



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado



“Determinación de la difusividad térmica de películas delgadas de óxidos metálicos mediante termoreflectancia transitoria”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Ingeniería Mecánica

Presenta:

Ing. Guadalupe Esmeralda Ibarra Silva

Asesor:

Dr. Francisco Gerardo Pérez Gutiérrez



UASLP

Universidad Autónoma
de San Luis Potosí

17 de julio de 2014

**ING. GUADALUPE ESMERALDA IBARRA SILVA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Francisco Gerardo Pérez Gutiérrez**, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado en la **Maestría en Ingeniería Mecánica**, me es grato comunicarle que en la Sesión de Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 17 julio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

**"DETERMINACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ÓXIDOS METÁLICOS MEDIANTE TERMOREFLECTANCIA
TRANSITORIA"**

Introducción.

- I. Conceptos básicos de películas delgadas: procesos de fabricación, propiedades térmicas y conducción de calor a microescala.
- II. Modelado de películas delgadas irradiadas por pulsos láser ultracortos mediante el método de elemento finito.
- III. Implementación experimental de la técnica de termoreflectancia transitoria.
- IV. Ajuste teórico experimental para la determinación de la difusividad térmica.

Conclusiones.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ATENTAMENTE



**FACULTAD DE
INGENIERÍA**

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria - CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336
www.uaslp.mx

M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ

DIRECTOR.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ingeniería Mecánica

El firmante, Dr. Francisco Gerardo Pérez Gutiérrez, profesor-investigador de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

HACE CONSTAR

Que la tesis que tiene por título “Determinación de la difusividad térmica de películas delgadas de óxidos metálicos mediante termoreflectancia transitoria”

Presentada por la Ing. Guadalupe Esmeralda Ibarra Silva

Para optar al grado de:

Maestra en Ingeniería Mecánica

Ha sido realizada bajo mi dirección.

San Luis Potosí, S.L.P. a 10 de Octubre del 2014



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Aclaración

El presente trabajo que lleva por título

“Determinación de la difusividad térmica de películas delgadas de óxidos metálicos mediante termoreflectancia transitoria”

Se realizó en el periodo de Enero de 2013 a Septiembre de 2014 bajo la asesoría del Dr. Francisco Gerardo Pérez Gutiérrez.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este documento y asume la responsabilidad total del mismo.

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento de Tesis para fines académicos.

Guadalupe Esmeralda Ibarra Silva.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Francisco Gerardo Pérez Gutiérrez, por el tiempo, apoyo, confianza, atención y paciencia que me brindó durante la realización de este trabajo.

A los Drs. Dirk Frederik De Lange, Ricardo Romero Méndez y Francisco Oviedo Tolentino, miembros del comité de revisión de tesis, por sus valiosos comentarios que ayudaron a enriquecer este proyecto.

A los Drs. Miguel Ángel Camacho López y Marco Antonio Camacho López, por el tiempo, apoyo y conocimientos que me brindaron durante mi estancia en la Universidad Autónoma del Estado de México.

A mis compañeros de maestría, por su amistad y por ofrecerme su ayuda en todo momento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

A mi familia, por escucharme y apoyarme en cada decisión y paso que doy en mi vida y sobre todo por enseñarme a trabajar duro para alcanzar las metas que me proponga.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la implementación experimental y un estudio teórico de la técnica de termorefectancia transitoria para la determinación de la difusividad térmica de películas delgadas de óxidos metálicos. Se realizó un modelo teórico haciendo algunas simplificaciones al fenómeno presente en dicha técnica para ser comparado con los resultados obtenidos de manera experimental, la solución de dicho modelo se llevó a cabo utilizando análisis por el Método de los Elementos Finitos con el software COMSOL.

Para la estimación del valor de difusividad térmica se realiza una comparación (ajuste de curva) de los resultados obtenidos experimental y computacionalmente. Dado que los resultados experimentales son únicos para cada película delgada, se varían las propiedades térmicas introducidas al modelo hasta lograr que lo obtenido del experimento y del modelo coincida.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABLAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
Aspectos generales.....	1
Propuesta de trabajo.....	2
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos.....	2
Organización de la tesis.	3
1 CONCEPTOS BÁSICOS DE PELÍCULAS DELGADAS: PROCESOS DE FABRICACIÓN, PROPIEDADES TÉRMICAS Y CONDUCCIÓN DE CALOR A MICROESCALA.....	4
1.1 Películas delgadas.	4
1.2 Métodos de obtención de películas delgadas.	5
1.2.1 Procesos físicos.	6
1.2.2 Procesos físico-químicos.....	7
1.2.3 Procesos químicos.....	8
1.3 Propiedades térmicas.....	10
1.4 Técnicas experimentales para la determinación de la difusividad térmica.	13
1.4.1 Técnicas para la determinación de la difusividad térmica para materiales “bulk media”.	15
1.4.2 Técnicas para la determinación de la difusividad térmica para materiales en “película delgada”.	17
1.4.3 Técnica de termoreflectancia transitoria.	20

1.5	Transferencia de calor a microescala.....	24
1.5.1	Modelado.....	26
1.6	Conclusiones del capítulo.....	30
2	MODELADO DE PELÍCULAS DELGADAS IRRADIADAS POR PULSOS LÁSER MEDIANTE EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO.....	32
2.1	Modelo.....	32
2.1.1	Simplificaciones.....	32
2.1.2	Geometría.....	38
2.1.3	Mallado.....	38
2.1.4	Convergencia.....	39
2.2	Resultados.....	41
2.2.1	Película delgada de bismuto metálico.....	41
2.2.2	Película delgada de óxido de titanio.....	44
2.3	Conclusiones del capítulo.....	47
3	IMPLEMENTACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA DE TERMOREFLECTANCIA TRANSITORIA.....	48
3.1	Arreglo experimental.....	48
3.1.1	Aspectos importantes del arreglo experimental.....	49
3.2	Películas delgadas empleadas.....	52
3.3	Resultados.....	54
3.3.1	Película delgada de bismuto metálico.....	54
3.3.2	Película delgada de óxido de bismuto.....	55
3.3.3	Película delgada de óxido de molibdeno.....	55
3.3.4	Película delgada de óxido de titanio.....	56
3.4	Conclusiones del capítulo.....	56
4	AJUSTE TEÓRICO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA.....	57

4.1	Ajuste de curvas.	57
4.2	Resultados.	58
4.2.1	Película delgada de bismuto metálico.	58
4.2.2	Película delgada de óxido de bismuto.	60
4.2.3	Película delgada de óxido de molibdeno.	62
4.2.4	Película delgada de óxido de titanio.	64
4.3	Resumen de resultados.	67
4.4	Conclusiones del capítulo.	67
CONCLUSIONES		69
Trabajo futuro		70
REFERENCIAS.....		73

LISTA DE FIGURAS

1.1 Fotografía de una película delgada [1].	4
Figura 1.2 Diagrama esquemático de los procesos de evaporación [4].	6
Figura 1.3 Diagrama esquemático del proceso de epitaxia de haces moleculares [4].	6
Figura 1.4 Diagrama esquemático del proceso de sputtering [4]	7
1.5 Diagrama esquemático de los procesos de plasma [4].	8
Figura 1.6 Diagrama esquemático de los procesos de deposición química en fase vapor [4].	8
Figura 1.7 Diagrama esquemático de los procesos de implantación iónica [4].	9
Figura 1.8 Diagrama esquemático del proceso de electrodeposición [4].	9
Figura 1.9 Efectos de la excitación óptica a una muestra [7].	14
Figura 1.10 Diagrama esquemático del método de onda divergente [8].	15
Figura 1.11 Diagrama esquemático del método de onda convergente [8].	16
Figura 1.12 Diagrama esquemático del método de respuesta transitoria [8].	18
Figura 1.13 Diagrama de la técnica 3ω [9].	19
Figura 1.14 Configuraciones de la técnica de TRT [20].	24
Figura 1.15 Mecanismos de dispersión de los portadores de calor [21].	25
Figura 2.1 Simplificación del problema real.	34
Figura 2.2 Distribución temporal de intensidad, asumiendo un perfil gaussiano del haz láser.	36
Figura 2.3 Dominio utilizado para modelo teórico.	38
Figura 2.4 Ejemplo de mallado utilizado.	38
Figura 2.5 Gráfica de convergencia para la discretización del dominio espacial.	40
Figura 2.6 Gráfica de convergencia para la discretización temporal.	40
Figura 2.7 Distribución espacial de temperaturas a 35 ps, 1 ns y 2 ns para película delgada de bismuto metálico	43
Figura 2.8 Temperatura superficial de película metálica de bismuto obtenida del modelo computacional.	43

Figura 2.9 Distribución espacial de temperatura a 35 ps, 1 ns y 2 ns para película delgada de óxido de titanio.	46
Figura 2.10 Temperatura superficial como función del tiempo obtenida mediante el modelo computacional.	47
Figura 3.1 Arreglo experimental implementado para la técnica de TRT basado en calentamiento y detección frontales para el presente trabajo	48
Figura 3.2 Arreglo experimental implementado.	52
Figura 3.3 Fotografías de las películas delgadas estudiadas.	53
Figura 3.4 Resultados obtenidos experimentalmente.....	54
Figura 4.1 Comparación de resultados numéricos y experimentales para una película delgada de bismuto.....	58
Figura 4.2 Ajuste de curva para película delgada de bismuto metálico.....	59
Figura 4.3 Acercamiento en el intervalo de 400 a 800 ps para la película delgada de bismuto metálico.	60
Figura 4.4 Comparación de resultados numéricos para bismuto metálico ($\alpha = 6.59 \times 10^{-6}$) y experimentales para una película delgada de óxido de bismuto.	61
Figura 4.5 Ajuste de curva para película delgada de óxido de bismuto.....	61
Figura 4.6 Acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps para película delgada de óxido de bismuto.....	62
Figura 4.7 Comparación de resultados numéricos y experimentales para una película delgada de óxido de molibdeno.....	63
Figura 4.8 Ajuste de curva para película delgada de óxido de molibdeno.....	63
Figura 4.9 Acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps para película delgada de óxido de molibdeno.....	64
Figura 4.10 Comparación de resultados numéricos y experimentales para una película delgada de óxido de titanio.....	65
Figura 4.11 Ajuste de curva para película delgada de óxido de titanio.	65
Figura 4.12 Acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps para película delgada de óxido de titanio.....	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1 Propiedades del sustrato.	41
Tabla 2-2 Propiedades de bismuto metálico.	41
Tabla 2-3 Longitudes de penetración del calor para película delgada de bismuto metálico	42
Tabla 2-4 Propiedades de óxido de titanio [23], [24].	44
Tabla 2-5 Longitudes de penetración de calor para película delgada de óxido de bismuto.	45
Tabla 4-1 Resumen de parámetros y valores de difusividad térmica determinados para el presente trabajo.	67

INTRODUCCIÓN

Aspectos generales.

