado para no agregar otra variable mas y mantener la reflectividad de las muestras metálicas utilizadas.

Para obtener los parámetros termoelectrónicas de las muestras analizadas, se utilizó un rango de frecuencias de 10 Hz hasta 130 Hz. Las imágenes radiométricas se obtuvieron utilizando un sistema X-Y. La señal obtenida posee dos canales de salida, amplitud y fase, que permite obtener imágenes térmicas y termoelectrónicas (multicanal) de los materiales analizados en este trabajo de tesis.

Experimental y matemáticamente se ha demostrado que, a bajas frecuencias la señal radiométrica responde esencialmente a la contribución térmica por lo que, la profundidad de penetración esta en función de la frecuencia de la fuente de excitación (láser) y el coeficiente de conductividad de la muestra (Figura 19), así como el coeficiente de difusión de portadores y velocidad de recombinación trasera, lo que permite la obtención de imágenes térmicas, mientras que a altas frecuencias la señal esta gobernada principalmente por la contribución de plasma (electrónica), como son el tiempo de vida de portadores y velocidad de recombinación frontal.

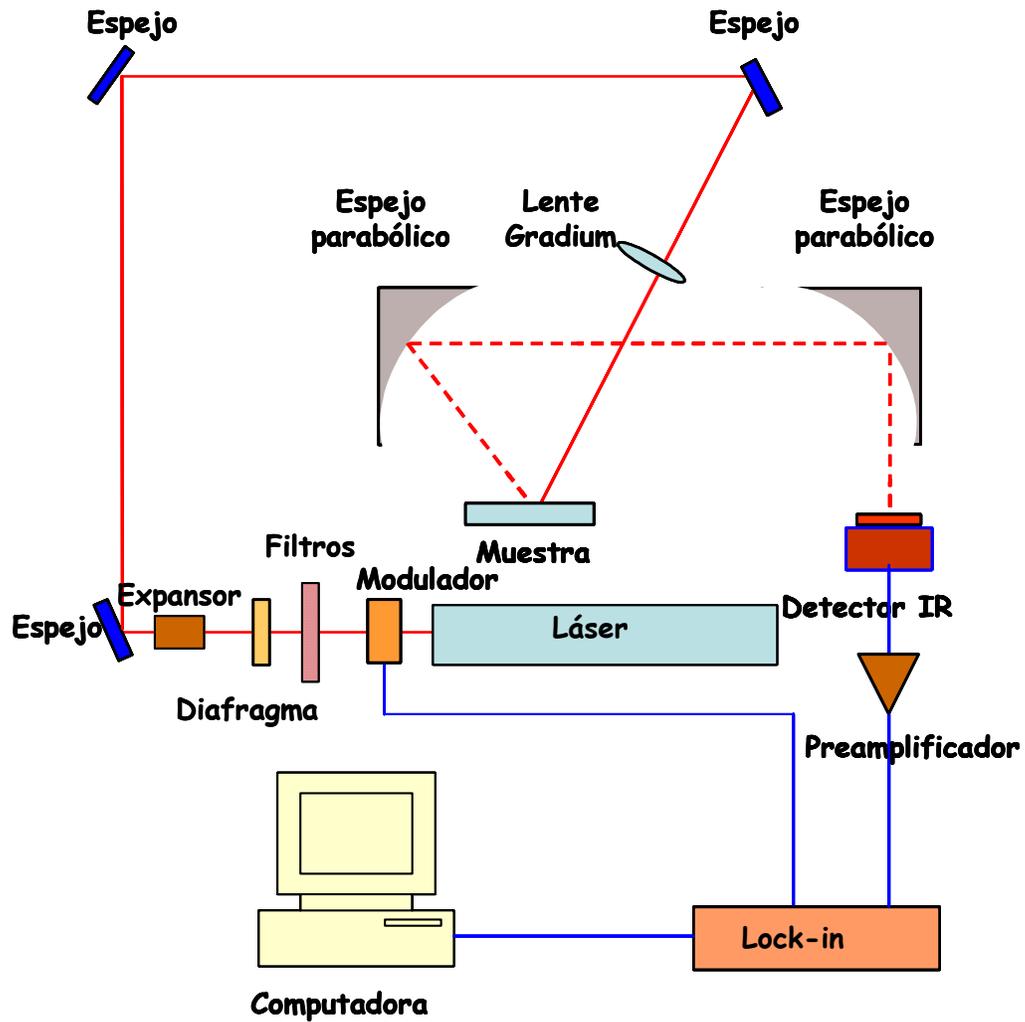


Figura 15. Sistema modificado utilizado en la realización de los ensayos experimentales, se disminuyó la distancia del recorrido del láser, eliminando 4 espejos, esto incrementa la señal en un 100%.

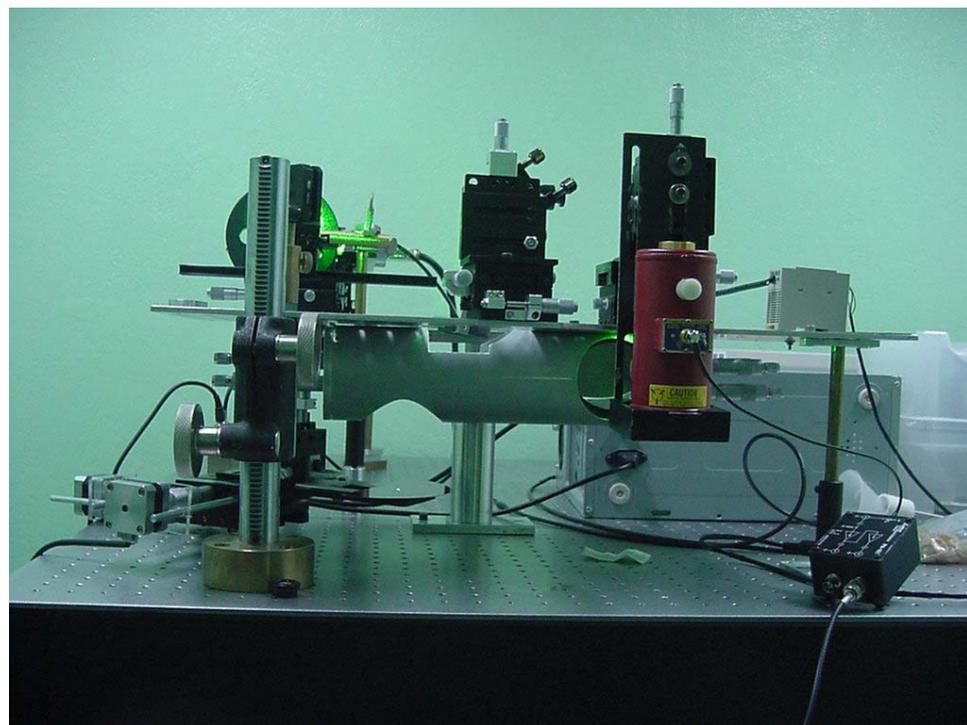


Figura16. Fotografías del Sistema utilizado en la realización de los ensayos experimentales, se disminuyó la distancia del recorrido del láser, eliminado 4 espejos, esto incremento la señal en un 100%.

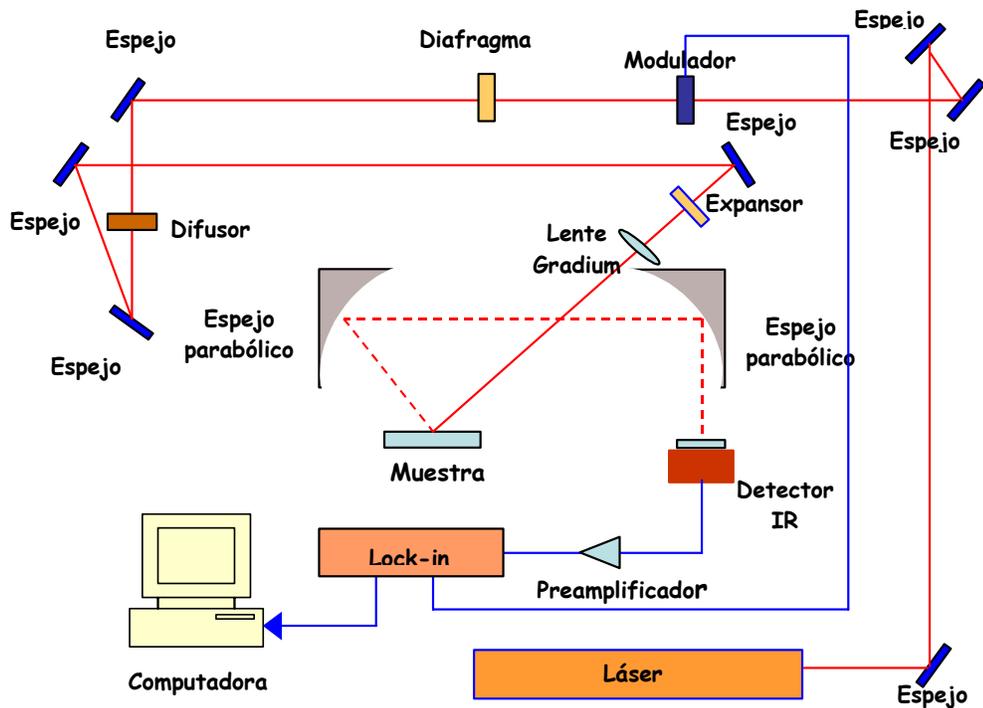
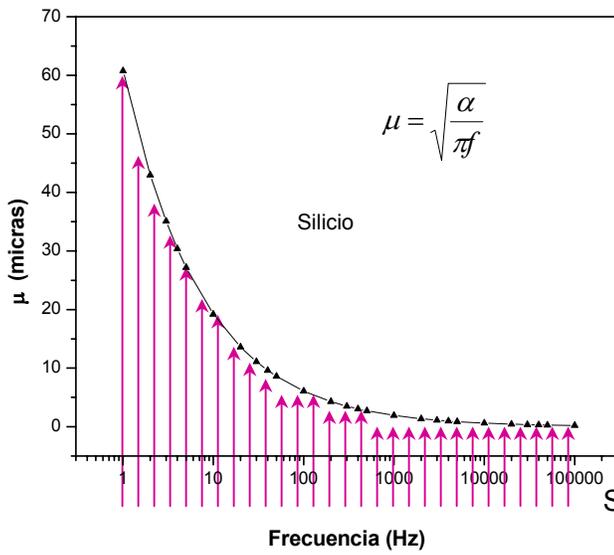


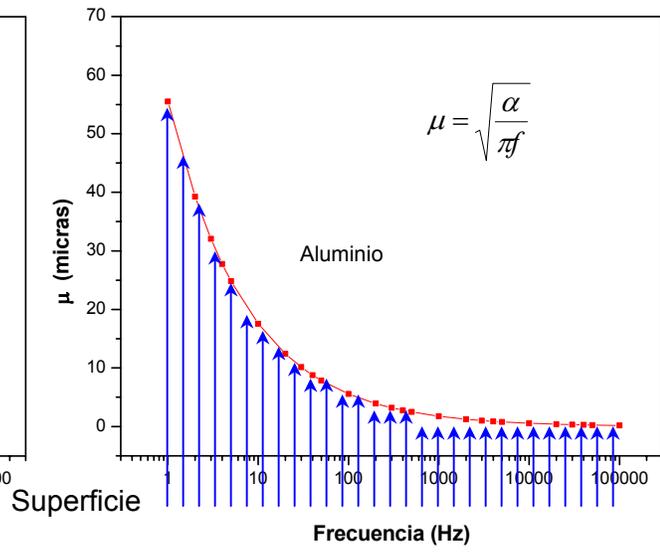
Figura 17. Sistema original utilizado en la realización de los ensayos experimentales preliminares, como se observa la distancia del recorrido del láser era mucho mayor y con mas espejos, esto hacia que la señal obtenida fuera mucho menor que en arreglo actual del sistema.



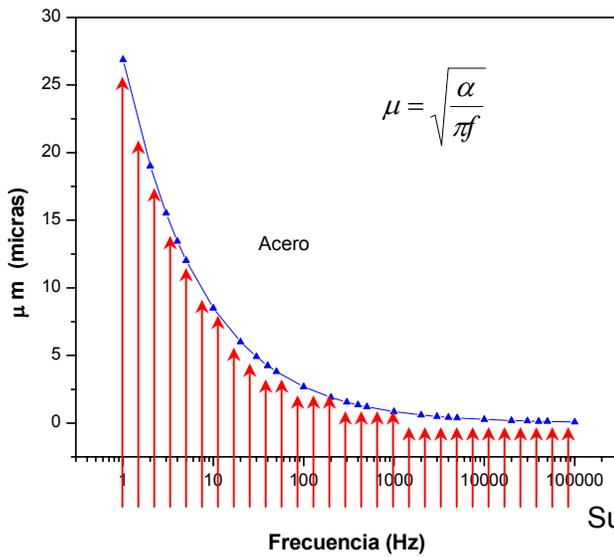
Figura 18. Detector infrarrojo CdTeHg, EG&G Judson Model J15D2-M204-S01M.



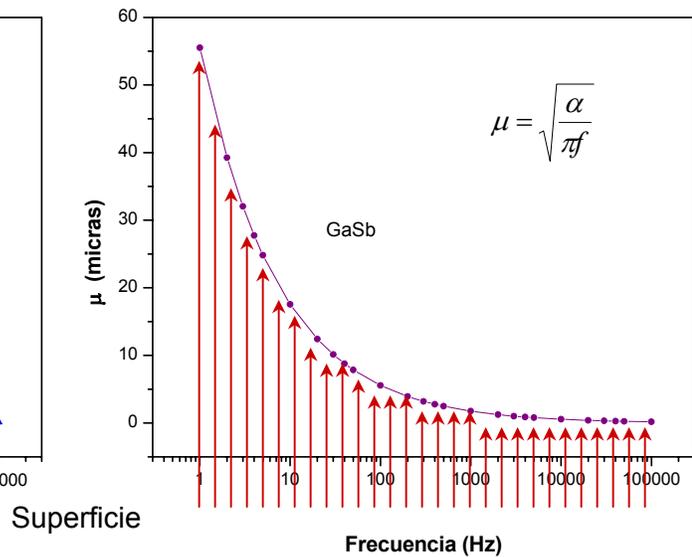
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 19. Profundidad de penetración térmica: (a) oblea de silicio; (b) Aluminio (Pistón); (c) Acero (Inserto en el pistón), y (d) Oblea de GaSb

5.3 Obtención de las Imágenes Termoelectrónicas

Como se menciona en el capítulo 3, la energía radiada por un cuerpo esta dada por la ley de Stefan-Boltzman, si una muestra de un material fuera homogénea tanto en el bulto como en la superficie, la radiación que emitirá sería la misma en todos los puntos de superficie y la señal emitida sería constante, al graficar los valores de las propiedades termoelectrónicas obtenidos nos daría un conjunto (normalizado) superpuesto de espectros, Figura 20.

