



Instituto Politécnico Nacional

**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada**

**Estudio de Propiedades Térmicas y Ópticas en Silicio Poroso
Elaborado Mediante Ataque Electroquímico**

**Para obtener el grado de
Doctor en Tecnología Avanzada**

Presenta

Alex Enrique Florido Cuellar

Asesor

Dr. José Antonio Calderón Arenas

México D.F. Julio 2009



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

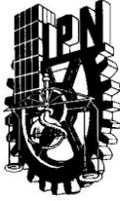
CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D. F. el día 30 del mes de Julio del año 2009, la que suscribe Alex Enrique Florido Cuellar alumno del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro B041223, adscrito a CICATA, Unidad Legaria, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. José Antonio Calderón Arenas y cede los derechos del trabajo titulado Estudio de propiedades térmicas y ópticas en silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico, 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 las siguientes direcciones aflorido@ipn.mx y jcalderona@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Alex Enrique Florido
Alex Enrique Florido Cuellar

Nombre y firma



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F. siendo las 12:00 horas del día 30 del mes de Julio del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEGARIA para examinar la tesis de titulada:
Estudio de propiedades térmicas y ópticas en silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico

Presentada por el alumno:

Florido
Apellido paterno

Cuellar
Apellido materno

Alex Enrique
Nombre(s)

Con registro:

B	0	4	1	2	2	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: Doctorado en Tecnología Avanzada

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Dr. José Antonio Calderón Arenas

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

Dr. Orlando Zelaya Ángel

Dr. Alfredo Cruz Orea

Ernesto Marín Moares

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora

A Mi Padre

Simeon Florido Lozano

A Mi Madre

Adelaida Cuellar de Florido

A Mis Hermanos

Milton Herley, Simon Albeiro, Bilma Adela

A Mis Sobrinos

Santiago, Juan Sebastian, Ana Valentina

Agradecimientos

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

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

Agradezco al Dr. Julio Mendoza por sus constructivas discusiones y por las facilidades que me otorgo para realizar las mediciones de luminiscencia en su laboratorio. Agradezco al Dr. Orlando Zelaya Ángel por sus enseñanzas sobre los diversos aspectos de propiedades termofísicas de los materiales. Al Dr. Miguel Meléndez Lira.

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

También quiero agradecer a los doctores y auxiliares del Departamento de Física del CINVESTAV, Dr. Máximo López, Dr. Gerardo Gonzales de la Cruz, Dr. Ciro Falcony, Dr. Marcelino Becerril, Patricia Rodríguez, M.C. Rogelio Fragoso, por su apoyo y colaboración durante las diferentes etapas del desarrollo de este trabajo, Alejandra Gracia, Marcela y Ana Berta. Por sus mediciones de difracción de rayos x y medición de micro Raman.

A mis familiares, tías, tíos, primos, primas, y abuelas por su apoyo incondicional, y estar pendientes de mi. En especial a mis dos ahijadas Paula Camila y Camila Alexandra. A todos mis compañeros del posgrado en especial al Dr. Gabriel Peña, M.C. Mónica Jaimes, Zacarías Rivera, Ángel Guillén, María Teresa Alejos, Alejandro Cardona, Ricardo Abdelarrague, Gerardo Vera, Eric Noé Hernández, Alicia Castillo, Nadia, Alfredo

Márquez, Laura Palacios, Efraín Zaleta, Joaquín Guillén y Bruno Rojas Trigos por su compañerismo y amistad.

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

También quiero agradecer, Laura Vega, Orlando Zelaya, Rafael Salina, Pablo Méndez, Sergio, salvador Abigail, Gabino y, Rogelio de telemática, a todos ellos por su colaboración y excelente trabajo en el Centro de Investigación CICATA Legarí

A la comunidad Colombiana, Hernán Javier Herrera, Lucero Gómez, Gabriel Peña y su familia Yamile y Salomón, al Dr. Mario Enrique Rodríguez, Dr. Alvaro Pulzara, Dr. Ernesto Prieto, Dra. Aura Marina Pedroza, Dr. Juan Carlos Salcedo

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

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

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

Glosario de símbolos

Símbolo	Nombre	Expresión
K	Conductividad térmica	$K = \alpha \rho c = e \sqrt{\alpha}$
ρ_i	Densidad de masa del material	$\rho_i = m/V$
C_i	Calor específico del material	$C_i = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{m \Delta T}$
$\rho_i C_i$	Capacidad calorífica por unidad de volumen	$\rho_i C_i$
α_i	Difusividad térmica del material	$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$
a_i	Coefficiente de difusión térmico	$a_i = \sqrt{\omega / 2\alpha}$
v_i	Longitud de difusión térmica del material	$v_i = 1/a_i = \sqrt{\alpha_s / \pi f}$
v_β	Longitud de absorción óptica del material	$v_\beta = 1/\beta$
σ_i	Coefficiente de difusión térmico	$\sigma_i = (1+j)a_i$
f	Frecuencia de modulación	$f = 2\pi / \omega$
e_i	Efusividad térmica	$e_i = \sqrt{\alpha_i \rho c}$
B	Coefficiente de absorción óptico	$\beta = 1/v_\beta$
fc	Frecuencia de corte	$fc = \alpha_s / \pi l_s^2$
Λ	Longitud de onda térmica	$\lambda = 2\pi / k $
Γ	Razón de los calores específicos	
τ_s	Tiempo de difusión del calor	$\tau_s = 1/\pi f c$
b	Razón de la efusividad referencia-muestra	$b = e_m / e_r$
g	Razón de la efusividad gas-muestra	$g = e_g / e_m$

φ	Fase de la señal fotoacústica	$\varphi = -\text{atan} (Im / Re)$
A	Amplitud de la señal fotoacústica	$A = \sqrt{Re^2 + Im^2}$
N	Velocidad de propagación de la onda térmica	$v = \lambda f = \sqrt{4\pi\alpha f}$
$ k $	Numero de onda	$ k = \sqrt{\pi f / \alpha}$
l_s	Espesor de la muestra	
Z	Impedancia térmica	$Z = l/k\sigma$
n	Índice de refracción	
η	Eficiencia a la cual la luz es absorbida	
$k\rho c$	Inercia térmica	$k\rho c$
Q	Variación de la presión compleja	$Q = Q_1 + Q_2$

Contenido

Capitulo 1 Introducción.

 Bibliografía

Capitulo 2 Teoría de la técnica fotoacústica.

 2.1 Introducción

 2.2 Propiedades termo físicas de los materiales

 2.2.1 Conductividad térmica

 2.2.2 Difusividad térmica

 2.2.3 Efusividad térmica

 2.3 Ondas térmicas

 2.3.1 Teoría de ondas térmicas

 2.3.2 Generación y propagación de onda térmica

 2.4 Propiedades fundamentales de las ondas térmicas

 2.5 Importancia física de los parámetros que gobierna el comportamiento de las ondas térmicas

 2.6 Mecanismo de generación de la señal FA

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

 2.8 La ecuación de difusión de calor

 2.8.1 Solución a la ecuación de difusión

 2.8.2 Absorción de la radiación. Modelo de fuentes de calor

 2.8.3 Expresión para la temperatura en las caras de la muestra

 2.8.4 El pistón acústico. Variación de la presión en la celda

- 2.8.5 Casos limite
- 2.9 Caracterización térmica en sólidos
 - 2.9.1 Método para la medición de la difusividad térmica en sólidos
 - 2.9.2 Análisis de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica para medición de la difusividad térmica.
 - 2.9.3 Análisis de la diferencia de fase
- 2.10 Montaje experimental
- 2.11 Determinación de la conductividad térmica y calor específico en sólidos
- 2.12 Bibliografía

Capitulo 3 Caracterización térmica en silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico.

- 3.1 Introducción
- 3.2 Elaboración de las muestras
- 3.3 Microscopio electrónico de barrido
- 3.4 Microscopio metalografico
- 3.5 espectroscopia infrarroja
- 3.6 Difracción de rayos x
- 3.7 Espectroscopia Raman
- 3.8 Método de medición
- 3.9 Resultados experimentales
- 3.10 Difusividad térmica efectiva
- 3.11 Determinación de los parámetros térmicos del material columnar
- 3.12 bibliografía

Capitulo 4 Calculo del tiempo de relajación en semiconductores mediante la técnica fotoacústica

4.1 Introducción

4.2 Teoría

4.3 Diseño experimental

4.4 Resultados y discusiones

4.5 Bibliografía

Capitulo 5 Conclusiones

“Estudio de Propiedades Térmicas y Ópticas en Silicio Poroso Elaborado Mediante Ataque Electroquímico”

Resumen

Se presenta el análisis teórico de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica generada por el mecanismo de difusión térmico para todo valor de la frecuencia de modulación, en una configuración de transmisión de calor. Después se presenta una aplicación experimental de estos resultados en una variedad de semiconductores mediante la determinación de la efusividad térmica. Se determina además la difusividad térmica en estos materiales, para después en base a los valores medidos de α y e se determinan los valores de la conductividad térmica y capacidad calorífica por unidad de volumen para completar su caracterización térmica.

Finalmente, se da una aplicación de esta metodología a la caracterización térmica del silicio poroso elaborado mediante ataque electroquímico determinando así su tiempo de relajación .

Abstract

The theoretical analysis of the amplitude and phase of the fotoacústica signal generated by the thermal diffusion mechanism for all value of the modulation frequency is presented, in a heat transmission configuration. Then an experimental application of these results is presented in a variety of semiconductors by means of the determination of the thermal effusivity. It is also determined the thermal diffusivity in these materials, it stops later based on the measured values of α and e the values of the thermal conductivity and heating capacity are determined complete their thermal characterization.

Finally, an application is given from this methodology to the thermal characterization of the porous silicon elaborated by electrochemical attack.

Introducción

Los fenómenos fototérmicos forman una clase muy general de fenómenos físicos en los cuales la energía luminosa, al ser absorbida por un material, es transformada en calor, vía procesos de desexcitación no radiativos. El diseño básico de un proceso fototérmico consiste en una fuente de radiación cuyo haz de luz modulado se hace incidir sobre una muestra, generando en su interior ondas térmicas, las cuales, al ser detectadas son transformadas en una señal eléctrica que posteriormente es amplificada. Comúnmente se dispone de un sistema de almacenamiento de datos, conectado a dicho amplificador, para llevar a cabo un posterior análisis de la información obtenida. La señal fotoacústica (FA) detectada depende no solo de la cantidad de calor generado en la muestra (es decir, del coeficiente de absorción óptico y la eficiencia para la conversión de luz en calor) sino también de como se difunde este calor a través de ella. La cantidad que mide la razón de flujo (difusión) de calor a través de un medio se denomina *difusividad térmica* y se denota por la letra griega α . La importancia de esta cantidad física se debe a la determinación de la difusividad térmica α puede usarse para calcular la conductividad térmica k .

Los fenómenos fototérmicos abarcan un ancho rango de técnicas y fenómenos basados en la conversión de absorción de energía óptica en calor. La energía óptica es absorbida y eventualmente convertida en energía térmica por un número enorme de materiales. A un que los procesos de absorción iniciales en muchos materiales son muy selectivos, es común para los estados excitados en átomos o moléculas liberar su energía de excitación por una serie de transiciones no radiativas que producen un calentamiento general del material [1].

La figura 1.1 se muestran los fenómenos fototérmicos que aparecen al irradiar una superficie por medio de un haz luminoso. Cuando el haz es absorbido por una parte o toda la muestra solida. La energía de la luz se convierte en calor. Como la intensidad del haz excitante es modulado el calor se genera repetidamente a la misma frecuencia. Donde se ha

sugerido que hay tres procesos involucrado en la generación de la señal de fotoacústica. La excitación por energía óptica, seguida por la generación y propagación de energía térmica, y finalmente la generación y propagación de energía elástica. Por esta razón aparecen tres tipos diferentes de imagen en fotoacústica.

1. Imágenes de las diferencias locales en propiedades ópticas dentro del régimen de la luz emitida (espectroscopia FA).
2. Imágenes de las diferencias locales en propiedades térmicas dentro de la región del calor emitido.
3. Imágenes de las diferencias locales en ondas elásticas generadas en la fuente de calor, y en propiedades elásticas.

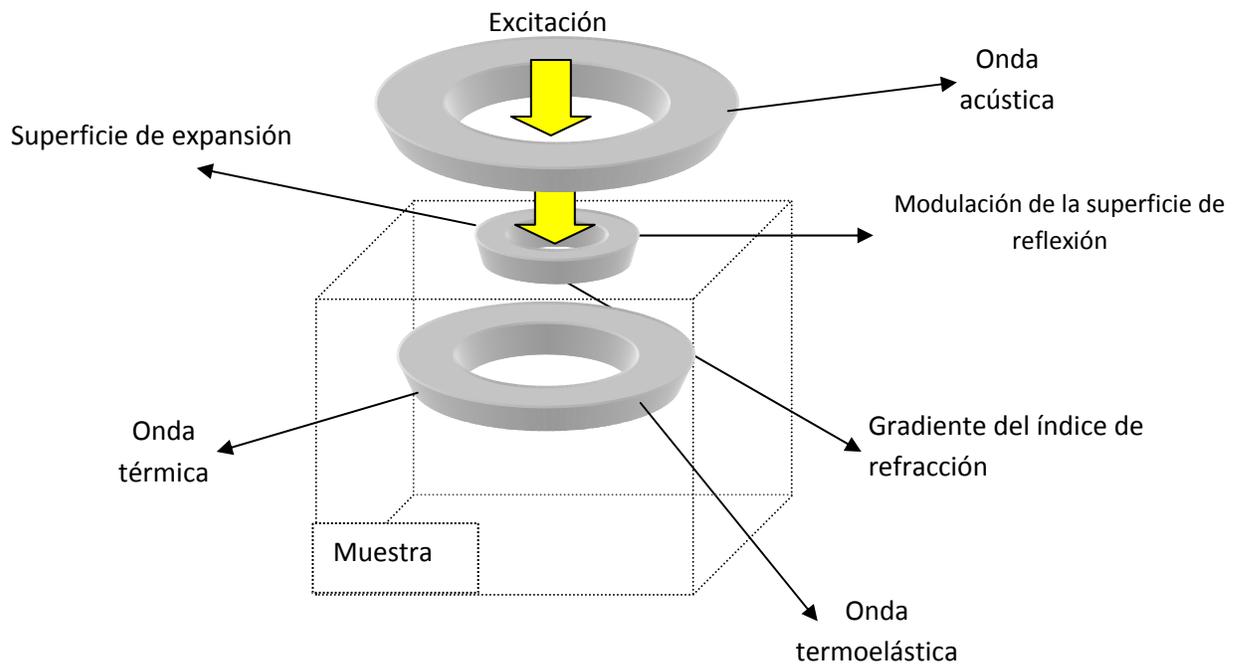


Figura 1.1 fenómenos fototérmicos causados por iluminación de una superficie por un haz de luz modulado

Todos los sistemas fototérmicos emplean una fuente de radiación electromagnética. Usualmente una fuente de luz, para generar calentamiento periódico en el medio. Los sistemas cuentan con la absorción de energía electromagnética por el medio y su subsecuente conversión en energía térmica. Este calentamiento resulta en una variedad de

cambios físicos alrededor y en interior de la muestra. La figura 1.1 muestra una ilustración esquemática del fenómeno que resulta de la exposición de la superficie de una muestra a una fuente de luz localizada periódicamente modulada. Además del cambio en la temperatura en la muestra también se producen los siguientes efectos secundarios [2].

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

El análisis de α puede emplearse para monitorear los cambios en materiales muy diversos. Por ejemplo, Rosencwaig y Pines [3] estudiaron la influencia de la hidratación en corneas de rata por medio de la variación de la difusividad térmica.

En metales y semiconductores, la medición de la difusividad térmica es de importancia primordial. La disipación de potencia en la microelectrónica y los dispositivos optoelectrónicos es un mecanismo importante que limita su funcionamiento. Por consiguiente, el valor de la difusividad térmica de los materiales empleados en estos dispositivos es un parámetro importante para su optimización [4].

En general, los materiales son altamente heterogéneos. Excepto en los semiconductores cristalinos, virtualmente todos los otros materiales industriales son policristalinos, amorfos o compuestos. Muchas de las propiedades de estos materiales están determinadas por su estructura, esto es, tamaño y orientación de los granos, dislocaciones de red, inclusiones, precipitados y microhuecos. Este es particularmente el caso de las propiedades térmicas en los materiales porosos, las cuales dependen fuertemente, además de la clase de componentes constituyentes, del tipo de estructura porosa que presentan y de su grado de porosidad. Este es un tema poco estudiado hasta ahora y su importancia científica y tecnológica es creciente. Por ejemplo, el silicio poroso, el cual fue descubierto en 1956

durante el ataque electroquímico del silicio cristalino en ácido fluorídrico [5] ha tenido una vasta aplicación fundamentalmente como aislante en circuitos integrados en la industria electrónica. Debido a la gran área de su superficie interna, la exposición a un ambiente húmedo rico en oxígeno a temperaturas de 900-1000 °C produce rápidamente un óxido con propiedades dieléctricas en la capa porosa. La importancia del silicio poroso ha crecido súbitamente desde el reciente descubrimiento de la luminiscencia que presenta a temperatura ambiente [6] pues abre la posibilidad de integrar los dispositivos optoelectrónicos con la microelectrónica del silicio. Como es sabido, el silicio cristalino es el material dominante en microelectrónica y es uno de los materiales mejor estudiados. Sin embargo, no presenta una eficiente emisión de luz a temperatura ambiente a causa de su estructura de banda con un gap indirecto de 1.12 eV y una pequeña energía de ligadura excitón (~ 15 meV). El descubrimiento de la luminiscencia visible del silicio poroso a temperatura ambiente es un descubrimiento científico relevante, con enormes implicaciones tecnológicas, ya que abre una nueva posibilidad para que los semiconductores del grupo IV, de gap indirecto, sean utilizados para aplicaciones en optoelectrónica [7].

Los métodos experimentales para determinar la difusividad térmica se clasifican en dos tipos, dependiendo si el flujo medido es transitorio [8] o periódico [9]. El método periódico se introdujo hace más de un siglo [10], y consiste básicamente en la medición de las oscilaciones de temperatura generadas en una barra que se calienta periódicamente. El retraso de fase entre estas oscilaciones en dos puntos cualesquiera de la barra permite la determinación de α [11].

La técnica fotoacústica queda incluida en los métodos periódicos. Esta es conveniente y precisa para medir la difusividad térmica por ser simple, directa y de alta sensibilidad. Desde que Adams en 1977 [12] usó el método fotoacústico para obtener valores de α , mediante el diseño de una celda (que le llamo optoacústica) se han desarrollado varios métodos para medir la difusividad térmica por medio de esta técnica [13-15]. En 1987 Perondi y Miranda [16] mostraron la utilidad de un método fotoacústico simple que utiliza un micrófono de detección de electreto, el cual representa una celda de volumen mínimo para medir la difusividad térmica de sólidos. Desde entonces este método se ha utilizado en

la medición de las propiedades térmicas de una variedad de materiales y estructuras [17-22]. Este es el método que utilizamos en este trabajo para realizar las mediciones, y se le denominará en los sucesivos, técnica de la celda fotoacústica abierta (CFA).

Finalmente esta tesis está dividida en 5 capítulos los cuales serán divididos de la siguiente forma en el capítulo número uno se da una introducción de las técnicas fototérmicas y los fenómenos fototérmicos presentes.

En el capítulo dos damos una introducción de la técnica fotoacústica una definición de las ondas térmicas y de las propiedades que estas presentan, definiendo así las propiedades térmicas como la difusividad térmica, efusividad térmica, conductividad térmica y la capacidad calorífica por unidad de volumen.

En el capítulo tres realizamos una serie de crecimientos de silicio poroso damos las condiciones del crecimiento y la importancia de este material posteriormente realizamos la caracterización óptica de este material mediante la técnica de espectro fotometría infrarroja para estas muestras, realizamos también una caracterización microRaman, realizamos difracción de rayos-x, y por último utilizamos la técnica fotoacústica para la medición de propiedades térmicas en una celda abierta. Determinando así sus propiedades térmicas del sustrato de la capa porosa y por último las propiedades de los poros estos resultados son obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales usando un modelo de dos capas.

En el capítulo cuatro realizamos las medidas del tiempo de relajación de unos semiconductores sobre todo para el silicio y una muestra de GaAs para comparar el modelo empleado en estos semiconductores obteniendo así su tiempo de relajación tanto en fase como en amplitud. Aplicando este modelo para la caracterización del silicio poroso para determinar así el tiempo de relajación de este material. Dando así una caracterización completa del silicio poroso.

Por último en el capítulo cinco damos las conclusiones de este trabajo.

1.2 Bibliografía

1. A. M. Manzanares et al ; Phys. Rev. B, 42, 4477 (1990)
2. A. Hirschman, Dennis, W. Derken and T. Monahan, In International Developments in Heat Transfer, Part IV, p.863. ASME, New York (1961).
3. A. Rosencwaig, Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy, chapter 18, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980)
4. A. Uhlir, Bell Syst.Tech. J. 35, 333 (1956)
5. Allan Rosencwaig and Allen Gersho, Theory of the Photoacoustic Effect with Solids, Journal of Applied Physics, Vol. 47, No 1, (1976).
6. Allan Rosencwaig, Photoacoustic Spectroscopy of Solids, Physics Today / September (1975).
7. C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, J. Phys C: Solid State Phys. 17, 6535-6552 (1984).
8. D. Bicanic, Photoacoustic and photothermal phenomena III, Springer-verlag Optical Sciences Series, Berlin Heidelberg (1992.)
9. D. J. Lockwood, Solid State Commun. 92, 101 (1994)
10. D.P. Almond P.M. Patel, Photothermal Science and Techniques, CHAPMAN & HALL First edition (1996).
11. Frank P. Incropera David P. De Witt, Fundamentos de Transferencia de Calor, PRENTICE HALL, México, (1999).
12. G. González de la Cruz and Yu.Physical interpretation of thermal waves in photothermal experiments Rev. Mex. Phys. 45, 46 (1999).
13. Gabriel Peña Rodríguez, Tesis De Maestría, Aplicación De La Técnica Fotoacústica En La Caracterización Térmica En Sólidos, México (2000).

14. G. C. Danielson and P. H. Sidles, In Thermal Conductivity, (R. T. Tye, de.), p. 151, Academic Press, New York (1969)
15. H. Vargas and L.C.M. Miranda Phys. Rep 161, 43 (1988).
16. José Antonio Calderón Arenas, Tesis De Doctorado Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores, Materiales Porosos y Metales mediante la Técnica Fotoacústica, México, (1997).
17. L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)
18. M. A. Aframowitz, J. Appl. Phys. 44, 1292 (1973)
19. Kinsler, Frey, Coppins, Sanders, Fundamentos De Acústica, Limusa Noriega México, (1999).
20. Y. S. Touloukian, R. W. Powell C. Y. Ho and M. C. Nicolasu, Thermal Difusivity, IFI/Plenum, New York (1973).
21. W. J. Parker R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbot, J. Appl. Phys. 32 1679 (1961)
22. M. A. J. Angström, Philos. Mag. 25, 181 (1863)
23. M. J. Adams and G. F. Kirkbright, Analyst, 102,281 (1977)
24. P. Charpentier F. Lepoutre and L. Bertrand, J. Appl. Phys. 53 608 (1982)

La técnica fotoacústica

2.1 Introducción

En la investigación básica y aplicada, las ondas térmicas han sido un campo de investigación científica por más de un siglo. En 1880 Alexander Graham Bell Descubrió que cuando un haz luminoso se interrumpe periódicamente, golpeando en un sólido en una celda cerrada, un sonido audible podría ser escuchado, por medio de un tubo de audición acoplado a la celda llamado *efecto fotoacústico* de materiales sólidos. Para observar el efecto fotoacústico, se coloca una muestra dentro de una celda herméticamente cerrada y se ilumina con luz modulada. Las ondas de calor generadas dentro del sólido por absorción de la radiación incidente se difunden al gas circundante, originando una presión acústica. Bell detecto las fluctuaciones de presión del gas mediante un tubo auditivo; hoy en día se utilizan micrófonos sensibles para realizar esta detección. Al comienzo era llamado optoacústico donde el nombre fue cambiado por fotoacústica para evitar confusiones con el efecto acústico-óptico.

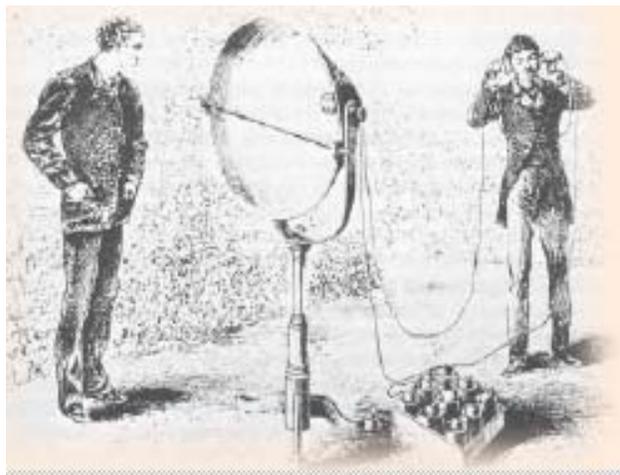


Figura 2.1: Representación esquemática del efecto fotoacústico por Bell en 1880

La primera descripción teórica del efecto fotoacústico en sólidos sobre la base de las ondas térmicas se dio en 1976 por Rosencwaig y Gersho[1]. Esta se basa en la suposición de una capa de aire que se expande y contrae en la interfase gas-sólido, por lo que actúa como un pistón vibratorio sobre la mayor parte del volumen del gas, el cual obedece un proceso adiabático. Subsecuentes modelos [9] han tratado refinamientos y extensiones de este modelo del pistón. Rosencwaig también estableció la espectroscopia fotoacústica (EFA) como una herramienta para estudios ópticos en sólidos [2].

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

Muchos trabajos experimentales y teóricos han sido reportados en la literatura para demostrar no solo aplicaciones espectroscópicas, sino también varias otras aplicaciones en varios campos de la física, química, biología, ingeniería y medicina [5], [13] y [10].

Una de las principales ventajas de espectroscopia fotoacústica es que esta nos capacita para tener una espectroscopia similar del espectro de absorción óptica sobre algún tipo de material sólido o semisólido. Sea cristalino, polvo, gel, etc. Esta capacidad está basada en el hecho que solo la luz absorbida es convertida en sonido.