Las propiedades termofísicas de películas delgadas son tan importantes como sus propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas y ópticas en la ciencia y tecnología modernas. Sin embargo hay muy pocos datos cuantitativos de éstas ya que las técnicas de medición son mucho más complicadas que cuando se trata de un volumen mayor de material.

La medición de propiedades térmicas de películas delgadas es de gran importancia en muchas áreas de la física y la ingeniería. Por ejemplo en el desarrollo de dispositivos electrónicos es necesario para diseñar circuitos electrónicos fabricados de materiales semiconductores de alta fiabilidad [1].

Las películas delgadas cerámicas son las más utilizadas ya que su relativa dureza y pasividad química hacen de interés a este tipo de recubrimientos para la protección de sustratos contra la corrosión, la oxidación y el desgaste [1].

Las películas metálicas juegan un papel importante en el proceso de disipación de calor en estructuras delgadas, en el caso de óxidos metálicos (dieléctricos) es necesario conocer sus propiedades térmicas ya que son utilizados como aislantes [1].

Las películas delgadas de óxido de vanadio pueden ser utilizados eficazmente como una fuente de autocalentamiento para derretir hielo a temperaturas bajo cero para vehículos de pila de combustible. También son utilizadas para sensores y para conversión fotovoltaica [1].

Propuesta de trabajo.

En el presente trabajo se propone determinar la difusividad térmica de películas delgadas de óxidos de titanio, molibdeno y bismuto mediante la técnica óptica de termoreflectancia transitoria. Para ello, se desarrolla un arreglo experimental y un modelo computacional basado en el Método de Elementos Finitos (MEF) mediante el uso de un software comercial. El modelo representa el fenómeno de calentamiento debido a un pulso láser ultracorto incidente en la superficie de una película delgada y posteriormente su enfriamiento debido a convección natural. En el arreglo experimental, se trata de reproducir la técnica de Termoreflectancia Transitoria (TRT) con la tecnología disponible. Se espera que mediante una comparación de los resultados obtenidos de manera experimental y computacional se permita hacer una estimación del valor de la difusividad térmica de las películas anteriormente mencionadas.

Objetivo general

Determinar la difusividad térmica de películas delgadas de óxidos metálicos de titanio, molibdeno y bismuto mediante un ajuste de un modelo teórico a los resultados obtenidos mediante el trabajo experimental de la técnica de TRT.

Objetivos específicos

- 1.- Revisión bibliográfica acerca de los alcances de la técnica de TRT.
- 2.- Analizar a fondo cada una de las etapas de la técnica para identificar los factores importantes en ella y así poder realizar simplificaciones que no afecten a los resultados.
- 3.- Realizar un modelo teórico capaz de representar la física presente en la implementación de la técnica de TRT.
- 4.- Implementar un arreglo experimental de TRT.
- 5.- Realizar el trabajo experimental con las películas delgadas que se desean estudiar.
- 6.- Cálculo de la difusividad térmica en base al ajuste de los resultados teóricos a los experimentales.

Organización de la tesis.

Este trabajo se encuentra organizado en cuatro capítulos. En el primero se habla de conceptos relacionados con películas delgadas, así como los procesos mediante los que se fabrican, sus propiedades, las formas de determinarlas y modelarlas.

En el segundo capítulo se explica detalladamente la forma en que se modelará el fenómeno físico involucrado, y las simplificaciones que se realizan. Se muestran las ecuaciones correspondientes al modelo seleccionado y las condiciones de contorno que se utilizarán para su solución. Además se presentan los resultados obtenidos para los distintos materiales.

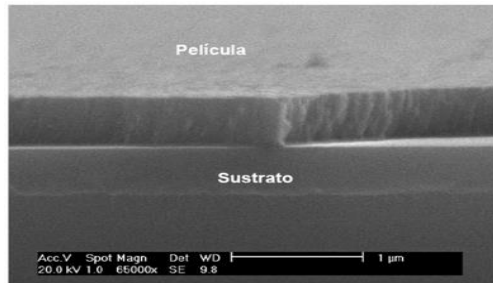
En el tercer capítulo se presenta la implementación del arreglo experimental utilizado, se explica la función de sus componentes y los aspectos importantes para realizar las pruebas y se muestran los resultados obtenidos para cada película delgada irradiada.

Finalmente, en el cuarto capítulo se presenta la comparación de lo obtenido del modelo computacional y el trabajo experimental así como el ajuste de dichos resultados para la determinación de la difusividad térmica.

1 CONCEPTOS BÁSICOS DE PELÍCULAS DELGADAS: PROCESOS DE FABRICACIÓN, PROPIEDADES TÉRMICAS Y CONDUCCIÓN DE CALOR A MICROESCALA

1.1 Películas delgadas.

Una película delgada (figura 1.1) es una capa de material con espesor del rango de fracciones de nanómetro hasta varios micrómetros que son depositadas sobre diferentes superficies. Tienen numerosas aplicaciones, tales como componentes de electrónicos, conductores, recubrimientos ópticos, sistemas fotovoltaicos [1].



1.1 Fotografía de una película delgada [1].

La inmensa mayoría de los dispositivos tecnológicos avanzados fabricados en la actualidad por cualquier rama de la industria, requieren en algún momento de su construcción y apilamiento sucesivo de pequeñas rodajas de materiales sólidos de espesores inferiores a una micra, que denominamos *películas o capas finas*. Por su extrema delgadez y falta de rigidez estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas que denominamos *sustratos* [1].

En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades físico-químicas específicas y singulares, que guardan

muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, que se comporta aquí como un mero soporte físico [2].

La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de nuevos procesos de deposición de películas, mediante las que se consiguen obtener unas láminas de muy alta calidad y excelentes características [2].

La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido, basados todos ellos en materiales cuya estructura se conforma por deposición de película delgada. Un excelente ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales, obtenidas mediante un proceso de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor [2].

Es necesario tener en cuenta el rango de espesores que se obtiene con cada tipo de técnica. Según su valor estaremos ante una técnica de película delgada o gruesa. Por ello, y como criterio más generalizado, se consideran a valores de espesor $\leq 1\mu\text{m}$ incluidos en la denominación “lámina delgada”, aunque este valor límite delgada-gruesa no está establecido como tal en la bibliografía, y va disminuyendo a medida que se producen avances en la tecnología [1].

1.2 Métodos de obtención de películas delgadas.

Básicamente, las tecnologías de deposición son o puramente físicas o puramente químicas. No obstante hay una gran gama de procesos basados en descargas luminiscentes y “sputtering reactivo” que no se pueden considerar puramente físicos o químicos, sino

que, se combinan entre sí dando lugar a los métodos físico-químicos de deposición [2], [3].

1.2.1 Procesos físicos.

Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones, etc.).

Como se muestra en la figura 1.2, el proceso consiste en generar vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente y que es transportado hasta la superficie del sustrato provocando una condensación del vapor, y por consiguiente, formando una película sólida sobre la superficie del sustrato [1], [4].

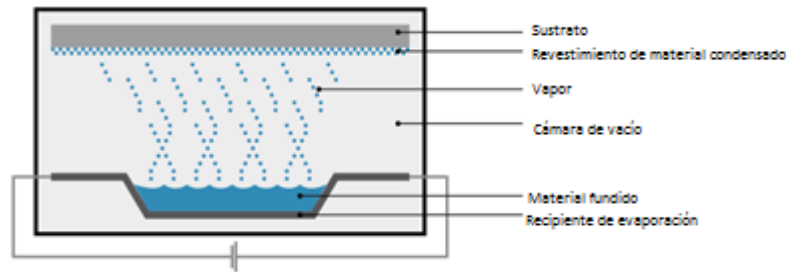


Figura 1.2 Diagrama esquemático de los procesos de evaporación [4].

Epitaxia de haces moleculares (MBE)

Se muestra en la figura 1.3 y consiste en la deposición mediante un medio externo de átomos o moléculas provenientes de la sublimación o evaporación de una fuente pura sólida o líquida sobre un sustrato monocristalino mantenido a una temperatura fija [1], [4].

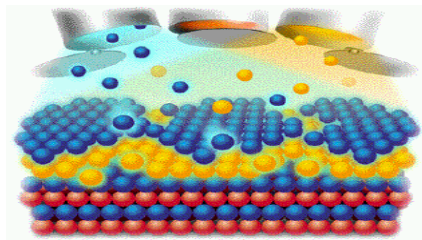


Figura 1.3 Diagrama esquemático del proceso de epitaxia de haces moleculares [4].

Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización, etc.).

Engloba una serie de técnicas basadas todas ellas en una solución, la cual contiene los elementos necesarios para formar la película posteriormente, que se somete a pulverización, inmersión, centrifugación, escurrimiento, fluencia, laminado, pincelado, grafiado, etc. La reacción química del residuo recubierto produce la formación de la película deseada [1], [4].

1.2.2 Procesos físico-químicos.

Sputtering (de diodo, reactivo, de polarización magnética)

Si un sólido o líquido a cualquier temperatura se bombardea con partículas atómicas altamente energéticas (normalmente iones que se generan por impacto de electrones energéticos con los átomos de gas de la atmósfera), es posible que adquieran la suficiente energía vía colisiones para escapar de la superficie y así depositarse sobre un sustrato y formar una película delgada como se muestra en la figura 1.4. [1], [4].