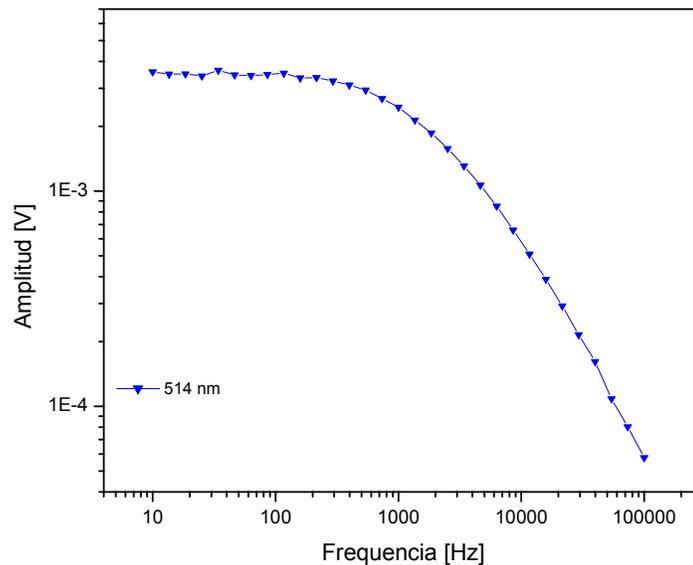


Figura 20. Señal termoelectrónica obtenida en una muestra homogénea sin defectos o discontinuidades en toda la muestra

En el caso de que la muestra no fuera homogénea o que tuviera alguna discontinuidad o algún defecto la señal que obtendríamos sería diferente, esto es, en la señal el defecto o discontinuidad la radiación tendría una variación menor o mayor, dependiendo del tipo de

defecto o discontinuidad detectada, y al graficar los valores obtenidos, obtendríamos una curva discontinua como se muestra en la Figura 21, a una determinada frecuencia.

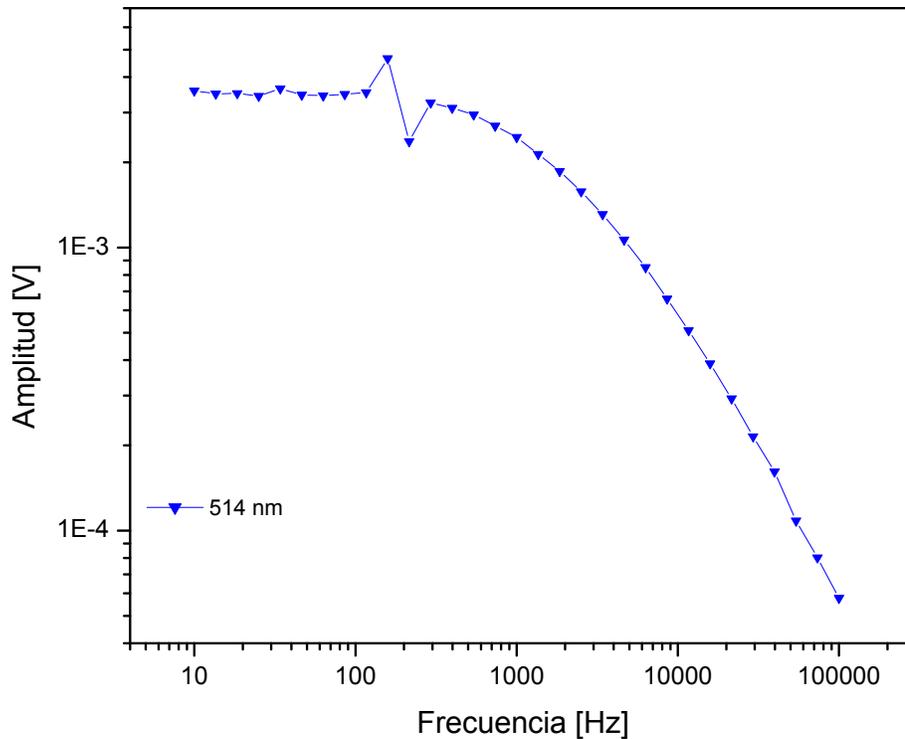


Figura 21. Señal termoelectrónica obtenida en una muestra no homogénea donde se observa una discontinuidad, debido algún defecto o imperfección.

De aquí la importancia de la ecuación de radiación de calor (Ley de Boltzman). La penetración de la onda térmica estará en función de la frecuencia de modulación del láser, del coeficiente de difusión y de la emisividad del material de la muestra. Si la muestra es homogénea se tendrá una emisión de radiación constante de energía en función de la modulación del láser, mientras que si la muestra presenta un defecto o discontinuidad, la emisión de la radiación de energía se verá afectada por el cambio de las propiedades físicas de la muestra, ya que esta aumentará o disminuirá dependiendo del tipo de defecto o discontinuidad encontrada.

Por otra parte la radiación emitida por la muestra dependerá de su coeficiente de difusión, ya que si esta es homogénea la difusividad será la misma en toda la muestra y la radiación será también homogénea, por el contrario si la muestra presenta un defecto o discontinuidad, la difusividad tendrá una variación y la radiación emitida no será la misma.

Para entender el principio físico de generación del perfil de temperatura (onda térmica) el cual nos da información de la difusividad térmica es aplicable en la determinación del porcentaje de las regiones homogéneas y defectos en materiales semiconductores y metálicos, se analizaron las diferentes de muestras mencionadas anteriormente.

Para obtener una imagen térmica o termoelectrónica en la determinación de la homogeneidad en las muestras analizadas, y detectar defectos en las mismas, fue necesario hacer un barrido en frecuencia en diferentes áreas en cada una de las muestras, la finalidad de hacer este barrido fue para establecer en que rango de frecuencias se tiene una variación mayor en la señal radiométrica (sensibilidad).

Capítulo 6

Resultados obtenidos

Las primeras pruebas se llevaron a cabo en la muestra No. 1, la cual es una oblea de silicio de 15 cm. de diámetro identificada como ISSG, a la cual se determino su homogeneidad en 18 puntos, las Figuras 22 y 23, muestran la imagen termoelectrónica en fase y amplitud, observándose el comportamiento de las características termoelectrónicas. La imagen termoelectrónica fue obtenida en un rango de frecuencias de 10 Hz a 100 0000 Hz.

Las figuras 22, y 23 muestran la amplitud y la fase de la señal radiométrica para 9 puntos localizados en la superficie de la oblea de silicio de 15 cm. de diámetro, los datos que se muestran en la figura, fueron tomados cada 1.8 pulgadas, pero para establecer la uniformidad de la muestra, se estudiaron 18 puntos sobre la superficie de la muestra (ver Figura 24). Después de un análisis de los espectros de amplitud, se pudo establecer que la oblea no muestra cambios drásticos en sus propiedades termoelectrónicas. En este caso los puntos 1, 9, 13, 17, fueron tomados sobre el borde mas externo de la oblea. Es bien conocido que la calidad cristalina de las obleas es menor a medida que se aleja del centro, debido a efectos de solidificación [40].

Es claro que a altas frecuencias la onda térmica esta muy próxima a la superficie por lo que podrán detectarse cambios relacionados con la velocidad de recombinación frontal. De acuerdo a la teoría de Shockle and Read [41], el tiempo de vida es un parámetro efectivo que depende de la superficie y el bulto, por que de acuerdo al teoría radiométrica [42,43], se requiere de frecuencias intermedias a altas para observar cambios en este parámetro, en un espectro radiométrico. Por otro lado, la difusividad térmica es una propiedad de bulto por lo que la señal radiométrica debe presentar variaciones a frecuencias relativamente bajas.

Como la señal radiométrica esta compuesta por una señal térmica y plasma tenemos que:

$$S_R = C_T S_T + C_p S_p$$

Donde S_R es la señal radiométrica, S_T , es la señal térmica, S_p es la señal de plasma, C_T y C_p son constantes que representan el peso de cada componente en la señal radiométrica,

físicamente C_T es imposible que sea cero, ya que esta depende de la generación de calor de la red (componente fonónica), que es una de los efectos en el cual se basa la técnica.

Como se menciona anteriormente, a altas frecuencias (> 10 KHz.) la señal radiométrica esta influenciada por el estado termoelectrónico de la superficie. Como puede verse en la señal de fase, a altas frecuencias se tiene un traslape de la señal indicando que en todos los puntos analizados se tiene valores de la velocidad de recombinación superficial similares [42].

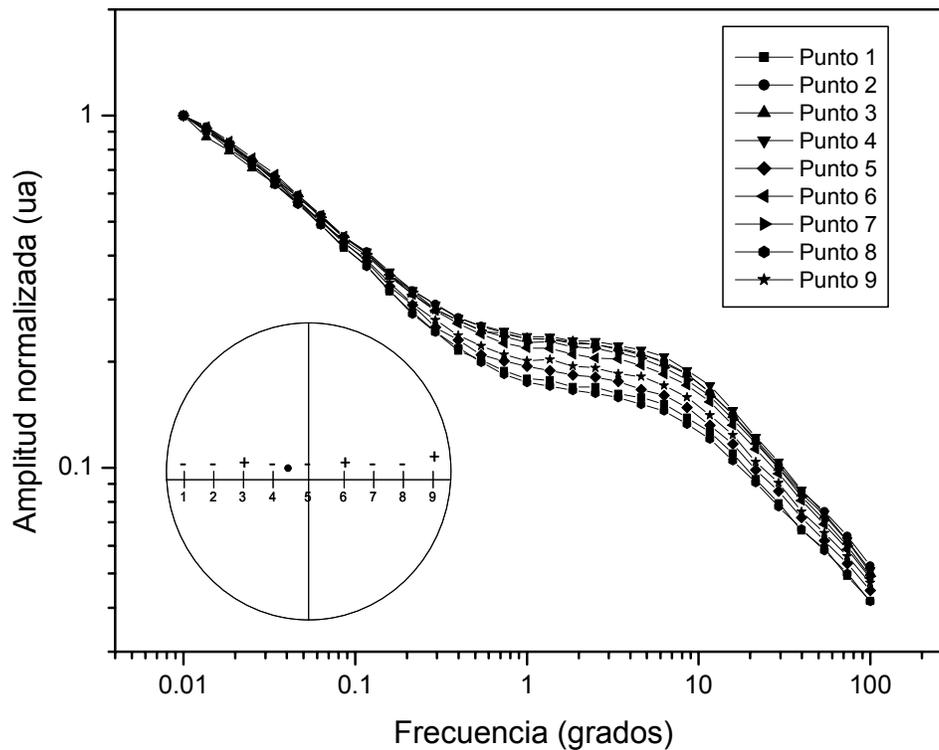


Figura 22.- Imagen termoelectrónica de la señal experimental en amplitud (V) de la oblea de silicio identificada como ISSG, como se puede observar muestra una buena uniformidad en la señal de amplitud (V), en los 20 puntos analizados.

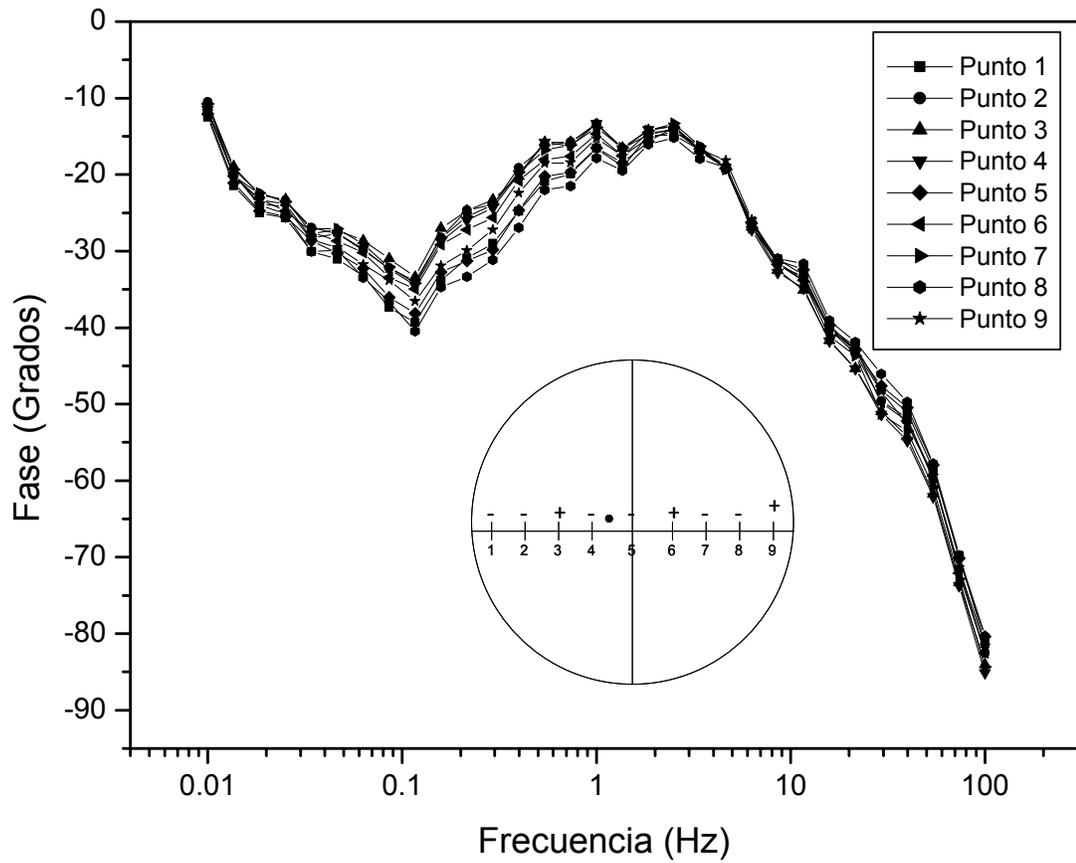


Figura 23.- Imagen termoelectrónica de la señal experimental en la oblea de silicio identificada como ISSG, como se puede observar en las graficas de la señal en fase (grados), muestra una buena uniformidad en los 20 puntos analizados.

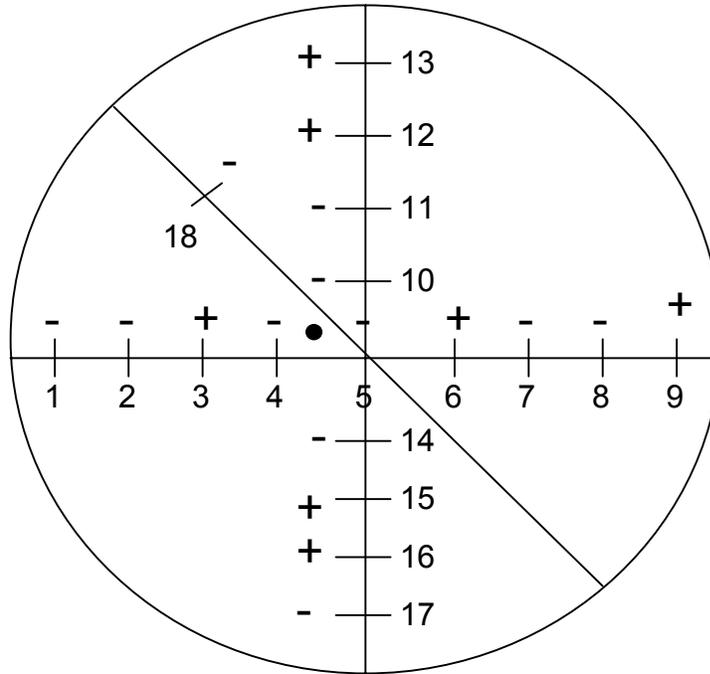


Figura 24.- En esta figura se muestran los puntos analizados en la oblea de silicio, los datos fueron tomados cada 1.5 cm., para establecer la uniformidad de la muestra, se estudiaron 18 puntos como se indican sobre la superficie de la muestra.