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

2.2 Propiedades termofísicas de los materiales

En nuestros análisis, será necesario utilizar muchas propiedades de la materia. Estas propiedades por lo general se denomina *propiedades termo físicas* e incluyen dos categorías distintas: las propiedades de *transporte* y las *termodinámicas*. Las propiedades de transporte incluyen coeficientes de la velocidad de difusión como k , conductividad térmica (para transferencia de calor), y ν , viscosidad cinética (para transferencia de momento). Las propiedades termodinámicas, por otro lado, se relaciona con el estado de equilibrio de un sistema. La densidad (ρ) y el calor específico (c) son dos de estas propiedades que se usan extensamente en el análisis termodinámico. El producto ρc , normalmente denominado *capacidad térmica volumétrica*, mide la capacidad de un material para almacenar energía térmica [28]

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

2.2.1 Conductividad térmica

Por la ley de Furrier la conductividad térmica se define:

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

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

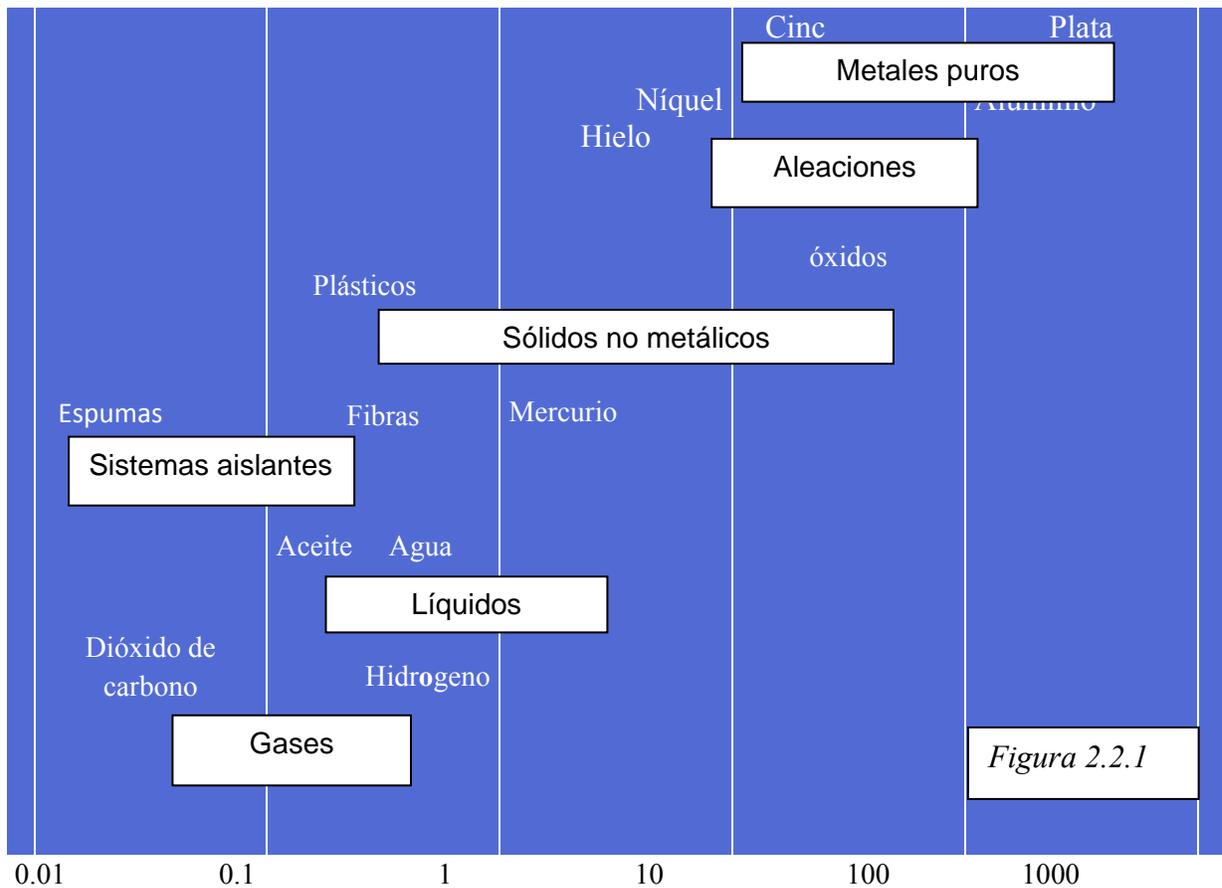


Figura 2.2.1 Escala de conductividad térmica a diversos estados de la materia a temperatura y presión normales Conductividad térmica (W/m²K)

2.2.2 Difusividad Térmica

En el análisis de transferencia de calor, la razón de conductividad térmica a la capacidad térmica es una importante propiedad denominada *difusividad térmica* α , que tiene unidades m²/sg.

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (2.2)$$

Mide la capacidad de una material para conducir energía térmica en relación con su capacidad para almacenar energía térmica.

2.2.3 Efusividad Térmica

De primera impresión, la efusividad térmica, la cual tiene la dimensión $Ws^{1/2}/m^2\circ k$, da la idea de ser una cantidad más abstracta de lo que en realidad es, sin embargo todos nosotros estamos muy familiarizados. Si tocamos dos cuerpos de la misma temperatura pero diferentes valores de e , nos parecerá que ellos no son iguales fríos o calientes, sino que se siente uno de ellos es mas frío o caliente que el otro. De acuerdo a la relación.



$$T_m = \frac{\sqrt{(k\rho c)_1 T_1 + (k\rho c)_2 T_2}}{\sqrt{(k\rho c)_1 + \sqrt{(k\rho c)_2}}} \quad (2.3)$$

0.047 $Ws^{1/2}cm^{-2}K^{-1}$ Madera

Figura 2.2.2 Fotos de percibir la efusividad térmica

2.464 $Ws^{1/2}cm^{-2}K^{-1}$ Aluminio

La temperatura de contacto T_m independiente del tiempo, entre dos cuerpos semi-infinitos de diferentes efusividades y diferentes valores iniciales de temperatura T_1 y T_2 , es más cercana a la tempera del cuerpo del mayor valor de efusividad, de manera que la temperatura de contacto que sentimos es una función de la efusividad del cuerpo que tocamos[27].

Material	Densidad (Kg/m ³)	Calor específico (J/g°k)	Conductividad térmica (W/m°k)	Difusividad térmica 10 ⁶ (m ² /s)	Efusividad térmica ($Ws^{1/2}/m^2\circ k$)
Aluminio	2702	903	237	97.1	24642.59
Estaño	7310	227	66.6	40.1	10530.38
Oro	19300	129	317	127	28093
Plata	10500	235	429	174	32535.48
Silicio	2330	712	148	89.2	15669.27
Germanio	5360	322	59.9	34.7	10167.72

Tabla 2.1 Propiedades termofísicas a 300°k

2.3 Ondas térmicas

El término de onda térmica fue introducido alrededor de 1860 por Lord Kelvin y A. J. Angström en la investigación de cuerpos de difusión térmicas, pero solo más de 100 años después fue llamada nuevamente con este nombre. En la actualidad, el formalismo de la onda térmica es ampliamente usado para describir cualquier campo de temperatura en un régimen de calentamiento periódico, la comunidad científica todavía promueve duda en la existencia total de las ondas térmicas. El principal argumento puede ser reducido a la cuestión. Como puede un fenómeno de difusión mostrar la conducción de calor de un comportamiento tal como una onda? [20].

Indudablemente la difusión de calor es un proceso de difusividad como lo muestra por la ecuación de difusión de calor de Fourier en un medio homogéneo.

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

2.3.1 Teoría de ondas térmicas

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

2.3.2 Generación y propagación de onda térmica

Considerando un medio homogéneo isotópico semi-infinito cuya superficie es sujeta a un plano de calentamiento armónico, de la forma $(Q_0/2)[1+\cos(\omega t)]$, donde Q_0 es la intensidad de la fuente, ω es la frecuencia de modulación angular de la fuente de calor y t es el tiempo. Si la superficie de calentamiento se toma para ocupar el plano $y-z$ en $x=0$, la distribución de temperatura dentro del sólido puede ser obtenida resolviendo una ecuación unidimensional a la ecuación de difusión de calor en x y t [20]:

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

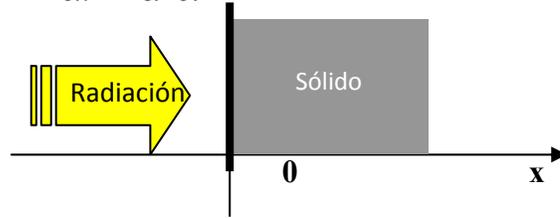


Figura 2.3: Un sólido homogéneo semi-infinito iluminado uniformemente con un flujo modulado de radiación en la superficie $x = 0$

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

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

El calentamiento se divide en dos partes $Q_0/2$ y $(Q_0/2)e^{j\omega t}$ donde representa cada una la parte real y la parte imaginaria. Qué dc produce un aumento de temperatura y una ac la modulación térmica respectivamente. Estamos interesados principalmente en la componente ac y omitiremos la componente dc en la solución siguiente. para resolver la ecuación (2.4) permitiendo asumir que la componente periódico tiene una solución de la forma.

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

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

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

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

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

Donde A y B son constantes arbitrarias. Para evaluar estas constantes nosotros notamos que cuando x tiende a infinidad, $T(x)$ debe ser finito y por consiguiente la constante B es cero.

La expresión para A esta evaluada aplicando la continuidad de flujo de las condiciones de la frontera a la superficie de la muestra, en $x = 0$.

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

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

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

Esta es una expresión similar a la obtenida para la amplitud de la onda electromagnética en la superficie de la profundidad de las caras de un conductor eléctrico[22].

2.4 Propiedades fundamentales de las ondas térmicas.

De la ecuación (2.10) se sigue que, las principales características de las ondas térmicas son:

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

$$\lambda_{ot} = \frac{2\pi}{|k|_{ot}} = \sqrt{4\pi\alpha_s / f}$$

$$v_{ot} = \lambda_{ot} f = \sqrt{4\pi\alpha_s f} \quad (2.10)$$

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

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x + \frac{\pi}{4} \quad (2.11)$$

la cual se incrementa con la distancia x .

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

$$x = \mu = \sqrt{\frac{\alpha_s}{(\pi f)}} \quad (2.12)$$

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

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

$$T'(x, t) = \pm \frac{\eta_s I_0}{2\sqrt{(k\rho c)_s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi f}} e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x} \quad (2.13)$$

- d) La impedancia de la onda térmica se define como una proporción de la temperatura a la densidad de flujo de calor y hace una analogía con impedancia eléctrica en la que la densidad de corriente es análoga a la densidad de flujo de calor y el campo eléctrico a la temperatura.

$$Z = \frac{1}{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{j\omega\rho ck}} \quad (2.14)$$

la impedancia de la onda térmica determina la magnitud de la onda térmica a

la superficie de la muestra.

Como puede apreciarse en la ecuación (2.10), valores bajos de la cantidad $\sqrt{(k\rho c)}$, llamada la **efusividad** de la muestra, conduce a altas amplitudes de oscilación de la temperatura superficial, y valores bajos de la difusividad térmica conducen a una rápida atenuación de la amplitud más allá de la superficie. Por otra parte, valores altos de la efusividad conducen a bajas amplitudes de oscilación de la temperatura superficial, y valores altos de la difusividad contribuyen a una penetración relativamente profunda de la onda térmica. Valores altos o bajos de la efusividad de sólidos normalmente combinan con valores altos o bajos de la difusividad térmica [5].

en este capítulo la prueba experimental de la reflexión y refracción de la onda térmica se ha dado por medio de la técnica mirage. La ley de Snell gobierna estos dos fenómenos. En particular se ha mostrado que el inverso de la raíz cuadrada del difusividad juega el mismo papel del índice refracción para las ondas electromagnéticas. Varias preguntas son abiertas ahora "¿Puede un método basado en la ley térmica de Snell ser un buen método para medir la difusividad térmica?" y la ley térmica de Snell "¿Es también el análogo a la reflexión total para las ondas térmicas?" La respuesta a la primera pregunta es muy prematura aunque nosotros hemos señalado algunas ventajas seguras de tal método brevemente mencionado. Acerca de la segunda pregunta merece la pena cuando el ángulo de incidencia es $\theta_1 > \theta_{\text{lim}}$. Uno puede esperar que la refracción de la onda térmica todavía es plana, pero ningún más homogéneo.

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

La difusividad térmica es el parámetro importante para los procesos de difusión dependientes del tiempo dentro de los materiales isotópicos homogéneos, mientras que las cantidades combinadas $\sqrt{(k\rho c)}$, la efusividad, o la inercia térmica ($k\rho c$) son los parámetros relevantes para los procesos de calentamiento y enfriamiento de superficies[23], [14]. La efusividad térmica de un material nos da una medida de su capacidad para intercambiar calor con su medio ambiente.

Los parámetros ópticos η_s y β_s describen la intensidad y la localización de la fuente de calor, respectivamente. Si se consideran muestras opacas u ópticamente gruesas donde la inversa de la constante de absorción óptica β_s es mucho menor que el espesor de la muestra, y si se consideran

solo procesos de desexcitación no radiativos, el parámetro η_s puede interpretarse como la eficiencia de la conversión fototérmica. En general, el valor, $0 < \eta(\lambda) \leq 1$, es desconocido para muchos materiales y superficies individuales. Siguiendo la definición, $\eta_s = 1-R$, la cantidad η_s puede determinarse de medidas de la reflectividad R , donde para superficies con reflexión difusa la distribución de la intensidad local de la radiación reflejada debe tomarse en cuenta. En algunos casos, para materiales que absorben poco como vidrios y para incidencia ortogonal sobre superficies suaves, la reflectividad puede predecirse teóricamente de la fórmula de Beer, obteniendo

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

Donde n es el índice de refracción.

2.6 Mecanismo de generación de la señal FA

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

- **Mecanismo de difusión térmico.** Se basa en la suposición de que el calentamiento periódico de la superficie de la muestra da lugar a un flujo de calor en esta, que se difunde hacia una capa muy delgada del gas circundante, la cual actúa como un pistón vibratorio produciendo cambios en la presión del resto del gas y generando la señal acústica figura 1.2
- **Mecanismo de expansión térmico.** El calentamiento periódico de la muestra, originado por la absorción de la luz modulada incidente, origina una solución en su temperatura media. Como consecuencia, la muestra se expande y contrae periódicamente, de forma que su superficie en contacto con el aire se comporta como un pistón vibratorio, generando ondas acústicas en el gas figura 1.3. Este mecanismo fue tratado por vez primera por McDonal y Wetsel en 1978 [23]. Estos

autores proponen un modelo de piston compuesto, el cual involucra la acción de dos pistones vibratorios: uno formado por la capa adyacente de gas, igual que en el modelo de difusión térmica, y el otro formado por la superficie de la muestra. Este constituye una extensión al modelo de difusión térmica de Rosencwaig y Gersho.

- ***Mecanismo de flexión termoelástica.*** Este se origina a causa de la generación de un gradiente de temperatura, en la dirección normal a la superficie de la muestra. El cual se presenta debido a la propagación de la onda térmica a través de la muestra. Debido a que la expansión térmica depende de la temperatura, este gradiente da lugar a la manifestación de una flexión termoelástica en la muestra figura 1.4, denominada “efecto tambor”. Estas flexiones son las que contribuyen a la señal FA generando ondas acústicas en el gas [24]. Este mecanismo se presenta principalmente en el caso de muestras sólidas en forma de lámina.
- ***Efecto fotobárico.*** Puede suceder que la muestra en estudio sea fotoquímicamente activa. Entonces en respuesta a la luz se puede presentar la liberación de algún gas desde la superficie de la muestra, lo cual origina cambios en la presión de la cámara F.A. A esta contribución a la señal fotoacústica se le denomina “contribución fotobarica” y es la más importante en el estudio de la tasa fotosintética de plantas, por medio de las técnicas fotoacústica figura 1.5.

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

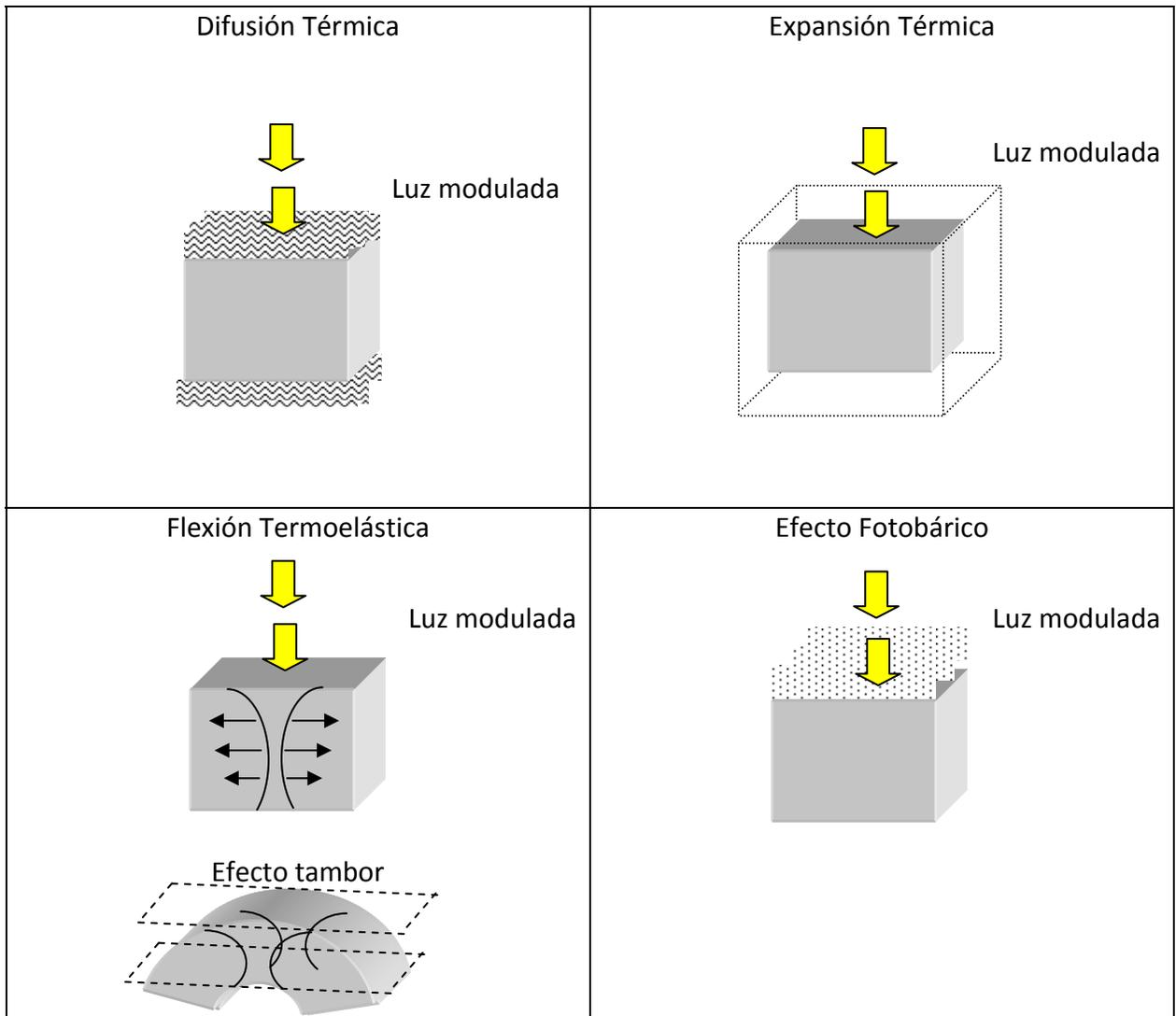


Figura 2.4 representación esquemáticas de los mecanismos de generación de la señal fotoacústica

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

La primera interpretación teórica del efecto fotoacústico en sólidos fue dada por Rosencwaig y Gersho en 1976 [1]. En el modelo teórico de Rosencwaig y Gersho se considera como principal mecanismo de la señal fotoacústica a la difusión del calor, generado en la muestra, hacia el gas en el interior de la celda. Ellos realizaron un análisis

unidimensional del flujo de calor en la celda y demostraron que solamente una capa relativamente delgada de aire en su interior, de unas décimas de centímetro de espesor, adyacente a la superficie del sólido, responde térmicamente al flujo de calor periódico proveniente del sólido. Esta capa de aire sufre un calentamiento y un enfriamiento alternado y funciona como un pistón vibratorio, el cual genera la señal fotoacústica detectada.

Consideremos una celda cilíndrica como se muestra en la Fig.2.5 La celda tiene un diámetro D y longitud L . Si L es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal acústica, entonces, el micrófono detectará la presión promedia producida en la celda.

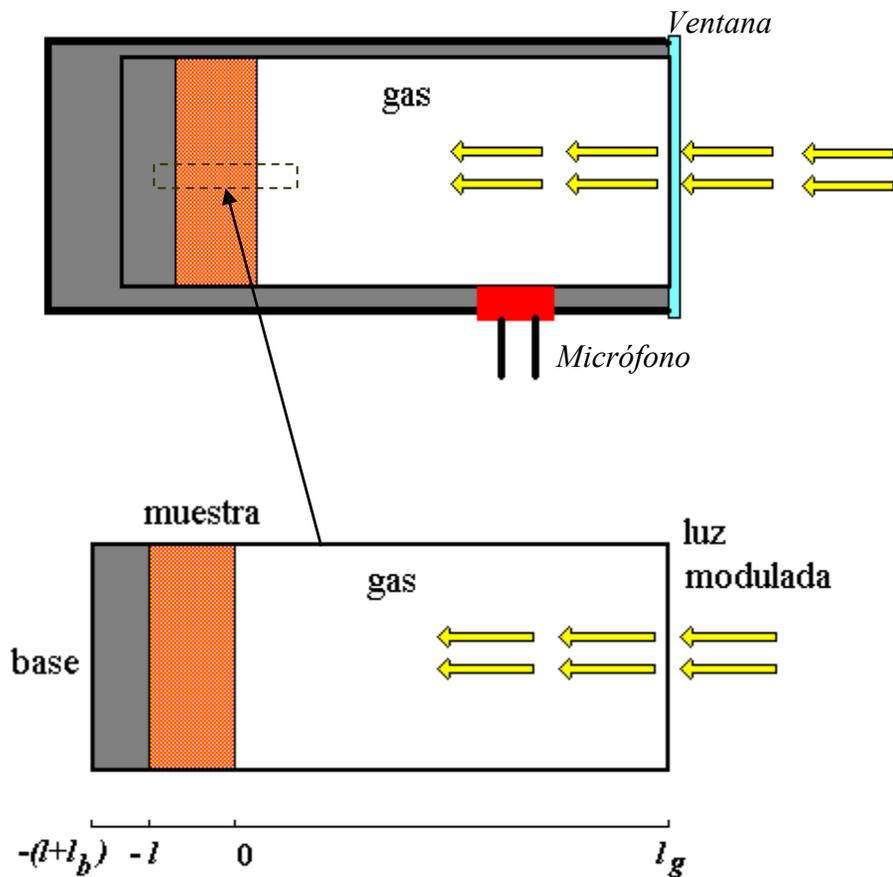


Figura 2.5 Sección transversal de la celda fotoacústica cerrada convencional

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \alpha_b^{-1} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t'} \quad \mathbf{x} \in -(l+l_b, l) \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \alpha_b^{-1} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t'} \quad \mathbf{x} \in -(0, l_g) \quad (2.20)$$

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

$$\Theta = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (2.21)$$

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

No debemos olvidar que este modelo supone que la fuente principal en la señal acústica proviene del flujo periódico del calor desde el sólido hacia el gas que lo rodea. El proceso de difusión periódico produce una variación de temperaturas periódica dada por :

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

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

2.8 La ecuación de difusión de calor

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.8.1 Soluciones a la ecuación de difusión

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

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

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

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

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

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

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

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

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

sujetos a las condiciones de frontera

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

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

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

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

La solución a este problema esta dada por:

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

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

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

donde

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

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

2.8.2 Absorción de la radiación. Modelos de fuentes de calor

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

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

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

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

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

2.8.3 Expresiones para la temperatura en las caras de la muestra

Para cuantificar la magnitud de la señal FA nos interesa la temperatura de la muestra en sus dos caras. Estas pueden obtenerse sustituyendo $x = 0$ y $x = -l_s$ y la expresión para $G(x)$, apropiada al tipo de absorción de radiación, en la ecuación (2.44). El resultado es el siguiente,

Absorción Volumétrica (Absorción de Beer)

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

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

Absorción Superficial

$$\tau_s(0) = \frac{\beta l_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[\frac{(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)e^{-\sigma_s l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.50)$$

$$\tau_s(-l_s) = \frac{\beta l_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[\frac{2}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (2.51)$$

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

2.8.4 El pistón acústico. Variación de la presión en la celda

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

donde P_0 y V_0 representan la presión ambiental y el volumen de la cámara, respectivamente, γ es el coeficiente de calores específicos y δV es el incremento en el volumen.

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

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

donde

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

La forma explícita de Q es:

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

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

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

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

Puede haber otras situaciones en las cuales el espesor de la capa de gas que genera la señal sea comparable a la longitud de la capa de gas en la celda, esto da lugar a otro método de generación de la señal FA que es la base para la celda FA abierta.

2.8.5 Casos límite

La expresión total encontrada para $P(t)$, Ec. (2.56), se presenta difícil de interpretar debido a la complicada expresión que tiene Q , Ec. (2.58). Por lo cual, se examinarán algunos casos especiales en los cuales Q se transforma en una expresión relativamente simple. Estos casos se agrupan de acuerdo a la opacidad óptica de los sólidos, determinada por la relación entre la longitud de absorción óptica μ_0 y el espesor l_s del sólido.

Para cada categoría de opacidad óptica, se consideran tres casos de acuerdo a la magnitud relativa de la longitud de difusión térmica l_s respecto de l_g y μ_0 . Además, para facilitar la escritura es conveniente definir

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

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

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

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

Caso 1. Sólidos Ópticamente transparentes ($\alpha_s \ll \beta_s$)

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

1.a. Sólidos Térmicamente Delgados ($\alpha_s \gg l_s, \alpha_s \gg \alpha_b$)

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

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

Ya que μ_b / a_g es proporcional a ω^{-1} , entonces la señal acústica presenta esta dependencia. Las propiedades térmicas del soporte aparecen en la expresión para Q .

1.b. Sólidos Térmicamente delgado ($\alpha_s \ll l_s, \alpha_s \ll \alpha_b$)

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

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

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

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

1.c. Sólidos Térmicamente Gruesos ($\alpha_s \ll l_s, \alpha_s \ll \alpha_b$)

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

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

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

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

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

2.a. Sólidos Térmicamente Delgados ($\square_s \gg l_s$, $\square_s \gg \square_\square$)

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

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

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

2.b. Sólidos Térmicamente Gruesos ($\square_s \ll l_s$, $\square_s \leq \square_\square$)

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

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

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

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

2.c. Sólidos Térmicamente Gruesos ($\square_s \ll l_s$, $\square_s \leq \square_\square$)

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

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

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

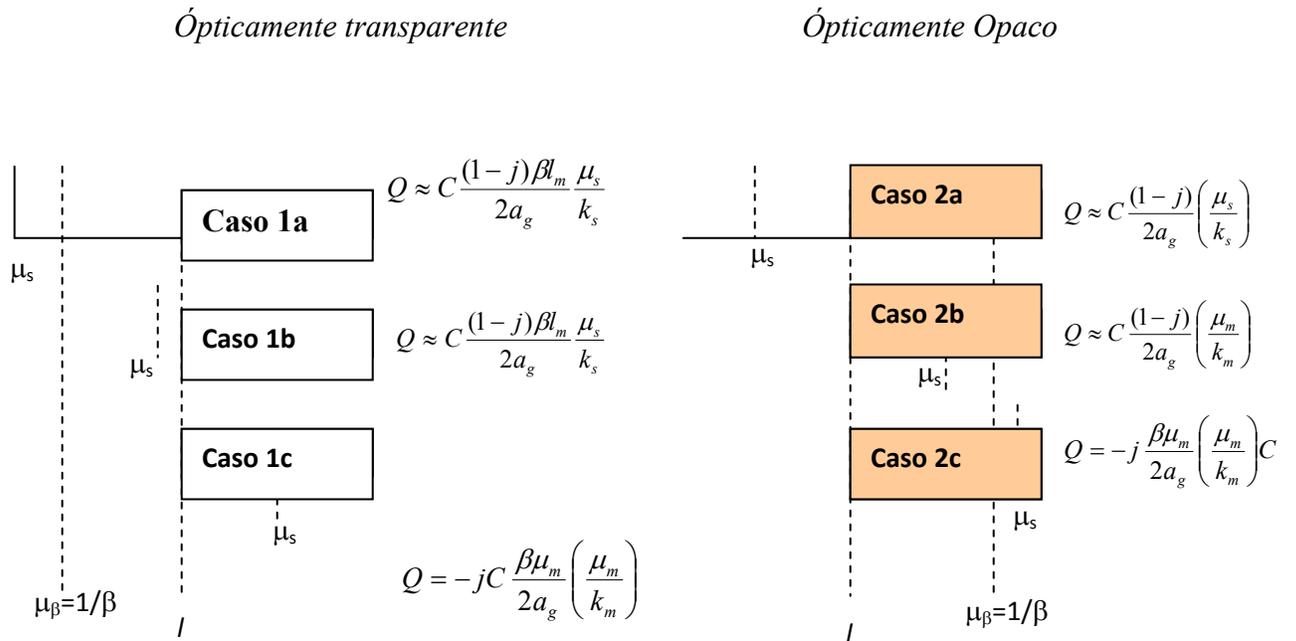


Figura 2.6, Representación esquemática de los casos limites discutidos en el modelo de (RG).