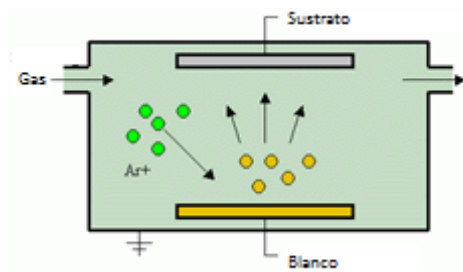
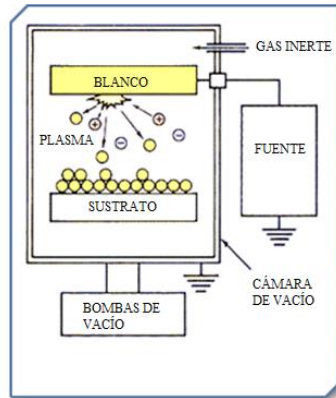


Figura 1.4 Diagrama esquemático del proceso de sputtering [4]

Procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, magnético, etc.)

Se basan en la aceleración de algunas reacciones químicas por parte del bombardeo de los iones energéticos reactivos a una temperatura dada. Se podría asemejar a una combinación de un proceso de descarga luminiscente y una deposición química en fase vapor de baja presión [1], [4]. Este proceso se ilustra en la figura 1.5.



1.5 Diagrama esquemático de los procesos de plasma [4].

Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización, etc.)

En estos procesos se parte de una película delgada generada por cualquier método de los que aquí se mencionan, dicha capa es sometida a tratamientos térmicos prolongados y a elevadas temperaturas para cambiar su estructura y sus propiedades [1], [4].

1.2.3 Procesos químicos.

Deposición química en fase vapor.

Se basa en el desplazamiento de un equilibrio químico entre una fase gaseosa y una fuente sólida, la cual formará la película depositada. Algunos constituyentes en fase vapor reaccionan químicamente cerca o en la superficie del sustrato para formar un producto sólido [1], [4]. Este proceso se ilustra en la figura 1.6

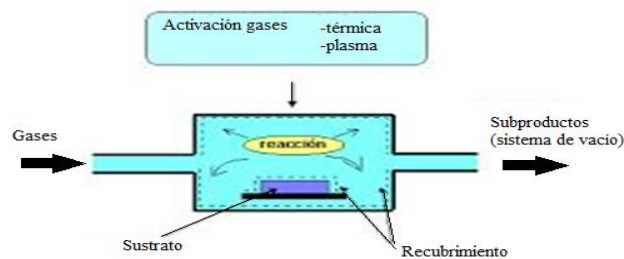


Figura 1.6 Diagrama esquemático de los procesos de deposición química en fase vapor [4].

Implantación iónica.

Es una vía de modificación de las capas superficiales de los sólidos mediante la introducción de especies extrañas. Para ello es necesario el empleo de un haz acelerado para ceder la energía cinética del haz de átomos incidentes. Realmente se produce una capa modificada en la superficie del sustrato [1], [4]. Este proceso se ilustra en la figura 1.7.

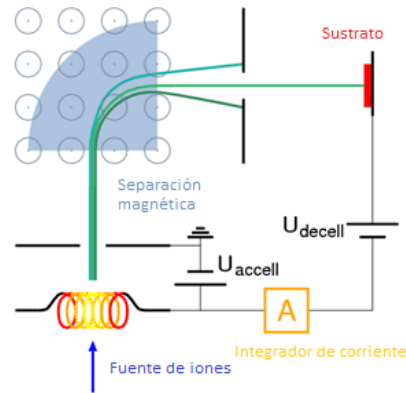


Figura 1.7 Diagrama esquemático de los procesos de implantación iónica [4].

Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroférica, etc.).

Como se muestra en la figura 1.8, consiste en la electrodeposición de un metal sobre el cátodo de una célula electrolítica formada por un electrodo positivo (ánodo), y un electrodo negativo (cátodo), y una solución electrolítica conteniendo los iones metálicos, mediante la presencia de un flujo de corriente eléctrica. La eficacia de la densidad y distribución de corriente, pH, temperatura, agitación y composición de la solución influyen notablemente en el proceso [1], [4].

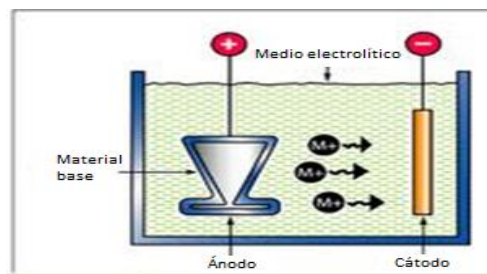


Figura 1.8 Diagrama esquemático del proceso de electrodeposición [4].

1.3 Propiedades térmicas.

El conocimiento de las propiedades térmicas de un material es de vital importancia ya que definen el comportamiento que resultará al someter a dicho material a una diferencia de temperaturas o a un flujo de calor.

Algunas de las propiedades térmicas son las siguientes:

- **Calor específico.**

Es una propiedad intensiva de la materia que se define como la cantidad de calor que debe ser suministrada a una unidad de masa para incrementar su temperatura en una unidad, es representada mediante la letra c y puede ser determinado mediante la siguiente expresión [5].

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1.1)$$

Donde Q es la transferencia de energía calorífica, m es la masa del sistema y ΔT es el cambio de temperatura que experimenta dicho sistema.

- **Conductividad térmica.**

Es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducir calor, es representada mediante la letra k . Un material con alta conductividad térmica es considerado un buen conductor de calor respecto de uno con baja conductividad térmica [5].

La conductividad térmica es una propiedad que depende de varios factores como:

La temperatura: En los metales, la conductividad térmica es aproximadamente proporcional al producto de la temperatura absoluta multiplicada por la conductividad eléctrica. En los metales puros la resistividad eléctrica frecuentemente se incrementa de manera proporcional a la temperatura y por lo tanto la conductivi-

dad térmica permanecerá aproximadamente constante. En aleaciones el cambio de conductividad eléctrica es usualmente menor y por tanto la conductividad térmica se incrementa con la temperatura, frecuentemente de manera proporcional [5].

Los cambios de fase: Cuando un material sufre cambios de fase de sólido a líquido o de líquido a gas, la conductividad térmica puede cambiar [5].

Estructura del material: Las sustancias cristalinas puras pueden exhibir diferentes conductividades térmicas en diferentes direcciones del cristal, es decir tiene componentes (k_x, k_y, k_z) , debido a diferencias en la dispersión de fonones según diferentes direcciones en la red cristalina [5].

Conductividad eléctrica: En metales, la conductividad térmica, varía muy a la par con la conductividad eléctrica de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz ya que los electrones de valencia que se mueven libremente transportan no sólo corriente eléctrica sino también energía calórica. Sin embargo, la correlación general entre conductancia eléctrica y térmica no se mantiene para otros materiales, debido a la importancia de la transmisión por fonones en no metales [5].

- **Coefficiente de dilatación térmica.**

Es el cociente que mide el cambio relativo de longitud o volumen que se produce cuando un cuerpo sólido o un fluido experimentan un cambio de temperatura que lleva consigo a una expansión térmica y se determina mediante la expresión (1.2) [5].

$$\beta = \frac{dV}{dT} \tag{1.2}$$

Donde V es el volumen y T la temperatura.

De forma general, durante la transferencia de calor, la energía que está almacenada en los enlaces intermoleculares entre dos átomos cambia. Cuando la energía almacenada aumenta, también lo hace la longitud de estos enlaces. Así, los sólidos normalmente se expanden al calentarse y se contraen al enfriarse; este comportamiento de respuesta ante la temperatura se expresa mediante el coeficiente de dilatación térmica (típicamente expresado en unidades de C^{-1}) [5].

- **Difusividad térmica.**

Es expresada mediante la letra griega α y puede ser obtenida mediante la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (1.3)$$

Donde k es la conductividad térmica, ρ es la densidad y c es el calor específico. La difusividad térmica mide la capacidad de un material de conducir calor respecto a su capacidad para almacenarlo, es decir, esta propiedad determina la rapidez con que un material llega a su estado de equilibrio térmico después de haber sido sometido a un cambio de temperaturas o a un flujo de calor. Materiales con difusividad térmica alta responden rápidamente a un fenómeno térmico llegando a su equilibrio térmico en menor tiempo respecto a un material con difusividad térmica baja [5].

Dado que la difusividad térmica depende directamente de la conductividad térmica, ésta puede ser una función de la temperatura, o de la estructura del material o de cualquier factor involucrado con la conductividad térmica [5].

- **Longitud de penetración del calor.**

Es expresada mediante la letra griega δ y se puede definir como la profundidad a la cual se propagan efectos de temperatura significativos en un medio, y se determina mediante la ecuación (1.4) [5].

$$\delta = \sqrt{\alpha t} \quad (1.4)$$

Donde α es la difusividad térmica y t es el tiempo de difusión del calor.

- **Longitud de absorción.**

La longitud de absorción L es una propiedad óptica que mide la distancia a la cual la intensidad absorbida reduce a un 36.78% de la intensidad incidente y se determina mediante la expresión (1.5) [6].

$$L = \frac{1}{\mu_a} \quad (1.5)$$

Donde μ_a es el coeficiente de absorción del medio en cuestión.

1.4 Técnicas experimentales para la determinación de la difusividad térmica.

Las técnicas experimentales (ópticas) para la determinación de las propiedades térmicas de los materiales se basan en el efecto fototérmico, es decir, a la respuesta de una muestra de material al ser sometida a una fuente de excitación óptica, que comúnmente es un pulso de luz láser. Los efectos físicos asociados a la interacción de un pulso de luz y un material que absorbe su energía y lo convierte en calor son: ondas acústicas, emisión infrarroja, cambios en el índice de refracción, cambios en la reflectividad superficial y expansión superficial. La figura 1.9 los ilustra esquemáticamente. Dichos efectos físicos están relacionados con la rapidez con la que se transfiere el calor dentro del material, y por ende están fuertemente relacionados con la difusividad térmica [7].

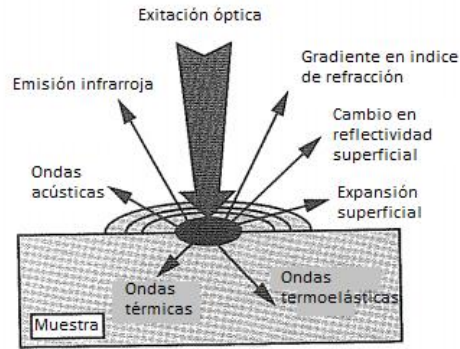


Figura 1.9 Efectos de la excitación óptica a una muestra [7].