Las pruebas siguientes se llevaron a cabo tomando una serie de mediciones, en la superficie de la muestra 2 (aluminio con el inserto de acero), utilizando un rango de frecuencias de 10 Hz a 10 000 Hz, para determinar el rango de frecuencias donde se obtuviera la mayor diferencia en la señal radio métrica, la Figura 25 muestra la amplitud y la Figura 26 la fase de la señal radiométrica en función de la frecuencia de modulación obtenida en la muestra 2. Se tomaron cuatro lecturas, 2 en el aluminio a una distancia de 400 μm del inserto de acero (una de cada lado del inserto), y dos en el inserto de acero, como se puede observar la mayor diferencia en la señal radio métrica se obtuvo en el rango de 120 Hz y 140 Hz, mientras que a frecuencias mas altas no se observa mucha variación, esto se debe a la diferencia en el coeficiente de conductividad, ya que es mayor en el aluminio que en el acero.

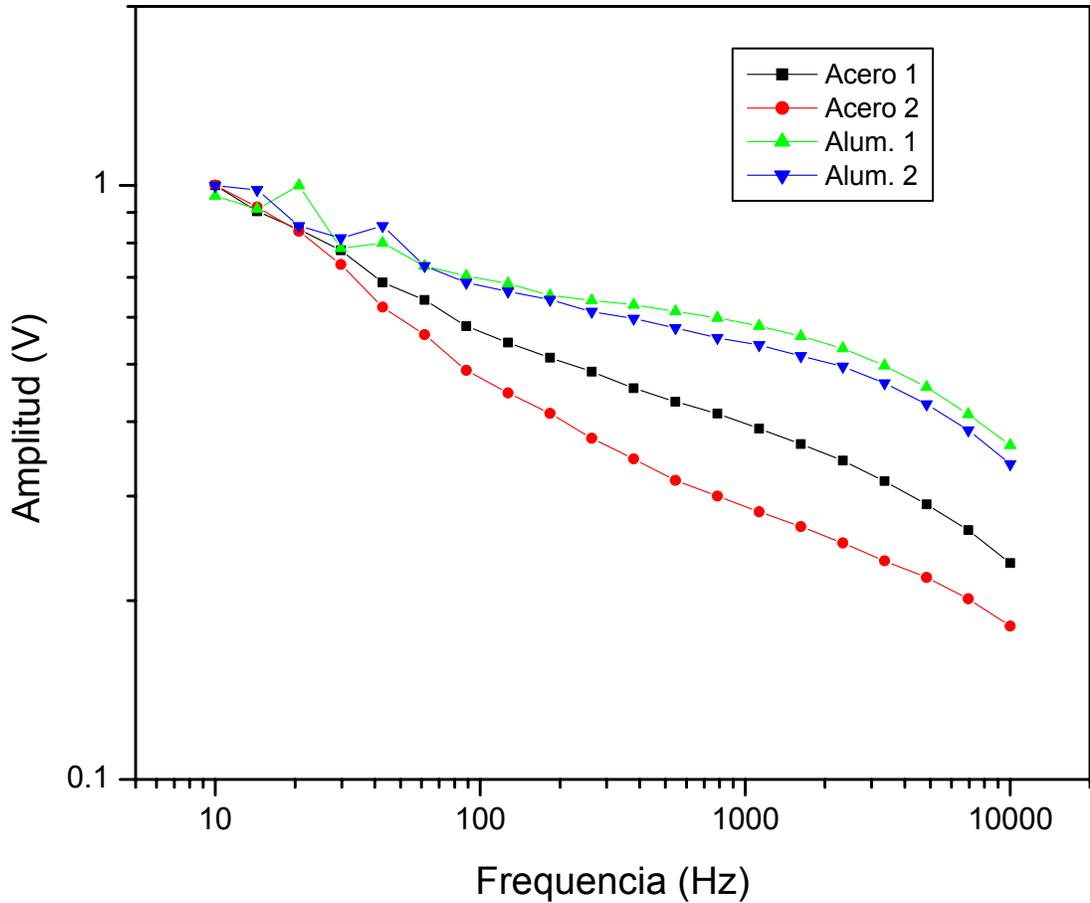


Figura 25.- Amplitud normalizada de la señal radiométrica en función de la frecuencia de modulación obtenida en la muestra del pistón de aluminio con el inserto de acero. Se tomaron, 2 lectura en el aluminio a una distancia de 400 μm del inserto de acero (una de cada lado del inserto), y dos en el inserto de acero, como se puede observar la mayor diferencia en la señal radio métrica se obtuvo en el rango de 120 Hz y 140 Hz,

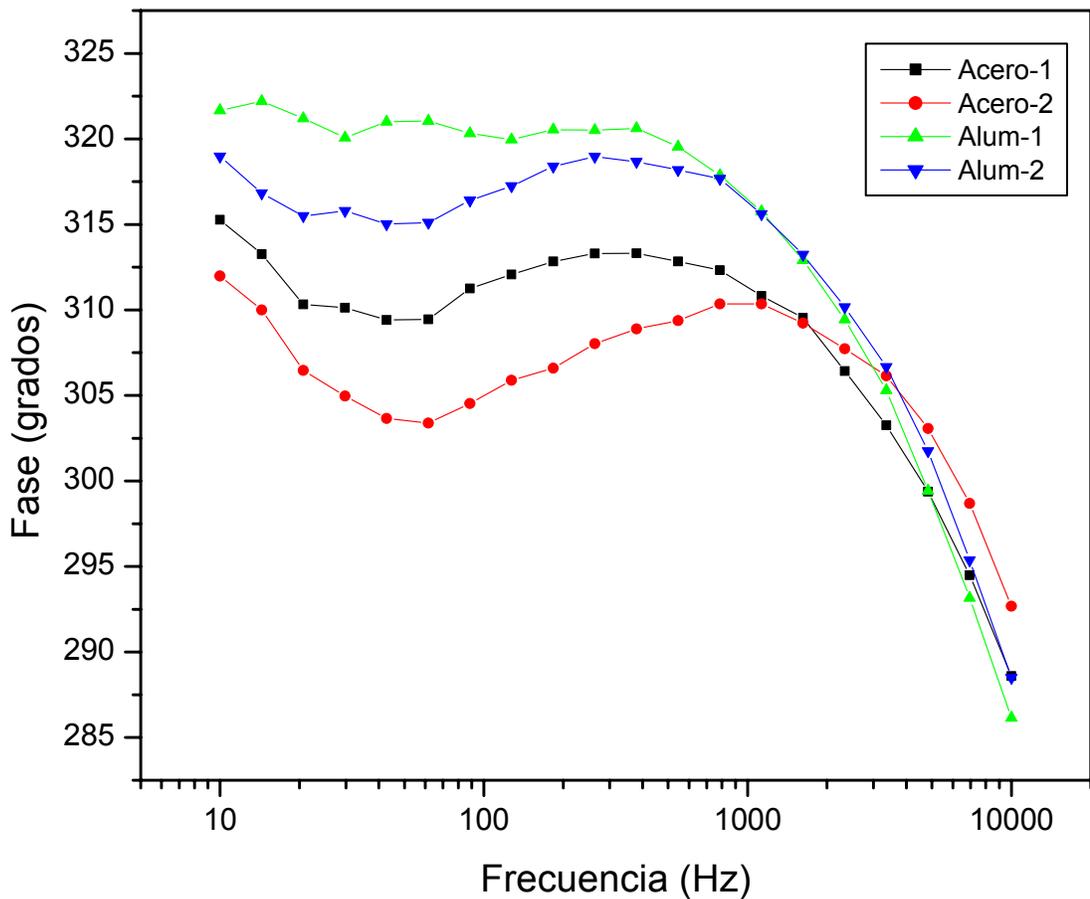


Figura 26.- Fase de la señal radiométrica en función de la frecuencia de modulación obtenida en la muestra del pistón de aluminio con el inserto de acero. Se tomaron, 2 lecturas en el aluminio a una distancia de 400 μm del inserto de acero (una de cada lado del inserto), y dos en el inserto de acero, como se puede observar la mayor diferencia en la señal radio métrica se obtuvo en el rango de 120 Hz y 140 Hz,

De acuerdo a los resultados obtenidos en estas pruebas llevadas a cabo en el pistón, se determino utilizar, para efectos del análisis experimental de este proyecto, una frecuencia de 130 Hz. Para analizar la homogeneidad y determinar el defecto en esta muestra (inserto de acero, se considero como defecto). Para el análisis, se llevó a cabo un barrido en la muestra a lo largo de 10 líneas, como se muestra en la Figura 27, tomando mediciones cada 200 μm ,

para un total de 30 mediciones por línea, la potencia utilizada en el láser para estas mediciones fue de 200 mW, una sensibilidad de 20×10^{-3} V y un time scan de 1 s a 14dB de ruido, para evitar la influencia externa.

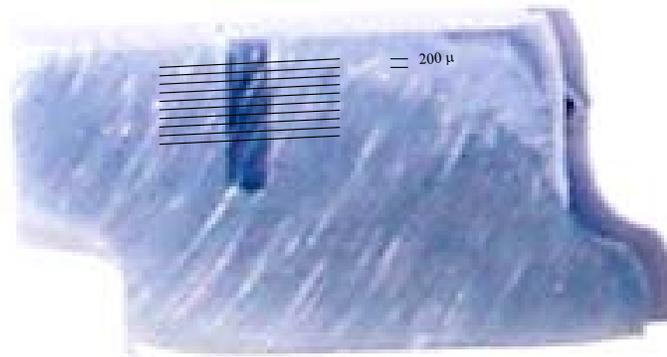


Figura 27.- Sección del pistón automotriz donde se llevó a cabo el barrido a lo largo de 10 líneas, como se muestra, se tomando mediciones cada 200 μm , para un total de 30 mediciones por línea.

Las figuras 28, 29, 30 y 31, muestran una imagen térmica tridimensional en amplitud y fase de la muestra del pistón automotriz con el inserto de acero (muestra 2), el cual fue colocado en el molde del pistón ante de vaciar el aluminio fundido, como refuerzo mecánico y como punto de solidificación; La fotografía mostrada en esta figura, muestra una sección del pistón con el inserto. Se tiene habitualmente la idea de que el inserto de acero es colocado en el pistón, es con fines de enfriamiento; pero es sabido que la difusividad térmica del acero es mucho menor que la difusividad térmica del aluminio¹⁰ que son respectivamente $0.227 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ y $0.968 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ La imagen térmica fue tomada a 130 Hz sobre un área de $2000 \mu \times 6000 \mu$ tomado de manera longitudinal un punto cada 200 μ . La frecuencia para obtener la imagen se determinó por la región de máxima variación de la amplitud y la fase del espectro completo en acero y aluminio (Figuras 25 y 26). Como se puede observar los valores altos de amplitud y fase corresponden al aluminio, mientras que los valores mas bajos de amplitud y fase están asociados al inserto de acero debido a la más baja conductividad del acero en comparación con

el aluminio (difusividad térmica). Lo que muestra que la señal esta principalmente gobernada por la componente térmica, debido a la mas alta conductividad del aluminio.

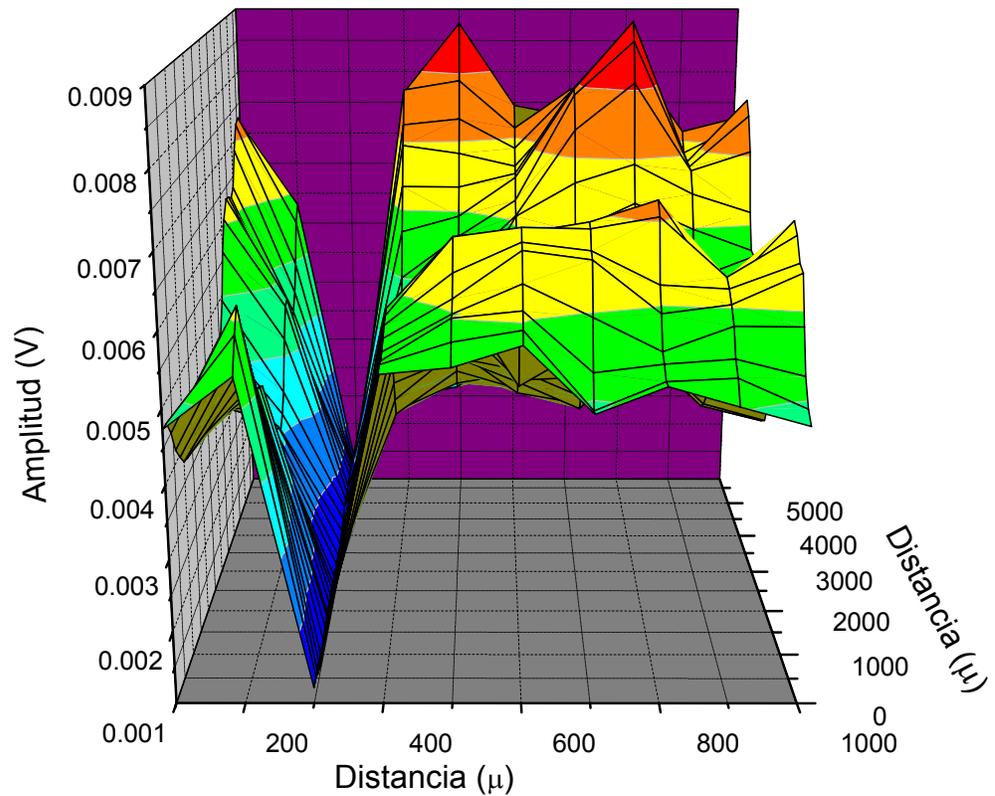


Figura 28.- Imagen térmica tridimensional obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz (área indicada) en amplitud. Obsérvese la diferencia en la amplitud entre la matriz de aluminio y el inserto de acero.