2.9 Caracterización térmica en sólidos

En esta sección se presenta un análisis de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica, en configuración de transmisión de calor, generada por el mecanismo de difusión térmica, para cualquier valor de la frecuencia de modulación f .

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

Analizamos primero la producción del voltaje en un micrófono de electreto debido a las deflexiones de la membrana. En la figura 2.7 la hoja de electreto tiene una diferencia de carga σ_0 , constante dieléctrica ϵ , y grosor l_m y esta separada de la base metálica por un espacio de aire de grosor s_l . Si una onda de sonido incide sobre la membrana del electreto, el grosor s_l del espacio de aire cambiara periódicamente, cambiando así los campos eléctricos e induciendo cargas en las capas dieléctricas, y generando un voltaje V a través de la resistencia R .

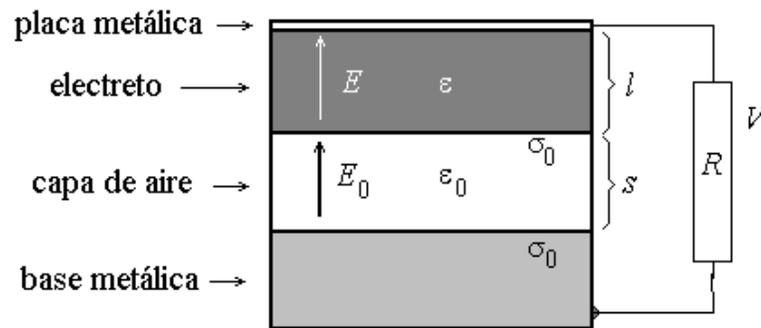


Figura 2.7 Sección transversal del micrófono de electreto

Esta sección está dedicada a la presentación de un método de análisis de la señal fotoacústica obtenida con la CFA a bajas frecuencias de modulación para realizar la medición de la difusividad térmica en sólidos opacos. Se muestra la manera de obtener la difusividad térmica en sólidos opacos en general y su importancia en la aplicación a materiales con alta capacidad de difusión de calor como los metales, algunos semiconductores y otros, así como materiales cuyo espesor es pequeño, para los cuales los métodos actuales presentan importantes inconvenientes.

Desde la presentación de la técnica de la CFA en su versión de detección por micrófono, aplicada a la caracterización térmica en sólidos, esta se ha seguido empleando hasta nuestros días en la medición de las propiedades térmicas de una variedad de materiales, y sistemas compuestos, entre otras cosas.

Aquí se presenta un método para determinar la difusividad térmica en sólidos opacos por medio del análisis de fase de la señal FA a bajas frecuencias de modulación. Este método se prueba mediante la determinación de la difusividad térmica en algunos metales y semiconductores, y su comparación con los valores encontrados en la literatura.

Aplicando el modelo de difusión térmico de Rosencwaig y Gersho [9] obtenemos que para sólidos ópticamente opacos la amplitud y diferencia de fase de la señal FA obtenida con la CFA están dadas, respectivamente por:

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

Donde

$$C_0 = \frac{\sqrt{2\alpha_s \alpha_g} V_0 I_0}{T_0 l_g k_s \pi} \quad (2.66)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Esta es precisamente la pendiente en la ecuación (2.72), la cual podemos escribir como

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

De esta manera en el RTG la amplitud de la señal FA decrece exponencialmente con la frecuencia de modulación f . Además, como la frecuencia de corte esta relacionada con la difusividad térmica de la muestra α_s por la expresión (2.66), podemos determinar el coeficiente $Co = f_c^{-1/2}$ del argumento de la exponencial mediante el ajuste de la expresión (2.73) a los datos experimentales y de este obtener α_s .

En la figura 2.8 se muestra la comparación entre las ecuaciones (2.77) y (2.66) para la amplitud de la señal FA en función de $x = f/f_c$. Se observa como para valores $x > 5$ el comportamiento entre las dos expresiones es similar, en tanto que, para $x > (\pi/2)^2 \sim 2.5$, hay un error inferior al 5% en la aproximación (2.77).

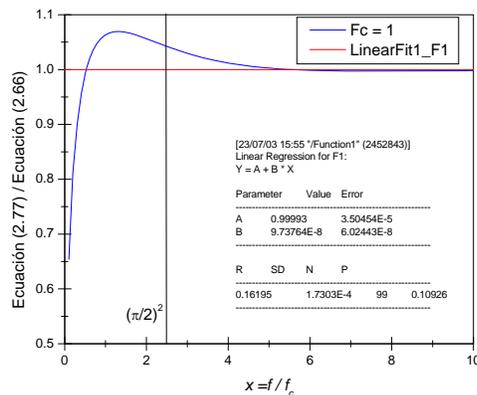


Figura 2.8 Comparación entre la ecuación (2.77) y la aproximación (2.66) para el RTG, para una frecuencia de corte de 1Hz

En las Figuras 2.8 y 2.9 se representa la comparación entre las expresiones (2.77) y (2.66) elaborando una división entre ellas, comparando con su comportamiento, variando la frecuencia de corte en la figura 4.3 de 1Hz, y en la figura 4.4 de 10Hz, 20Hz, 50Hz. Para poder determinar en el RTG la difusividad térmica de la muestra.

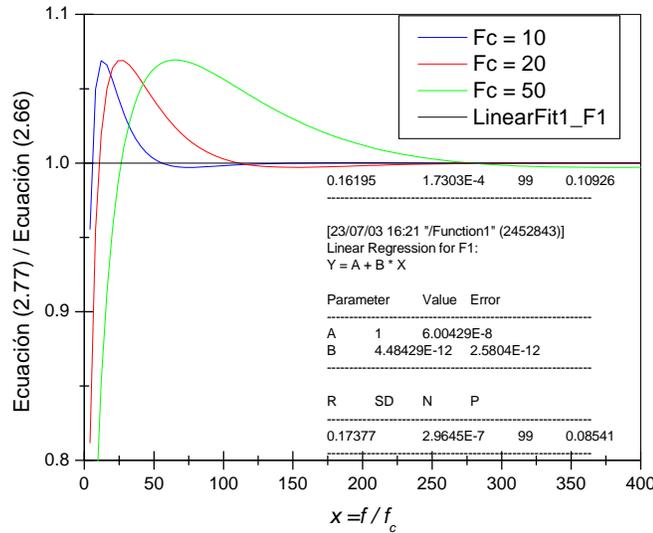


Figura 2.9 Comparación entre la ecuación (2.77) y la aproximación (2.66) para el RTG, para una frecuencia de corte de 10Hz, 20Hz, 50Hz,

2.9.3 Análisis de la diferencia de fase

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

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

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

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

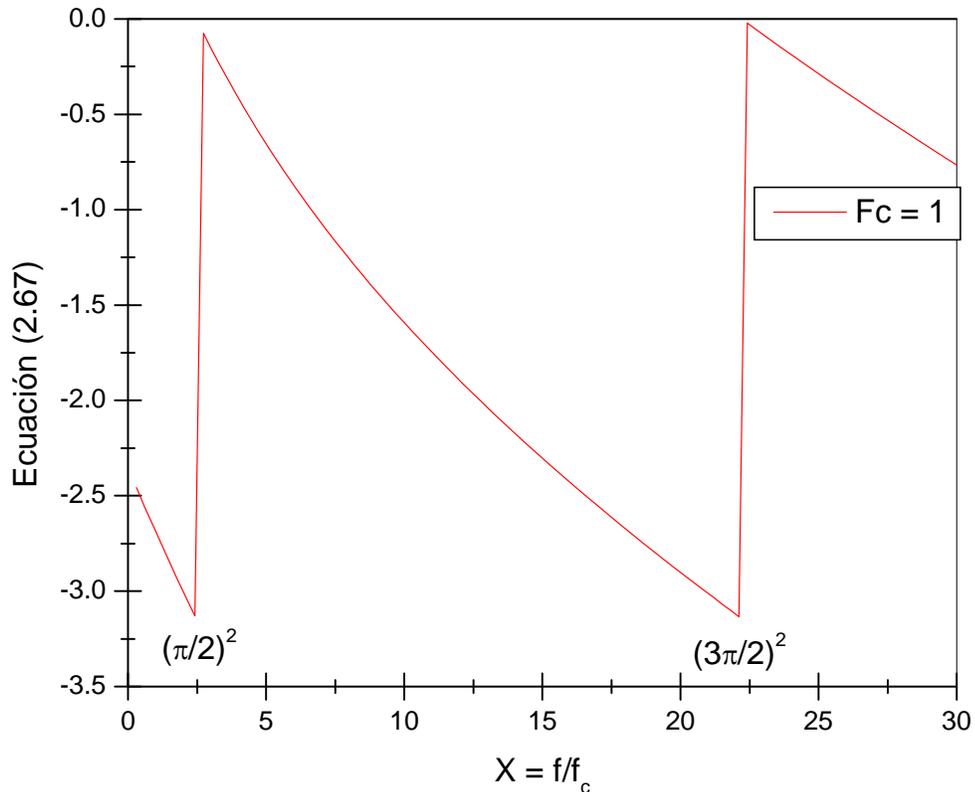


Figura 2.10 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.67) en función de f/f_c , con una frecuencia de corte de 1Hz.

En la figura 2.10 y 2.11 se muestra el comportamiento de $\delta\varphi$ dada por la expresión (2.67). Se observa el comportamiento lineal en el intervalo $[0, (\pi/2)^2 f_c]$, y una forma discontinua en la curva. Pero al variar la frecuencia de corte la grafica cambio como se aprecia en la figura 2.15 y 2.16

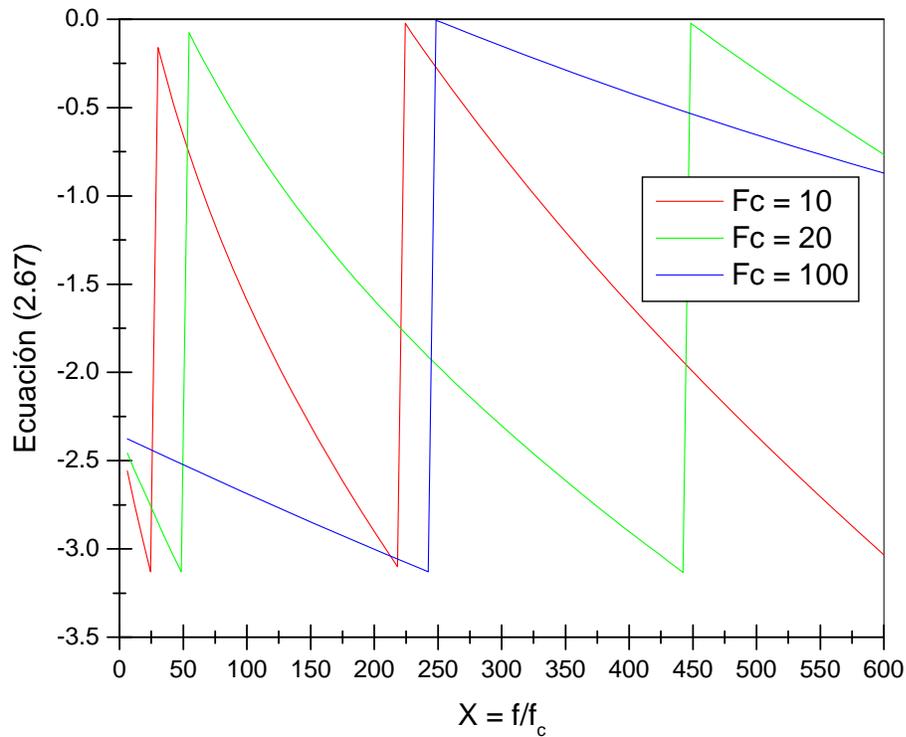


Figura 2.11 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.67) en función de f/f_c , con una frecuencia de corte de 10Hz, 20Hz, 100Hz,

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

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

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

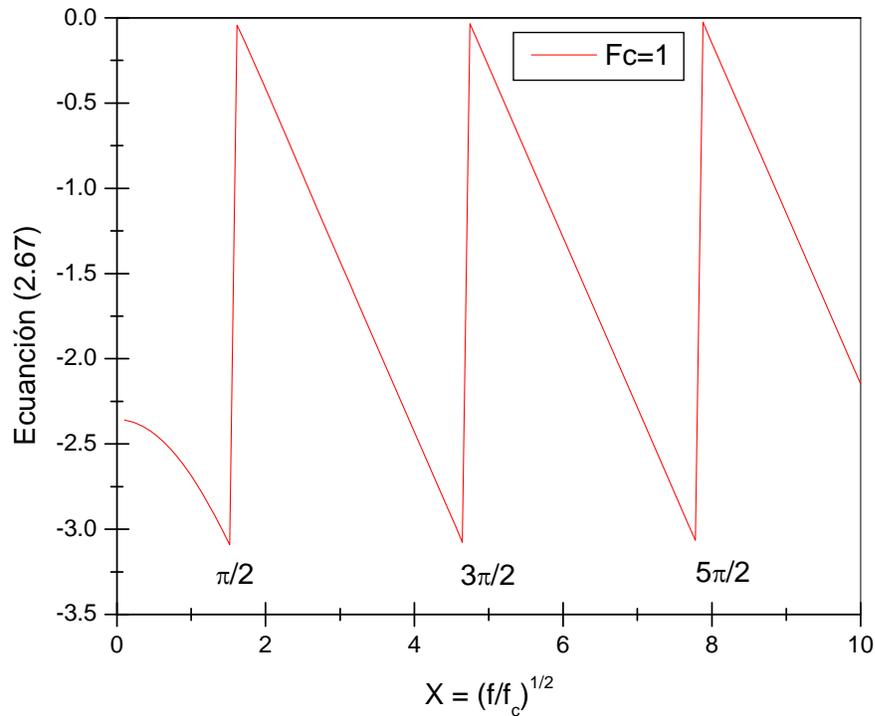


Figura 2.12 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.67) en función de $(f/f_c)^{1/2}$, con una frecuencia de corte de 1Hz

En la figura 2.15 se muestra la grafica de la ecuación (2.67) para 8φ , ahora como función de $x^{1/2} = (f/f_c)^{1/2}$. Se observa el comportamiento dado por la expresión (2.78) y una conversión de (2.80), y el régimen térmicamente grueso, caracterizado por la frecuencia de modulación como \sqrt{f} , que inicia prácticamente desde el valor $(\pi/2)^2 f_c \approx 2.5 f_c$. En la figura 2.16 se muestra la grafica de (2.67) para 8φ , ahora como función de $x^{1/2} = (f/f_c)^{1/2}$. También se observa el comportamiento dado pero con una variedad de frecuencia de corte de 10 Hz, 20 Hz, y 50 Hz respectivamente. Donde el objetivo de estas repeticiones es verificar su repetitividad como se muestra en las figuras mencionado anteriormente

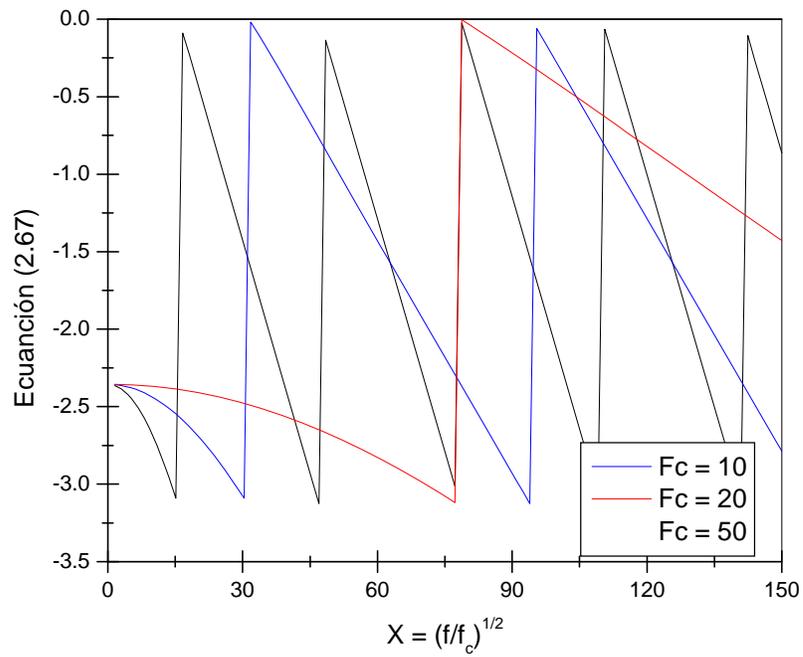


Figura 2.13 Diferencia de fase de la señal fotoacústica, dada por la expresión (2.67) en función de $(f/f_c)^{1/2}$, con una frecuencia de corte de 10Hz, 50Hz, 50Hz,

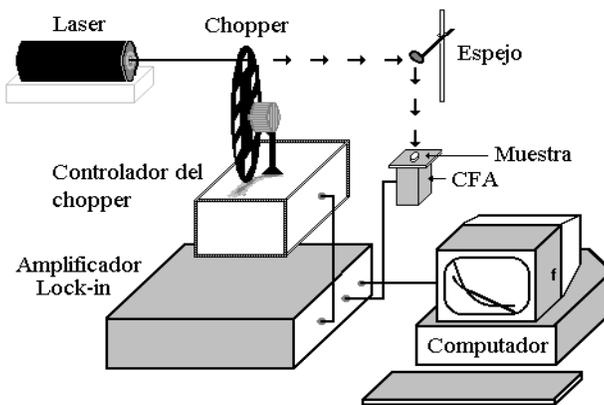


Figura (2.14) Montaje experimental para determinar la difusividad térmica en muestras sólidas

2.10 Montaje Experimental

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

2.11 Determinación de la conductividad térmica y calor específico en sólidos

En esta sección se presenta una caracterización térmica completa de una variedad de materiales, semiconductores, metálicos, y algunas aleaciones. Cuando la muestra a estudio es expuesta a la radiación modulada, la muestra absorbe parte de la radiación, y la transforma en calor. El calor en la muestra tiene dos destinos, una parte es absorbida por el material elevando su temperatura y la otra parte se propaga por la muestra en la dirección opuesta al gradiente de temperatura con una rapidez caracterizada por la difusividad térmica (α). La cantidad de calor absorbida está determinada por la propiedad física llamada calor específico por unidad de volumen (ρc). Cuando ρc es mayor, el calor absorbido también lo es, es decir hay un mayor amortiguamiento de la onda térmica, por lo tanto α es menor, además como la efusividad térmica esta definida por $e = \sqrt{k\rho c}$, entonces ρc aumenta e aumenta y por lo tanto la muestra tendrá una baja impedancia térmica, ya que estas dos últimas propiedades térmicas son inversamente proporcionales [8].

La conductividad térmica (k) nos da una medida de la cantidad de calor que fluye entre dos puntos por unidad de área y tiempo y unidad de gradiente de temperatura entre ellos [9]. Por lo tanto k y ρc están íntimamente relacionados, pues ρc mide la cantidad de calor que requerimos suministrar a un material por cada grado Kelvin de elevación de temperatura, y mide la cantidad de calor por centímetro cúbico que puede almacenar o liberar un material por cada grado kelvin de variación en la temperatura. Luego si k es grande ρc debe ser grande y recíprocamente.

Por lo anterior, k es directamente proporcional a la velocidad de difusión de calor (α) y a la cantidad de calor que puede almacenar o liberar el material (ρc), luego la conductividad térmica esta dada por, $k = \rho c \alpha$.

Sabemos que la efusividad y difusividad térmica están dadas por $e = \sqrt{k\rho c}$, y $k = \rho c \alpha$. Luego de estas dos expresiones podemos encontrar que la conductividad térmica y el calor específico por unidad de volumen quedan dadas por:

$$k = e\sqrt{\alpha} \quad \text{y} \quad \rho c = \frac{e}{\sqrt{\alpha}} \quad (2.81)$$

Luego usando (2.81) y los datos obtenidos y reportados para la difusividad y efusividad térmica respectivamente, encontramos los valores correspondientes para la conductividad térmica y el calor específico por unidad de volumen los cuales se muestran en capítulo 3, en la tabla 3.2.

2.12 Bibliografía

- 1 A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl.Pys.* **47**, 64 (1976)
- 2 A. Rosencwaig, *Opt. Commun.* **7**, 305 (1973)
- 3 A. Pinto Neto, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **41**, 9971 (1990)
- 4 A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leite and L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **40**, 3924 (1989)

- 5 C. K. Patel and A. C. Pam, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 517 (1981)
- 6 D. Acosta Avalos. *Tesis de Maestría*, Departamento de Física CINVESTAV-IPN, México 1995.
- 7 D. H. McQueen, *J. Phys. E* **16**, 738 (1983)
- 8 D.P. Almond P.M. Patel, **Photothermal Science and Techniques**, CHAPMAN & HALL First edition (1996).
- 9 F. A. Mc Donald and G. D. Wetsel, *J. Appl. Phys.* **49** 2313 (1978)
- 10 G.A. West, J.J. Barret D.R. Siebert, K.V. Reddy, *Rev. Sci. Instr.* **54**, 797 (1985).
- 11 G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* **54**, 2383 (1983)
- 12 H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat is Solids*, 2nd Ed., Oxford Science Publications, New York (1989).
- 13 H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* **161**, 43-101 (1988)
- 14 J. A. L. E. Prescott and J. D. Cobine, *J. Appl. Phys.* **42**, 587-601 (1971)
- 15 José Antonio Calderón Arenas, Tesis De Doctorado **Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores, Materiales Porosos y Metales mediante la Técnica Fotoacústica**, México, (1997).
- 16 K. Heihoff and S. E. Braslavsky, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 183 (1986).
- 17 L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **62**, 2955 (1987)
- 18 M. D. Silva, I. N. Bandeira and L. C. M. Miranda, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **20**, 1476 (1987)
- 19 M. V. Marquezini, N. Calla, A. M. Manzanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Means. Sci Technol.* **2**, 396 (1991).
- 20 M. Bertolotti, R. Li Voti, G.L. Liakhouo, S. Paoloni, C. Sibilia, **Termal wave reflection and reflacion: Theoretical and experimental evidence**. *J. Appl. Phys.*, Vol.85, No 7, (1999).
- 21 N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas and L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **61**, 3025 (1987)

- 22 P. J. Schneider, *Conduction Heat Transfer*, Addison-Wesley Ed., USA (1957).
- 23 R. A. Hartunian and R. L. Varwig, *Phys. of Fluids* **5**, 169-174 (1962)
- 24 R. Li Voti, O. B. Wrigth M. Bertolotti, , G.L. Liakhouo, S. Paoloni, C. Sibilìa, **Thin transparent film characterization by photothermal reflectance**, Review of Scientific Instrumens Vol 74, No 1 (2003)
- 25 T. H. Maugh II; *Science* **188**, 38 (1975).
- 26 V. A. Sabilikov and V. B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Solidi* **B1220**, 471 (1983).
- 27 B. K. Bein and J. Pelzl, **Análisis of surfaces exposed to plasmas by nondestructive photoacoustic and photothermal**, Plasma diagnostics Cap 6; academic press (1989).
- 28 Y. S. Touloukian, R. W. Powell C. Y. Ho and M. C. Nicolasu, *Thermal Difusivity*, IFI/Plenum, New York (1973).
- 29 E Marin, J Marín-Antuña, P Díaz Arencibia, **On the wave treatment of the conduction of heat in photothermal experiments with solids**, Eur. J. Phys. 23 523-532 (2002).

Caracterización térmica en silicio poroso elaborado ataque electroquímico mediante la técnica FA

3.1 Introducción

El silicio poroso (SP) como material semiconductor no es nuevo, fue descubierto en 1956 por Ulhir [1] durante el ataque electroquímico del silicio cristalino en una solución de ácido fluorhídrico (HF). Históricamente la aplicación del SP ha sido fundamentalmente como aislante en los circuitos integrados de la industria electrónica. Debido a la gran área de superficie interna

Aún cuando Pickering y sus colaboradores [2] en 1984 reportan fotoluminiscencia visible (en la región rojo-naranja, 1.6-2 eV) del SP a bajas temperaturas (4.2 K) se considera que el SP fue redescubierto en 1990 cuando Canham [3] descubrió luminiscencia visible en el rojo a temperatura ambiente. La diferencia fundamental fue en el proceso de elaboración del SP entre Pickering y Canham, mientras que Pickering utilizaba un tiempo de anodización típico para aquella época alrededor de 3 minutos, para efectuar el electropulido, Canham utilizó procesos de mayor tiempo 1 hora, 2 horas, y 6 horas. El gran interés que despertado el SP reside en el impacto potencial tecnológico y comercial que se puede obtener en los dispositivos optoelectrónicos (como memorias ópticas, láseres, diodos emisores de luz, celdas solares, displays ópticos, etc.) [4-7] ya que el silicio es el material dominante en la microelectrónica, es uno de los materiales mejor estudiado y de más bajo costo. Se ha logrado mucho conocimiento acerca del SP fabricado mediante ataque electroquímico pero este aún constituye una fuente de discusión en la literatura y un abundante tema de investigación. Este es particularmente el caso del campo de investigación de las propiedades termofísicas. El conocimiento de las propiedades térmicas en los semiconductores es fundamental. La disipación de potencia en la microelectrónica y los dispositivos optoelectrónicos es un mecanismo importante que limita su funcionamiento, por consiguiente, el conocimiento de las propiedades térmicas de los materiales empleados en estos dispositivos es un parámetro importante para su optimización. Muchas de las propiedades de estos materiales están determinadas por su

estructura, esto es, tamaño y orientación del grano, dislocaciones de red, inclusiones, precipitados y microhuecos. Este es particularmente el caso de las propiedades térmicas en materiales porosos, las cuales dependen fuertemente, además de la clase componentes, del tipo de estructura porosa que presenta y de su grado de porosidad.

Actualmente existen varios métodos para obtener SP a partir de obleas de silicio cristalino [8-13]. De estos, el método de ataque electroquímico es el más empleado. El cual lo describiremos posteriormente.

En 1977 A. Calderón [12] reporto la caracterización térmica del silicio poroso tipo n utilizando un método que no requiere la separación del material poroso del resto de la muestra. Para realizar esto utilizo la técnica fotoacústica (FA) en una configuración de transporte de calor. Es importante mencionar que este capítulo es una continuación de este trabajo citado.

3.2 Elaboración de las muestras

Para obtener el SP se elaboro una celda de teflón debido a que este material no es atacado por el HF y una solución de HF al 40% de concentración. Se sumerge en la solución un electrodo de platino que actúa como cátodo debido a que el platino reacciona muy poco con el HF, y la muestra de silicio cristalino actúa como ánodo. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, se produce una electrolisis y consecuentemente se registra una corriente en el amperímetro. La corriente es producida por migraciones de iones, los iones positivos H^+ (cationes) se dirigen al cátodo, y los iones negativos F^- y OH^- (aniones) se dirigen al ánodo, es decir a la muestra de silicio cristalino.

La capa porosa se forma por la disolución electroquímica del silicio que se encuentra en una ventana realizada en la celda de teflón, la función de esta ventana es para eliminar fugas del HF ala parte posterior de la muestra de silicio cristalino el cual tiene un contacto óhmico de titanio. La función de este recubrimiento es obtener una distribución uniforme de la corriente durante el ataque electroquímico. La capa porosa formada por este procedimiento llamado anodización o simplemente ataque consiste en un frágil esqueleto cuya forma depende de las características de la muestra (resistividad, tipo de dopante,

orientación cristalina, etc.) y de los parámetros del proceso (densidad de corriente, tiempo de ataque, características electrolito, etc.).

En la figura 3.1 se muestra el arreglo experimental que se utilizó para la elaboración del silicio poroso, las condiciones de los crecimientos se mantuvieron constante como fue la solución de HF la distancia de separación entre el ánodo y el cátodo, la densidad de corriente, la iluminación de la muestra, la evaporación para la generación del contacto óhmico la cuales todas fueron de Titanio y el parámetro que se varió para esta serie de crecimientos fue el tiempo de ataque el cual varió de 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos.