La difusividad térmica es un parámetro de transporte térmico que determina la tasa de difusión de calor en un medio. Su magnitud es determinada por la razón de la conductividad térmica y la capacitancia térmica, que es el producto del calor específico y la densidad. En general la mayor de las variaciones entre los valores de difusividad es un reflejo en el cambio de las conductividades térmicas más que en la capacitancia térmica [7].

Las técnicas fototérmicas de frecuencia y de dominio-tiempo han sido utilizadas para evaluar la difusividad térmica. En cada caso la medición es basada en la detección de la fase o el tiempo de retraso de la respuesta fototérmica respecto a la excitación térmica aplicada [7].

Las técnicas experimentales para la determinación de la difusividad térmica se pueden clasificar según el tipo de materiales con los que se trabaja, que son:

- Materiales “bulk media”.

Se refiere a muestras sólidas que son térmicamente gruesas (de espesor significativamente mayor que la longitud de difusión térmica) y por lo que se asume que sólo se tiene acceso a una cara de la muestra.

- Materiales en recubrimientos o películas delgadas.

Se refiere a capas de material con espesores desde fracciones de nanómetro hasta algunos micrómetros.

1.4.1 Técnicas para la determinación de la difusividad térmica para materiales “bulk media”.

Método de onda divergente.

Es una simple implementación fototérmica del método Angström. Un láser de bombeo es utilizado para producir un calentamiento modulado en un punto de la superficie de la muestra y un láser de prueba es usado para medir el retraso de fase de la temperatura superficial en otro punto alejado cierta distancia del bombeo, tal y como se ilustra en la figura 1.10 [8].

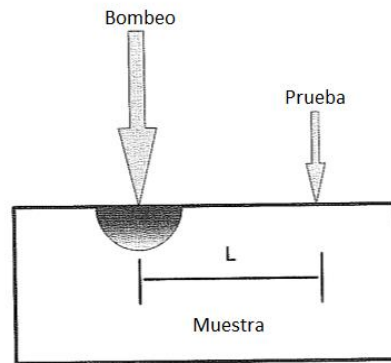


Figura 1.10 Diagrama esquemático del método de onda divergente [8].

Asumiendo una separación fija entre los puntos de calentamiento y detección, si la muestra es ópticamente opaca, el retraso de fase sólo depende de la difusividad térmica de la muestra. En general, la separación de los puntos es desconocida porque los puntos son “spots” difusos cuyos perfiles son determinados por lentes de enfoque. Por esta razón la técnica es la más aplicada a manera de comparación. El sistema es calibrado con una muestra de difusividad térmica conocida, después los retrasos de fase de las muestras caracterizadas pueden ser utilizados para determinar la difusividad térmica de los materiales con los que se trabaje.

Esta técnica ofrece la posibilidad de realizar mediciones de propiedades térmicas en muestras de volúmenes pequeños, típicamente $50\mu m^3$.

Método de onda convergente.

Como se muestra en la figura 1.11, en este método el láser de bombeo pasa a través de lentes axicon para producir una fuente de calor anular en la superficie de la muestra y la temperatura es medida en el centro de dicho anillo. La temperatura resultante en el centro proviene del calor que converge hacia el centro desde todos los puntos de la zona anular calentada, se ha mostrado que dicha temperatura está un orden de magnitud por encima de lo obtenido con el método de onda divergente. Esta ventaja proporciona una considerable mejora en la señal y en la relación de ruido de esta técnica [8].

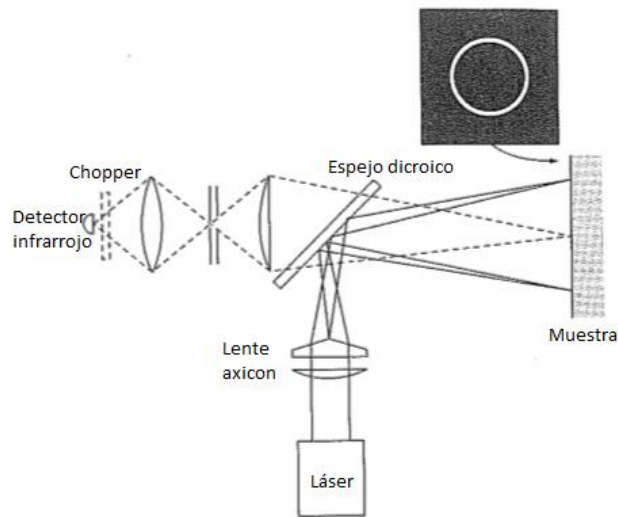


Figura 1.11 Diagrama esquemático del método de onda convergente [8].

Método de cruce por cero o de espejismo.

La base de esta técnica es medir la deflexión del haz de prueba que pasa a través del aire que está justo por encima de la superficie calentada en un punto enfocando el láser de bombeo. A pequeñas distancias sobre la superficie la distribución de temperaturas en el aire corresponderá con la del sólido, de esta manera las mediciones de deflexión son utilizadas para obtener información acerca de la distribución de temperaturas en el sólido [8].

La linealidad de la técnica falla cuando la difusividad térmica de la muestra es mucho menor que la del aire o fluido adyacente a la superficie.

1.4.2 Técnicas para la determinación de la difusividad térmica para materiales en “película delgada”.

Métodos de calentamiento periódico.

La determinación de la difusividad térmica de muestras delgadas y opacas puede ser realizada de diferentes maneras. Las técnicas dominio-frecuencia se pueden dividir en tres tipos:

- Retraso de fase.
- Interferencia de onda térmica.
- Calentamiento de doble cara [8].

Técnicas de retraso de fase.

Este es un método particularmente simple y directo donde una cara de la muestra es calentada y la señal alcanzada en la cara opuesta es monitoreada. El calentamiento es producido por iluminación óptica modulada periódicamente.

La variación de fase de la señal es analizada con cualquier cambio en la frecuencia de modulación o el espesor de la muestra.

Cuando se analiza la fase contra la frecuencia, es necesario un proceso de normalización para eliminar el cambio de fase. Las mediciones de referencia son realizadas en una muestra ópticamente opaca y térmicamente gruesa. La normalización de la fase es entonces obtenida por una simple substracción de la fase de la muestra de referencia medida a la misma frecuencia que la muestra delgada [8].

Las simplificaciones a esta técnica son:

- El flujo de calor en la muestra es unidimensional.
- La muestra es ópticamente opaca.
- Las propiedades térmicas de la muestra son homogéneas.

Técnicas de interferencia de onda térmica.

La superficie del recubrimiento es calentada periódicamente y la respuesta térmica periódica es monitoreada en la misma superficie. Nuevamente el análisis tiene las simplificaciones de muestra ópticamente opaca, propiedades homogéneas y flujo de calor unidimensional. Esta última simplificación requiere que el diámetro del spot de calentamiento sea considerablemente más grande que la longitud de difusión térmica [8]. Se ha demostrado que esta técnica es capaz de realizar mediciones de propiedades térmicas de alta calidad, pero en muchos casos limitada de precisión por variaciones en el espesor de la muestra.

Método de respuesta transitoria a pulsos láser.

La respuesta térmica transitoria de una muestra sometida a calentamiento debido a un pulso láser puede ser utilizada para la medición de la difusividad térmica. Se tiene una expresión analítica de la temperatura en la cara trasera de la muestra como función del tiempo, la difusividad térmica y el espesor de la película para una muestra opaca. En la figura 1.12 se muestra un diagrama esquemático de la técnica [8].

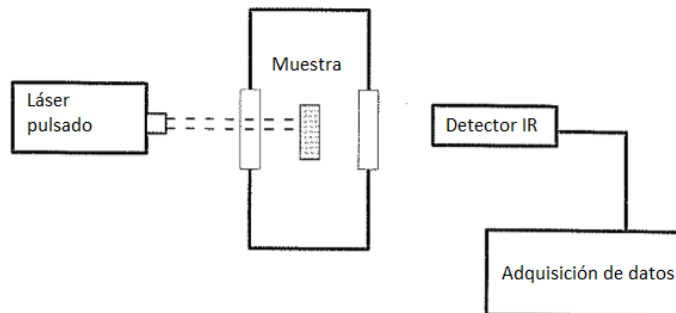


Figura 1.12 Diagrama esquemático del método de respuesta transitoria [8].

Para dicha técnica comúnmente se utilizan láseres neodimio o de rubí. Este tipo de láseres pueden proporcionar suficiente energía por pulso para producir un incremento de temperatura de más de un grado en varios materiales. Las duraciones de pulso están por debajo de 1 ms y los tamaños de spot son grandes, alrededor de 1cm para asumir un flujo unidimensional [8].

Un detector infrarrojo es utilizado para grabar la respuesta transitoria de la cara de la muestra que no es calentada. Esta técnica ha sido aplicada para un amplio rango de difusividades de materiales y temperaturas de 100 a 3300 K. La precisión de las mediciones depende críticamente de la preparación de la muestra. Si se trata de un recubrimiento en un sustrato las mediciones se deben efectuar en la misma superficie de la muestra.

Técnica 3ω .

Esta técnica ha sido una de las más utilizadas y quizás la técnica más eficaz para medir las propiedades termofísicas de películas delgadas dieléctricas. La figura 1.13 (a) muestra una vista superior de un micropuente utilizado para la técnica de 3ω . La figura 1.13 (b) muestra una vista lateral del micropuente que es depositado sobre la película delgada que se desea analizar. Hay cuatro almohadillas eléctricas mostradas en la figura 1.13 (a); las dos almohadillas exteriores se utilizan para enviar corriente a través del micropuente, que proporciona la calefacción modulada, mientras que las dos almohadillas interiores se utilizan para medir la caída de voltaje a través del micropuente [9].