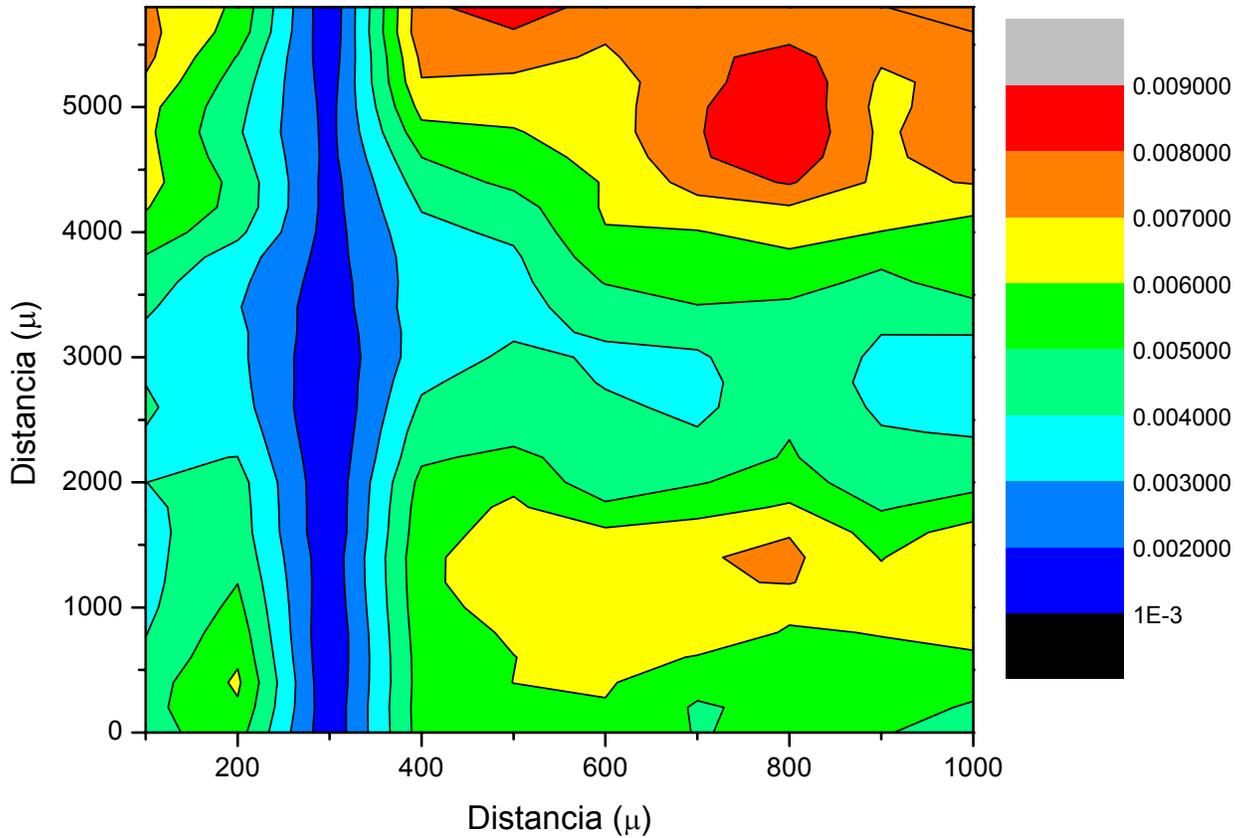


Figura 29.- Distribución de la señal en amplitud de la Imagen térmica obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz. Obsérvese la diferencia en la distribución térmica en amplitud entre la matriz de aluminio y el inserto de acero. La sección azul corresponde al inserto de acero (menor difusividad térmica) y sección restante corresponde al aluminio (mayor difusividad térmica).

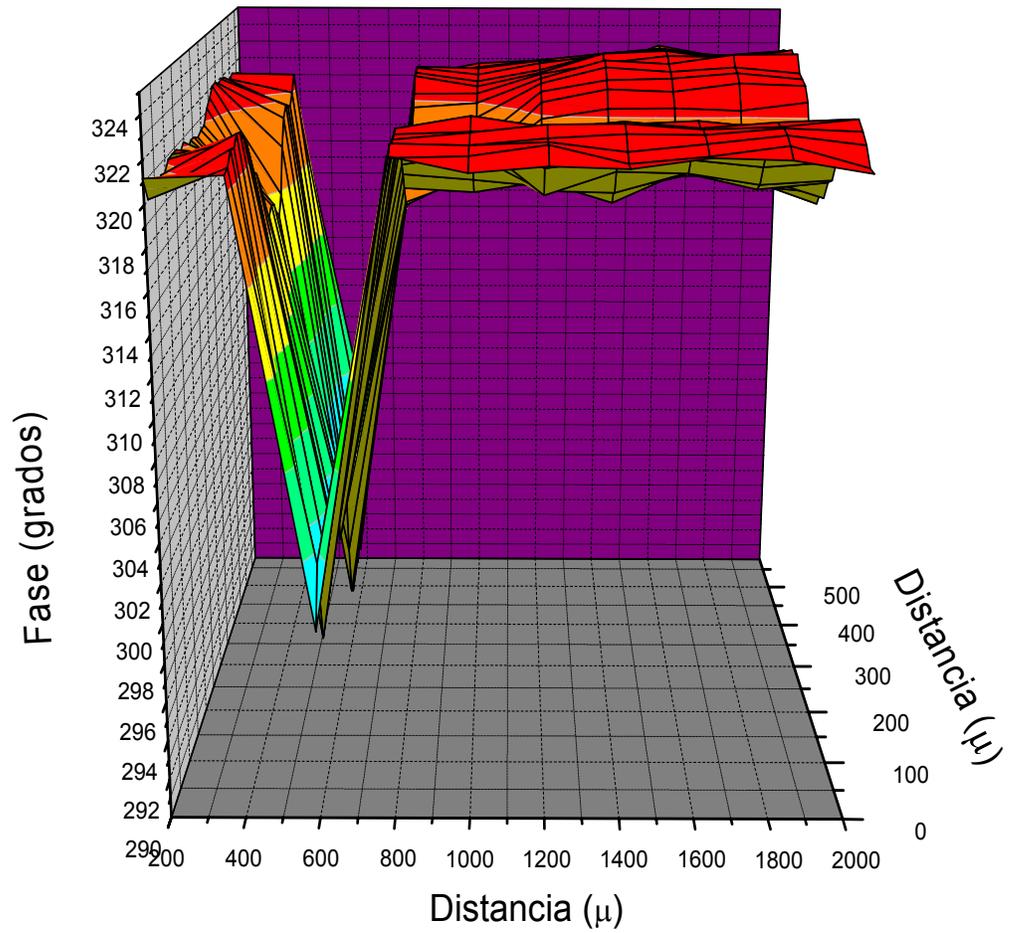


Figura 30.- Imagen térmica tridimensional obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz (área indicada) en fase. Obsérvese la diferencia en la fase entre la matriz de aluminio y el inserto de acero.

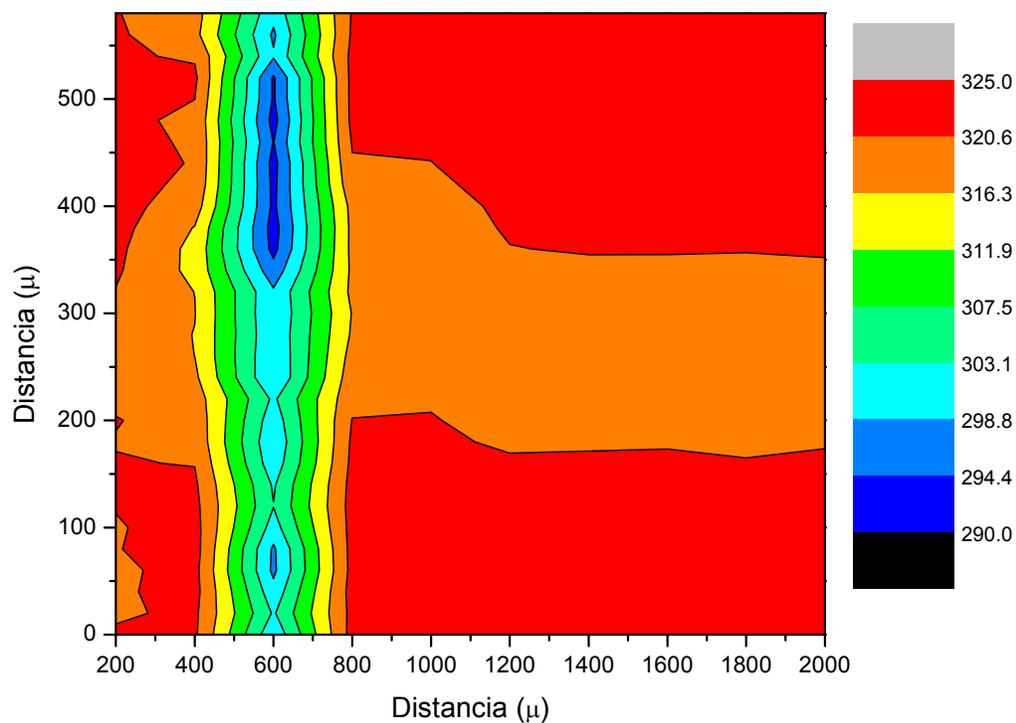


Figura 31.- Distribución de la señal en fase de la Imagen térmica obtenida sobre la superficie de una sección transversal del pistón automotriz. Obsérvese la diferencia en la distribución térmica en fase entre la matriz de aluminio y el inserto de acero. La sección azul corresponde al inserto de acero (menor difusividad térmica) y sección restante corresponde al aluminio (mayor difusividad térmica).

Por ultimo se analizo la oblea de GaSb, las Figuras 32 y 33 muestran una imagen térmica tridimensional en amplitud y fase de la oblea de GaSb. La oblea se analizo en toda su superficie, tomando líneas cada 500 μm y tomando lecturas por línea cada 500 μm .

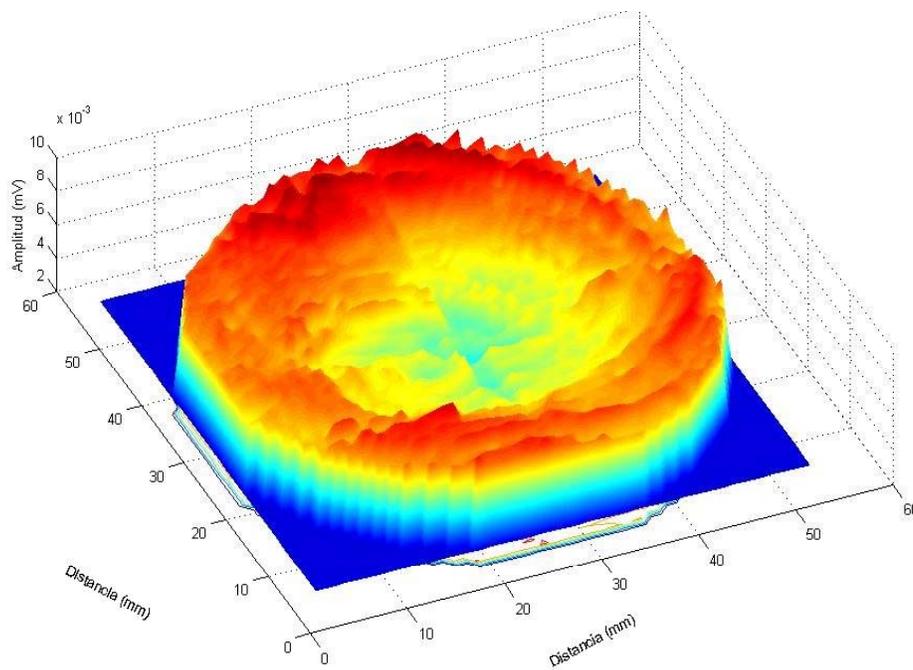


Figura 32.- Distribución térmica en la oblea de GaSb en amplitud obtenida haciendo un barrido en toda la superficie de la oblea.

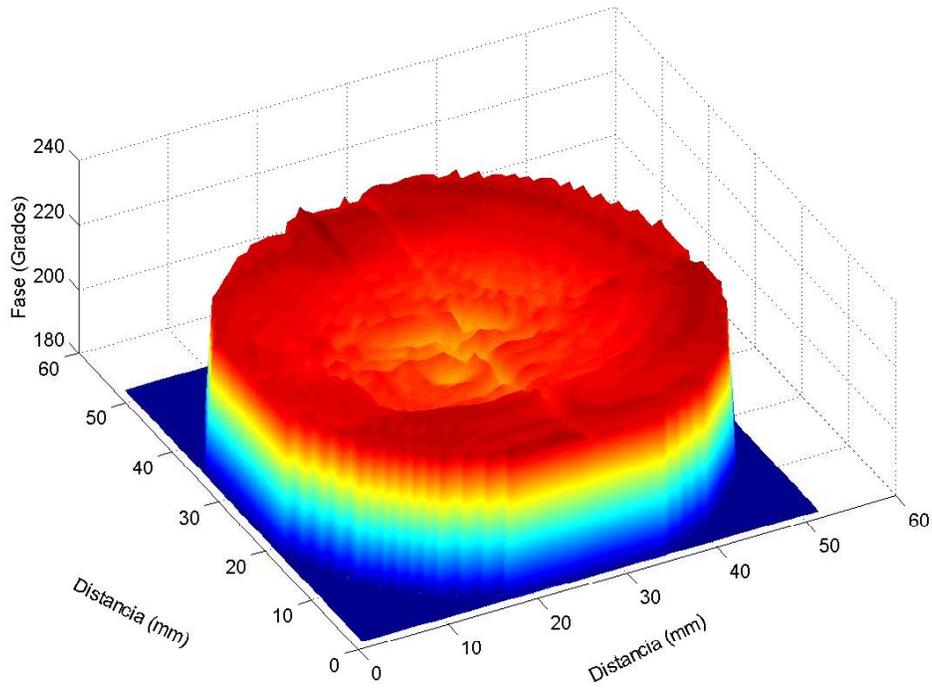


Figura 33.- Distribución térmica en la oblea de GaSb en fase obtenida haciendo un barrido en toda la superficie de la oblea.

Capítulo 7

Conclusiones

Este trabajo de tesis, fue enfocado a la aplicación de la radiometría fototérmica infrarroja en especial a la obtención de imágenes para el análisis cualitativo de homogeneidad, utilizando básicamente el concepto de onda térmica. La otra componente importante de la tesis, se centro en el desarrollo, montaje y calibración de un sistema fototérmico de fácil alineación, que constituye el primer sistema de este tipo en Latinoamérica.

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta tesis, las conclusiones a las que se llegaron fueron las siguientes:

- a) Se desarrollo un sistema integral fototérmico, que incluye un montaje cinético de los espejos parabólicos, que optimizan la señal, evitando calibraciones sucesivas, es decir el sistema tiene solo un margen pequeño de ajuste. Con la inclusión del montaje cinético, solo se tiene movimiento de los ejes de los espejos. Este sistema puede ser utilizado para análisis con geometría tridimensional, utilizando un haz de 40 μm de diámetro, o en geometría unidimensional variando el diámetro del haz utilizando un expansor de luz (Lente Beam expander)
- b) El estudio de uniformidad en obleas de semiconductores, mediante el análisis radiométrico de los espectros, podemos concluir que la oblea analizada de Silicio de diámetro 15 cm. (ISSG) es homogénea en toda la oblea, ya que la señal radiométrica obtenida en los diferentes puntos estratégicamente seleccionada presenta muy poca variación, y en el caso especial de la velocidad de recombinación superficial, ésta presenta cambios de alrededor 10%. También puede concluirse que el efecto de pasivación térmica fue el mismo en toda la superficie de la oblea. En el caso de esta muestra, la inspección termoelectrónica muestra que la totalidad de la superficie puede ser utilizada para el crecimiento de dispositivos electrónicos.
- c) En el caso de la oblea de antimoniuro de galio (GaSb), la diferencia en amplitud a en la superficie de la oblea escaneada, en el centro de la oblea puede deberse a la diferencia en

las propiedades electrónicas, debido a la concentración de dopante (telurio). De acuerdo al proveedor esta es una oblea lista para crecer (epiready), pero debido a la no uniformidad encontrada (diferencia en amplitud), la cual puede ser atribuida o debida a diferentes distribuciones de impurezas. El resultado de un crecimiento utilizando este tipo de oblea puede mostrar diferencias significativas. Por lo anterior, en caso de un crecimiento epitaxial sería de gran ayuda contar con una imagen térmica o termoelectrónica antes de escoger la región para el crecimiento. En el caso de la fase, se observa una diferencia similar que en la amplitud.