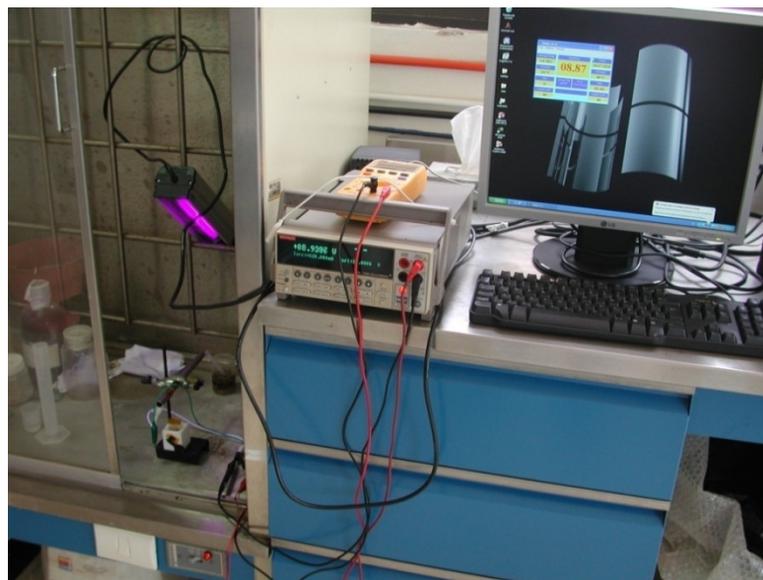
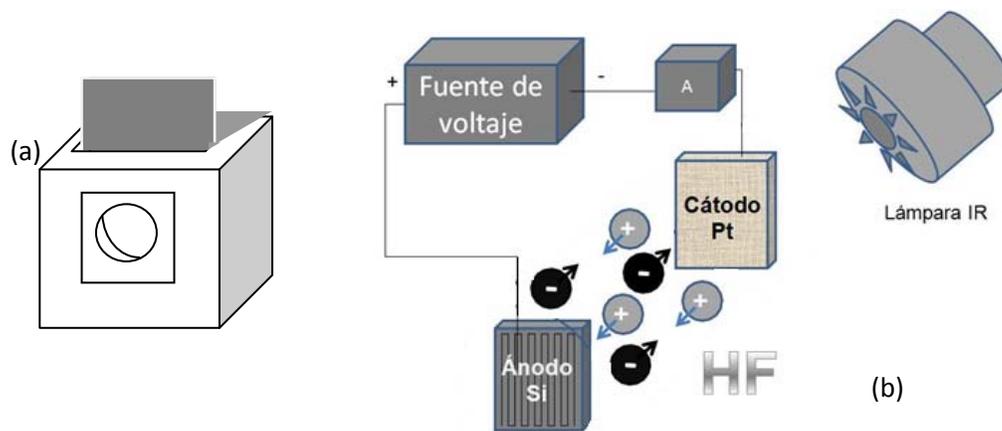


Figura 3.1 (a) Celda para elaboración del SP (b) arreglo experimental para la formación del silicio poroso a partir del silicio cristalino (c) fotografía del sistema en operación

El silicio poroso es un sistema constituido de dos capas, la capa porosa y el sustrato. La capa porosa es la parte de la muestra formada por la acción del ataque electroquímico sobre la cara de la muestra en contacto con el electrolito, en tanto que el sustrato es aquella parte no afectada durante el proceso. Desde el descubrimiento en 1956 de la formación de una película superficial porosa durante el ataque electroquímico de silicio en un electrolito de HF, el silicio poroso ha sido ampliamente investigado en todo el mundo. Sin embargo su mecanismo de formación aun esta en discusión, para comprender los distintos procesos es necesario establecer que durante el proceso de formación del silicio poroso están presente diferentes mecanismos tanto en el electrolito como en el sustrato y en la interfaz.

3.3 Microscopio electrónico de barrido

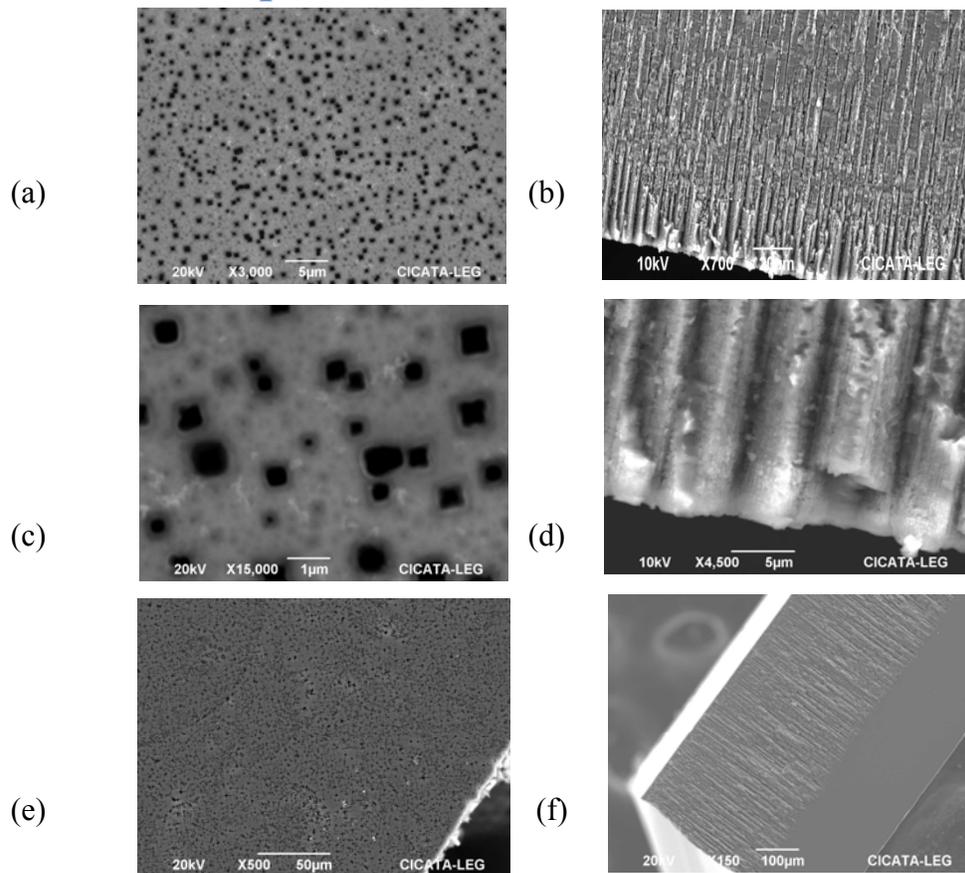


Figura 3.2 SP con 60 y 90 minutos de ataque electroquímico vista lateral y superficial a diferentes aumentos (a,b,c,d) son muestras de 60 minutos (e,f) son de 120 minutos de ataque electroquímico.

1.4 Microscopio metalografico

En la figura 5.3 se muestran una vista lateral de una serie de crecimientos de SP tomado con un microscopio óptico metalográfico, en la cual pueden apreciarse claramente estas regiones la capa porosa y el sustrato.

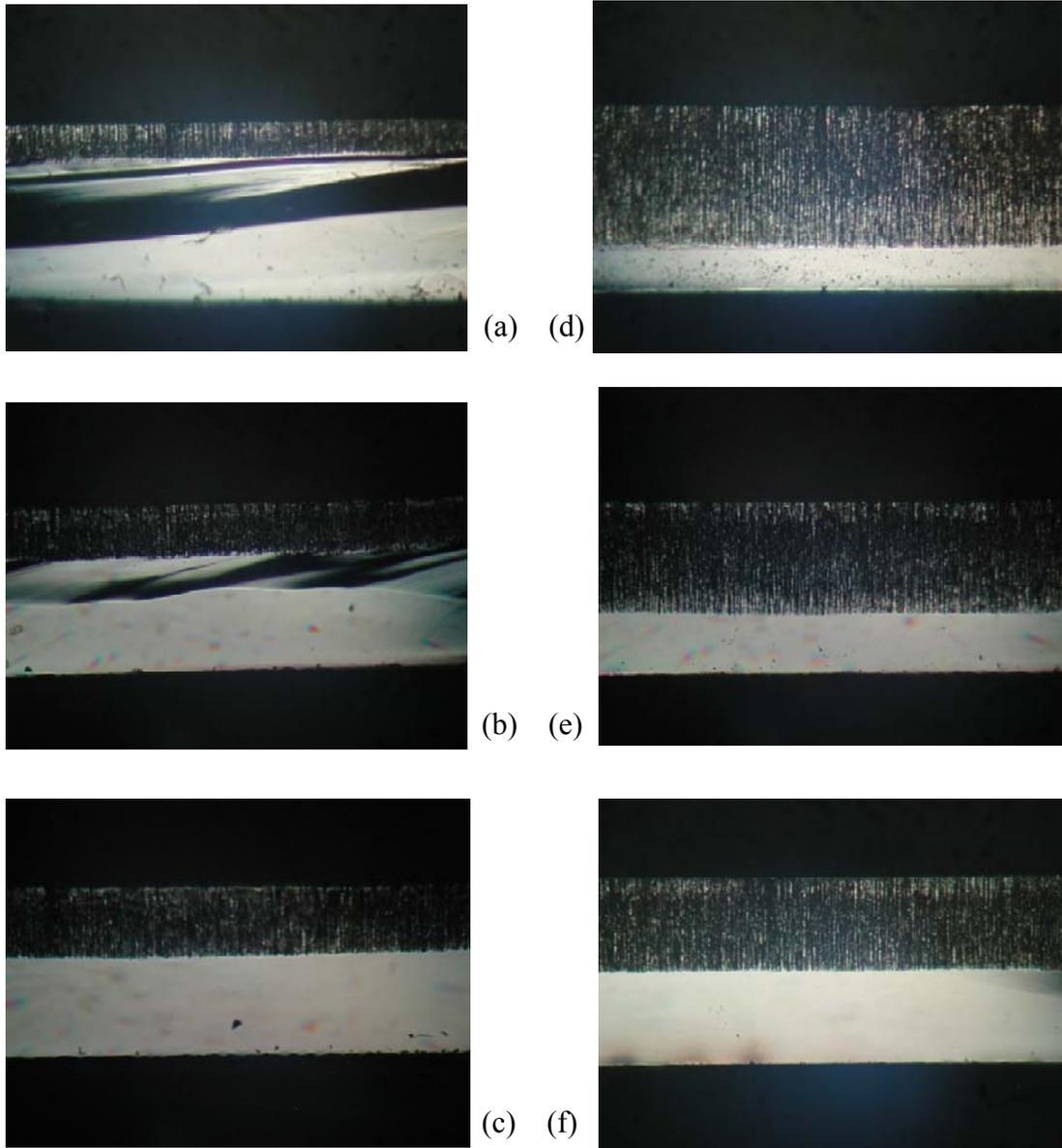
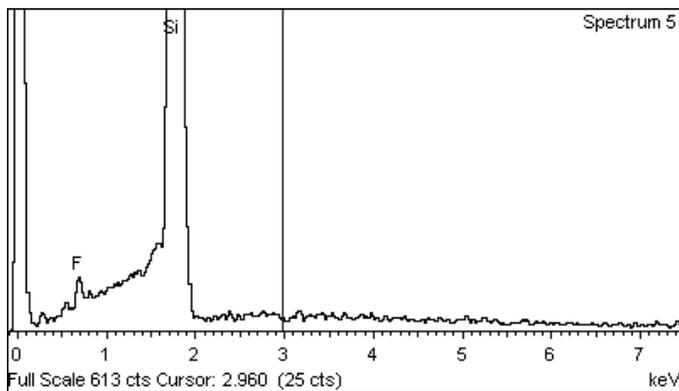


Figura 3.3 SP crecido a diferente tiempo de ataque (a) 15, (b) 30, (c) 45, (d) 60, (e) 90, (f) 120 minutos de ataque electroquímico

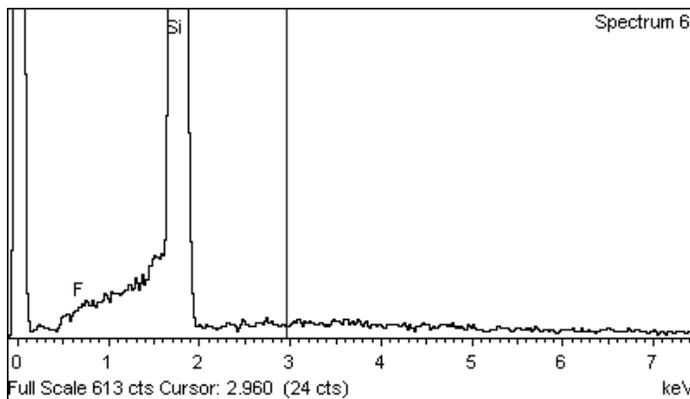
Aparte de las imágenes obtenidas por el SEM podemos en el mismo sistema determinar una cuantizada la cantidad del material generado mediante el ataque como se muestra en

los EDS obtenidos para una muestra de SP crecido con una hora de ataque electroquímico con una corriente de 20 mili Amper con una separación de 1.5 centímetros de separación entre el ánodo y el cátodo. Observando tres zonas la primera zona está entre el sustrato y la capa porosa, la segunda zona está en la capa porosa, y posteriormente la zona 3 se encuentra en la parte final de la capa porosa como se muestra en la figura.



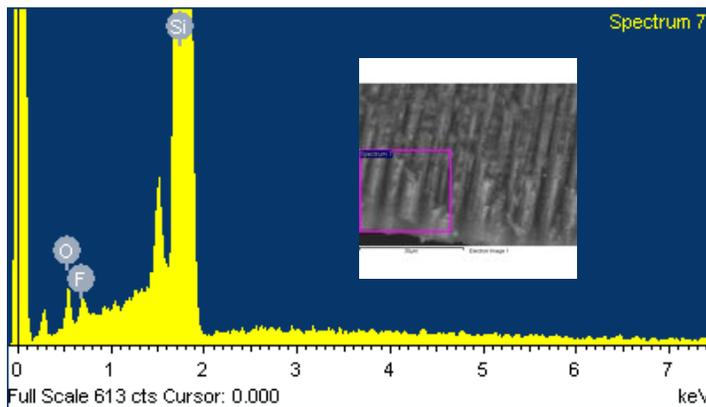
Element	Weight%	Atomic%
F K	1.88	2.75
Si K	98.12	97.25
Totals	100.00	

zona 1



Element	Weight%	Atomic%
F K	0.08	0.12
Si K	99.92	99.88
Totals	100.00	

zona 2



Element	Weight%	Atomic%
O K	4.13	6.98
F K	1.39	1.98
Si K	94.49	91.04
Totals	100.00	

zona 3

Figura 3.4 se muestran los EDS de las tres zonas del SP mostrando su composición del material en la muestra.

3.5 Espectroscopia infrarroja

Los espectrómetros de IR convencionales se componen de una fuente de luz infrarroja, componentes ópticos (espejos, lentes, divisores de haz, etc.) construidos con materiales adecuados no absorbentes en el IR (típicamente sales como KBr o NaCl) y un fotodetector sensible al IR. La fuente de luz IR es un filamento térmico cuyo el espectro de emisión es el correspondiente a un cuerpo negro con la temperatura del filamento. Los espectrometros infrarrojos más modernos son del tipo FTIR (Fourier Transform Infrared). La ventaja fundamental de la técnica FTIR frente al IR convencional es la rapidez en la adquisición del espectro, debido a que se evita variar la longitud de onda para medir cada longitud de onda. En FTIR se adquieren simultáneamente todas las componentes de frecuencia del espectro, lo que permite acumular un gran número de espectros en poco tiempo, con la consiguiente mejora en la relación señal-ruido. Esto es especialmente importante en las regiones del espectro infrarrojo en que la fuente tiene una emisión débil o el detector es poco sensible.

Para el análisis del espectro de infrarrojo necesitamos saber el funcionamiento de los espectros como se mencionan a continuación

La espectroscopia infrarrojo mide la absorción de luz de ciertas longitudes de onda por un material y relaciona esta energía con los niveles energéticos implicados en transiciones cuánticas. La finalidad es determinar los grupos funcionales que contiene el material. Los equipos comerciales analizan frecuencias entre 400 y 4000 cm^{-1} . Desde un punto de vista funcional el espectro infrarrojo se divide en tres zonas: IR lejano de 10-200 cm^{-1} (5×10^4 - 10^6 nm), donde se produce absorción relacionada con cambios rotacionales, el IR medio de 200-4000 cm^{-1} (2500- 5×10^4 nm), donde tienen lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano que va de 4000-14300 cm^{-1} (700-2500 nm), donde se produce absorción debida a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales.

El análisis de espectros relaciona la cantidad de energía que un material puede reflejar, refractar, absorber, difractar o dispersar. La cantidad que mide el detector es la intensidad del haz no absorbido al pasar por la muestra y la cantidad que se estudia es la razón entre la intensidad medida por el detector respecto la intensidad incidente. Esta cantidad se

denomina transmitancia. La absorción de radiación infrarroja sigue las mismas leyes que cualquier otro tipo de radiación. Así, podemos escribir la ley de Lambert-Beer en la forma

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon(\lambda)BL}$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} = \varepsilon(\lambda)BL$$

Donde T es la transmitancia, A es la absorbancia, I_0 e I son las intensidades de radiación incidente y transmitida a una longitud de onda λ , B es la concentración molar, L es el camino óptico y $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de extinción molar.

De acuerdo a la electrodinámica clásica, el movimiento de un sistema atómico que produce cambios en la orientación de su momento dipolar conlleva a la emisión o absorción de radiación y de acuerdo con la mecánica cuántica el movimiento de vibración y de rotación de las moléculas sólo puede tener lugar a energías discretas. Podemos considerar las moléculas como un conjunto de masas unidas por resortes. El caso más sencillo es el de las moléculas diatómicas en el que sólo existe un modo normal de vibración con una frecuencia característica. En el caso más general de una molécula poliatómica el movimiento vibracional se puede descomponer en $3N-6$ modos normales de vibración independientes, cada uno con una energía y frecuencia de vibración propia y en general distinta. Cuando se hace incidir luz infrarroja sobre un material, la radiación ejerce fuerzas sobre las moléculas a partir de la interacción del momento dipolar, que está determinado por la magnitud de la diferencia de carga. Si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, esta absorbe energía e incrementa su amplitud de vibración. En términos del campo eléctrico del fotón, este ejerce fuerzas sobre las cargas moleculares, y por definición, las fuerzas en cargas opuestas se ejercen en direcciones contrarias. Entonces la frecuencia de absorción depende de la frecuencia vibracional de la molécula y la intensidad de absorción depende de la efectividad (en forma estadística) con la que se transfiere la energía de los fotones a la molécula. Además, pueden estar presentes otros fenómenos como reflexión, refracción y difracción del haz. En el espectro infrarrojo de una molécula intervienen únicamente aquellos modos de vibración que modifican el

momento dipolar de la molécula durante el movimiento de oscilación. A menudo (aunque no en general) los espectros involucran la excitación de un sólo modo normal, lo cual simplifica el análisis enormemente. A partir de la espectroscopia se pueden determinar los principales modos de vibración de una molécula los cuales son: doblamiento (bending), alargamiento simétrico y no simétrico (symmetric and asymmetric stretching), balanceo (rocking), agitación (wagging) y torsión (twisting).

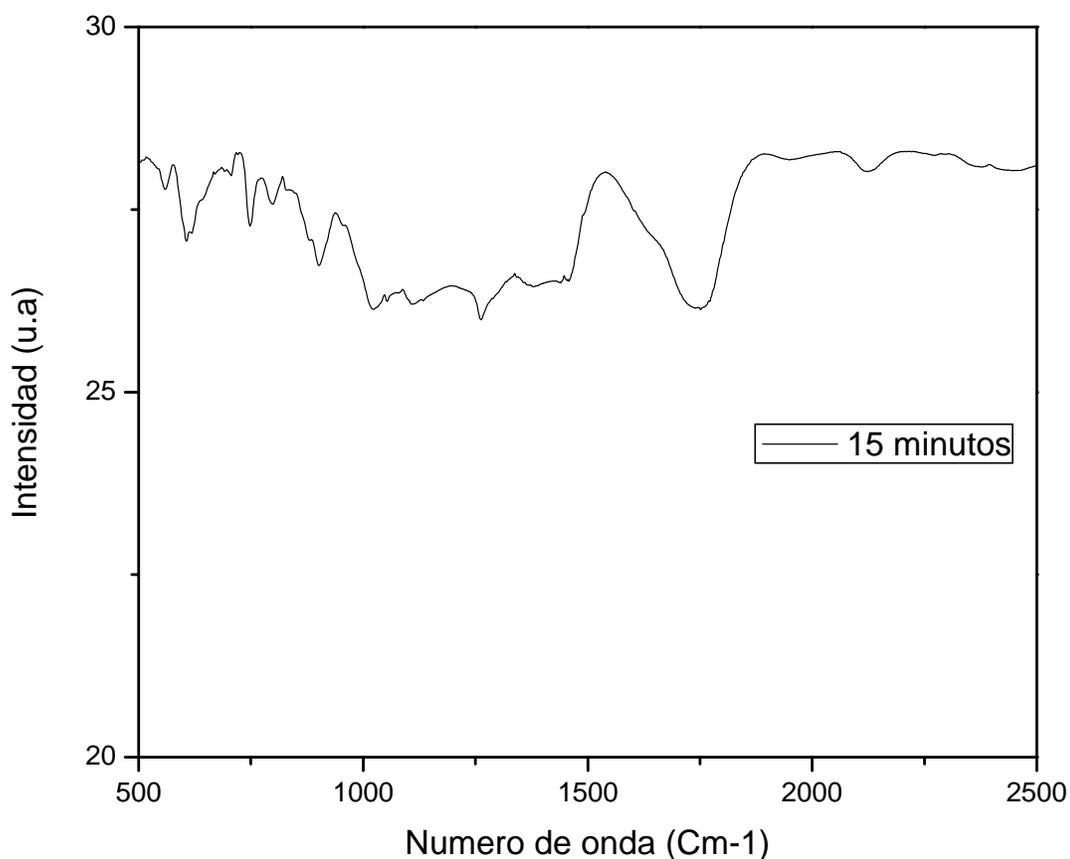


Figura 3.5 espectro infrarrojo de la muestra de SP con 15 minutos de ataque

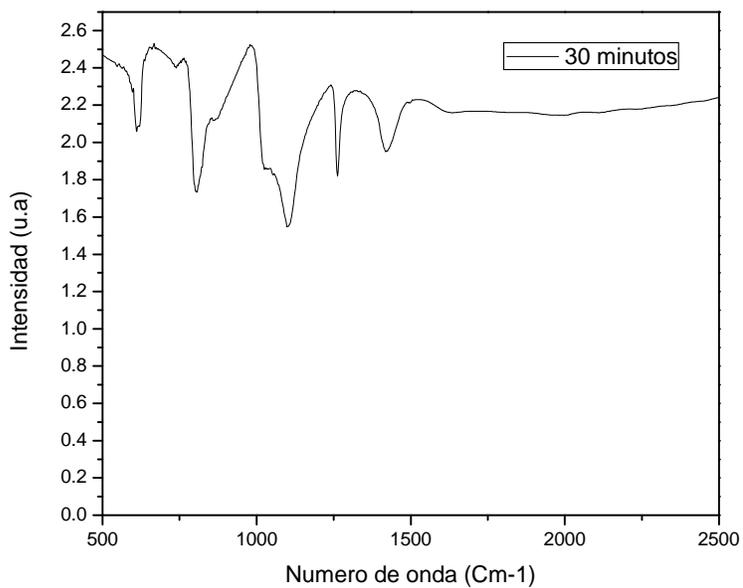


Figura 3.6 espectro infrarrojo de la muestra de SP con 30 minutos de ataque

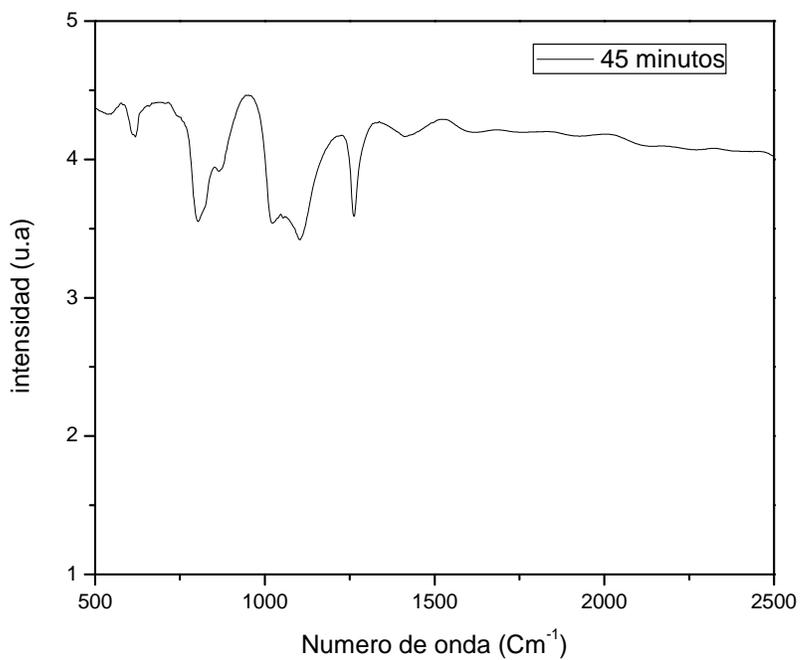


Figura 3.7 espectro infrarrojo de la muestra de SP con 45 minutos de ataque

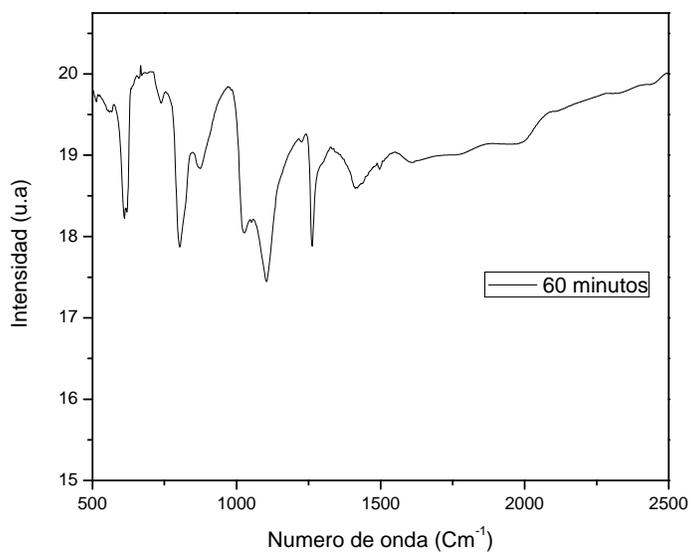


Figura 3.8 espectro infrarrojo de la muestra de SP con 60 minutos de ataque

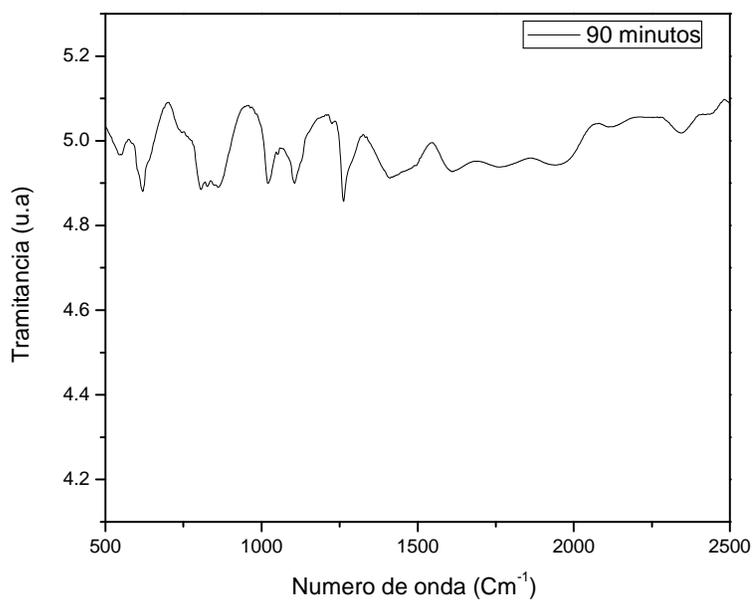


Figura 3.9 espectro infrarrojo de la muestra de SP con 90 minutos de ataque

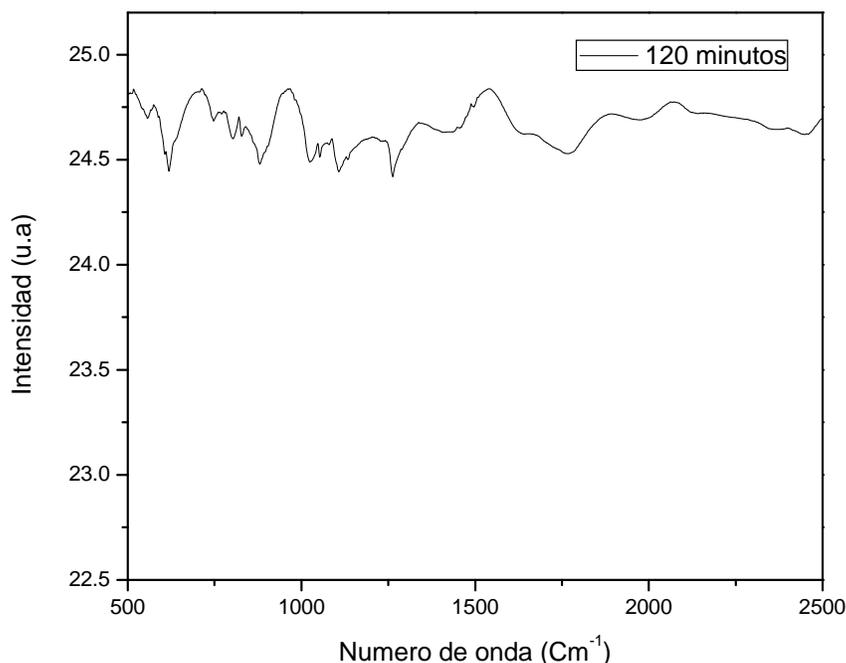


Figura 3.10 espectro infrarrojo de la muestra de SP con 120 minutos de ataque

3.6 Difracción de rayos X

Entre los métodos más empleados para identificar materiales a través de su estructura cristalina, es la difracción de rayos x. esta se basa en los principios generales de la difracción de las ondas electromagnéticas al pasar atreves de una sustancia cristalina, la cual se tomaría como una red de difracción. Los rayos x usados como difracción son ondas electromagnéticas en el intervalo de 0.5 a 2.5 Å.