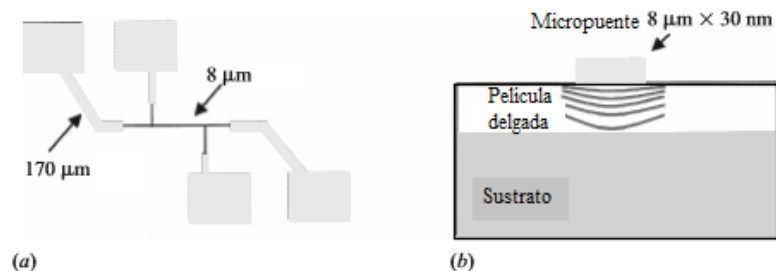


Figura 1.13 Diagrama de la técnica 3ω [9].

La corriente enviada a través de la micropuente se modula a una frecuencia determinada. La técnica se llama 3ω porque las oscilaciones de temperatura de la superficie de la muestra son evidentes en la señal de tensión del micropuente en el tercer armónico de la frecuencia de modulación de la corriente.

La resistencia eléctrica en los metales surge debido a varios mecanismos de dispersión de electrones, que incluyen dispersión de defecto, dispersión de límite de grano, y dispersión de electrones-fonones. La frecuencia de colisión electrón-fonón es proporcional a la temperatura de la red cristalina. Por lo tanto, la resistencia eléctrica de los metales aumenta linealmente con la temperatura. Es decir, la técnica se basa en que los cambios en resistencia eléctrica son linealmente proporcionales a los cambios en temperatura de la película delgada.

1.4.3 Técnica de termoreflectancia transitoria.

Materiales novedosos como aceros amorfos son depositados en sustratos. En las mediciones convencionales de transporte térmico, la determinación de las propiedades térmicas es complicada debida a la presencia del sustrato. Como una solución a este problema se encontró reportado el uso de pulsos láser ultracortos para generar señales de termoreflectancia transitoria (TRT) que son utilizadas para determinar la difusividad térmica de películas metálicas independientes del sustrato [9], [10].

La técnica de TRT permite la medición de propiedades de transporte térmico por la generación de calentamiento ultrarrápido y mediciones temporales del cambio inducido en la reflectividad en una escala de picosegundos [11].

Varias técnicas ópticas sin contacto han sido desarrolladas para la determinación de la difusividad térmica de películas delgadas. Por ejemplo la radiometría fototérmica pulsada, puede ser utilizada para medir la difusividad térmica de películas metálicas de espesor conocido. Esta técnica usa pulsos láser cortos para calentar la superficie de la muestra, seguido de mediciones temporales de radiación de cuerpo negro para determinar el enfriamiento de la muestra [12]. Otro método, deflectometría fototérmica, ha sido

utilizado para determinar las propiedades térmicas midiendo la deformación elástica inducida ópticamente de la superficie de la película. Se ha demostrado que las mediciones con todas estas técnicas tienen resolución en tiempo relativamente baja, y para determinar las propiedades de películas delgadas las propiedades térmicas del sustrato deben ser conocidas. Como resultado, la precisión de la determinación de la difusividad térmica dependerá de la precisión del conocimiento de las propiedades del sustrato. La técnica de TRT evita esta complicación [13].

La técnica de TRT es preferida entre varios otros métodos usados para determinar las propiedades térmicas de películas delgadas y multicapas de materiales. La principal ventaja de TRT es que se trata de una técnica óptica sin contacto y no destructiva. Dado que el método es no invasivo es atractivo para la medición de las propiedades térmicas de películas delgadas de materiales cuya investigación con métodos invasivos presenta algunas dificultades [14], [15].

El principio básico de TRT es el calentamiento de una muestra por irradiación láser y el monitoreo de los cambios en la reflectividad superficial. La fuente de energía en TRT es normalmente proporcionada por un láser pulsado de corta duración (del orden de picosegundos). Durante cada pulso, un volumen en la superficie de la muestra se calienta por encima de la temperatura ambiente debido a la energía absorbida por el material. El área de calentamiento puede ser modificada ajustando la apertura del láser pulsado o el sistema óptico. La profundidad del calentamiento volumétrico, por otro lado, es determinada por el coeficiente de absorción, que es función de la longitud de onda y de las propiedades superficiales del material. Después de que cada pulso es completado, la muestra comienza a enfriarse hasta la temperatura ambiente. Durante este proceso, el láser de prueba reflejado desde la superficie de la muestra en el mismo punto donde se enfoca el láser de calentamiento es colectado en un fotodetector que lee la reflectividad superficial instantáneamente. Los cambios en la reflectividad superficial son linealmente proporcionales a los cambios de temperatura en dicha superficie en un amplio y finito rango de temperaturas [16], [17].

La influencia de la radiación láser pulsada en un material depende de sus propiedades ópticas a la longitud de onda en la que se trabaja y la intensidad del pulso, que está asociada a la duración del pulso. Entonces, la longitud de onda y el ancho temporal de pulso son parámetros importantes en la determinación de la efectividad de la TRT para distintos materiales [17].

Antes de proceder, es importante definir el significado de “bulk material”. Tradicionalmente, una muestra de “bulk material” es lo opuesto a una película delgada, este término ha sido utilizado para denotar una pieza de material suficientemente grande tal que su tamaño no afecta a su conductividad térmica. En contraste, una película delgada tiene al menos una de sus dimensiones en el rango micrométrico y su conductividad térmica es dependiente de la dimensión más pequeña (normalmente la conductividad térmica decrece a medida que la película sea más delgada). Los términos de película delgada y “bulk material” caracterizan cualitativamente las propiedades de un material en términos de estructura atómica y dimensiones de la muestra [18].

Además, para caracterizar el comportamiento de las capas en el contexto del método TRT, se deben introducir dos conceptos más que son:

- Muestra semi-infinita.
- Muestra finita.

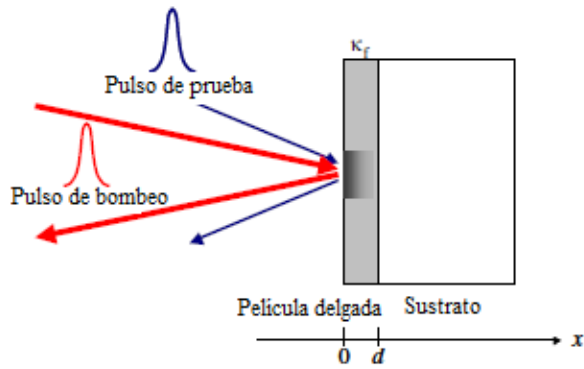
Las muestras de interés son usualmente formadas por una o más capas de diferentes materiales depositadas en un sustrato. Dado que la TRT depende del calentamiento de una muestra bajo irradiación láser pulsada para un ancho de pulso específico, el método tiene una característica de tiempo asociada con la duración de la respuesta en temperatura de la muestra. Esta naturaleza transitoria de la TRT se justifica considerando la capa como semi-infinita o finita. Específicamente, si la penetración global de calor experimentada durante el ciclo de medición sólo alcanza una capa particular de la muestra, ésta puede ser considerada como capa semi-infinita. Si por otro lado, el calor penetra a través de la capa entera, será necesario tomar en cuenta las propiedades y resistencias térmicas de las capas vecinas, y la capa de la muestra debería ser clasificada como finita [19].

La técnica de TRT es aplicable para un amplio rango de escalas de tiempo (desde femtosegundos hasta microsegundos) y es un método de medición no destructivo de las propiedades térmicas de nuevas multicapas de materiales, incluyendo metales, semiconductores y dieléctricos [19].

La técnica TRT puede implementarse de dos maneras distintas dependiendo de las superficies donde inciden los pulsos de bombeo y prueba, tal como se muestra en la figura 1.14.

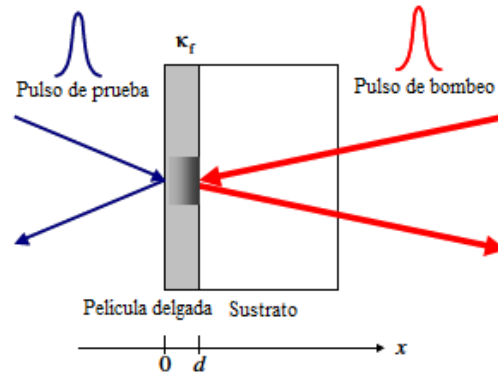
La figura 1.14a muestra la configuración convencional en la que se tiene calentamiento y detección frontales (FF). El pulso de bombeo (calefacción) se concentra en la superficie de la película. El calor se difunde a través de la película delgada y la temperatura en la superficie de ésta decrece. El láser de prueba se dirige en la zona calentada. Así la disminución de temperatura de la zona caliente es detectada mediante *termorefectancia*. La difusividad térmica de la película se calcula a partir de la relación entre la disminución de temperatura y el coeficiente de absorción de la película [20].

La figura 1.14b muestra una configuración donde se tiene calentamiento trasero y detección frontal (RF). El láser de calefacción se centra en el límite entre la película y el sustrato. El láser de prueba se enfoca en la superficie opuesta a la zona calentada. En esta configuración se puede observar directamente la transferencia de energía térmica desde la cara caliente hasta la cara observada a través de un espesor de película definido, en este caso la difusividad térmica se calcula a partir del tiempo de difusión de calor en la película y el espesor de la misma [20].



1.14a

Calentamiento y detección frontales [19].



1.14b

Calentamiento trasero, detección frontal [19].

Figura 1.14 Configuraciones de la técnica de TRT [20].

1.5 Transferencia de calor a microescala.

La industria de la microelectrónica ha traído la idea de la miniaturización de las últimas décadas. Los dispositivos más pequeños equivalen a velocidades de funcionamiento más rápidas y sistemas más transportables y compactos. Esta tendencia hacia la miniaturización, los avances en la nanotecnología y el procesamiento de películas delgadas se han extendido a una amplia gama de áreas tecnológicas. Algunos ejemplos de estas áreas que han sido afectadas significativamente por estos avances tecnológicos incluyen láseres de diodo, células fotovoltaicas, los materiales termoeléctricos, y sistemas microelectromecánicos (MEMSs). Las mejoras en el diseño de estos dispositivos han llegado principalmente a través de la experimentación y mediciones macroescala de cantidades tales como el rendimiento general del dispositivo. La mayoría de los estudios de las propiedades a microescala de estos dispositivos y materiales se han centrado en cualquiera de las propiedades eléctricas y/o microestructurales. Numerosos problemas térmicos, los que han sido pasados por alto, limitan actualmente el rendimiento de los dispositivos modernos. De ahí que las propiedades térmicas de estos materiales y dispositivos son de importancia crítica para el desarrollo de sistemas de alta tecnología [21].