- d) En la muestra del pistón automotriz, donde el inserto de acero se considero como un defecto o inclusión, se pudo determinar mediante la aplicación de la Radiometría Fototérmica Infrarroja el comportamiento térmico de una inclusión o un defecto analizando las imágenes térmicas obtenidas. Es importante recalcar que en el caso de las regiones de aluminio exploradas se encuentran cambios en la señal radiométrica de amplitud, lo que de acuerdo al estado de la superficie, podría corresponder a regiones de aluminio con diferente espacio dendrítico debido a la velocidad de solidificación.
- e) La técnica radiométrica, es una poderosa herramienta para la detección de rugosidad, contaminación, homogeneidad en sus características termoelectrónicas, fisuras, características de tratamiento térmico en metales y defectos superficiales, y que también podría ser utilizada para el estudio de pinturas o recubrimientos, en cuanto a espesor y adhesión, tanto metálicos como no metálicos, así como la cinética del secado in situ de pinturas.
- f) Finalmente el carácter remoto, no destructivo de esta técnica puede hacerla una herramienta muy útil en diferentes campos de aplicación, tanto en la industria electrónica como en el metal mecánica y debido a su principio de detección puede ser extendida al estudio de materiales orgánicos entre otros.

Perspectivas

La Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) es un desarrollo reciente que se ha utilizado principalmente para la caracterización de materiales semiconductores, se tiene las bases teóricas que permiten explicar y determinar las características de estos materiales, se han desarrollado sistemas que permiten llevar a cabo las pruebas experimentales. Ahora bien la RFI no solo puede aplicarse en la caracterización de semiconductores, sino también en otros materiales como el análisis de defectos o inclusiones en materiales metálicos como el llevado a cabo en este trabajo.

Las perspectivas de la RFI son un amplio campo de aplicación en la caracterización de la mayoría de los materiales de aplicación tecnológica, aprovechando sus propiedades térmicas y electrónicas, así mismo como se menciona en este trabajo, no solo puede aplicarse en la caracterización de semiconductores sino también en la determinación de las propiedades de secado en pinturas o en la determinación de espesores de recubrimientos duros de herramientas para el maquinado de metales, en el análisis de materiales polímeros, orgánicos e inorgánicos y en una gran variedad de materiales.

La aplicación de la Radiometría Fototérmica Infrarroja tiene un amplio rango de aplicaciones que además es una técnica no destructiva y de no contacto, lo que permite mantener las características y propiedades inalteradas de los materiales analizados.

Por otra parte al sistema desarrollado y utilizado en este trabajo, como siguiente paso es desarrollar un sistema que nos permita obtener imágenes termoelectrónicas automáticas de cada prueba.

Bibliografía

1. P. E. Nortal and S. O. Kanstad, *Physics Scripta* 20, 659 (1979)
2. P. J. Mendoza y M. E. Rodríguez, "Obtención de imágenes térmicas y termoelectrónicas mediante Radiometría Fototérmica Infrarroja", 28-32, *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío* 12 (2001).
3. Mario E. Rodríguez, Andreas Mandelis, P. J. Mendoza and Jose Garcia, "Photothermal Radiometric Frequency-Swept Studies of Kinetics Process in P-Si Wafer", *Analytical Sciences*, Vol. 17 Special Issue. The Japan Society for Analytical Chemistry (2001).
4. Mandelis, *Solid State Electron*, 42, 1 (1998).
5. Kaufman, P.T Chang, H. S. Hsu, W. Y. Huang and D. Y. Shyong, *J. of Nondestruct. Eval.*, 6, 87, (1987).
6. G. Busse, *Infrared Phys* 20, 419 (1980).
7. N. Mikoshiba, H. Nakamura and K. Tsubouchi, "Nondestructive Observation of Microdefects in GaAs by Photo-Thermal-Radiation Technique" , 436-439, *Ultrasonic Symposium* (1985)
8. L. J. Inglehart, "Optical Beam deflection of Thermal waves in opaque Solids", Ph D. Thesis (1984).
9. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids (Oxford, Clarendon Press) 2nd edn., (1959).
10. S. G. Burnay, T. L. Williams, and C. H. Jones, eds. *Application of Thermal Imaging* (Adam Hilger, Bistol and Philadelphia) pp 226-228 (1988).
11. F. A. Macdonald "Photoacoustic Effect and the Physics of Waves", *Am. J. Phys.* 41, 48 (1980).
12. Bertolotti, G. L. Liakhou, R. Li Voti, S. Paoloni and C. Sibilio, « Thermal wave Reflection and Refraction: Theoretical and Experimental Evidence », *J. Appl Phys.* 85(7), 3540 (1999).
13. J. Shen and A. Mandelis, "Thermal-Wave Resonator Cavity", *Rev. Sci. Instrum.*, 66(10), 4999(1995)
14. A. Mandelis, *Green Functions and Mathematical Methods of Diffusion-Wave Fields*, Springer-Verlag (in press)

15. D. Vergne and G. Busse, "Remote Inspection of Coating with Thermal Wave Radiometry", *Infrared Phys.* 29, 839(1989).
16. R. L. Thomas, L. D. Fauro, and P. K. Kuo, "Thermal Wave Imaging for Non-Destructive Evaluation", *Can. J. Phys.* 64, 1234 (1986).
17. Y. H. Wong, R. L. Thomas, and G. F. Hawkins, "Surface and Sub-Surface Structure of Solids by Laser Photoacoustic Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 32, 538 (1978)
18. Y. H. Wong, R. L. Thomas, and J. J. Pouch, "Surface and Sub-Surface Structure of Solids by Saccing Photoacoustic Microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 35, 368 (1979)
19. Munidasa and A. Mandelis in, *Priciples and Perspectives of Phothermal Phtoacoustic Phenomena* (A. Mandelis, ed., Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York), 300-358 (1992).
20. G. Busse, "Optoacoustic Phase Angle Measurement for Probing a Metal", *Appl. Phys. Lett.* 35, 759 (1979).
21. L. C. Aamondt and J. C. Murphy, "Effect of Three-Dimensional Heat Flow Near Edges in Phothermal Mesurements", *Appl. Opt.* 21, 116 (1982).
22. G. Busse and A. Ograbeck, "Optoacoustic Images", *J. Appl. Phys.* 51, 3576 (1980).
23. P. K. Kuo, L. D. Favro, L. J. Inglehart, and R. L. Thomas, "Photoacoustic Phase Signatures of Close Cracks", *J. Appl. Phys.* 53, 1258 (1982).
24. M. Luukkala and A. Pettinen, "Photoacoustic Microscope", *Electron Lett.* 15, 325 (1979).
25. P. K. Kuo, L. D. Favro, "A Simplified Approach to Computation of Photoacoustic Signals in Gas-Filled Cells", *Appl. Phys. Lett.* 40, 1012 (1982).
26. W. Jackson and N. M. Amer, "Piezoelctric Photoacoustic Detection: Theory and Experiment", *J. Appl. Phys.* 51, 1343 (1980).
27. G. Busse, "Imaging with Optoacoustic Effect", *Optics and Laser Technology*, 12, 149 (1980).
28. G. Busse and A. Rosencwaig, "Subsurface Imaging with Photoacoustics", *Appl. Phys. Lett.* 36, 815 (1980).
29. E. Brandis, A. Rosencwaig, "Thermal Wave Microscopy with Electronbeam", *Appl. Phys. Lett.* 37, 98 (1980).
30. H. Coufal, "Photothermal Spectroscopy using Pyroelectric thin-film Detector", *Appl. Phys. Lett.* 44(1), 59 (1984).
31. H. Coufal and A. Mandelis, "Photopyroelectric Sensors for Photothermal Analisis of Condensed Phases" *Ferroelectrics* 118, 379 (1991).

32. T. Baumann, F. Dacol, and R. L. Melcher, "Transmission Thermal Wave Microscopy with Pyroelectric Detection", *Appl. Phys. Lett* 43, 71 (1983).
33. A. C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, Thermo-optical Spectroscopy: Detection by the Mirage Effect", *Appl. Phys. Lett.* 36, 130 (1980).
34. L. C. Aamondt and J. C. Murphy, "Photothermal Measurements Using a localized Excitation Source", *J. Appl. Phys.* 52, 4903 (1981).
35. G. Busse, "Optoacoustic and Photothermal Material Inspection Techniques", *Appl. Opt.* 21, 107 (1982).
36. M. V. Luukkala, "Photoacoustic Microscope at Low Modulation Frequency", in *Scanned Image Microscopy*, E. Ashed. (Academia Press, N. Y.) 273 (1980).
37. G. Busse and K. F. Renk, "Stereoscopy Depth Analysis by Thermal Wave Transmission for Non-Destructive Evaluation", *Appl. Phys. Lett.* 42, 366 (1983).
38. EG&G Judson Otoelectronics Infrared Detectors, (1993).
39. Lena Nicolaidis, "Thermal Wave Inverse Problems: Depth Profilometry of Hardened Steels and Diffraction Tomography of Sub-Surface Defects in Metals", Ph D. Thesis (2000).
40. Liberman S, Recombination lifetime measurements in silicon, Edited by: D. Gupta, F. Bacher y W. Hughes, STP 1340, pag. 156
41. W. Shockley and W. T. Read, *Phy. Rev.* 87, 838, (1952).
42. M. E. Rodríguez, A. Mandelis, L. Nicolaidis, G. Pan, J. García, and Y. Riopel, *Jour. Electrochem. Soc.* 147, 687 (2000).
43. Mandelis, *Solid State Electron*, 42, 1 (1998).

Articulos

1. Aceptado

2. enviado



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 333 (2003) 333–335

Beam Interactions
with Materials & Atoms
www.elsevier.com/locate/nimb

On the authenticity of eight Reales 1730 Mexican silver coins by X-ray diffraction and by energy dispersion spectroscopy techniques

I. Rojas-Rodriguez ^{a,b}, A. Herrera ^a, C. Vázquez-López ^c, R. Apolo ^d,
J. González-Hernández ^e, M.A. Hernández-Landaverde ^c, M.E. Rodriguez ^{a,*}

^a Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Apdo. Postal 1-1010, Querétaro, Qro CP 76000, Mexico

^b Universidad Tecnológica de Querétaro, Avenida Pie de la Cuesta s/n, San Pedro Peñuelas, Querétaro, Qro, C.P. 76148, Mexico

^c Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Avenida I.P.N., 2508, México 07000, D.F., Mexico

^d Sociedad Numismática de San Luis Potosí, Mier y Terán 45, San Luis Potosí, S.L.P., C.P. 7604, Mexico

^e Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro Qro., Juriquilla, C.P. 76010, Mexico

Received 27 May 2003; received in revised form 3 September 2003

Abstract

Ancient silver Mexican coins made during the years 1730–1734, were analyzed non-destructively by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and by optical microscopy. Nine coins of denomination eight Reales were studied. These coins belong to the numismatic private collection in Mexico. Six elements (copper, aluminum, magnesium, silicon, chromium and silver) were determined quantitatively. The coins reveal a uniform Ag concentration. Some of the items are covered with patina. A strong positive correlation between Al and Cu content and also a strong negative correlation between S and Ag were determined. The weight of the coins varied between 26.1344 and 26.9913 g, which is a good indicator of the authenticity of the items. The purpose of this work is to investigate by precise means if some of the coins were falsified or if really all of them are authentic.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 82.80.Ej; 82.80.Yc

Keywords: Non-destructive evaluation; Coins authenticity; Silver coins

1. Introduction

Authentication of a coin is normally referred as a way of determining whether it is genuine and described appropriately. It is based on the

inspection of subtle details. This is a subjective method, since two expert authenticators may differ on the authenticity of the same item. In order to evaluate objectively a mint condition, modern non-destructive diagnostic scientific techniques must be employed.

Non-invasive and non-destructive techniques, such as PIXE, RBS and XPS methods of analysis have been used to study and analyze the nature of

* Corresponding author. Tel.: +52-56234141/442-238-1141; fax: 52-442-238-1165.

E-mail address: marioga@fata.unam.mx (M.E. Rodriguez).

ancient coins in the last decade. Abraham et al. [1] used the PIXE and RBS methods to analyze the trace elements concentration, as well as the surface corrosion on copper halfpennies from 18th century. The PIXE technique was used to identify the light elements contamination on the surface coins, and the RBS method was used to confirm the absence of corrosion or contamination of selected points on the surface and to find information on the composition and structure of the corrosion layer [1]. Dacca et al. [2] combined PIXE and XPS methods to analyze ancient Roman coins of the republic and imperial age, in order to investigate the nature and extent of patina, and in this way to elucidate the composition in the bulk. Hajivalieci et al. [3] employed the PIXE technique to evaluate ancient Indian coins. This group analyzed the coins to get the concentration trace elements like Ca, Ti, Cr, Ni, Fe, Zn, As, Sb and Bi, and the major elements content of Cu and Ag. In this way, they were able to identify the copper ore source from which the coins were produced. Uzonyi et al. [4], analyzed Greek coins; they selected 27 drachms, including four imitations belonging to the numismatic collection of the Hungarian National Museum. The micro-PIXE method was used to characterize Dyrhachium (Greek city) silver coins.

In the prehispanic times, the Mexican natives, practiced barter as the usual method for exchange, but money in the form of chocolate, beans, cotton, mantles, and quills of gold dust were used to make up a difference in value. This was extended to central and South America. Later, gold powder, gold bars and “cuentas de jade” in a ring shape, were used. With the Tenochtitlan fall in August 13 of 1521, the powerful prehispanic organization of Mesoamerica came to the end, and initiated the New Spain viceroyalty. In spite of the Reales changes sent to Mexico in 1523 by the emperor Charles V from Spain, the population continued using the native media.

Due to the lack of machines, during the first times of the colony, it was not possible to die-stamp coins. The trade money was taken as a weight (castellan) in gold powder and from that fact comes the name “pesos” and transformer afterwards as a coin piece. In May 11 of 1535, the

Mexican Mint was officially established, starting by April of 1536 the making of silver coins of a quarter of Real, a half Real, one, two and three Reales. Later, the copper coins were stamped by 1545, and the gold coins by 1679.