Un patrón de difracción de rayos x se obtiene de hacer un barrido del ángulo 2θ y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es un solo pico angosto, indica que la muestra es mono cristalina, con más de un pico indica que la muestra es poli cristalina, mientras que un pico muy ancho no hay picos indica que el material es amorfo.

La intensidad de los haces es importante porque los datos de intensidad cualitativos o semi cualitativos son necesarios para utilizarlo como patrones de difracción de polvo para caracterizar materiales y las mediciones cualitativas son necesaria para la determinación de la estructura

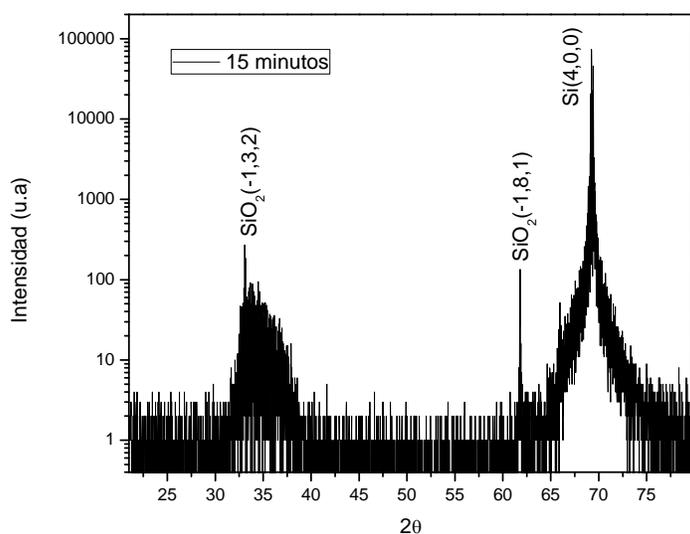


Figura 3.11 Patrón de difracción de SP con 15 minutos de ataque electroquímico.

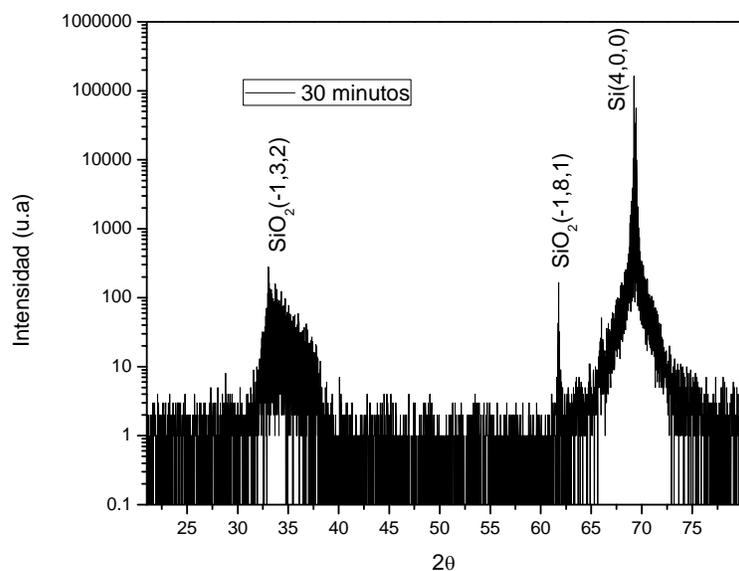


Figura 3.12 Patrón de difracción de SP con 30 minutos de ataque electroquímico.

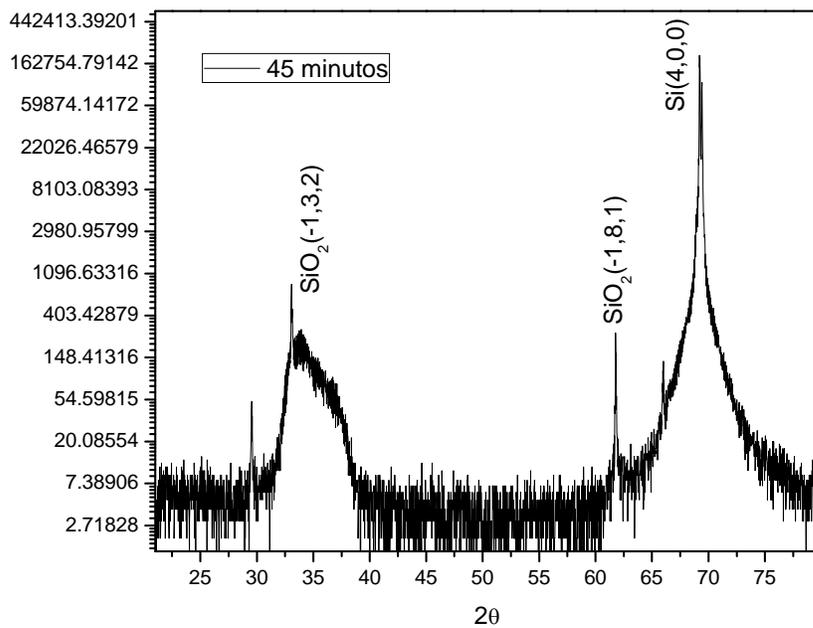


Figura 3.13 Patrón de difracción de SP con 45 minutos de ataque electroquímico.

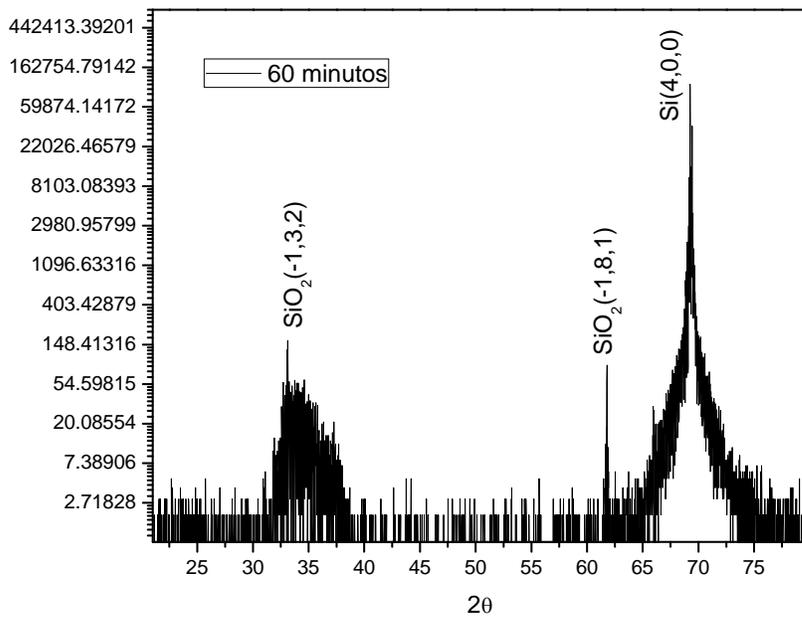


Figura 3.14 Patrón de difracción de SP con 60 minutos de ataque electroquímico.

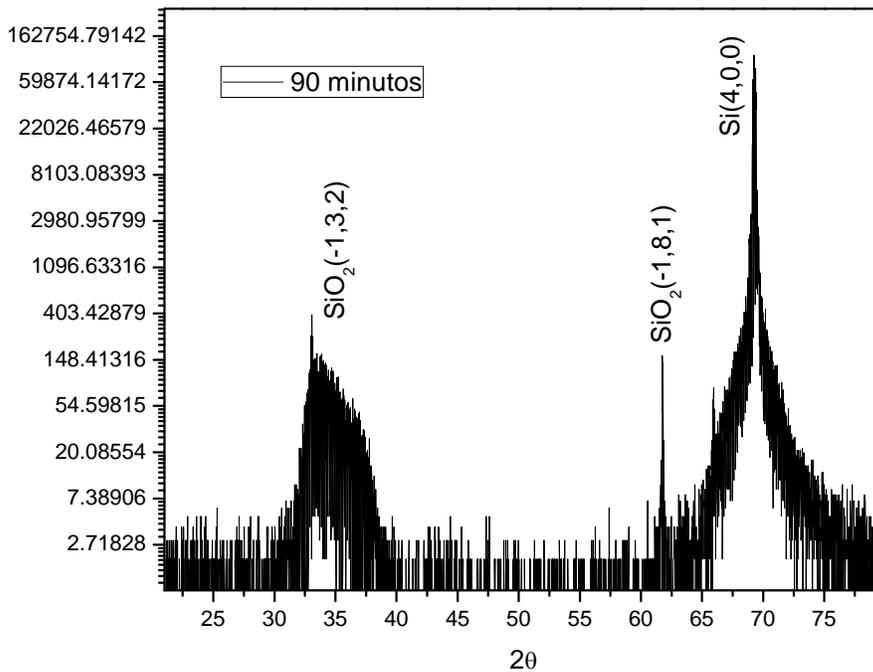


Figura 3.15 Patrón de difracción de SP con 90 minutos de ataque electroquímico.

3.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es el análisis de la luz dispersada por una muestra en colisiones inelásticas. Al irradiar una material con luz monocromática, el haz dispersado tiene componentes con un corrimiento de frecuencia característico, este efecto se debe a la creación o aniquilación de excitaciones elementales en la muestra (fonones). El efecto es inherentemente ineficiente y su intensidad se encuentra por debajo de 10^{-10} veces la intensidad del haz incidente. En los primeros años, las limitaciones en la intensidad y estabilidad de las fuentes de luz existentes, así como el problema de detectar señales débiles hizo de la espectroscopia Raman una técnica difícil y fue hasta el surgimiento de fuentes láser y espectrómetros más sensibles que tomo auge.

El amplio uso hoy en día de la espectroscopia Raman se debe a su habilidad de analizar una extensa variedad de propiedades. Es utilizada por ejemplo para identificar materiales, para estudiar composición química, perfección cristalina, orientación cristalográfica, deformaciones o esfuerzos en la red, cantidad de dopantes y campos eléctricos en las

superficies e intercapas. Además, el análisis se realiza de manera no destructiva y sin el requerimiento de una preparación especial de muestras.

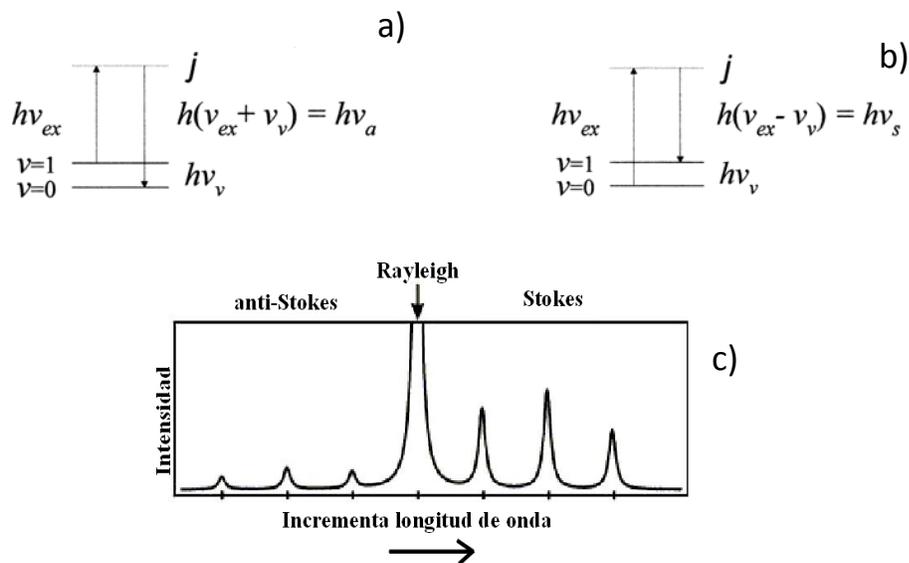


Figura 3.16 Un conjunto de diagramas de energía mostrando la dispersión raman. A. Anti-Stokes; B. Stokes y C. El espectro Raman resultante.

En el análisis Raman se hace incidir un haz de frecuencia ν_0 . La luz dispersada con frecuencia igual que a la incidente se denomina dispersión de Rayleigh. La porción dispersada inelásticamente se denomina dispersión Raman. Si el fotón dispersado tiene frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce una dispersión de Raman Stokes figura 3.16b. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón el cual es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión de Raman anti-Stokes figura 3.16a. Cada material tiene un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que lo forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. Puesto que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, suele tomarse como abscisa la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación, normalizada respecto a la velocidad de la luz $u = (\nu - \nu_0)/c$. Las bandas Raman Stokes son originadas por moléculas en estado vibracional base, mientras que las anti-Stokes son originadas en moléculas con estado vibracional excitado. En el equilibrio se asume

una distribución de Boltzmann, por lo que la mayor cantidad de moléculas en el estado base resulta en una señal más intensa del Raman Stokes comparado con el anti-Stokes. Figura 3.16c. Aunque las posiciones de las bandas de Raman no dependen de la frecuencia de la radiación incidente, sus intensidades relativas si lo son, porque la intensidad es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de la luz incidente. Al seleccionar la longitud de onda incidente debemos considerar que longitudes de onda más largas proporcionan señales menos intensas. Sin embargo con detectores sensibles la reducción en intensidad de la señal se puede compensar por la minimización de la fluorescencia de la muestra o de los contaminantes.

Varios conceptos son necesarios para entender el fenómeno de dispersión inelástica, pero la teoría básica puede ser introducida desde un acercamiento clásico. Cuando un haz de luz incide sobre una molécula, el campo eléctrico oscilante de la radiación provoca una oscilación en la densidad electrónica en la molécula. Este efecto viene representado por la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido, que actúa a su vez como fuente de radiación, originando las dispersiones Rayleigh y Raman. Esta dispersión está dirigida en todas direcciones, excepto en la de la propia dirección del dipolo. La intensidad I (promedio temporal de la potencia radiada por unidad de ángulo sólido) radiada por un dipolo eléctrico oscilante \mathbf{p} inducido por un campo eléctrico $\mathbf{E}_I = E_I \mathbf{e}_I$ de un haz de radiación incidente de frecuencia ω_I , a lo largo de una dirección que hace un ángulo θ con el eje de un dipolo es dado por la electrodinámica clásica como:

$$I = \frac{(\omega^s)^4 p^2 \text{sen}^2 \theta}{32\pi^2 \epsilon_0^2 c^3} = I_{\max} \text{sen}^2 \theta$$

La máxima intensidad de la dispersión, I_{\max} , se produce a un ángulo de 90° . Debido al movimiento cuantizado, la polarizabilidad de la molécula α es modulada en algunas frecuencias internas y entonces el dipolo eléctrico inducido oscila a frecuencias ω_s que pueden ser diferentes de ω_I . La distribución tridimensional de la intensidad de la dispersión tiene una forma toroidal alrededor del eje del dipolo eléctrico oscilante inducido. Aunque el dipolo eléctrico oscilante no es la única fuente de radiación (están también el dipolo magnético oscilante y los cuadrupolos eléctricos) si es el de mayor contribución a las dispersiones Rayleigh y Raman, por lo que se consideran para todos los efectos, como el único responsable de las mismas. El dipolo eléctrico inducido oscilará, por un lado, con la frecuencia del campo eléctrico de dicha radiación y, también, con las frecuencias de vibración de la molécula. La expresión del momento dipolar eléctrico inducido viene dado, en términos generales, como una expansión en serie de Taylor en el campo \mathbf{E} dada por:

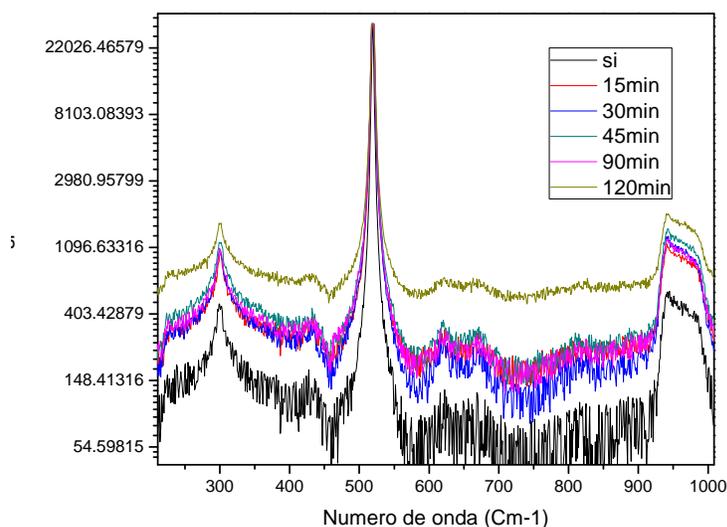


Figura 3.17 espectro Raman de las muestras de SP

Tiempo (Minutos)	Espesor del silicio (μm)	Espesor de la capa porosa (μm)
15	412	107
30	344	176
45	300	220
60	280	240
90	200	320
120	126	394

Tabla 3.1 espesores de los espesores del SP

3.8 Método de medición

La manera de extraer información acerca de las propiedades térmicas de una muestra por medio de la técnica fotoacústica [13], es mediante el análisis de los datos de la amplitud de la señal fotoacústica contra la frecuencia de modulación f . Para la configuración de

transmisión de calor de la CFA y para la región térmicamente gruesa es decir, para rangos de f para los que el espesor de la muestra es mayor que la longitud de difusión térmica, la difusividad puede obtenerse mediante el ajuste de los datos de la amplitud de la señal FA a la expresión

$$A = C_0 \frac{1}{f \sqrt{\cosh(2a_s l_s) - \cos(2a_s l_s)}} \quad (3.1. a)$$

$$\Delta\varphi = -atan \left[\frac{\tan(a_s l_s)}{\tanh(a_s l_s)} \right] - \pi \quad (3.1. b)$$

Donde

$$C_0 = \frac{\sqrt{2\alpha_s \alpha_g} V_0 I_0}{T_0 l_g k \pi} \quad (5.1. c)$$

La constante A en la señal medida S, aparte de las constantes geométricas, incluye factores tales como las propiedades térmicas del gas, la intensidad de la luz y la temperatura del laboratorio. Mediante la determinación del parámetro $a = l\sqrt{\pi/\alpha}$, a partir del procedimiento de ajuste, y conociendo el espesor de la muestra l, la difusividad térmica α se puede obtener de manera inmediata.

Cuando se aplica el procedimiento para muestras compuestas, como en el caso del SP, el valor obtenido representa la difusividad térmica α_{eff} de la muestra en estudio. Para determinar la difusividad térmica de la capa porosa podemos proceder como sigue:

De acuerdo a la analogía entre resistencia térmica y eléctrica [14], la resistencia térmica efectiva en la dirección perpendicular de un sistema de dos capas puede expresarse como la suma de dos resistencias térmicas de cada capa por tanto, α_{eff} de este sistema puede

expresarse en términos de propiedades térmicas y valores del espesor promedio de sus capas componentes en la forma [15,16]

$$\alpha = \left(\frac{x^2}{\alpha_1} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_2} + x(1-x) \left[\frac{\lambda_{12}}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda_{12}\alpha_2} \right] \right) \quad (3.2)$$

Donde $x = l_1/l$, $\lambda_{12} = k_1/k_2$. Aquí, l_1 es el espesor de la capa 1, l es el espesor total de la muestra, y k_i , α_i denotan la conductividad y la difusividad térmica de la capa porosa i respectivamente. En nuestro caso la capa 1 corresponde a la capa porosa y la capa 2 al sustrato.

La ecuación (3.2) implica que la difusividad térmica de la muestra compuesta depende, no solo de la difusividad térmica de las capas constituyentes, sino también de la razón de sus conductividades térmicas. Mediante esta expresión es posible obtener los parámetros térmicos de la capa porosa a partir de los valores correspondientes conocidos del sustrato de silicio cristalino.

Para obtener los parámetros térmicos del material sólido en la capa porosa, debemos describir las propiedades térmicas de esta en términos de sus partes componentes. Para efectuar esto aplicamos un modelo composicional para el cual nos apoyamos en la forma columnar que presenta la capa porosa para tratarla como un sistema de resistencias térmicas en paralelo, en virtud, nuevamente de la analogía entre resistencia térmica y eléctrica. Utilizando dos simplificaciones en nuestro modelo composicional, las muestras de SP se trata como un sistema de dos capas y, la capa porosa se trata como un arreglo de columna paralelas. En la figura (3.18) se muestra una representación esquemática de la vista lateral para este modelo composicional. En esta, las regiones porosas y del sustrato se denotan por 1 y 2, respectivamente, mientras que las regiones 3 y 4 corresponden al aire y al material columnar respectivamente.

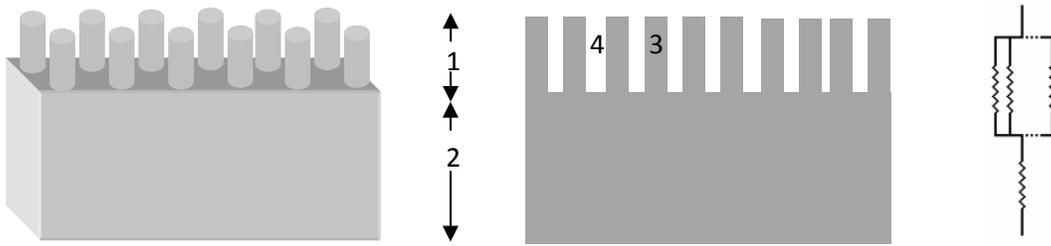


Figura 3.18 representación esquemática de la vista lateral del modelo composicional para el sistema de muestra del silicio poroso tipo n.

De esta manera, la conductividad térmica efectiva k_1 de la región 1 se puede escribir como

$$k_1 = k_3 + (k_4 - k_3)y \quad (3.3)$$

Donde k_3 y k_4 denotan las conductividades térmicas de las regiones 3 y 4 respectivamente y, y representa la fracción del volumen del material sólido en la región 1. Por otra parte, la capacidad calorífica de esta región está dada por

$$\rho_1 c_1 = \rho_3 c_3 + (\rho_4 c_4 - \rho_3 c_3)y \quad (3.4)$$

Donde ρ_i y c_i representa la densidad y el calor específico de la componente i -ésima de la región 1 y y denota la fracción de volumen del material sólido dentro de la capa porosa.

Ya que la difusividad térmica α , la conductividad térmica k , la densidad ρ y el calor específico a presión constante c están relacionados en la forma

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (3.5)$$

Entonces, la difusividad térmica de la región 1 en términos de la componente 3 y 4 pueden escribirse como

$$\alpha_1 = \alpha_3 \frac{1 + y(\lambda - 1)}{1 + y(\sigma - 1)} \quad (3.6)$$

Donde

$$\lambda = k_4/k_3 \quad \text{y} \quad \sigma = \rho_4 c_4 / \rho_3 c_3 \quad (3.7)$$

Las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.6) definen completamente la difusividad térmica efectiva de nuestro sistema de SP. Los únicos parámetros desconocidos en la expresión resultante para α son las propiedades térmicas del material columnar en la capa porosa. Los otros parámetros involucrados son las propiedades térmicas del aire, el silicio cristalino y la fracción de volumen y del material columnar en la capa porosa. Así, en tanto el parámetro morfológico y se conozca, pueden obtenerse las propiedades térmicas del material columnar mediante el ajuste de los datos obtenidos de la α contra x , a la expresión resultante para α_{eff} , ecuación (3.2), cuando se consideran k_l y α_l dados por (3.3) y (3.6), respectivamente, y a λ σ como los parámetros de ajuste.

3.9 Resultados experimentales.

Las mediciones se realizaron a temperaturas ambiente utilizando la técnica de la celda fotoacústica abierta (CFA) descrita anteriormente. Se utilizó un láser de argón con una longitud de onda 457 nm y una potencia de 200 mW, que genera el haz de luz el cual es modulado por un chopper mecánico de rapidez variable. Para registrar la señal de salida de la celda FA se usa un amplificador lock-in (SR-modelo 850) y la adquisición de datos fue controlado por una computadora.

3.10 Difusividad térmica efectiva.

El intervalo de frecuencia $\Delta f_{T.G}$ para el que la muestra en estudio se comporta en la forma térmicamente gruesa, en el régimen en el que la señal FA es generada por el mecanismo de difusión térmico, es aquel para que la gráfica del logaritmo del producto de la amplitud de la señal FA y la frecuencia de modulación f , en función de la raíz cuadrada de la frecuencia de modulación es una línea recta. Esta es obtenida de la expresión (3.1)

Una vez determinado el intervalo $\Delta f_{T.G}$ correspondiente a cada muestra podemos obtener la difusividad térmica efectiva α_{eff} de cada una de ellas, mediante el ajuste de los datos de

amplitud de la señal FA a la expresión (3.1). en la tabla 3.2 se muestra el valor de α_{eff} obtenido para cada muestra, mediante este procedimiento. En la figura 3.19 se muestra la grafica de una muestra representativa de (60 minutos de ataque), se muestra la grafica del logaritmo del producto de la amplitud de la señal FA y la frecuencia de modulación f , como función de la raíz cuadrada de f .

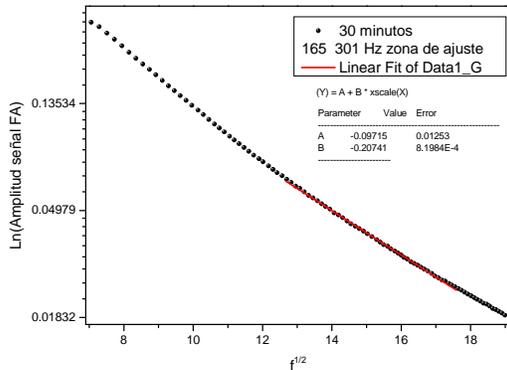


Figura 3.19 corresponde a la grafica de la muestra de 30 minutos, del logaritmo del producto de la amplitud de la señal FA y la frecuencia de modulación f como una función de $f^{1/2}$.