La necesidad de una mayor comprensión de los mecanismos de transporte de energía de películas delgadas ha dado lugar a un nuevo campo de estudio llamado transferencia de calor a microescala. La transferencia de calor a microescala es simplemente el estudio de la transferencia de energía térmica cuando los portadores individuales deben ser considerados o cuando el modelo de medio continuo se rompe. El modelo de medio continuo para la transferencia de calor ha sido clásicamente la conservación de la energía, junto con la Ley de Fourier. De manera análoga, el estudio de la "dinámica de gases" surgió cuando los modelos de mecánica de fluidos continua eran insuficientes para explicar ciertos fenómenos. El campo de la transferencia de calor a microescala tiene algunas similitudes sorprendentes. Una de las áreas de similitud es en la metodología. Por lo general, el primer intento de modelización es modificar el modelo continuo de tal manera que las consideraciones de microescala se tomen en cuenta. El método más común y ligeramente más difícil es la aplicación de la ecuación de transporte de Boltzmann. Por último, cuando ambos de estos métodos fallan, se adopta normalmente el enfoque de dinámica molecular computacionalmente exhaustiva. Estos tres métodos y aplicaciones específicas se discuten con más detalle en [21].

La figura 1.15 muestra cuatro mecanismos diferentes por los que los electrones, los portadores de calor primarios en películas metálicas, pueden estar dispersos.

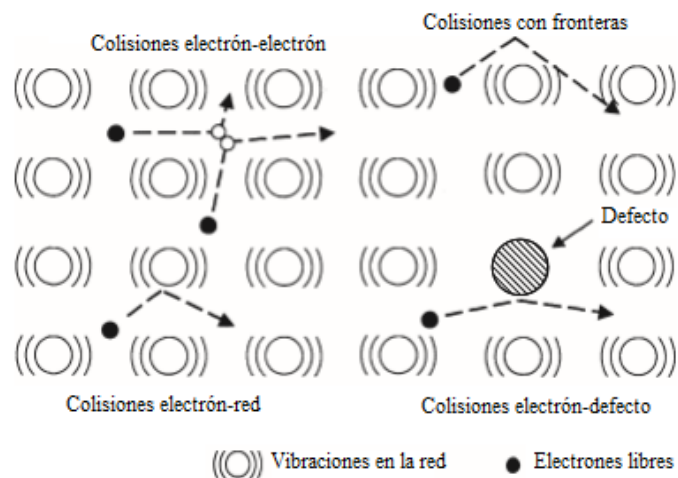


Figura 1.15 Mecanismos de dispersión de los portadores de calor [21].

Todos estos mecanismos de dispersión son importantes en el estudio de la transferencia de calor a microescala. La trayectoria libre media de un electrón en un metal “bulk media” es típicamente del orden de 10 a 30 nm, donde la dispersión de electrones en la red es dominante. Sin embargo, cuando el espesor de la película es del orden de la trayectoria libre media, la dispersión en fronteras es importante. Esto se conoce como un efecto de tamaño, debido a que el tamaño físico de la película influye en las propiedades de transporte. Las películas delgadas se fabrican utilizando diversos métodos y bajo una amplia variedad de condiciones. Esto puede tener una influencia seria sobre la microestructura de la película, lo que influye en defecto y la dispersión de límite de grano. Por último, cuando se calienta por pulsos ultracortos, el sistema de electrones se vuelve tan caliente que la dispersión electrón-electrón puede llegar a ser significativa. Por lo tanto, la transferencia de calor a microescala requiere la consideración de los portadores de energía microscópicos y toda la gama de posibles mecanismos de dispersión [21].

La conducción térmica en sólidos sucede por dos razones: transporte de energía por vibraciones en la red (conocido como fonones) y por el movimiento de electrones libres en el material.

1.5.1 Modelado

El enfoque más simple para el modelado de estos fenómenos es cuando se hacen modificaciones a los modelos continuos para incorporar los efectos que se generan al tratarse de una pequeña escala. Típicamente, se pueden utilizar modelos continuos, siempre y cuando se puedan establecer temperaturas locales significativas. El siguiente enfoque es hacer uso de la ecuación de transporte de Boltzmann. Con este enfoque, las ecuaciones de transporte ya no dependen de la temperatura, pero sí de la distribución de los portadores de energía. El término de colisión en la ecuación de transporte de Boltzmann es muy difícil de modelar y las suposiciones hechas al modelar dicho término eventualmente limitan la exactitud de este enfoque. Por último, el transporte de la energía térmica puede ser modelado utilizando enfoques moleculares, como la dinámica de la red, dinámica

molecular y simulaciones de Monte Carlo. Estos enfoques son los más fundamentales en el concepto; sin embargo, son difíciles computacionalmente y en última instancia, se limitan por el conocimiento de las fuerzas intermoleculares entre los átomos [21].

A continuación se describen brevemente los enfoques mencionados en el párrafo anterior.

1.5.1.1 Modelos continuos.

Los modelos continuos de transferencia de calor en microescala pueden ser separados en varias categorías, dependiendo del mecanismo básico de transporte y el tipo de portadores de energía involucrados. La primera distinción es basada en la manera en la cual ocurre el transporte de calor.

1.5.1.1.1 Ley de Fourier.

Si los portadores de energía sufren colisiones frecuentes, el transporte es difusivo y el flujo de calor está dado por la ley de Fourier:

$$q = -k\nabla T \quad (1.3)$$

Donde k es la conductividad térmica. Cuando la expresión 1.3 se combina con la ecuación de conservación de energía el resultado es la ecuación 1.4, donde k es la conductividad térmica, T es la distribución de temperatura, x , y , z son las direcciones en que se difunde la energía, t es el tiempo, ρ es la densidad y c es el calor específico. El primer término de la ecuación 1.4 representa el flujo neto de calor a través de un volumen de control, el segundo representa la conversión de algún tipo de energía en calor y el tercero define el almacenamiento de energía:

$$k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \dot{q} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.4)$$

Uno de los problemas con la ley de Fourier es que produce una velocidad infinita de propagación de la energía térmica. En otras palabras, si la superficie de un material se calienta instantáneamente, la ley de Fourier dicta que el efecto térmico es de inmediato en todo el sistema. Normalmente, este efecto es extremadamente pequeño, y la velocidad con la que el promedio de la densidad de energía térmica viaja es en realidad bastante lenta, por dicha razón, la ecuación anterior no es válida cuando se tienen velocidades de propagación de energía mayores a la velocidad de Fermi [21].

1.5.1.1.2 Ecuación de Cattaneo.

La ecuación de Cattaneo se introdujo para representar la velocidad finita de propagación de energía térmica. Esencialmente la ecuación de Cattaneo representa el tiempo requerido por el flujo de calor para desarrollarse después de un gradiente de temperatura, dicha ecuación es la siguiente:

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial q}{\partial t} + q = -k \nabla T \quad (1.5)$$

Donde τ es el tiempo de relajación del portador de calor.

Cuando la expresión 1.5 es combinada con la ecuación de conservación de energía, el resultado es una ecuación diferencial hiperbólica que se reduce a la ley de Fourier (1.4) cuando el tiempo de relajación es mucho menor a la escala de tiempo de interés [21].

1.5.1.1.3 Ecuación de transporte de Boltzman.

La ecuación de transporte de Boltzmann es una expresión de conservación de energía, donde la cantidad conservada es el número de partículas. La forma general de la ecuación de Boltzmann para partículas clásicas está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial}{\partial t} [f(x, P, t) dV_x dV_p] + v \cdot \nabla_x [f(x, P, t) dV_x dV_p] + F \cdot \nabla_p [f(x, P, t) dV_x dV_p] = \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [f(x, P, t) dV_x dV_p] \right\}_{Colisiones} \quad (1.6)$$

Dónde:

f es la distribución de partículas.

dV_x es un volumen de control localizado en una posición x .

dV_p es un volumen de control con un momentum P .

El primer término de la ecuación representa la cantidad de interés, la tasa de cambio del número de partículas en una posición x que tienen una velocidad v . El segundo término representa partículas que físicamente cruzan las fronteras del volumen de control. El tercer término toma en cuenta a las partículas que actúan debido a una fuerza externa F y que son aceleradas hacia adentro o fuera del volumen de control. Finalmente, el término del lado derecho de la ecuación toma en cuenta los cambios en posición y velocidad que pueden ocurrir cuando dos partículas colisionan [21].

1.5.1.2 Enfoque molecular.

En recientes avances de capacidad computacional se ha incrementado el interés en el enfoque molecular para resolver problemas de transferencia de calor a microescala. Esta aproximación incluye los enfoques de red dinámica, dinámica de moléculas, y simulaciones Monte Carlo. En los cálculos de red dinámica, se asume que los iones se encuentran en sus posiciones de equilibrio y que las fuerzas intermoleculares son modeladas usando expresiones apropiadas para los tipos de enlaces presentes. Esta técnica puede ser muy efectiva para calcular la relación de dispersión de fonones [21].

El enfoque de dinámica molecular es muy similar; sin embargo, ya no se pone énfasis en la modelización del potencial interatómico y la suposición de una estructura cristalina rígida. La mayoría de la dinámica de los enfoques moleculares ha utilizado el potencial de Lennard-Jones:

$$\phi(r) = 4\xi \left[\left(\frac{r_c}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_c}{r} \right)^6 \right] \quad (1.7)$$

Donde ξ es una medida de las fuerzas de atracción y r_c es una medida del radio del núcleo repulsivo. Básicamente, los iones se atraen entre sí con un potencial que varía con $1/r^6$ para separaciones grandes; sin embargo, se vuelven fuertemente repulsivos a corta distancia debido al principio de exclusión de Pauli. Los gases nobles en forma sólida se han demostrado ser bien caracterizados por el potencial de Lennard-Jones; sin embargo, normalmente se requieren algunas modificaciones para el uso de este potencial para algunos materiales cristalinos [21].