According to Sobrino et al. [5] the first eight Reales produced in Mexico were licensed to be produced by law in 1732, but recently in a numismatic event (2000) the appearing of seven Reales with making date of 1730, raised to the question of authenticity. In addition to Sobrino's work, the Numismatic Museum of the Mexican Mint, established that the eight Reales coins were made with some variants from 1732 to 1771.

The aim of this work is to establish if effectively the seven silver coins under study denominated eight Reales dated in 1730 were made by the Mexican Mint (authenticity) and as a reference two authentic eight Reales coins made in 1733 and 1734 were used. If the results are positive, it can be argued that these seven samples were prepared only as a test. It is important to point out that a scientific authentication of eight Reales 1730 would demonstrate that these items were the first coins denominations made in Mexico by the stamp-die process. Then the originality of this coins might constitute a patrimonial and historical value.

In this paper, we present a non-destructive and non-invasive evaluation by means of XRD, EDS and metallographic microscopy of some silver coins (eight Reales) from Mexico, in order to establish the origin of seven items that appeared in a recent numismatic convention (samples 3–9 of Table I), and they might be the first coins manufactured in Mexico by the novel technique developed during the period of the Colony, consisting in the wheel (volante) method in 1730.

2. Samples description

The samples studied in this work were nine silver Mexican coins denominated eight Reales, with the following characteristics. Obverse: the crowned coat of arms of Spain; the assayer's initial letters “MM” (only in the case of Reales 1733 and 1734) and the value expressed by number “8”; in

Table 1
Identification of coins analyzed and some physical properties

Sample no.	Coin	Year	Patina	Thickness at center of coin (mm)	Weight (g)	Sulphur
1	8 Reales	1733	Without	2.305	26.9738	No
2	8 Reales	1734	Without	2.284	26.9282	No
3	8 Reales	1730	Without	2.206	26.1344	No
4	8 Reales	1730	Without	2.300	26.6884	No
5	8 Reales	1730	Without	2.320	26.5984	No
6	8 Reales	1730	Without	2.274	26.9783	No
7	8 Reales	1730	With	2.319	26.8298	Yes
8	8 Reales	1730	With	2.320	26.9913	Yes
9	8 Reales	1730	With	2.303	26.0108	Yes

the perimeter the inscription "PHILIP.V. D.G. HISPAN ET IND REX", and a rim of lines. Reverse: Crowned Hercules columns emerging from the sea with the imperial crown on the left column, two united hemispheres below a crown and the inscription "PLVS VLTRA", inscribed on ribbons that surround each column; in the perimeter the inscription "VTRA QUE VNUM"; the mint mark on both sides of the coining date and a rim of lines.

A visual inspection of the samples with patina does not give enough confidence of the nature of the film. Then, it is important to know the chemical composition, in order to establish its origin (natural or artificial). Natural patinas are one of the ways to identification how to know the coins antique and authenticity, however, artificial patinas could be applied to imitate antique and create confusion. Natural patina is usually thick, while artificial patina is more often applied to authentic coins to enhance their beauty (and value). Table 1 shows the samples studied in this work as well as some other parameters, such as sulphur content state of the surface, the thickness and the weight of the coins. It is very important to mention that the weight of the coins made of precious metals, is one of the most important indicator of a coin's authenticity, and should fulfill the standard utilized in ancient times. According to the Numismatic Museum of the Mexican Mint, the weight of these coins must be 26.88 g. The experts say that a variation of 1 g is reasonable. According with the data of Table 1, we have a maximum variation of 0.87 g. Thus, the coins are well qualified in this aspect.

3. Experimental procedure

X ray diffraction was carried out using a Siemens D5000 diffractometer operating at 35 kV, 15 mA, with the CuK_α line. The X-ray analysis was done on both surfaces of each coin, from 5° to 90° (2θ), in order to determine crystalline phases present on the surface and the bulk of the coins.

A scanning electron microscope (Jeol mode JSM-6300), in conjunction with an energy-dispersive X-ray microanalysis system (Noran mode 660B-1SS, with software Voyager II) was used to determine the chemical composition.

We chose to analyze each coin in two places: on the crown of the obverse and on one of the hemispheres of the reverse. The accuracy of element concentration was of 1%. The elemental constituents can be determined to concentrations ranging as low as 100 ppm. Optical micro-images of the coins were obtained using a Nikon Epiphot TME metallographic microscope.

The weight of the coins was determined by an analytical weight scale (Ohaus, Voyager) and the thickness of coins was measured by a Mitutoyo certified digital micrometer.

4. Results and discussions

Silver occurs in the native state usually associated with native copper and AgCl in the mineral cerargyrite or horn silver. Numerous more or less complex sulphides or ores mineral are also found. Actually, a considerable portion of silver is pro-

Table 2
Chemical composition of eight Reales dated at 1730, 1733 and 1734

Sample	Element									
	Magnesium		Aluminum		Copper		Silicon		Sulphur	
	Bulk	Edge	Bulk	Edge	Bulk	Edge	Bulk	Edge	Bulk	Edge
1	0.74	0.73	0.20	0.28	0.68	1.36	0.27	0.17	0.09	0.17
2	0.73	0.62	0.52	0.57	4.88	4.92	0.61	0.60	0.00	0.001
3	0.45	0.41	0.39	0.34	3.76	4.60	0.50	0.48	0.00	0.001
4	0.50	0.88	0.42	0.53	2.86	2.36	0.39	0.42	0.00	0.001
5	0.47	0.40	0.15	0.39	1.5	1.54	0.40	0.71	0.00	0.001
6	0.48	0.73	0.68	0.60	2.79	2.63	0.52	0.46	0.00	0.001
7	0.20	0.40	0.41	0.42	3.96	1.14	0.69	0.65	12.27	13.56
8	0.55	0.43	0.64	0.50	1.98	0.61	0.41	0.34	13.58	13.81
9	0.53	0.54	0.56	0.57	1.05	1.04	0.99	0.99	13.25	13.03

result of an artificial process mainly by a chemical reaction (room or heat treated) or by an electrolytic procedure.

Patinas are the natural surface coatings that occur on ancient coins over time. Very often, they are the results of chemical changes at the coin's surface, but in some cases they are deposits from external sources.

The next step in this study is to determine the crystallographic configuration of these elements into the coins as an alloy or as a segregated compound. In order to elucidate the presence of different phases, XRD was carried out. The samples with patina layers were in particular analyzed. Fig. 2 shows the XRD patterns of samples 3 and 4 (without patina). The continuous line represents the silver phase and the dash line represents the copper phase. As can be observed, the crystalline phases of silver and copper are clearly present. It is well known that at low copper concentration into the Ag alloy, the α phase mixed with β phase at room temperature normally coexist [10,11]. As has been demonstrated in previous work, even at very low copper concentration, it means lower than 3.8% of copper according to Ag–Cu (phase diagram) due to the lack of diffusion phenomena, and due to the high cooling rate from liquid to solid in typical casting processes, it is possible the existence of pure Cu phase as was found in Fig. 2; finally the cooling process in foundry practice does not follow the equilibrium diagram phase [9].

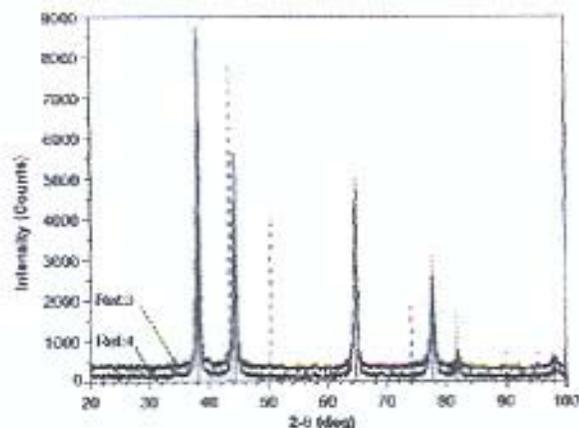


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of eight Reales 1730 (samples 3 and 4) without patina; the continuous lines represent the crystalline silver phase and the dash lines represent the crystalline copper phase.

Fig. 3 shows the X-ray diffraction patterns of samples 1, 2 and 7. According to Table 1, sample 7 exhibit patina. In all the X-ray patterns the main crystalline element found was silver. Acanthite is present in samples 7, 8 and 9. In Fig. 3(b), the continuous lines represent the acanthite phase. This is a remarkable result: the acanthite Ag_2S found in coins 7, 8 and 9, coincides with the presence of S detected by EDS chemical analysis showed in Table 2. This result permits to elucidate the origin of the patina layer: it is the result of a chemical reaction that was not heat treated, because if this patina is heated up to 180 °C, the

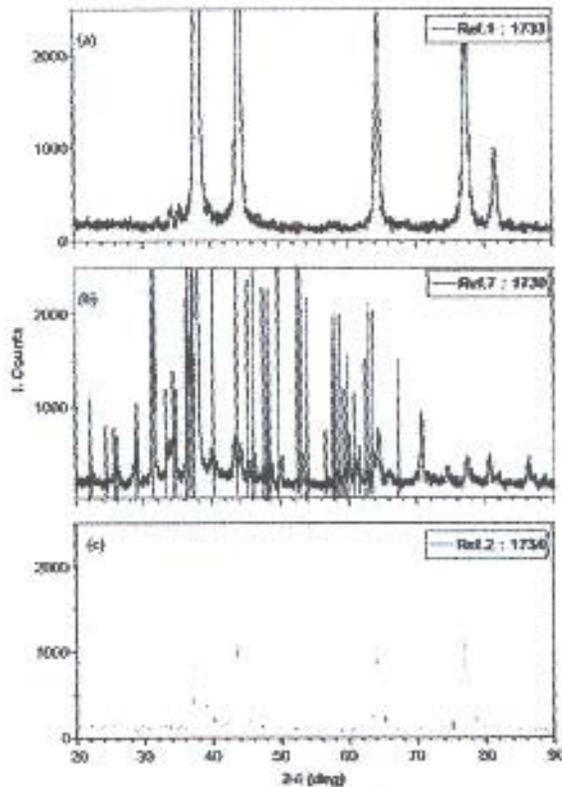


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of sample 1 (a), sample 7 (b) and sample 2 (c). The continuous line for sample 7 represents the crystalline acanthite phase.

structural configuration of Ag_2S changes to argentite. Thus, we can say at this moment that the patina present in these coins is artificially produced, and it is possible that it was made by a chemical method using potash sulphurated in water with a mild heating between 70 and 80 °C. Another possibility was to produce this patina at room temperature but in this cases the coins had to be in high sulphite (sulphidric acid) atmosphere which is not very plausible.

As a result of the unusual content of Cr (0.047%) found in some coins, we support the idea that the origin is a residual contamination coming from a chemical cleaning process. In order to elucidate this behavior, Figs. 4(a) and (b) show an optical micrographs of $124 \times 955 \mu\text{m}$ corresponding to samples 1 and 4, respectively. It is observed a smaller roughness in sample 4. Then, we can

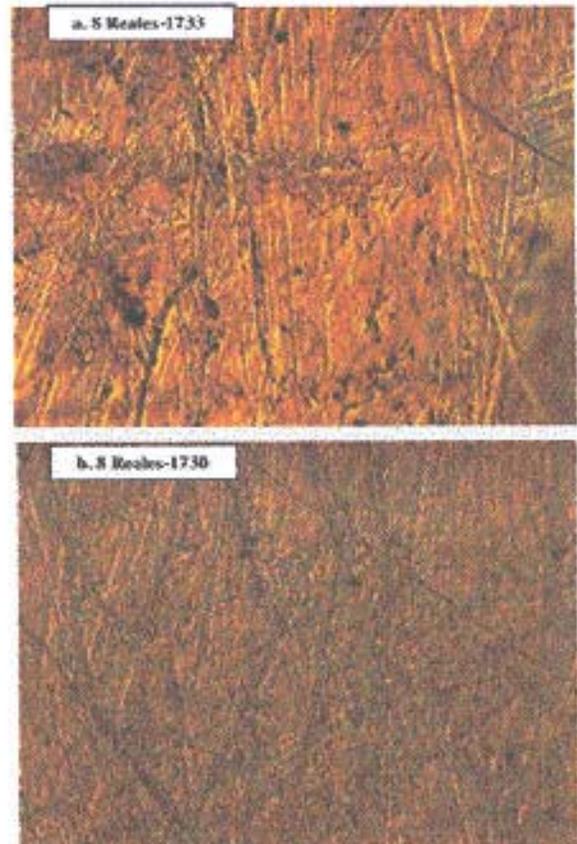


Fig. 4. (a,b) Micrography images comparing the surface of samples dated in 1733 without any chemical attack (sample 1) and sample 4 (1730), which exhibits a chemical cleaning process.

conclude that a chemical etching and/or a mechanical polish treatment were applied to sample 4.

Fig. 5 shows an optical micrograph of $124 \times 955 \mu\text{m}$ corresponding to sample 7; samples 8 and 9 exhibit the same surface morphology behavior. In this figure it is possible to identify two different regions; the dark regions correspond to acanthite formation and the light regions correspond to silver alloy. From the morphological appearance of the surface and non-uniformity distribution of the features, we can establish that the origin of this patina is a chemical process.

Fig. 6 shows the thickness variation in samples 1 and 2 (original coins) and samples 4 and 6

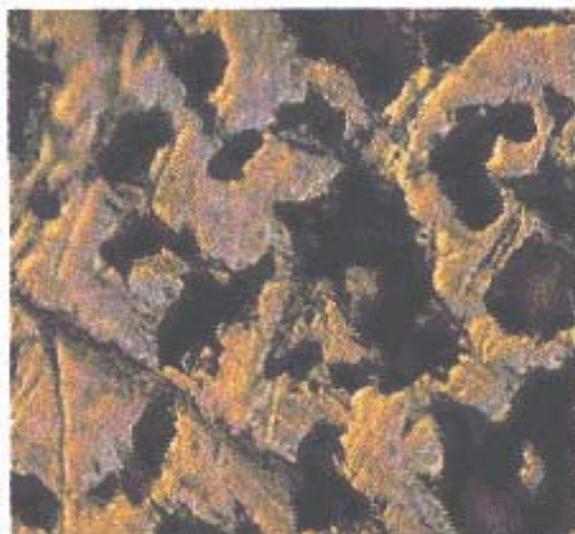


Fig. 5. Morphological conformation of acanthite (patina) in sample 7, the dark regions correspond to acanthite formation and the light regions correspond to silver alloy.

without patina and samples 7 and 9 with patina. The thickness was obtained on 10 different places on each coin, on a spiral shaped trace in steps of 36° , in clockwise direction beginning at the center of the coin. From the shape of the thickness profile, it is possible to see that all the coins were obtained from the same stamp die under the same conditions, and furthermore, the genuine coin

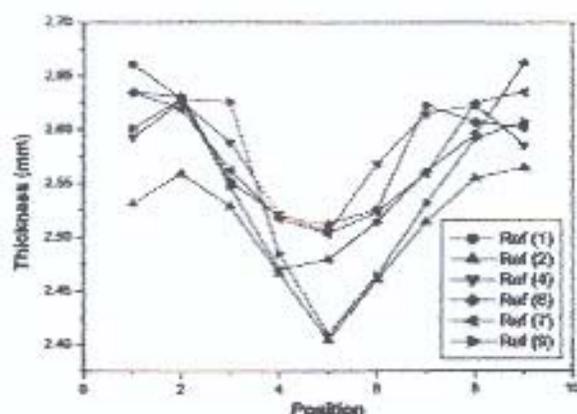


Fig. 6. Thickness profiles of the samples obtained as mentioned in the text.

dated in 1734 (sample 2), exhibits the same thickness profile.