De la figura 3.19 observamos que después de 165 Hz comienza a notarse la manifestación del mecanismo termoelástico de generación de la señal FA esta figura nos muestra la mejor zona para ajustar la señal FA, donde este rango de ajuste lo utilizaremos en las demás graficas para caracterizar esta muestra para cada muestra se determina una zona de ajuste e igual que esta muestra será la zona de ajuste para las demás graficas. En la figura 3.20 se observa que después de esa frecuencia la amplitud de la señal FA tiende a incrementarse con f , debido a la contribución de mecanismos termoelásticos. En la figura 3.20 y 3.21 se muestra los ajuste de la muestra de 30 minutos en la amplitud de la señal FA como función de f utilizando dos modelos uno como fuente cuadrada periódica y otro como una fuente sinusoidal y obteniendo su frecuencia de corte $f_c = \alpha_{eff}/\pi l_s^2$, y mediante esta expresión podemos determinar la difusividad efectiva para las muestras de silicio poroso y posterior

mente determinamos la frecuencia de corte para el desfase de la señal FA en la figura 3.21

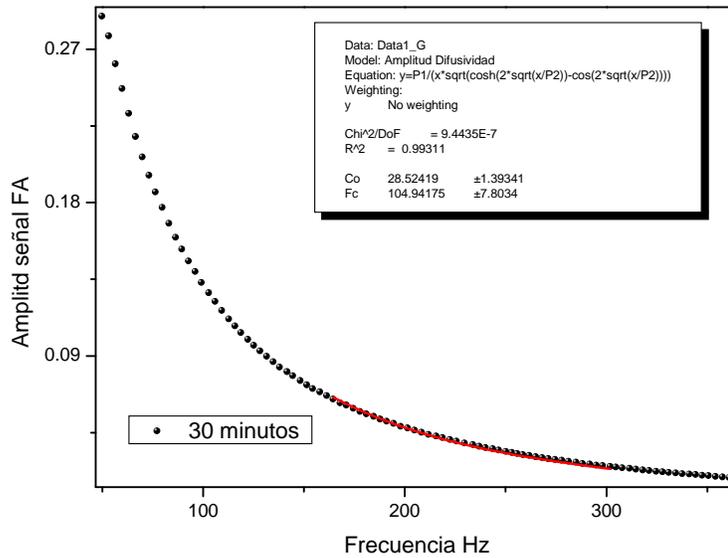


Figura 3.21 Ajuste de la amplitud de la señal FA vs frecuencia de modulación, modelo de una fuente sinusoidal.

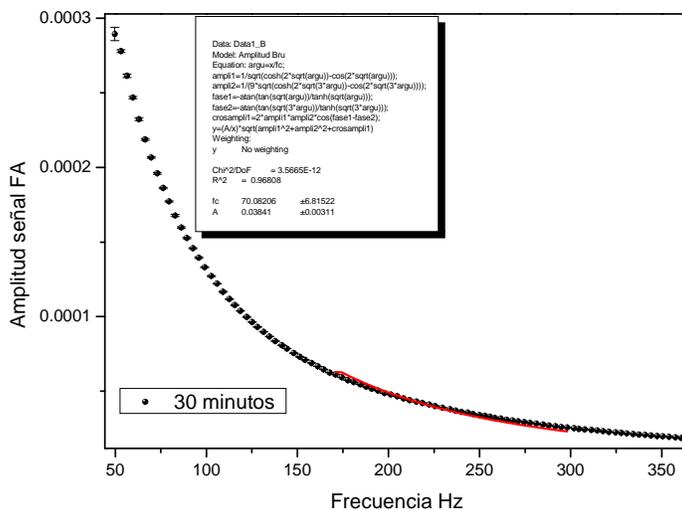


Figura 3.22 Ajuste de la amplitud de la señal FA vs frecuencia de modulación, modelo de una fuente cuadra periódica.

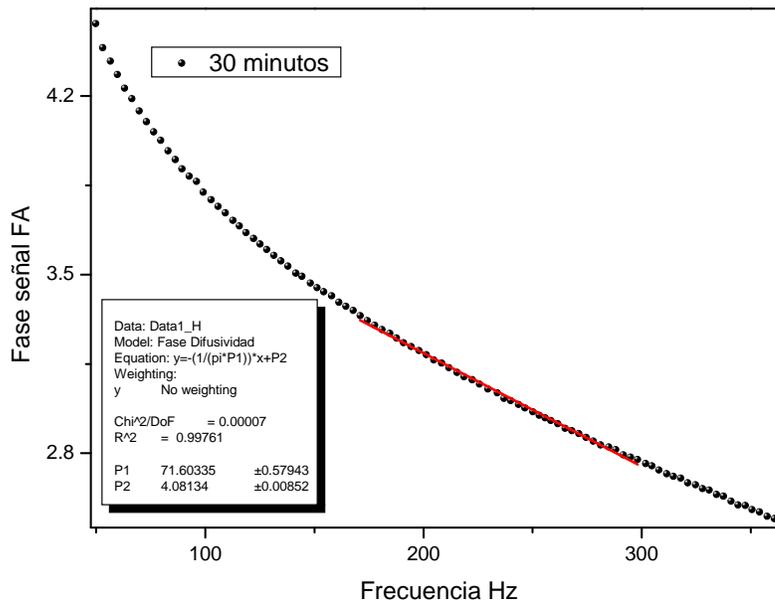


Figura 3.23 Ajuste del desfaseamiento de la señal FA vs frecuencia de modulación.

Tiempo (Minutos)	f_c (Hz)	α_{eff} (cm ² /s)	$x = l_1/l$
0	107	0.90	0
15	80.23	0.68	0.205
30	71	0.60	0.338
45	66	0.56	0.423
60	54.89	0.46	0.461
90	49.20	0.41	0.615
120	33.98	0.28	0.757

Tabla 3.2 difusividad térmica efectiva α_{eff} y frecuencia de corte de la serie de silicio poroso mencionadas en la tabla 3.1

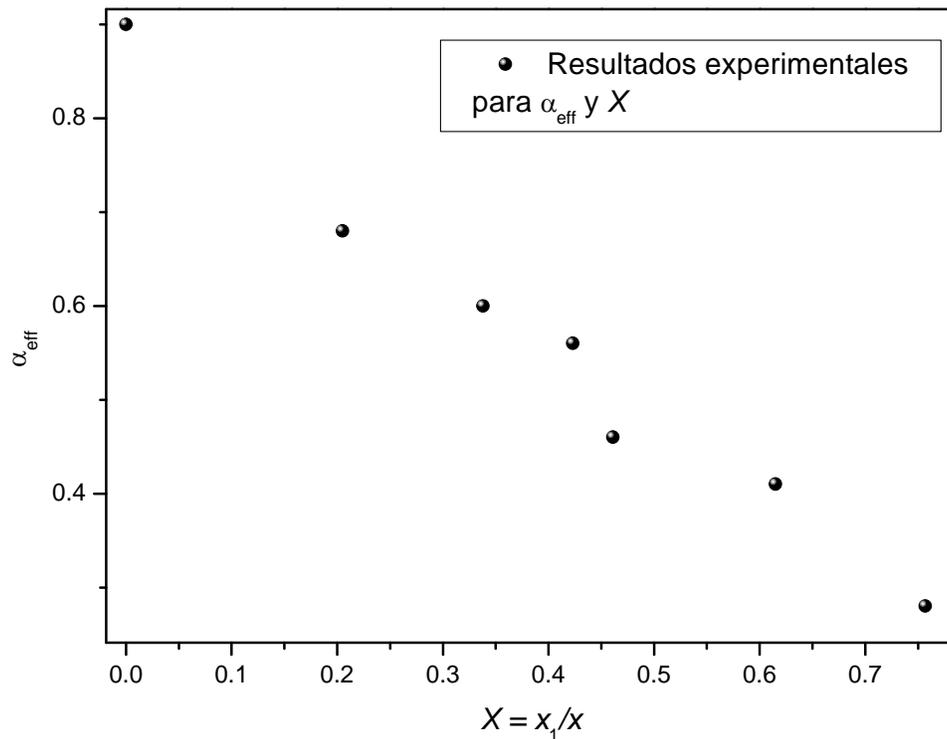


Figura 3.24 grafica de los resultados experimentales

Para la muestra 0 que corresponde a la muestra de silicio cristalino obtenemos un valor para la difusividad térmica de muy cercano al valor reportado en la literatura de $0.88\text{cm}^2/\text{s}$ [18]. Para las muestras de SP la difusividad térmica obtenida decrece con el incremento del tiempo de ataque a que fueron sometidas durante su formación, lo cual se debe al incremento del espesor de la capa porosa como se nota en la tabla 3.2, que actúa como aislante térmico.

Obtenemos que la frecuencia de corte decrece con el tiempo de ataque. Esto se debe a que, con la disminución de la difusividad térmica, se reduce la longitud de difusión térmica de la onda de calor, y por consiguiente la frecuencia de corte. De esta manera, el intervalo de frecuencia de modulación para el que la muestra se comporta en la forma térmicamente gruesa tiende a valores muy bajos.

El comportamiento, de los obtenidos para la difusividad térmica, indica que a medida que se incrementa el tiempo de ataque, esta tiende a un valor límite. Esto se explica por el hecho de que, como se muestra en la tabla 3.1, el espesor de la capa porosa se incrementa con el tiempo de ataque hasta el grado que el espesor del sustrato se hace despreciable respecto al de la capa porosa, de manera que el valor límite a que tienda la difusividad térmica será a la de el aire.

3.11 Determinación de los parámetros térmicos del material columnar.

El espesor relativo x de y la fracción de volumen del material sólido y , están relacionados entre sí, y depende de los parámetros de elaboración del silicio poroso. y para cada muestra investigada hemos obtenido mediante el modelo de dos capas sus propiedades térmicas. Ahora teniendo los valores de la α_{eff} y y y remplazándola en el modelo de dos capas y realizando los ajuste solo en la fase dado que los resultados serán congruentes tenemos

$$\alpha = \left(\frac{x^2}{\alpha_{sp}} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_2} + x(1-x) \left[\frac{\lambda_{12}}{\alpha_{sp}} + \frac{1}{\lambda_{12}\alpha_2} \right] \right) \quad (3.8)$$

Dado que α_2 es la del silicio cristalino y podemos determinar α_{sp} y $\lambda_{12} = k_{sp}/k_2$ podemos también determinar k_{sp} mediante el ajuste de la señal fotoacústica en la función de desfaseamiento. En la figura 5.10 se muestra el ajuste de la fase de la señal fotoacústica contra frecuencia de modulación aplicando el modelo de dos capas para determinar la difusividad del silicio poroso α_{sp} y la conductividad térmica del silicio poroso para la muestra de 30 minutos de ataque.

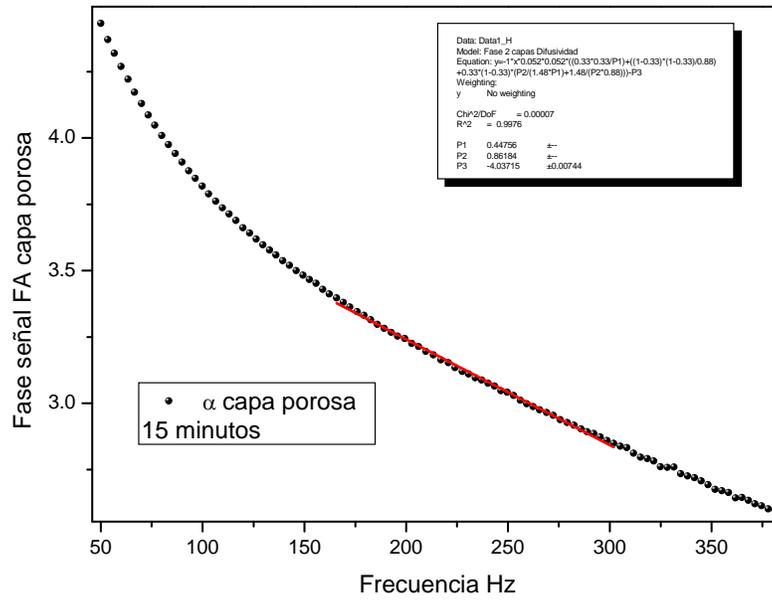


Figura 3.25 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar α_{sp} para 15 minutos

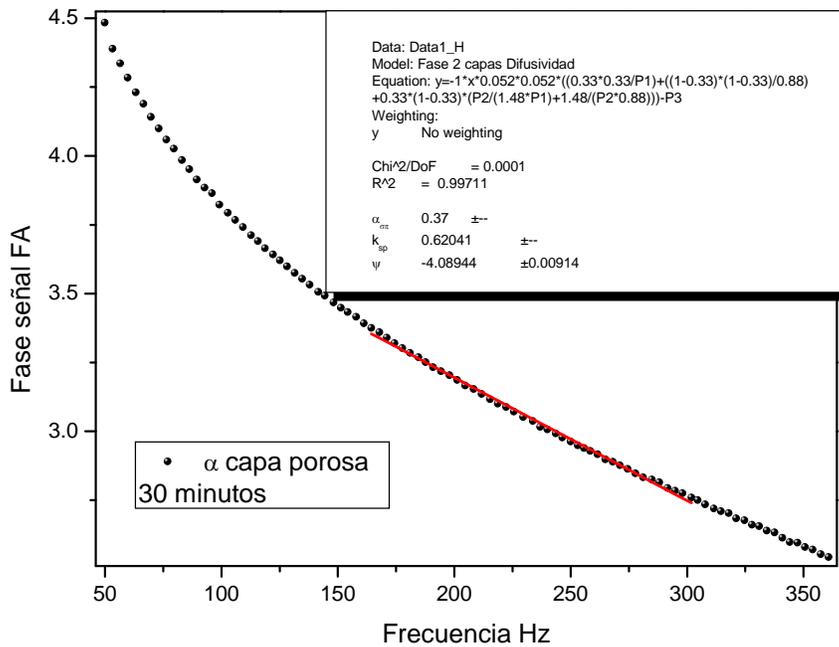


Figura 3.26 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar α_{sp} para 30 minutos

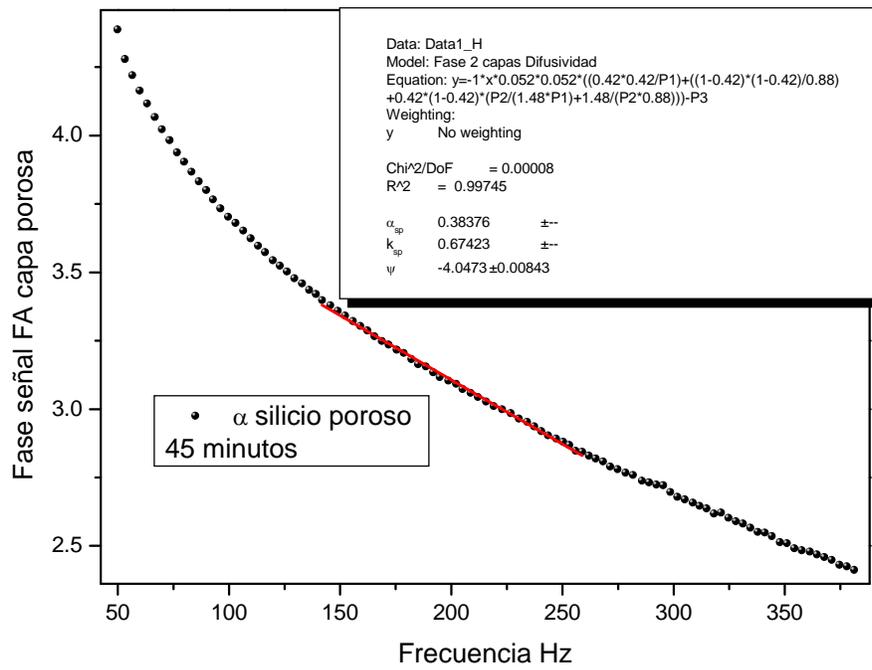


Figura 3.27 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar α_{sp} para 45 minutos

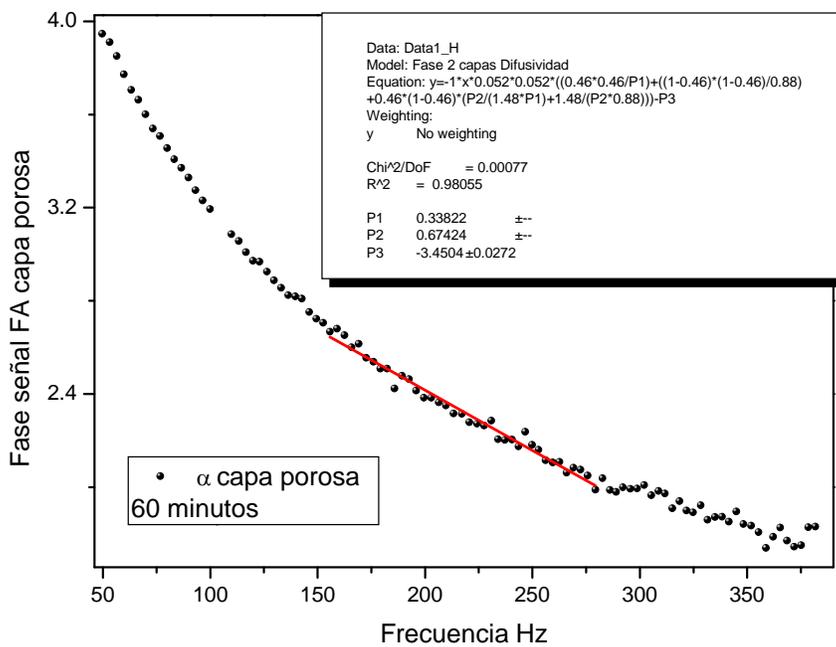


Figura 3.28 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar α_{sp} para 60 minutos

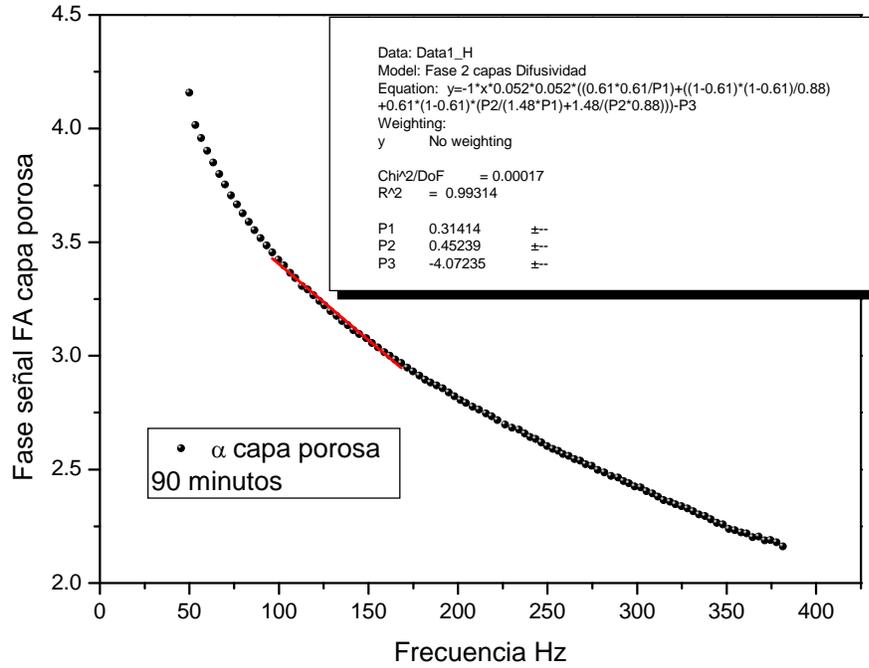


Figura 3.29 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar α_{sp} para 90 minutos

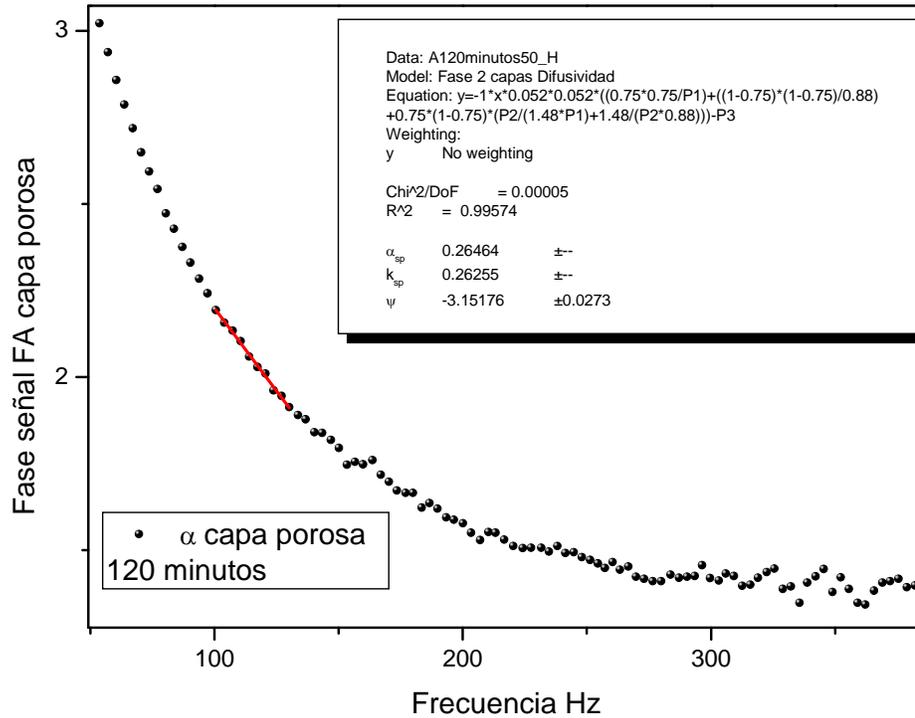


Figura 3.30 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar α_{sp} para 120 minutos

Tiempo (Minutos)	$x = l_1/l$	α_{sp} (cm ² /s)	k_{sp}	$\rho_{sp}c_{sp}$
15	0.205	0.44	0.86	1.95
30	0.338	0.37	0.62	1.67
45	0.423	0.38	0.67	1.76
60	0.461	0.33	0.67	1.71
90	0.615	0.31	0.45	1.41
120	0.757	0.26	0.26	1

Tabla 3.3 determinación de las propiedades térmicas de la capa porosa obtenida de los datos experimentales

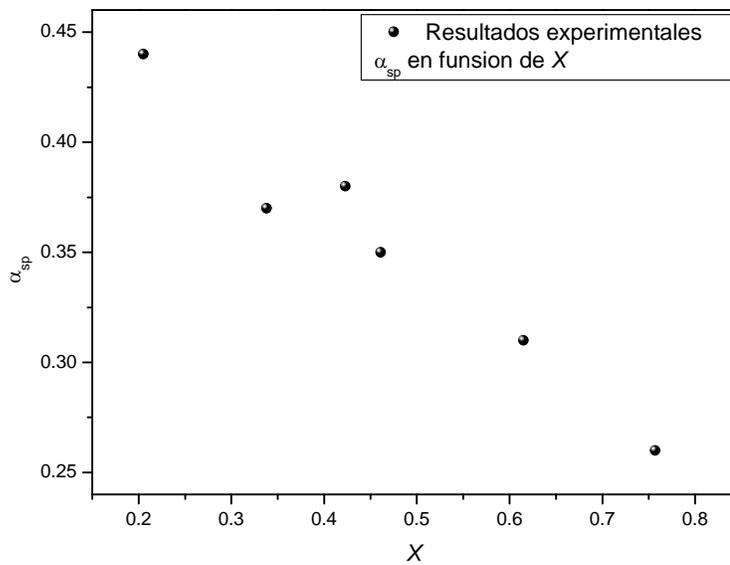


Figura 3.31 Resultados obtenidos por las mediciones de FA de la difusividad térmica del SP en función de X

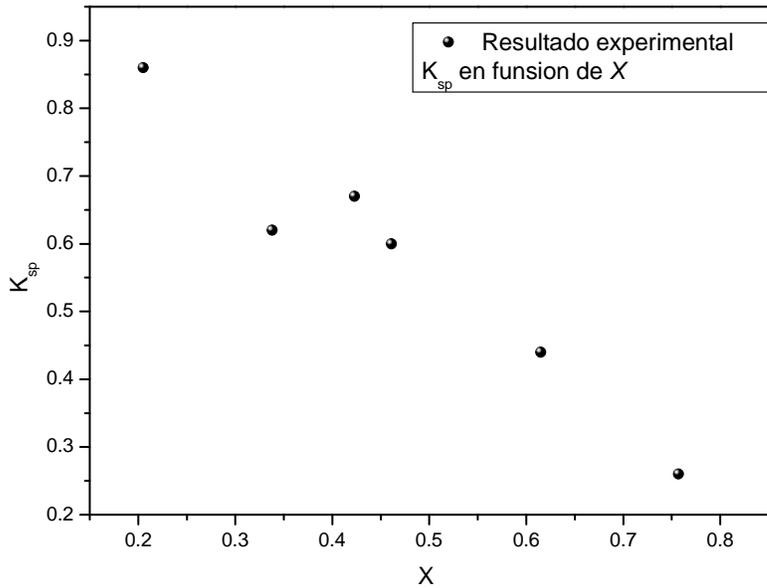


Figura 3.32 Resultados obtenidos por las mediciones de FA de la conductividad térmica del SP en función de X

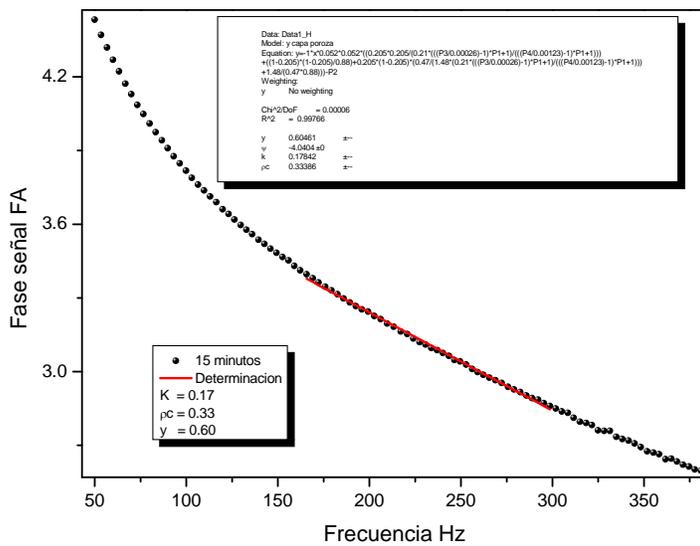


Figura 3.33 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar K , ρ_c , y para 15 minutos

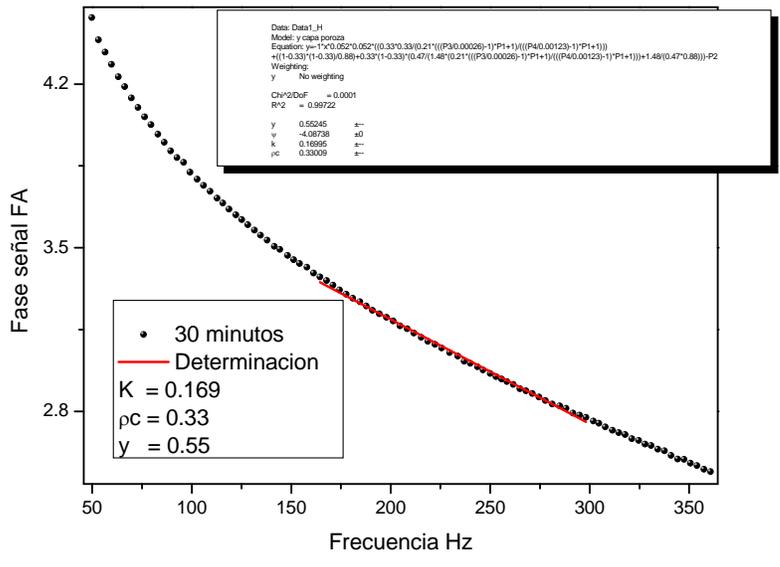


Figura 3.34 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar K , ρ_c , y para 30 minutos