Las simulaciones Monte Carlo son muy similares al enfoque de la ecuación de transferencia de Boltzmann, en el cual los portadores de energía son tratados como partículas. En la simulación Monte Carlo, la trayectoria de la partícula empieza en un punto particular viajando en dirección aleatoria y el camino se calcula basándose en parámetros que gobiernan el comportamiento de partículas que colisionan. La precisión de este enfoque es limitada por el conocimiento de los eventos de colisión de partículas. Esta técnica ha sido aplicada para sistemas de electrones y de fonones [21].

1.6 Conclusiones del capítulo.

Las películas delgadas tienen numerosas aplicaciones en las que es importante tener conocimiento de sus propiedades térmicas, por dicha razón a lo largo del tiempo se han creado diversas técnicas para su determinación, dentro de las que se encuentra la técnica de Termoreflectancia Transitoria, que fue desarrollada hace alrededor de 28 años por Carolyn Paddock y Gary Eesley [9] y actualmente es una técnica oficial para la determinación de la difusividad térmica de películas delgadas en el Instituto de Metrología de Japón, dicha técnica es muy empleada debido a que ofrece la ventaja de no provocar ningún daño a las muestras y por esta razón fue elegida para cumplir el objetivo del presente trabajo.

Es indispensable tener un conocimiento claro de las ecuaciones que gobiernan los fenómenos físicos que involucra la técnica de TRT, dado que para su implementación es necesario contar con modelo capaz de representar dicha física, ya que la difusividad térmica se determina mediante una comparación de resultados teóricos y experimentales. Por lo tanto la calidad de los resultados dependerá directamente de la capacidad del modelo teórico de reproducir el comportamiento debido a los fenómenos presentes.

2 MODELADO DE PELÍCULAS DELGADAS IRRADIADAS POR PULSOS LÁSER MEDIANTE EL MÉTODO DE ELEMENTO FINITO.

De la implementación experimental de la técnica de TRT se obtienen medidas de los cambios transitorios de reflectividad asociados a los cambios de temperatura, de una superficie calentada por un pulso de luz incidente sobre una película delgada. Pero para la determinación del valor de difusividad térmica de la muestra, se necesita calcular la temperatura superficial mediante un modelo teórico. Por esta razón es necesario formular un modelo basado en las ecuaciones capaces de representar la física en los fenómenos que intervienen en la técnica de TRT y que fueron descritos en el capítulo anterior.

La técnica TRT es aplicada para un amplio rango de escalas de tiempo, desde femtosegundos hasta microsegundos. Sin embargo, en el régimen de los femtosegundos, la física que gobierna el fenómeno no puede ser descrita por la ecuación de Fourier porque el proceso de absorción de calor involucra dos etapas, las interacciones fotón-electrón (en los primeros cientos de femtosegundos) e interacciones electrón-fonón [18].

2.1 Modelo.

El presente trabajo se enfoca en el rango en que la ley de Fourier es aplicable, lo que implica rangos de anchos de pulsos láser en el orden de decenas de picosegundos o más. A partir de lo anterior, se realizarán simplificaciones a los fenómenos de calentamiento y enfriamiento que conlleva dicho método con la finalidad de obtener un modelo teórico capaz de representar la física que interviene en el fenómeno.

2.1.1 Simplificaciones.

Las simplificaciones o consideraciones que se tienen son las siguientes:

- La temperatura local puede ser definida en una duración de pulso del orden de los picosegundos dado que el tiempo de colisión de los electrones es mucho menor que la duración del pulso [20].

- La transferencia de energía en la película delgada es expresada por la ecuación de difusión de calor donde la difusividad térmica puede ser definida [20].
- Una fracción de la energía del pulso es absorbida por la superficie de la película y la distribución inicial de temperatura es proporcional a la distribución de intensidad de la energía absorbida [20].
- El cambio en la reflectividad es proporcional al cambio en la temperatura superficial de la película [9], [12], [13], [15], [20].
- El efecto de calentamiento del láser de prueba no distorsiona la señal de termoreflectancia dado que el calentamiento producido por dicho haz es independiente del retraso en tiempo del láser de calentamiento, en otras palabras, no se toma en cuenta ningún efecto generado por el haz de prueba.
- Como ya se mencionó anteriormente, la técnica de TRT ha sido utilizada para la determinación de la difusividad térmica de películas delgadas metálicas, que tienen difusividades térmicas mucho mayores a las de los sustratos, por dicha razón, en la bibliografía revisada no se considera que exista un flujo de calor de la película metálica al sustrato, es decir se tiene una condición de frontera de aislamiento térmico. En el presente trabajo, se tienen muestras de óxidos metálicos, que son materiales cerámicos y se espera que tengan una difusividad térmica baja, al igual que el sustrato en el que se encuentran depositados; por lo tanto, si las propiedades térmicas de la película delgada son del orden de las del sustrato, no se puede hacer la simplificación de aislamiento térmico. Por esta razón en este modelo, se considera la presencia del sustrato, cuyas propiedades térmicas son conocidas.
- El flujo de calor debido al láser es incluido en la ecuación de difusión de calor como un término generativo dependiente de las propiedades ópticas de la muestra [9].
- Dado que el tamaño del spot del haz de bombeo es mucho mayor al espesor de la película, se puede considerar un modelo unidimensional [9], [14], [18].
- Con frecuencias de repetición bajas, como es este caso (10 Hz), se asume que entre pulso y pulso, la película delgada y el sustrato en que se encuentra deposi-

tada, regresan a su temperatura inicial. Es decir, se asume que no hay almacenamiento de energía de entre pulsos.

La figura 2.1 muestra un esquema simplificado de la geometría de la película delgada.

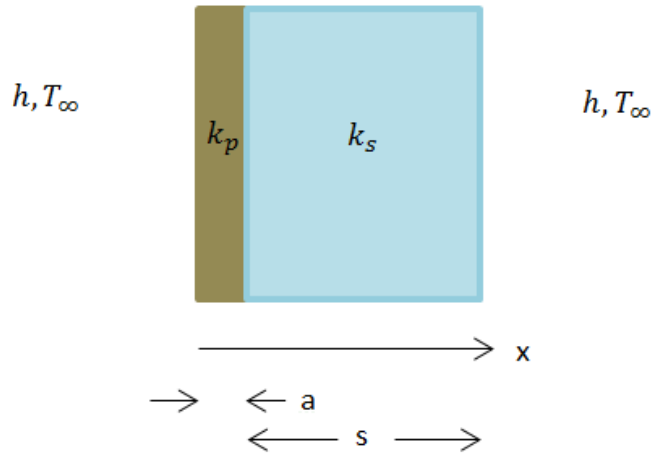


Figura 2.1 Simplificación del problema real.

Dónde: a es el espesor de la capa delgada, s es el espesor del sustrato, k_p es la conductividad térmica de la película delgada, k_s es la conductividad térmica del sustrato, h es el coeficiente convectivo y T_∞ es la temperatura del ambiente.

Aplicando las simplificaciones mencionadas, se tiene por resolver la ecuación de conducción de calor, en forma unidimensional, en estado transitorio y con un término de generación de calor. Y dado que se asume que no hay acumulación de energía entre pulsos, el modelo puede ser resuelto solamente para un pulso de calentamiento.

Dado que en el presente modelo se tomará en cuenta la presencia del sustrato en el que se encuentra depositada la película delgada, el modelo se divide en dos dominios, uno para la película y otro para el sustrato.

Con las simplificaciones anteriormente mencionadas, la ecuación a resolver para el dominio de la película delgada es la siguiente:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_p \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \dot{q} \quad (2.1)$$

Dónde:

ρ_p es la densidad de la película delgada.

c_p es el calor específico de la película delgada.

T es la temperatura a lo largo del espesor de la capa.

t es el tiempo.

\dot{q} es un término de generación de calor, el que viene dado por la expresión 2.2.

$$\dot{q} = I(t)\mu_a e^{-\mu_a x} \quad (2.2)$$

Dónde:

- I es la intensidad utilizada para la prueba.
- μ_a es el coeficiente de absorción de la película.
- τ es la duración del pulso láser. 35 ps en los experimentos realizados para el presente trabajo.

La función utilizada como $I(t)$ es de tipo gaussiana, viene dada por la expresión 2.3 y se muestra en la figura 2.2.

$$I(t) = \frac{12 F_o}{\tau\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\tau/2)^2}{(\tau/6)^2}} \quad (2.3)$$

Donde F_o es la fluencia.

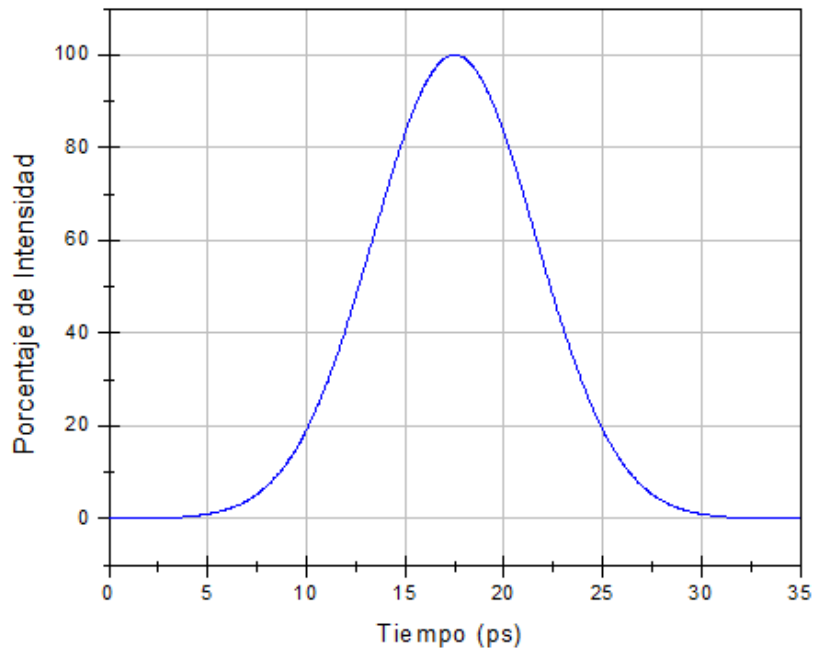


Figura 2.2 Distribución temporal de intensidad, asumiendo un perfil gaussiano del haz láser.