5. Conclusions

According to the foregoing studies performed in coins of eight Reales dated in 1730 and compared to genuine coins of eight Reales dated in 1733 and in 1734, we can conclude: (1) The EDS studies carried out in coins without patina show similar residual element composition, independently of the year of manufacturing (1730, 1733 and 1734). (2) The differences in copper content found in all the coins is related to the origin of the raw materials (different locations of mines around Mexico); at very low copper concentration, (less than) 3.8%, according to Ag-Cu phase diagram due to the lack of diffusion phenomena, and the high cooling rate from liquid to solid in typical casting processes, it is possible the existence of pure Cu phase found in X-ray sample analysis. (3) The coins with patina (eight Reales 1730) exhibit the presence of sulphur, and the X-ray analysis shows that this sulphur formed with silver a compound called acanthite (Ag_2S), which is a patina originated from an artificial method. However, some samples dated in 1730 do not show the presence of patina. Optical micrography analysis shows that some of these samples have been cleaned by a chemical method. (4) The high concentration of sulphur in samples 7, 8 and 9, reacted with silver to form acanthite (Ag_2S), that is a compound produced by a chemical reaction at temperatures lower than 180°C , this compound is produced during the deposition of patina. And finally, (5) from the similar thickness profiles of the samples, it is reasonable to conclude that these coins comes from the same stamp-die used at the beginning of the production.

As a concluding remark, from the metallurgical point of view, in order to reproduce an alloy such as that used in coins of eight Reales dated in 1730, it is necessary to have a deep knowledge of the chemical composition (element ratio), and use the same raw materials source and then reproduce the alloy using the same melting technique. For the foregoing considerations it is possible to establish that all coins studied in this work have the same

chemical composition and crystallographic orientations. As a final conclusion we can say that the coins of denomination of eight Reales dated in 1730 constitute items of a numismatic and historical values, since they are genuine.

Acknowledgements

The authors want to thank Ing. Jesús Ortega, Ana Bertha Soto, Edgar Méndez Moreno and Domingo Rangel Miranda for their technical support.

References

- [1] M.H. Abraham, G.W. Grime, J.P. Northover, C.W. Smith, Nucl. Instr. and Meth. B 150 (1–4) (1999) 651.
- [2] A. Ducca, P. Prati, A. Zucchiati, F. Lucarelli, P.A. Mando, G. Gemme, R. Parodi, R. Pera, Nucl. Instr. and Meth. B 161 (1–4) (2000) 6743.
- [3] M. Hajivaliei, M.L. Garg, D.K. Handa, K.L. Govil, T. Kakavand, V. Vijayan, K.P. Singh, I.M. Govil, Nucl. Instr. and Meth. B 150 (1–4) (1999) 645.
- [4] I. Uzonyi, R. Bugoi, A. Sasianu, A.Z. Kiss, B. Constantinescu, M. Torbagyi, Nucl. Instr. and Meth. B 161 (1–4) (2000) 748.
- [5] J.M. Sobrino, R.R. Bernal, La Moneda Mexicana su historia, Ed. Banco de México, 1972, p. 97.
- [6] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, M.C. Nicolaou, in: Thermal Diffusivity, Vol. 10, *IFI/Plenum*, New York, 1973.
- [7] J.O. Linde, Ann. Phys. 14 (1932) 356.
- [8] A.L. Norbury, J. Inst. Metals 39 (1928) 145.
- [9] M. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, 1973, p. 141.
- [10] G. Sachs, K.R. VanHorn, Practical Metallurgy, American Society for Metals, 1940, p. 529.
- [11] R.B. Leighou, Chemistry of Engineering Materials, McGraw-Hill, New York, 1953, p. 203.

Quality control of materials by Photothermal characterization

M. E. Rodríguez^{1,a}, I. Rojas^{1,2,4}, J. L. Fernández³, A. Castañeda¹ and V.M. Castaño¹

¹*Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, A.P. 1-1010, Querétaro, Qro. 76000, México*

²*Universidad Tecnológica de Querétaro, Av. Pie de la Cuesta, S/N, San Pedrito Peñuelas, Querétaro, Qro, México*

³*Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Querétaro, José Siurob 10 Col. Alamedas, Querétaro, Qro, México*

⁴*Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Legaria 694, Co. Irrigación México D. F.*

Key words: quality control, nondestructive evaluation, thermal imaging, characterization of materials

a. Corresponding author marioga@fata.unam.mx

Abstract

Photo Thermal Radiometric Spectroscopy (PTR) was employed for characterizing two model materials, namely, a silicon wafer, utilized in the electronics industry, and an aluminum automotive piston. The result show the power of this relatively unknown technique for characterizing, non-intrusively, a wide variety of industrial materials.

Introduction

Photothermal Radiometric Spectroscopy (PTR), is a powerful technique which has proven successful in characterizing the thermoelectronic properties of semiconductors and metallic materials [1-3]. Since this is a non-intrusive, non-destructive and remote-sensing methodology, it is very useful for effectively determining various important properties of materials, such as thermal diffusivity (α), electronic carrier coefficient (D_p, D_n, D_{np}), minority carrier lifetime (τ), front and back surface recombination velocities (S_f, S_b) and so on. Additionally, PTR can be utilized to assess the homogeneity and/or the presence of internal or surface defects or microcracks [4] and it has been applied to thickness determination of coatings, both in semiconductors and metals [5] and for monitoring the transport properties of photo-induced carriers in semiconductors [6].

In this work, a brief review of the physical principles of PTR is presented. Then, the technique is applied to the characterization of a commercial silicon wafer, to show the capabilities for characterizing semiconductor materials. An aluminum industrial piece was also tested, to demonstrated the versatility of PTR for analyzing and for assessing the quality of a variety of industrial objects.

Theoretical background

Physically speaking, the process for the signal generation can be described as follows: upon impinging on a sample surface, an intensity-modulated laser beam simultaneously produces direct lattice heating due to absorption, as well as a modulation in the free photo excited carrier density, in the case of free carriers (i.e., a semiconductor), provided the photon energy is greater than the band gap energy. The modulated photo-excited free carrier density depends on both the laser fluence and on the electronic properties of the material in the vicinity of the laser beam. If a wide-bandwidth IR detector, such as mercury-cadmium-telluride (HgCdTe; see figure 1), is focused on a laser photo excited spot of the sample, a superposition of IR radiative emissions from the excited region can be then measured. This IR radiation is mainly due to the optical de-excitation of photo-excited carriers in the case of semiconductors, with the simultaneous emission of an infrared photon within the blackbody (Planck) spectral range [2]. In other words, each de-exciting carrier acts as a sort of Planck radiator. In turn, these temperature variations generate “thermal waves” which can be easily detected [7]. The thermal wave is defined as

$\mu_l = \sqrt{\alpha/\pi \cdot f}$, where α represent the thermal diffusivity and f the modulation frequency.

Once the experimental results are obtained, diffusion equations for the carriers and the heat generated are used to obtain the desired thermoelectronic parameters, through the lifetime, surface and bulk recombination rates, carrier diffusion coefficient and thermal diffusivity¹. If the sample is structurally uniform, thermal diffusion length must be the same for any point located on the surface. In other works, the PTR signal amplitude and phase for all points under the same conditions has to be detected in the same way by the IR detector. It is interesting to notice that, at high frequencies, the thermal wave is located very near to the surface, so it is possible to detect variations in the surface recombination rate. According to Shockle and Read [8] the lifetime is an effective parameter that depends on both the surface and bulk phenomena. Therefore, in agreement to the radiometric theory [1,2], intermediate range frequencies are required to observe changes in this parameter. On the other hand, thermal diffusivity is a bulk property, so the corresponding variations must be observed at relatively low frequencies. Thus, the PTR signal can be written as:

$$S_R = C_T S_T + C_p S_p$$

where S_R is the PTR signal, S_T is the thermal component and S_P represents the plasma contribution, C_T y C_p are the weight parameters for both contributions

Experimental

Apparatus

The experimental set-up for a 3-D PTR instrument for Si wafer diagnostics is schematically shown in figure 1 and has been described in detail elsewhere.^{1,2,3} An Argon-ion laser beam (514.5 nm) goes through an acousto-optic modulator (AOM) and a beam expander (10X) producing a 1-cm beam size. The spot-size of the focused Gaussian laser beam is approximately 48 μm in diameter, which is attained by using a gradium glass lens with 12.4 cm focal distance. The infrared (IR) emission is collected by two off-axis paraboloidal mirrors and focused onto a liquid- nitrogen-cooled CdTeHg IR detector with spectral response between 2 and 12 μm . The output signal was pre-amplified and fed to a lock-in amplifier and the data processed in a personal computer. The excitation beam was modulated from 10 Hz to 100 kHz via an acousto-optic modulator (AOM). All the experimental measurements were normalized by a wide-bandwidth instrumental transfer function¹. In a recent work it has been shown that the amplitude scales linearly with the recombination lifetime in some ranges of the parameters typical of Si wafers and that, at high frequencies, the amplitude and phase are related to the front surface recombination velocities^{1,3}. PTR thermal amplitude and phase images were generated by moving two micrometer stages in the x-y directions. The step used to produce each image was 200 μm .

Materials

One p-type (boron-doped) Si wafer 8 inches in diameter, with resistivity between 10-12 $\Omega\text{-cm}$ and (100) crystallographic orientation was investigated. The wafer was oxidized under

isothermal conditions at 1070°C. A part of an automotive aluminum piston (Moresa, Celaya-Guanajuato, Mexico) which include a steel insert used as mechanical reinforced was used to obtain thermal images, The aluminum-steel sample was polished using sandpaper grade 400. The output laser power was 200 mW, the incident power on the surface was 60 mW in the case of metallic scanning and 10 mW for the semiconductor inspection in order to work in the linear regimen (low injection)

Results and discussion

Figure 2 shows PTR amplitude (a) and phase (b) of 9 points located at the surface of the 8 inches silicon wafer. The data shown in this figure was obtained each 1.8 inches. In order to establish the sample thermoelectronic uniformity, 18 point on the surface sample were inspected, as shown in figure 3. According to the PTR signal amplitude obtained for all points inspected. it is possible to see that there not exist a drastic changes in the spectrums, It means that across the sample there is not a significant changes in terms of crystalline quality that could be produce change sin the thermoelectronics properties. It is interesting to point out that points 1, 9, 13, 17, are located along the far border of the wafer. It is known that the crystallinity quality of the wafer can be measured by lifetime and diffusion length wafermaps, During the crystal growth process, the high temperature originates oxygen precipitates and the so-called bulk micro defects are formed and act as sites for impurities. This defects are mainly located at the end border of the wafer^{9, 10}.

As was mentioned above, at high frequencies (> 10 kHz) the PTR signal amplitude and phase are governed by the thermoelectronic parameters of surface. The PTR amplitude and phase at high frequencies for all the points inspected shows that there exists a superposition of the spectra. According to the PTR theory^{1,2}, at high frequencies, the surface recombination velocities govern the spectra; this means that the surface recombination velocities across the samples exhibit almost the same values with minimum variations.

Figure 3 shows a qualitative front surface recombination wafermap of 18 points located at the surface of the wafer, taken at 100 kHz; The methodology used to have the wafermaps was as follows: an average value for the experimental amplitude values at 100 kHz for 18 points (see

the black circle close to the center) were taken. The amplitude values under this average value are symbolized by (-) and the values above by (+). This methodology has been used in the electronic industry to identify the specific areas available to growth microelectronic devices (microchips); specially for resistivity and lifetime wafermaps [10].

According to Rodríguez et al. [1] and Mandelis et al. [2], the PTR signal amplitude and phase are governed at low frequencies by the bulk thermoelectronic parameters (thermal diffusivity and carrier diffusion coefficient). Thus, the images taken at these frequencies correspond to thermal images, whereas images taken at high frequencies are called thermoelectronic images, because the heat detected is coming from the non radiative free carrier desexitation [1,2,7].

Figure 4 shows the PTR amplitude thermal image of a steel insert placed within an aluminum automotive piston, as a heat dissipation element. It is known that the thermal diffusivity of steel is much smaller than that of aluminum ($0.227 \text{ cm}^2/\text{seg.}$ and $0.968 \text{ cm}^2/\text{seg.}$, respectively) [11]. The thermal image was obtained at 130 Hz over a $2000 \mu\text{m} \times 6000 \mu\text{m}$ area, each $200 \mu\text{m}$. The adequate frequency for the image was determined from the region of maximum variation in both phase and amplitude of the whole spectrum in both aluminum and steel. Remember that the radiometric signal is proportional to the emission of the surface, and also is proportional to the thermal diffusivity. Thus, the higher values correspond to aluminum. As seen in Figure 4, the signal is driven by the thermal component, due to the short lifetime of the electrons (of the order of 10^{-14} sec), since thermal conductivity is exclusive of lattice processes [12]. Also, the figure shows that in the region where the steel insert is located, amplitude corresponds to a low thermal diffusivity. In the case of the phase, Figure 5, there exists a gradient of at least 25 degrees, which shows a very good sensitivity to inclusions.

It is important to know that the radiometric signal strongly depends on the surface, so it can utilize to detect surface damage, to assess the state of a protecting coating or to measure degradation of materials.

Conclusions

The results show a thermoelectronically homogeneous silicon wafer, with changes in the surface recombination rate of the order of 10%. The effect of thermal passivation was even along the surface, which indicated that this particular wafer is suitable for growing electronic devices on it.

The case of the piston demonstrates that PRT can be effectively used for detecting in homogeneities in metallic materials, not only for the presence of the steel insert, which is clearly revealed, but also because of the changes in amplitude of the PRT signal, which could correspond to regions with different dendritic structure, caused by local variations of solidification rates.

Finally, the possibilities of this technique for quality assessment of a variety of materials, including organic ones, is an open field of research, and more applications are under way in our group.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the support of: Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica UNAM, IN105302, México. The technical support of Jesús Ortega, Edgar Méndez-Moreno and Domingo Rangel-Miranda is gratefully acknowledged.

References

1. M. E. Rodríguez, A. Mandelis, L. Nicolaidis, G. Pan, J. García, and Y. Riopel, Computational aspects of laser radiometric multiparametric fit for carrier transport property measurements in Si wafers, *Jour. Electrochem. Soc.*, 147: 687-698 (2000).
2. A. Mandelis, *Laser Infrared Photothermal Radiometry of Semiconductors: Principles and Applications to Solid-State Electronics*, *Solid-State Electron.* 42: 1-15 (1998).
3. T. Ikari, A. Salnick and A. Mandelis, Theoretical and experimental aspects of three dimensional infrared photothermal radiometry of semiconductors, *J. Appl. Phys.*, 85:7392-7397 (1999).