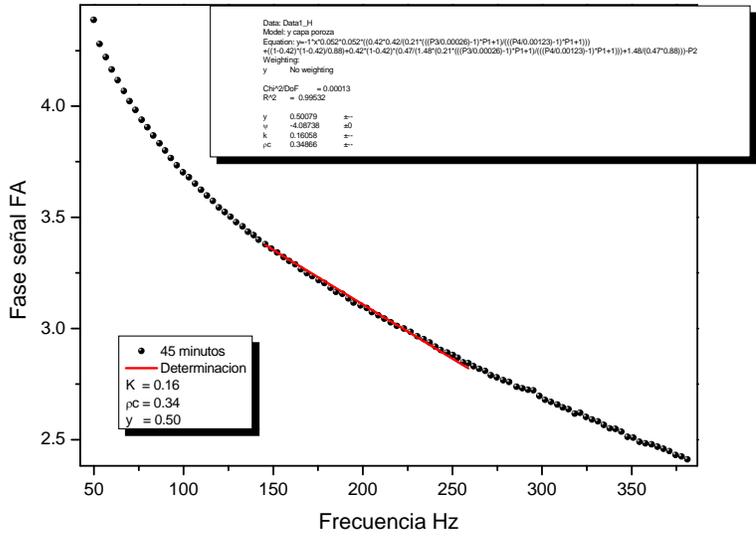


Figura 3.35 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar K , ρ_c , y para 45 minutos

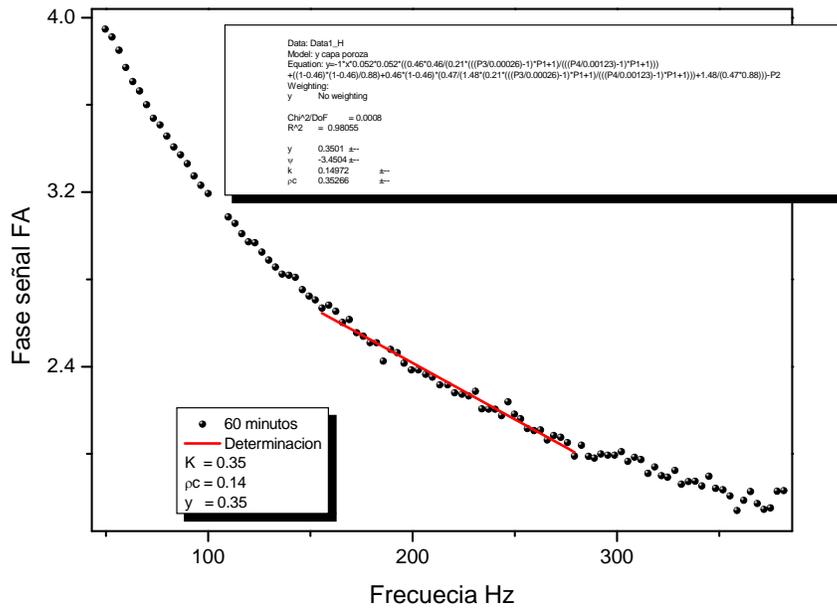


Figura 3.36 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar K , ρc , y para 60 minutos

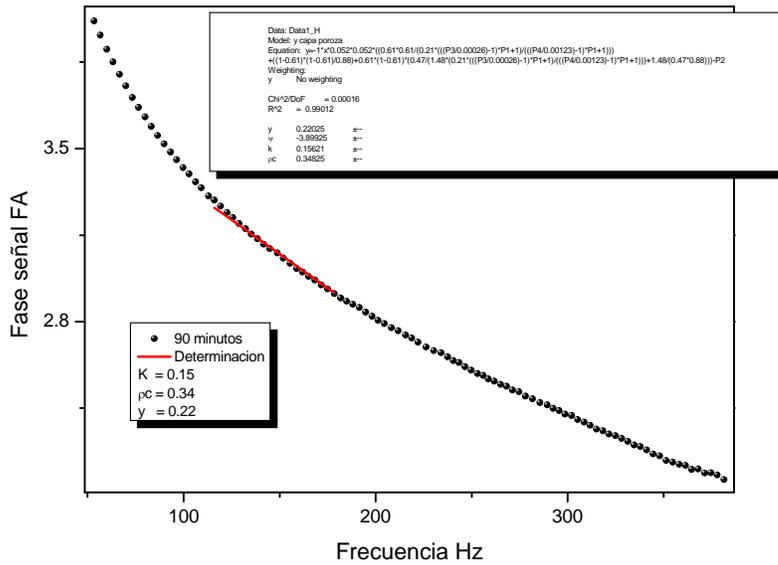


Figura 3.37 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar K , ρc , y para 90 minutos

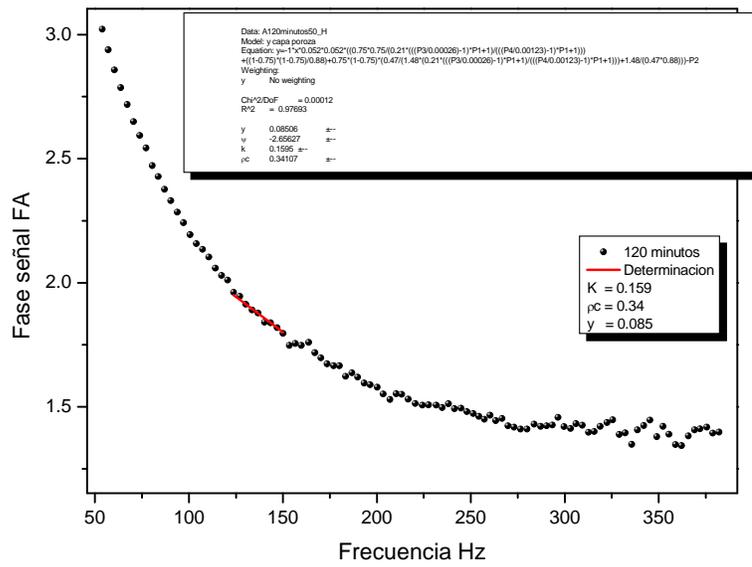


Figura 3.38 Ajuste fase de la señal fotoacústica vs f para determinar K , ρc , y para 15 minutos

Tiempo (Minutos)	y	α_{poro} (cm ² /s)	k_{poro}	$\rho_{poro}c_{poro}$	e_{poro}
15	0.60	0.51	0.17	0.33	
30	0.55	0.48	0.16	0.33	
45	0.50	0.47	0.16	0.34	
60	0.35	0.48	0.14	0.35	
90	0.22	0.47	0.16	0.34	
120	0.08	0.44	0.15	0.34	

Tabla 3.4 determinación de las propiedades térmicas de los poros de la capa porosa del silicio poroso

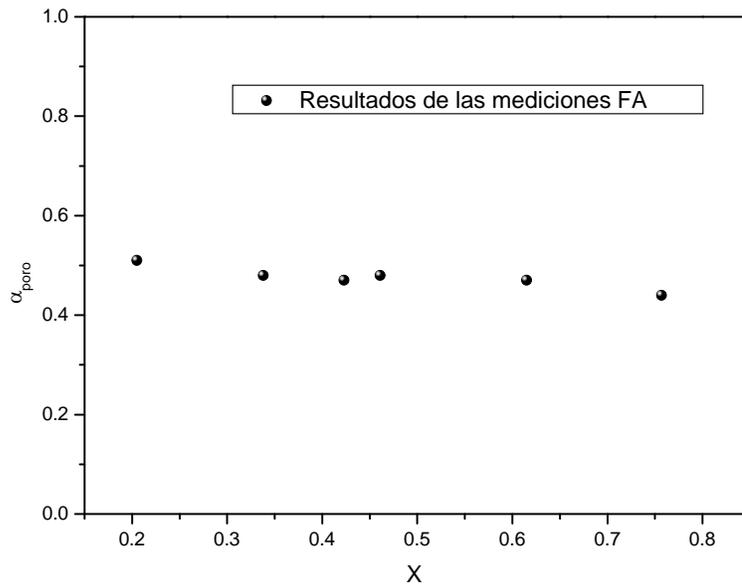


Figura 3.39 Resultados obtenidos por las mediciones de FA de la difusividad térmica de los poros del SP en función de X

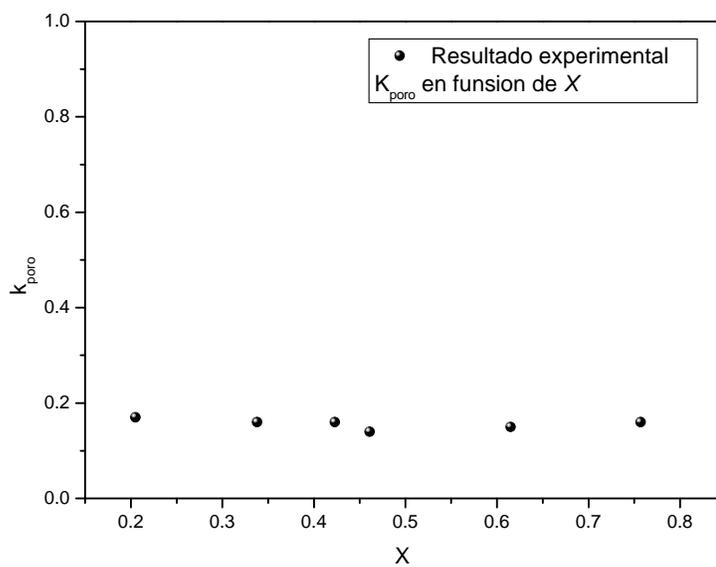


Figura 3.40 Resultados obtenidos por las mediciones de FA de la conductividad térmica de los poros del SP en función de X

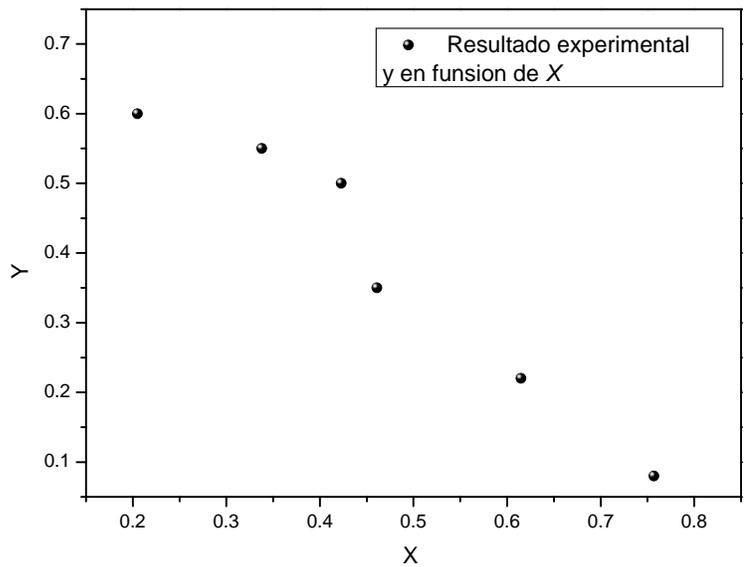


Figura 3.41 Resultados obtenidos por las mediciones de FA de y del SP en función de X.

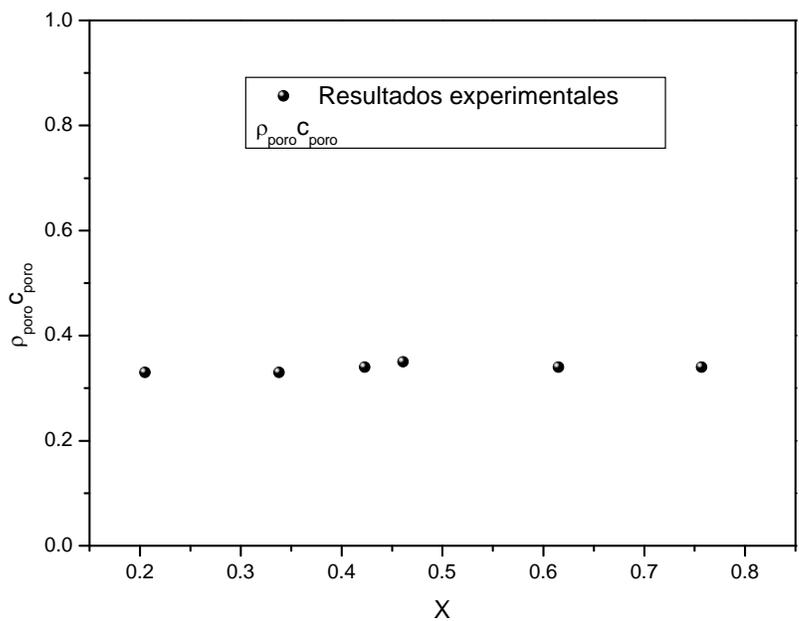


Figura 3.42 Resultados obtenidos por las mediciones de FA de ρc para los poros del SP en función de X

3.12 Bibliografía

1. A. Uhler, Bell Syst. Technol. J. 35, 33 (1956).
2. C. Pickering, I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, J. Phys. C. 17, 6535-6552 (1984).
3. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
4. N. M. Kalkhoran, F. Navarrar and H.P Maruska, Appl. Phys. Lett. 63, 2661 (1993).
5. D. J. Lockwood, Solid. State. Commun. 92, 101 (1994).
6. P. Steiner, F. Koslowski and W. Lang, Appl. Phys. Lett. 62, 2700-2702 (1993).
7. T. Futagi T. Matsumoto, M. Katsuno, Y. Ohta, H. Mimura and K. Kitamura, Appl. Phys. Lett. 63, 1209-1210 (1993).
8. R. E. Hummel and S.-S. Chang, Appl. Phys. Lett. 61, 1965 (1992).
9. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. 61, 2187 (1992).
10. Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu and Y.Masumoto, Appl. Phys. Lett. 59, 3168 (1991).
11. M. Y. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, J. Crystal Growth, 73, 622 (1985).
12. José Antonio Calderón Arenas, Tesis De Doctorado Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores, Materiales Porosos y Metales mediante la Técnica Fotoacústica, México, (1997).
13. H. Vargas, and L. C. M. Miranda, Phys. Rep. 161, 43 (1988).
14. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2nd Ed., Oxford Science Publications, New York (1989).
15. A. M. Mansanares, A.C. Bento, H. Vargas, N.F. Leite and L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B 42, 4477 (1990).
16. A. M. Mansanares, H. Vargas, F. Galembeck, J. Buijs and D.Bicanic, J. Appl. Phys., 70, 7046 (1991).

Calculo del tiempo de relajación en semiconductores mediante la técnica fotoacústica

4.1 Introducción

En el caso de los semiconductores, la señal FA también nos proporciona información respecto a las propiedades de transporte de los portadores. Este es un hecho que ha sido considerado desde los primeros estudios de FA en semiconductores [1-6]. Cuantitativamente esto puede entenderse como sigue. La absorción de la radiación, cuya energía del fotón $h\nu$ es mayor que la energía de la banda prohibida E_g , crea una distribución de portadores en exceso en la muestra con energía $h\nu - E_g$ arriba de la banda de conducción. En una escala de tiempo de unos cuantos picosegundos estos portadores fotoinyectados transfieren esta energía en exceso a la red relajándose a la base de la banda de conducción. En este punto los portadores en exceso se difunden a través de la muestra y se restablece el equilibrio al ceder la energía E_g en exceso a la red mediante la recombinación con los huecos en la banda de valencia.

Los primero en mostrar el tiempo de relajación fueron Shuji Komoro y colaboradores en 1983 [7,8,9] ellos demostraron un método para examinar la dinámica de los portadores especialmente debido a la capacidad de determinación simultáneos e independientes del coeficiente de simulación y el tiempo de vida de los portadores en un estado excitado. Esta determinación simultanea del tiempo de vida y el coeficiente de difusión en ambas regiones del tiempo en picosegundos y nanosegundos dando información útil para la dinámica de los portadores.

Es posible determinar independientemente el coeficiente de difusión (D) y la recombinación del tiempo de vida (τ) del portador fotoexcitado para el decaimiento

observado en el tiempo como una función, y la constante del tiempo de decaimiento para las transiciones en espectroscopia están dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\tau} + \frac{4\pi^2 D}{A^2} \quad (4.1)$$

Acorde con la ecuación 1 la pendiente y los puntos a través del eje y en el gráfico $1/T$ contra $4\pi^2 D$ dando el coeficiente de difusión y el tiempo de vida respectivamente. Ellos también demostraron que el rápido decaimiento de la componente en el tiempo era independiente de la temperatura y la intensidad de la luz. En conclusión ellos hacen énfasis que es reversible un tiempo de relajación de picosegundos de un portador fotoexcitado (~ 100 ps) para un estado excitado.

Posteriormente en 1988 T. Higuchi y colaboradores en su artículo [10] midiendo el tiempo de vida de los portadores aplicando un campo magnético horizontal en silicio, determinando el tiempo de vida de los portadores minoritarios y su longitud de difusión. En conclusión ellos midieron el tiempo de vida de los portadores minoritarios por el modelo de Czochralsky aplicando un campo magnético MZN en silicio.

En 1997 Jan Hlavka [11] realiza una nueva técnica de contacto haciendo posible la medición del espectro de pendiente del foto efecto y del tiempo de relajación del foto efecto en silicio poroso y el tiempo característico para el rango del decaimiento del foto efecto obteniendo valores de 0.15 a 10ms.

En 1997 M. lyakas [12] y colaboradores estudia las deformación de relajación en SiGe/Si y utilizando un expresión de la relajación exponencial de Debye $\frac{[S(t)-S(0)]}{S(0)} = e^{(-t/\tau)}$ con un solo tiempo de relajación τ . Considerando que $\tau = \tau_0 e^{E_d/kt}$ corresponde a un proceso de

relajación activa térmicamente. Después en 1998 F. Faubert y M. Sanchez [13] propusieron un método numérico, el cual el método del cálculo se basa en la hipótesis de que es posible resolver en un único espectro TSDC (thermally stimulated depolarization current) solo con el pico del tiempo de relajación, obteniendo la siguiente expresión $\tau(T) = \tau_c e^{\left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right]}$ donde E_a es la energía de activación τ_c es el tiempo de compensación y T_c la temperatura de compensación.

I. Riech y colaboradores en el 2001 [14] presentaron un trabajo usando la técnica fotoacústica para obtener el tiempo de vida de los portadores no radiativo de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ y utilizando un modelo unidimensional y desarrollando la ecuación de difusión, obtiene el tiempo de relajación y la longitud de relajación, y en 2003 [15] presenta el tiempo de vida no radiativo en la recombinación del cuaternario características en las capas del tiempo de vida τ_{nrl}

En el 2003 S. Anikeev y colaboradores [16] en este artículo ellos reportan el tiempo de vida en aleaciones GaInAsSb tipo p determinado a temperatura ambiente por un método directo para las transiciones en fotoluminiscencia.

S. M. Savic 2006 [17] ellos definieron la relación entre la temperatura de sinterización el tiempo y el coeficiente de difusión del portador desarrollado por la técnica fotoacústica. En el 2008 Chan Kok Sheng [18] reporta para la caracterización térmica y óptica de las propiedades de transporte de conductores del silicio poroso usando la técnica fotoacústica obteniendo el tiempo de vida para el silicio poroso tipo n y p. J. L. Jimenez-Perez en 2008 [19] ellos utilizan espectroscopia fotoacústica para determinar el tiempo de relajación no radiativo NRRT de nano partículas de oro contaminados con PpIX determinando así $\tau = 29 \pm 0.001 \text{ ms}$ para este material.

4.2 Teoría

Considerando la incidencia de un haz de luz monocromático, modulado a una frecuencia $\omega = 2\pi f$ sobre una muestra, con un tiempo de relajación no radiativo τ , a esa longitud de onda, se obtiene que para muestras ópticamente opacas la amplitud y la diferencia de fase de la señal FA obtenida con la CFA, están dadas respectivamente por:

$$A = C_0 \frac{1}{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} \frac{1}{f\sqrt{\cosh(2a_s l_s) - \cos(2a_s l_s)}} \quad (4.2)$$

$$\Delta\varphi = 2\text{atan}\left(\frac{1}{\omega\tau}\right) - 2\text{atan}\left[\frac{\tan(a_s l_s)}{\tanh(a_s l_s)}\right] - \pi \quad (4.3)$$

Donde

$$C_0 = \frac{\sqrt{2\alpha_s \alpha_g} V_0 I_0}{T_0 l_g k \pi} \quad (4.4)$$

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

En la ecuación (1 y 2), $1/\sqrt{1+(\omega\tau)^2}$ y $2\text{atan}\left(\frac{1}{\omega\tau}\right) - \frac{\pi}{2}$ representa la amplitud y la fase respectivamente de la contribución del mecanismo de retardo en la generación de calor ocasionado al considerar finito τ , en tanto que, $(f\sqrt{\cosh(2a_s l_s) - \cos(2a_s l_s)})^{-1}$ y $-\text{atan}\left[\frac{\tan(a_s l_s)}{\tanh(a_s l_s)}\right] - \frac{\pi}{2}$ son la amplitud y la fase debidos al mecanismo de difusión térmico. Dado que en los semiconductores $\tau \sim 10^{-6} \text{seg}$, entonces la contribución del mecanismo de retardo en la amplitud de la señal FA, es esencialmente la unidad, para todas las frecuencias practicas en FA, así, podemos eliminar este factor en la ecuación (4.2). De esta manera la ecuación (4.2) se reduce a la expresión que es la misma aplicada en el modelo de difusión térmico:

$$A' = C_0 \frac{1}{f \sqrt{\cosh(2a_s l_s) - \cos(2a_s l_s)}} \quad (4.5)$$

Para materiales con gran capacidad de difusión de difusión calor como los metales, algunos semiconductores y otros, así como muestras cuyo espesor es pequeño el régimen térmicamente grueso puede ocurrir en cientos o varios miles de Hz. Esta dificultad puede evitarse con un método que analice la señal FA a bajas frecuencias de modulación. En el régimen térmicamente fino, a saber si $\sqrt{\frac{f}{f_c}} = x = l_s a_s \ll 1$, la amplitud de la señal FA dada en la Ec.(4.3) se reduce a:

$$A = \frac{c_0}{l_s} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (4.6)$$

En este caso, la amplitud de la señal FA decrece como $f^{-3/2}$ con el incremento en la frecuencia de modulación y no posible obtener α_s mediante ajuste a los datos experimentales. Por otra parte, si $f/f_c \leq (\pi/2)^2$ la expresión de la fase, Ec.(4.3) se puede escribir en forma lineal

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\pi f_c} f - \frac{3\pi}{4} \quad (4.7)$$

Por tanto, podemos asegurar que la fase de la señal FA decrece linealmente con la frecuencia de modulación en este intervalo. Luego la difusividad térmica α_s se puede obtener a partir de la determinación de la pendiente de la fase mediante ajuste con los datos experimentales.

Además, el tiempo de difusión de calor a través de la muestra τ_s se relaciona con la difusividad térmica α_s de la siguiente manera $\alpha_s = l_s^2/\tau_s$ siendo esta la pendiente de Ec. (4.7) y es válido para frecuencias de modulación en el intervalo $0 \leq f < (\pi/2)^2 f_c \approx 2.467 f_c$ por tanto por medio del ajuste de los datos experimentales de la fase de la señal FA a la Ec. (4.7) se puede obtener el tiempo de difusión de calor a través de la muestra τ_s , y de este la frecuencia de corte $f_c = \alpha_s/\pi l_s^2$ y la difusividad térmica α_s de la muestra en estudio.

Una vez que la frecuencia de corte f_c , y por tanto la difusividad térmica de la muestra α_s , han sido obtenidos, podemos obtener el tiempo de relajación no radiativo τ por Ec. (4.3). Mediante la aproximación Ec. (4.7), esta ecuación puede escribirse, para $0 \leq \frac{f}{f_c} < (\pi/2)^2$ en la forma:

$$\Delta\phi' = \text{atan}\left(\frac{1}{\omega\tau}\right) - \tau_s f - \frac{3\pi}{4} \quad (4.8)$$

O bien utilizando Ec. (4.3)

$$\Delta\phi' = \text{atan}\left(\frac{1}{\omega\tau}\right) - \text{atan}\left[\frac{\tan(f/f_c)}{\tanh(f/f_c)}\right] - \pi \quad (4.9)$$

En esta, la única cantidad desconocida es τ , la cual puede obtenerse a partir del ajuste con los datos experimentales de la fase de la señal FA.

4.3 *Diseño experimental*

Consideremos la sección transversal del micrófono de electreto que se muestra en la figura 1. La hoja de electreto tiene una densidad de carga σ_0 , una constante dieléctrica ϵ , un espesor l y está separada de la base metálica por una capa de aire de espesor s . Si una onda de sonido incide sobre la membrana del electreto, el espesor s de la capa de aire variará periódicamente, ocasionando cambios en los campos eléctricos e induciendo cargas en las capas dieléctricas. Este mecanismo genera una diferencia de potencial V a través del resistor R . Esta diferencia de potencial es la cantidad que nos interesa, para la cual presentaremos algunos modelos teóricos que describen su comportamiento, en los cuales se basa el análisis de los resultados experimentales.

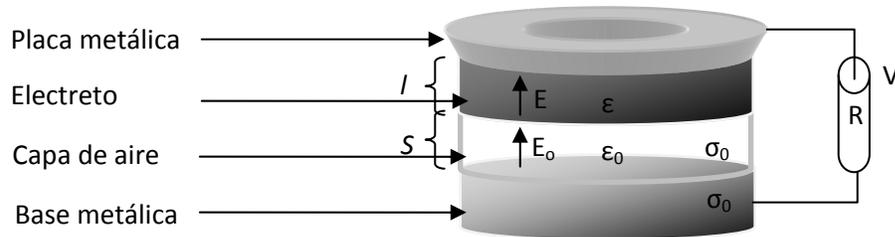


Figura 4.1 esquema de un micrófono de electreto.

Las muestras estudiadas fueron una de silicio cristalino tipo *n* con una densidad de impurezas $n = 2.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y con resistividad de $\rho = 1-5 \text{ } \Omega\text{cm}$, y con un espesor de $290 \mu\text{m}$, una muestra de GaAs cristalino tipo *n* con densidad de impurezas $n \sim 10^{18}$ y un espesor de $530 \mu\text{m}$. En la tabla 1 que se da a continuación, se proporciona el espesor de estas muestras, el cual fue medido con un tornillo micrométrico marca Mitutoyo con precisión de una micra, junto con el tiempo de difusión τ_s (el cual está relacionado con la frecuencia de corte $\tau_s = \frac{1}{\pi f_c}$), la frecuencia de corte f_c y difusividad térmica α_s ya determinados.

Muestra	f_c (Hz)	α_{eff} (cm ² /s)	l (μm)	τ_s (ms)
Si n	351	0.93	290	0.9
Si p	128	0.89	470	2.4
Si n	104	0.89	520	3
Si p	104	0.89	520	3
GaAs	29	0.26	530	10

Tabla 4.1 se muestra las características de las muestras semiconductoras a las cual le mediremos el tiempo de relajación

4.4 Resultados y discusiones

En la figura 4.2 se muestra la gráfica de la fase de la señal FA contra la frecuencia de modulación para la muestra de silicio. Esta gráfica no muestra el comportamiento lineal que se presenta en la figura 3 debido a que es tal y como se registra en el experimento, por lo que lleva incluida la respuesta del micrófono.

En la figura 4.2 se muestra la comparación entre la fase de la señal FA (puntos experimentales) y la curva teórica en la que se considera una generación de calor instantánea (en esta se desprecia el tiempo de relajación). Se observa que aparece una

diferencia entre estas, aproximadamente desde los 150 Hz, la cual se incrementa con la frecuencia de modulación, de manera que para $f = 600$ Hz esta diferencia ya es notable. Además, los puntos experimentales quedan debajo de la curva teórica debido al retraso de fase de la señal FA ocasionada por el retardo en la generación del calor (por lo finito del tiempo de relajación). Todo esto se explica por la forma teórica de la contribución del mecanismo de retardo en la generación del calor, dada por el primer término de la Ec. (4.3).

En la figura 3 se muestra la fase de la señal FA (puntos experimentales) y el mejor ajuste obtenido con la Ec. (4.9), manteniendo al tiempo de relajación como parámetro de ajuste, y utilizando el valor de la frecuencia de corte dado en la tabla 1. El resultado $\tau = 7.6 \mu\text{s}$ esta en el orden de lo esperado para esta muestra.

Se intentó hacer lo mismo para la muestra de GaAs, pero debido a que para esta se tiene que $f_c = 41$ Hz no fue posible observar debajo de $(\pi/2)^2 f_c = 101$ Hz algún cambio entre los puntos de la fase de la señal FA y la curva teórica en la que se considera una generación de calor instantánea. Esto debido a que, como se explico anteriormente, la contribución del mecanismo de retardo en la generación del calor se incrementa con la frecuencia de modulación. La diferencia con el resultado para la muestra de silicio, es que en esta la frecuencia de corte es de 318 Hz, lo que nos permite analizar hasta frecuencias de $(\pi/2)^2 f_c = 785$ Hz.

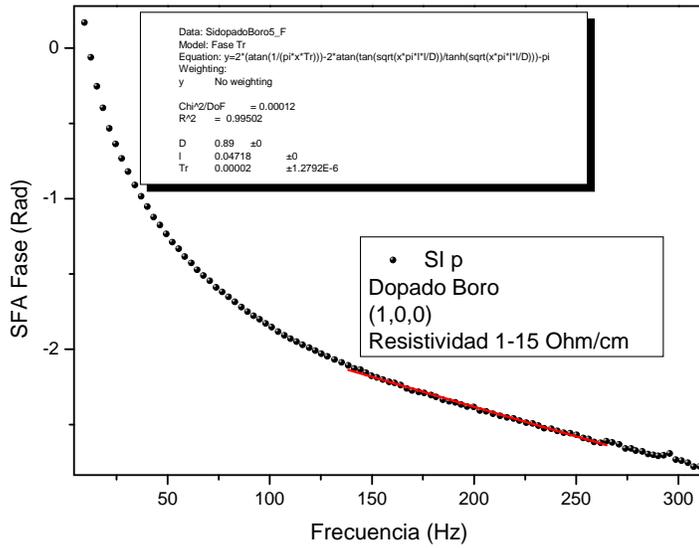


Figura 4.2 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra del silicio tipo p con un espesor de 470µm

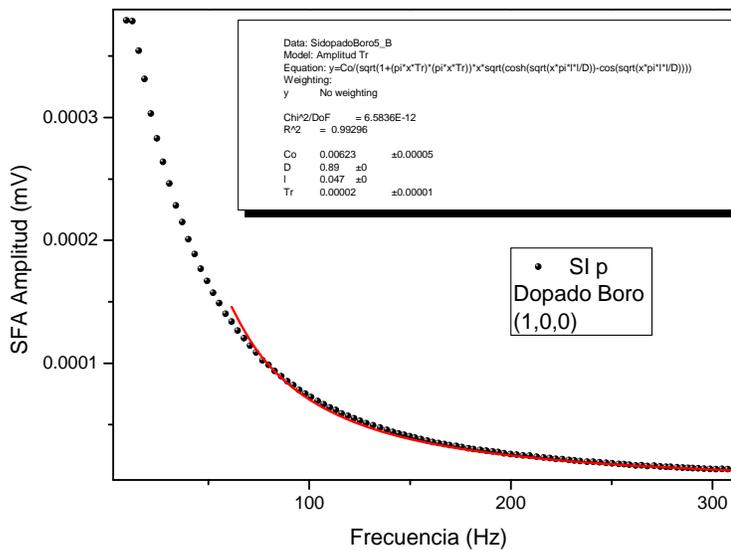


Figura 4.3 grafica de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra del silicio tipo p, un espesor de 470µm

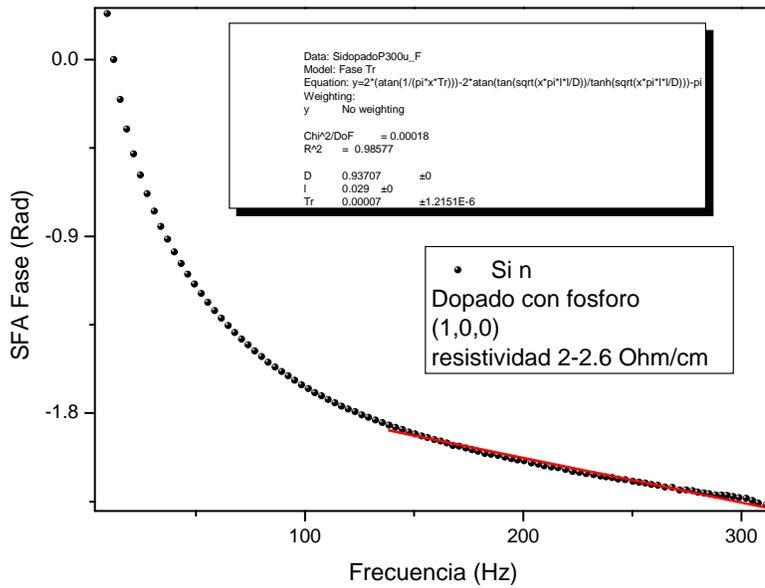


Figura 4.4 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra del silicio tipo n con un espesor de 290 μm

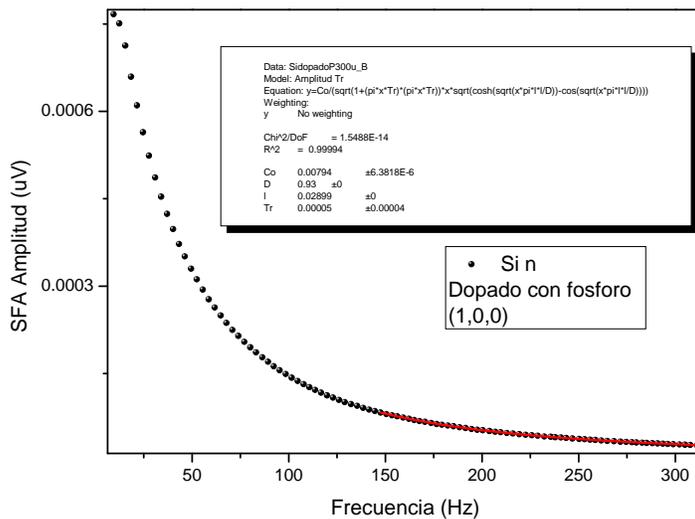


Figura 4.5 grafica de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra del silicio tipo n con un espesor de 290 μm

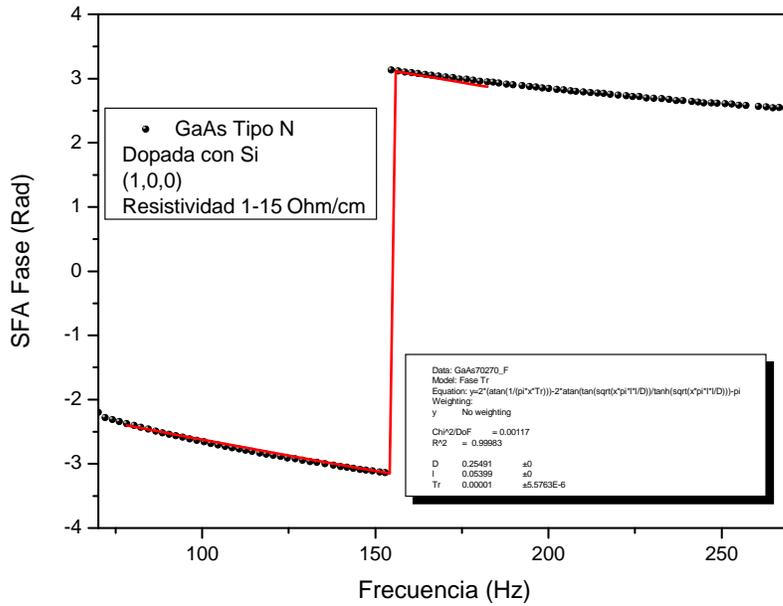


Figura 4.6 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de GaAs tipo n, con un espesor de 530 μm

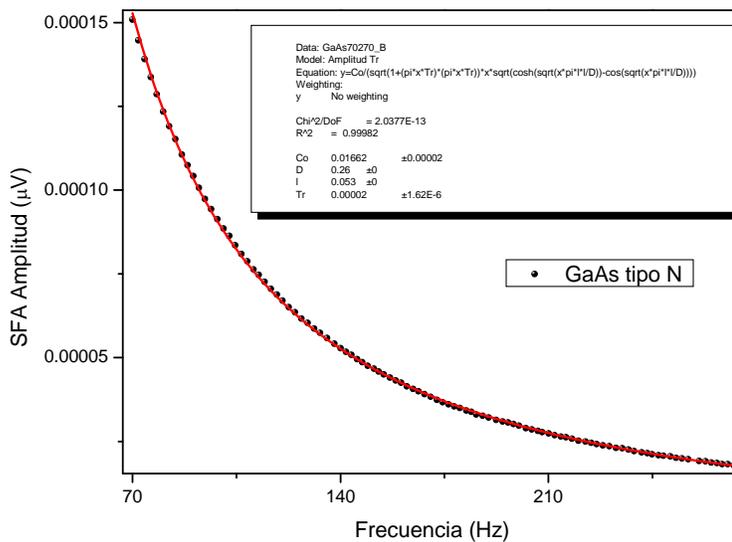


Figura 4.7 grafica de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de GaAs tipo n, con un espesor de 530 μm

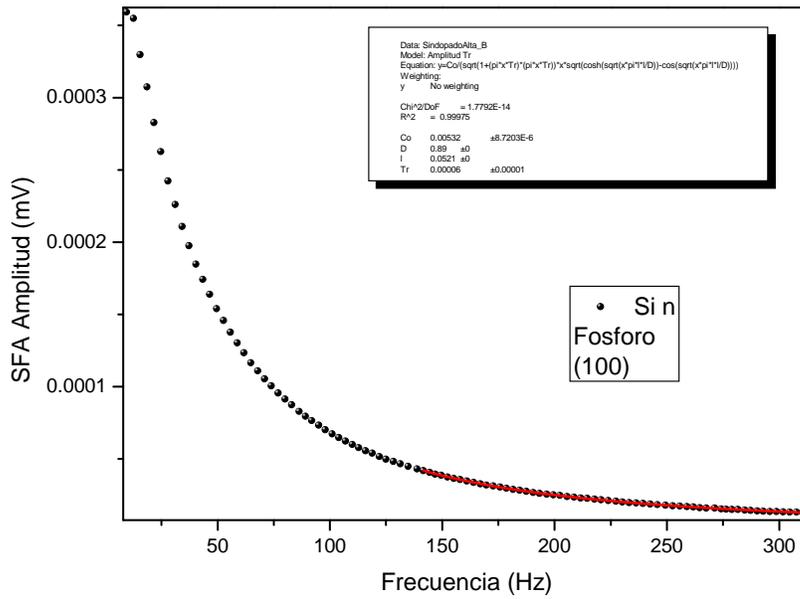


Figura 4.8 grafica de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio tipo n, con un espesor de 520 μm

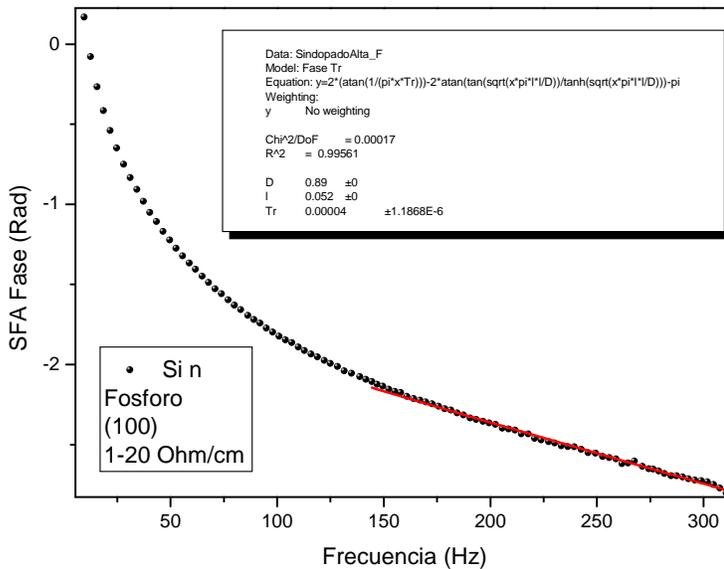


Figura 4.9 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio tipo n, con un espesor de 520 μm

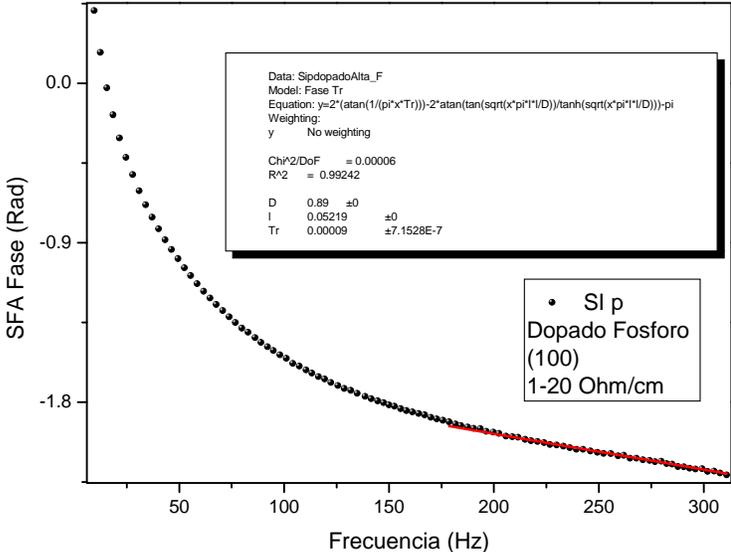


Figura 4.10 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio tipo p, con un espesor de 520 μm

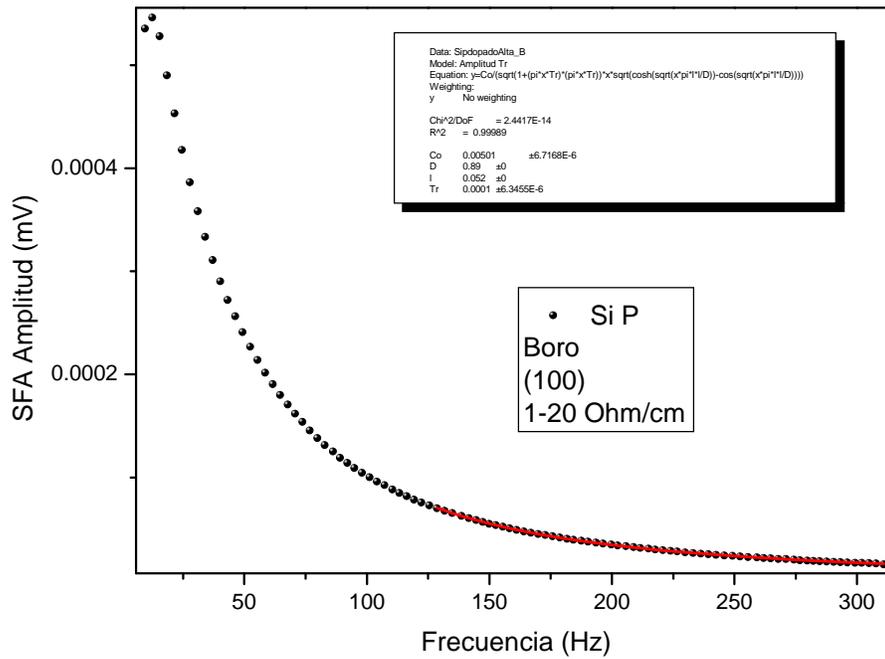


Figura 4.11 grafica de la amplitud de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio tipo p, con un espesor de 520 μm

Muestra	$l(\mu\text{m})$	$\tau_s(\text{ms})$	$\tau(\text{ms})$
Si n	290	0.9	0.07
Si p	470	2.4	0.02
Si n	520	3	0.05
Si p	520	3	0.1
GaAs	530	10	0.01

Tabla 4.2 se muestra los tiempos de relajación y el tiempo de difusión térmica.

Como complemento de este capítulo aplicaremos el tiempo de relajación para las muestras de silicio poroso mencionada en el capítulo anterior.

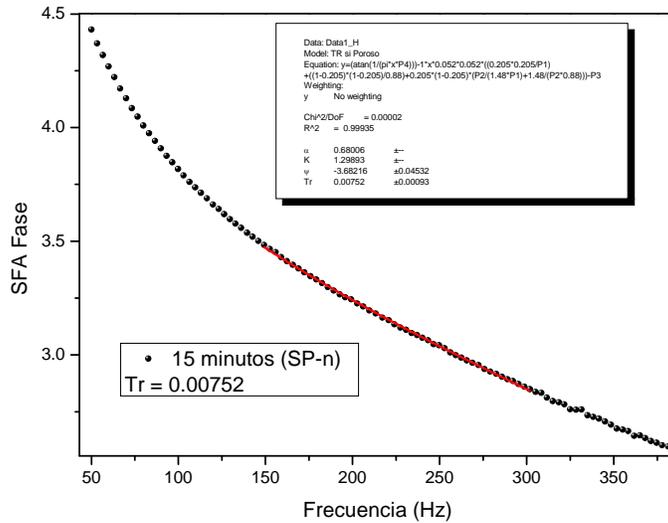


Figura 4.12 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio poroso con 15 minutos de ataque.

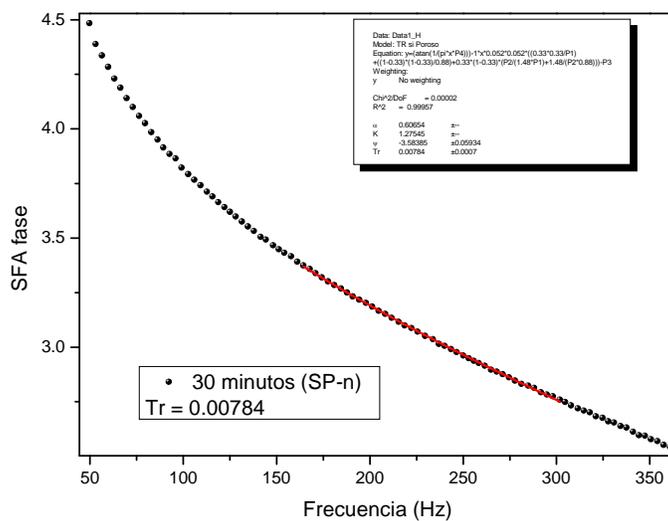


Figura 4.13 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio poroso con 30 minutos de ataque.

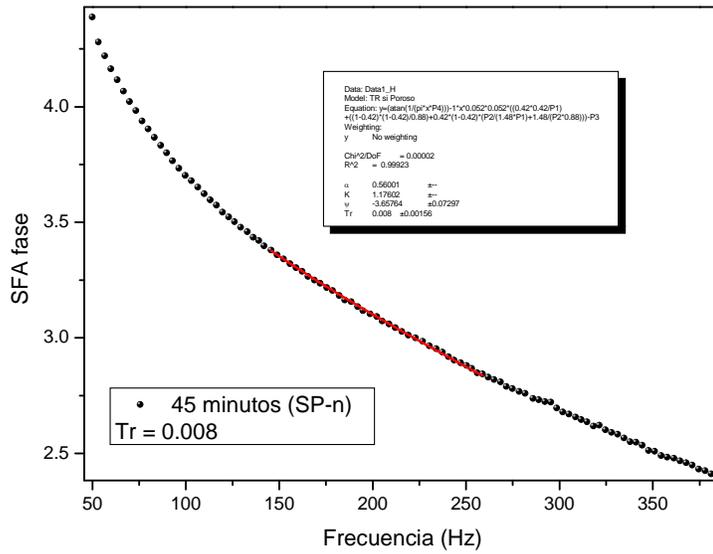


Figura 4.14 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio poroso con 45 minutos de ataque.

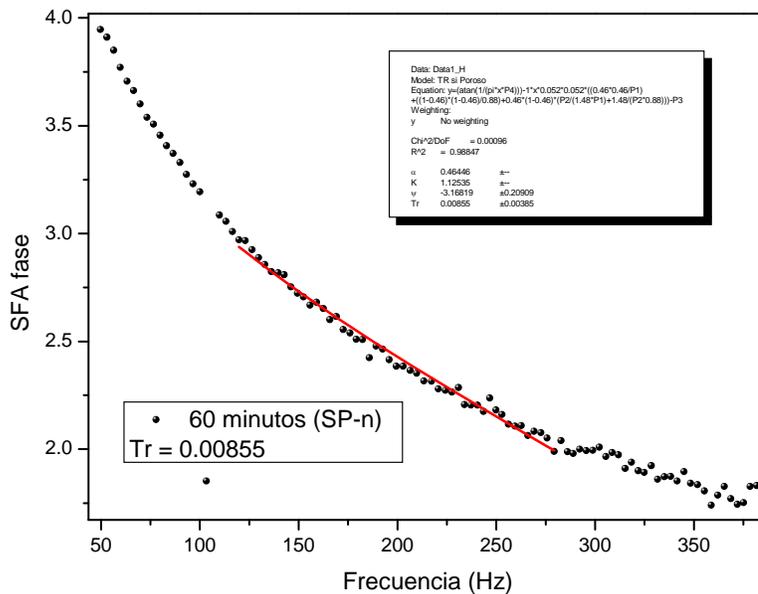


Figura 4.15 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio poroso con 60 minutos de ataque.

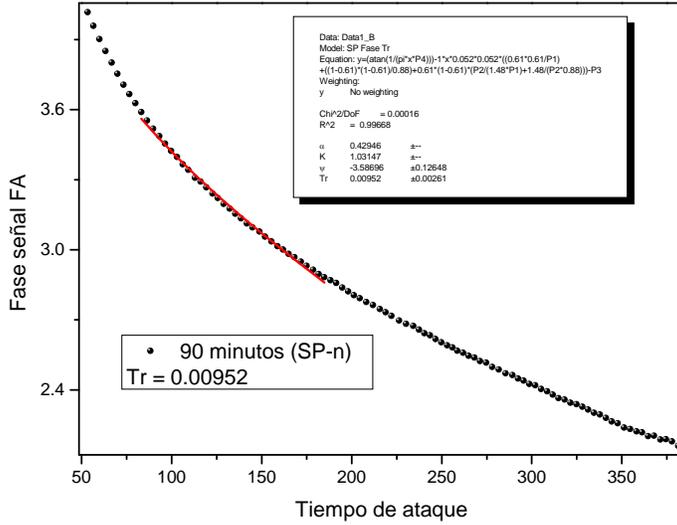


Figura 4.16 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio poroso con 90 minutos de ataque.

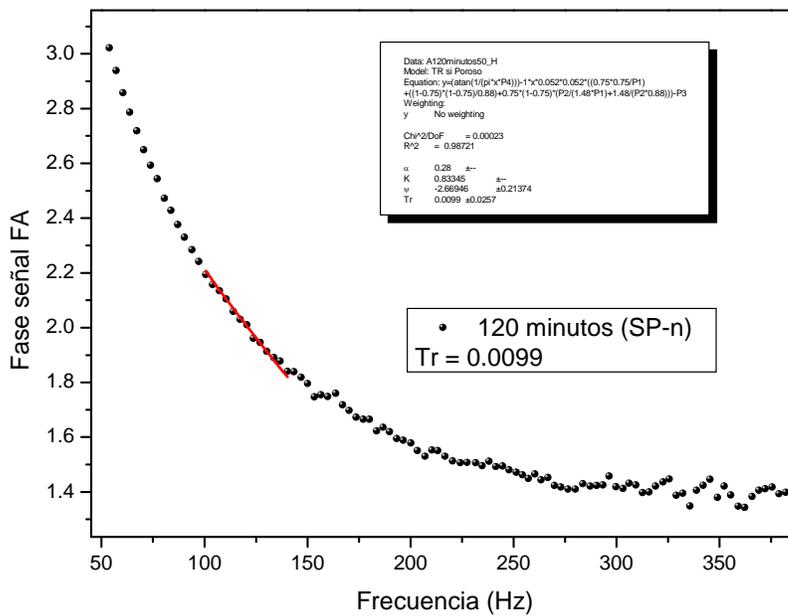


Figura 4.17 grafica de la fase de la señal FA contra la frecuencia para determinar el tiempo de relajación para la muestra de silicio poroso con 120 minutos de ataque.

Muestra	$l(\mu m)$	K_{eff}	$\tau (ms)$
15	520	1.29	7.52
30	520	1.27	7.8
45	520	1.17	8.00
60	520	1.12	8.55
90	520	1.03	9.52
120	520	0.83	9.99

Tabla 4.3 Tiempo de relajación silicio poroso

4.5 Bibliografía.

1. L. Eaves, H. Vargas and P. J. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 768 (1981).
2. L. C. M. Miranda, *Appl. Opt.* **21**, 2923 (1982).
3. A. N Vasilev and V. B. Bandomirskii, *Sov. Phys.- Semicond.* **18**, 1095 (1984); **18**, 1221(1994).
4. V. A. Sablikov and V. B. Bandomirskii, *Phys.Status Solidi* **120**, 471 (1983).
5. M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Manzanares, H. Vargas and L. C. M. Miranda *Means. Sci. Technol.* **2**, 396-401 (1991).

6. José Antonio Calderón Arenas, Tesis De Doctorado Estudio de la Difusión de Calor en Semiconductores, Materiales Porosos y Metales mediante la Técnica Fotoacústica, México, (1997).
7. Y. Aoyagi, Y. Segawa, S. Namba, T. Suhara, H. Nishihara y H. Gamo Phys. Status solidi A 67, (1981) 669
8. Y. Aoyagi, Y. Segawa, y S. Namba, Phys. Rev. B25 (1982) 1453
9. Shuji Komoro, Yoshinobu Aoyagi, Yusaburo Segawa, Susumu Namba, Akio Masuyama, Hioraki Okamoto, y Yoshihiro Hamakawa Appl. Phys. Lett 42 (1983) 79
10. T. Higuchi, E. Gaylord, G. A. Rozgony, y F. Shimura Appl. Phys. Lett 53 (1988) 1850
11. Jan Hlávka J. Appl. Phys. 81 (3) (1997) 1404
12. M. Lyakas, D. Parnis, W. D. Kaplan, E. Zolotoyabko, M. Eizenberg, V. Demuth, y H. P. Strunk Appl. Phys. Lett 70 (10) (1997) 1287
13. F. Faubert, y M. Sanchez J. Appl. Phys 84 (3) (1998) 1541
14. I. Riech, M. L. Gomez-Herrera, P. Diaz, J. G. Mendoza-Alvarez, J. L. Herrera-Perez, y E. Marín J. Appl. Phys. 79 (7) (2003) 964
15. I. Riech, J. G. Mendoza-Alvarez, M. L. Gomez-Herrera, y J. L. Herrera-Perez Semicond Sci. Technol 18 (2003) 763

16. S. Anikeev, D. Donetsky, G. Belenky, S. Luryi C. A. Wang, J. M. Borrego Appl. Phys. Lett 83 (16) (2003) 3317
17. S. M. Savic, O. S. Aleksic, M. V. Nikolic, D. T. Lukovic V. Pejovic, P. M. Nikolic Materials science engineering B 131 (2006) 216
18. Chan Kok Sheng, W. mahmood Mat Yunus, Wna Md. Zin Wan Yunus, Zainal Abidin Talib, Anuar Kassim. Physica B 403 (2008) 2634
19. J. L. Jiménez-Pérez, A. Cruz-Orea, E. Maldonado Alvarado, J. F. Sanchez Ramirez, E. Ramon-Gallegos, J. G. Mendoza-Alvarez. Appl. Surface Scie. 255 (2008) 643

Conclusiones

En este capítulo presentamos las conclusiones de los resultados más importante fue la determinación del tiempo de relajación del silicio poroso como para los semiconductores. De esta conclusión podemos definir que para materiales semiconductores hay una interacción que hay que tener en cuenta la cual depende de los portadores haciendo generar así una duplicación del la expresión para la determinación del tiempo de relajación.

Mientras que para el silicio poroso el material caracterizado da una similitud y por primera vez determinamos las propiedades térmicas de los poros. Siendo esta la importancia de medir propiedades de los nano tubos aplicando un modelo de dos capas.