4. I. Kaufman, P.T Chang, H. S. Hsu, W. Y. Huang and D. Y. Shyong, Photothermal radiometric detection and imaging of surface cracks, J. of Nondestruct. Eval., 6: 87-100, (1987).
5. G. Busse, Photothermal transmission probing of a metal, Infrared Phys 20: 419-422 (1980).
6. J. Opsal, M. W. Taylor, W. L. Smith, and A. Rosenwaig, Temporal behaviour of modulated optical reflectance in silicon, J. Appl. Phys. 61, 240 –248 (1987).
7. A. Mandelis, Thermal waves and its applications, Physics Today, 29, August (2000). I.
8. W. Shockley and W. T. Read, Phy. Statistics of the recombination of holes and electrons Rev. 87:838-842 (1952).
9. Recombination lifetime measurements in silicon, Liberman S, Eds., D. Gupta, F. Bacher y W. Hughes, ASTM, STP 1340, pp.156 (1998)
10. Recombination Lifetime Measurements in Silicon, Guenther Zoth, , Eds., D. Gupta, F. Bacher y W. Hughes ,ASTM STP 1340, pp. 38 (1998).
11. Tolukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou, Thermo physical Properties of Matter. The TPRC Data Series. 10, (1973).
12. C. M. Bhandari, D. M. Rowe, Thermal Conduction in Semiconductor, J. Willey and Sons, pp 47-49 (1988) .

Figure captions

Figure 1. PTR experimental setup

Figure 2. PTR amplitude (a) and phase (b) of 9 points located at the surface of the 8 inches silicon wafer.

Figure 3. Surface recombination velocity wafermap.

Figure 4. Amplitude distribution of the PRT signal in the aluminum piston (insert)

Figure 5. Phase distribution of the PRT signal in the aluminum piston (insert)

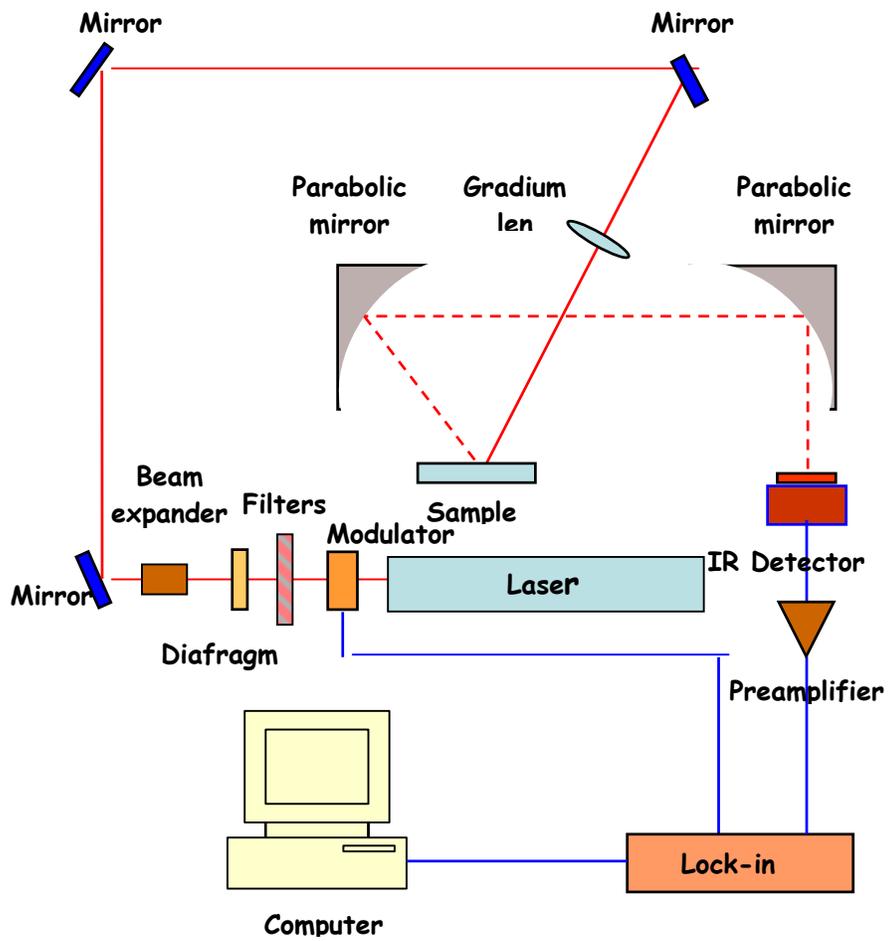


Figure 1

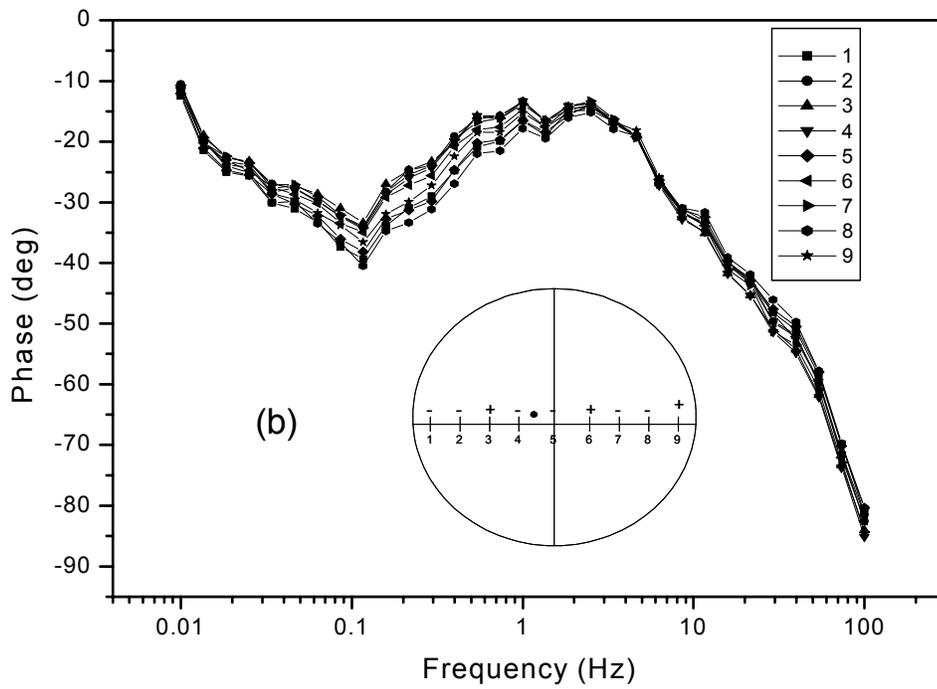
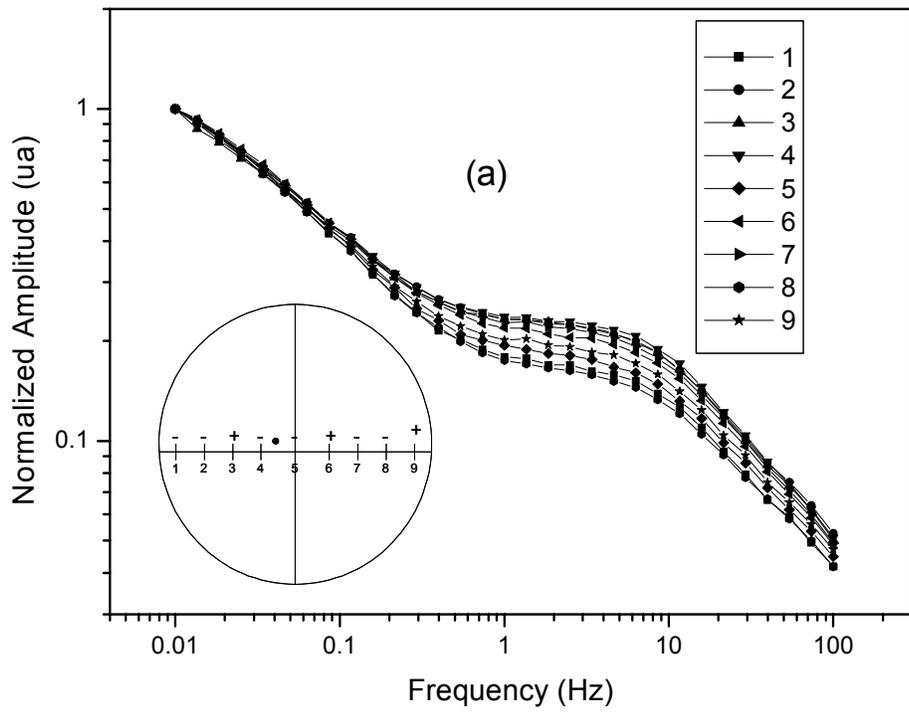


Figure 2

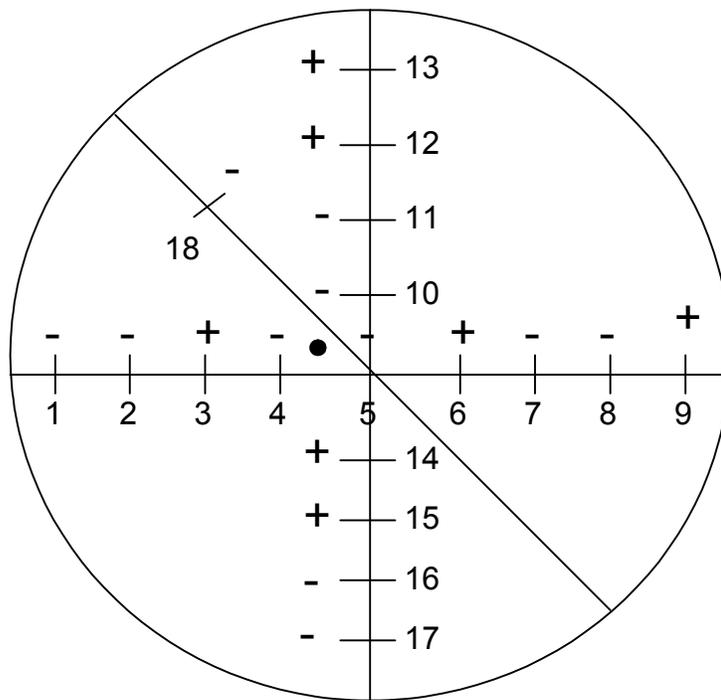


Figure 3

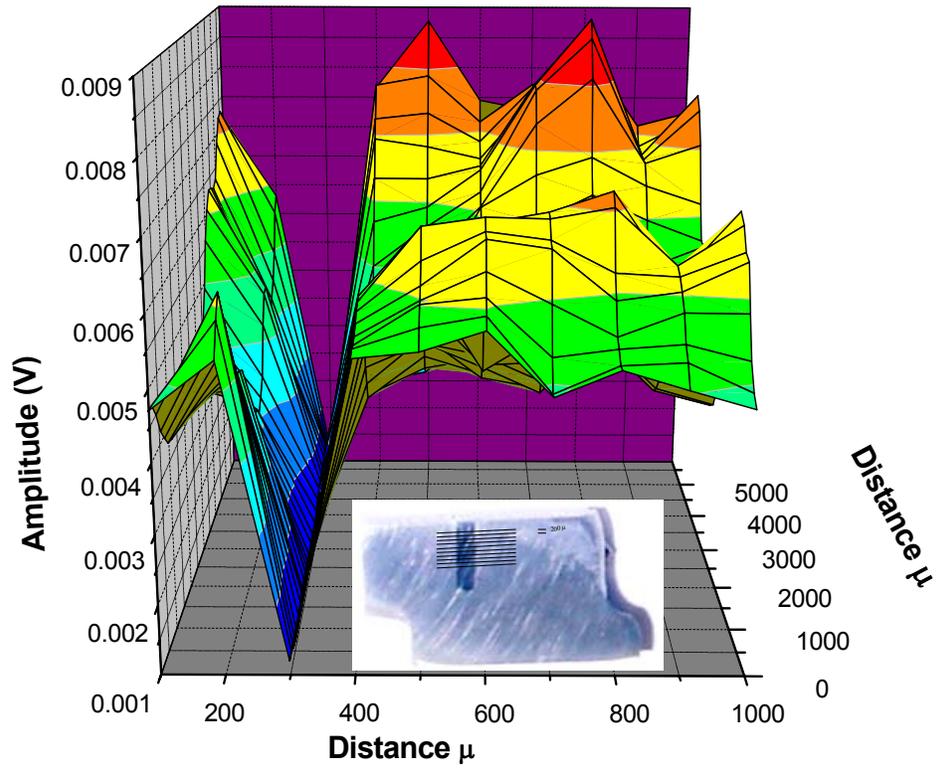


Figure 4

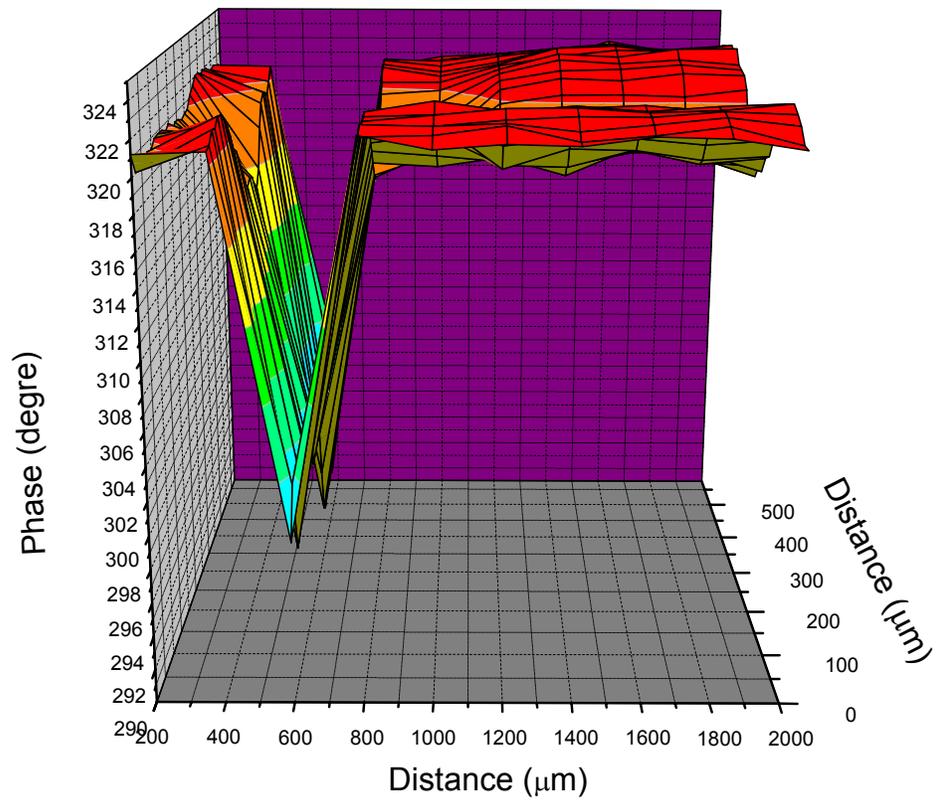


Figure 5