La ecuación 2.1 está sujeta a las siguientes condiciones de frontera e iniciales:

Temperatura inicial uniforme en toda la película delgada y el sustrato.

- $T(x, 0) = T_0$ (2.4)

Enfriamiento por convección en la superficie de la película.

- $-k_p \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = h(T_{x=0} - T_\infty)$ (2.5)

Condición de continuidad. El flujo de calor que sale de la película delgada es el mismo que entra al sustrato.

- $k_p \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=a} = k_s \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=a}$ (2.6)

Para el dominio del sustrato, la ecuación a resolver es la siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

Dicha ecuación está sujeta a las siguientes condiciones de frontera e iniciales:

Temperatura inicial uniforme en todo el dominio.

- $T(x, 0) = T_0$ (2.8)

Condición de enfriamiento por convección en la superficie del sustrato en contacto con el aire.

- $-k_s \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=s} = h(T_{x=a+s} - T_\infty)$ (2.9)

Condición de continuidad. El flujo de calor que sale de la película delgada es el mismo que entra al sustrato.

- $k_p \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=a} = k_s \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=a}$ (2.10)

Dicho modelo fue resuelto mediante el Método de Elementos Finitos (MEF) utilizando el software COMSOL Multiphysics® versión 4.2^a (COMSOL Inc., Burlington, MA, USA) con los parámetros correspondientes al trabajo experimental, propiedades térmicas en “bulk media” de óxido de titanio y bismuto metálico.

Las simulaciones del proceso de calentamiento-enfriamiento para todas las películas delgadas utilizadas se grafican hasta un tiempo de 2 ns, que correspondiente al tiempo que se alcanza a cubrir de manera experimental en este trabajo.

2.1.2 Geometría.

Ya que se trata de un modelo unidimensional, la geometría consta únicamente de dos líneas, como se muestra en la figura 2.3, la primera representa el espesor de la película delgada y la segunda el espesor del sustrato en que se encuentra depositada.

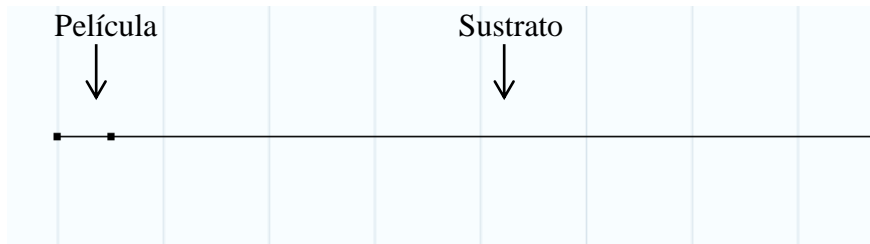


Figura 2.3 Dominio utilizado para modelo teórico.

Dado que todas las películas delgadas utilizadas son del mismo espesor (500 nm) y se encuentran depositadas en el mismo tipo de sustrato (vidrio de 1mm de espesor), la geometría es la misma para todas las simulaciones.

2.1.3 Mallado.

Como el proceso de calentamiento-enfriamiento es muy rápido y la geometría es muy pequeña, se tiene un mallado más fino en el dominio correspondiente a la película delgada y para el sustrato se incluyen elementos de mayor tamaño, pero los elementos que están cerca de la película delgada son más finos que los del extremo del sustrato que está en contacto con el aire, tal como se trata de ejemplificar con la figura 2.4.



Figura 2.4 Ejemplo de mallado utilizado.

El mallado implementado en el modelo consta de 500 elementos (de tamaño constante de $1 \times 10^{-9} m$) en el dominio correspondiente a la película delgada y 1000 para el dominio del sustrato (de tamaño variable partiendo de $1 \times 10^{-9} m$). Para la discretización espacial se utilizaron elementos cuadráticos.

La discretización en tiempo, similarmente que la de espacio, es más fina para tiempos de 0 hasta la duración del pulso láser, una vez que desaparece el pulso láser se realizan pasos en tiempo más grandes.

2.1.4 Convergencia.

Una forma de saber si el modelo utilizado converge, o en otras palabras, que la solución obtenida de éste es confiable, es resolver dicho modelo continuas veces refinando el tamaño y número de elementos y analizar el cambio en los resultados obtenidos. Cuando la solución muestre que no existe un cambio significativo al usar una malla más fina, ya no será necesario disminuir el tamaño de los elementos y se considera que para dicha malla, los resultados son apropiados y confiables.

Se realizó un estudio de convergencia incrementando el número de elementos del dominio y se analiza el parámetro de temperatura máxima de la película delgada, el resultado se muestra en la figura 2.5. Se puede observar que el modelo converge rápidamente para un mallado que consta de 200 elementos, es decir, el valor de temperatura máxima ya no varía.

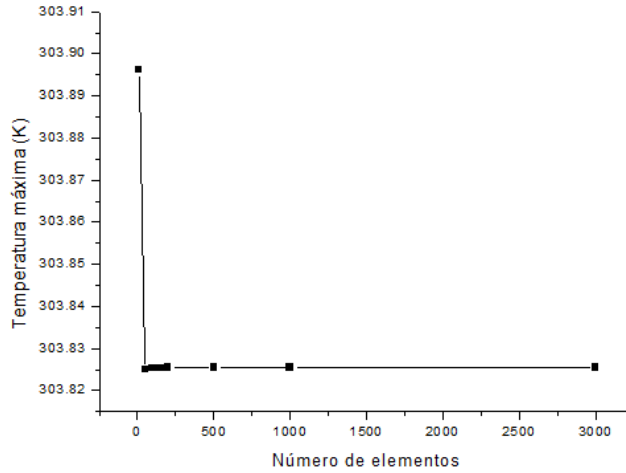


Figura 2.5 Gráfica de convergencia para la discretización del dominio espacial.

Dado que el fenómeno que se desea modelar es fuertemente dependiente del tiempo, también se resolvió variando el número de iteraciones durante el proceso térmico. El parámetro que se analizó también fue la temperatura máxima de la película delgada y el resultado se muestra en la figura 2.6. Se puede observar que el modelo converge hasta alrededor de 30,000 pasos en tiempo, lo que hace que las simulaciones tomen aproximadamente 15 min.

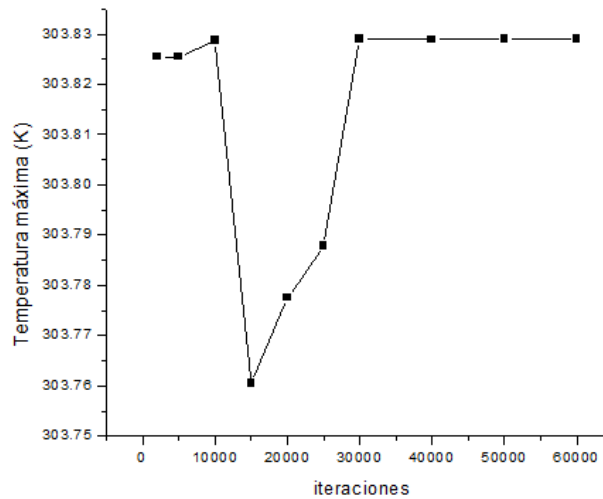


Figura 2.6 Gráfica de convergencia para la discretización temporal.

2.2 Resultados.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la solución numérica para cada material utilizado como muestra.

Dado que todas las películas utilizadas se encuentran depositadas en vidrio, las propiedades del sustrato permanecen constantes para todos los casos. Dichas propiedades son las mostradas en la tabla 2.1 [22].

Tabla 2-1 Propiedades del sustrato.	
s (espesor del sustrato)	1 mm
ρ (densidad)	2490 kg/m^3
c (calor específico)	837.2 J/kg K
k_s (conductividad térmica)	0.8372 W/mK

2.2.1 Película delgada de bismuto metálico.

En la tabla 2.2 [23] se muestran las propiedades de bismuto puro en “bulk media” utilizadas para la solución del modelo.

Tabla 2-2 Propiedades de bismuto metálico.	
a (espesor)	500nm
α (difusividad térmica)	$6.59 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$
ρ (densidad)	9780 kg/m^3
k_s (conductividad térmica)	7.87 W/mK
E (energía utilizada)	1mJ
μ_a (coeficiente de absorción)	4606000m^{-1}
L (Longitud de absorción)	$2.171 \times 10^{-7}\text{ m}$

Se determina la longitud de penetración del calor para la película delgada de bismuto metálico para tiempos de 35 ps (correspondiente a cuando desaparece el pulso láser), 1 ns, 2 ns (tiempo final de simulación) y 0.1 s (tiempo entre pulsos debido a una frecuencia de repetición de 10 Hz), los resultados se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2-3 Longitudes de penetración del calor para película delgada de bismuto metálico	
Tiempo	δ (longitud de penetración)
35 ps	1.518×10^{-8} m
1 ns	8.117×10^{-8} m
2 ns	1.140×10^{-7} m
0.1 s	8.117×10^{-4} m

Se resuelve el modelo computacional introduciendo las propiedades de la tabla 2.2 para obtener la distribución espacial de temperatura en el dominio correspondiente a la película delgada para tiempos de 35 ps, 1 ns y 2 ns. Se obtiene lo mostrado en la figura 2.7 y se puede observar que debido al valor de la longitud de absorción calculada (menor al espesor de la película) existe un gradiente de temperatura significativo sobre el espesor de la película y que para la distribución de temperatura a un tiempo de 35 ps, el calor se concentra en zonas cercanas a la superficie donde incide el pulso láser, lo cual corresponde al valor de longitud de penetración de la tabla 2.3 y se alcanza un cambio en temperatura máximo de 10.5 °C aproximadamente. En la curva correspondiente a 1 ns se puede observar que ocurre un cambio de pendiente respecto a la distribución a 35 ps y un decremento de temperatura de aproximadamente 2.5 °C, esto es debido al enfriamiento por convección en la superficie, y para espesores mayores a 100 nm la temperatura aumenta, debido a que el calor se comienza a difundir sobre el espesor de la película, lo que coincide con la longitud de penetración de la tabla 2.3 para 1 ns. Para la distribución a 2 ns se puede observar un decremento de temperatura superficial de alrededor de 1 °C

debido a la presencia del aire y para espesores mayores a 150 nm hay un incremento de temperatura respecto a la curva para 1 ns, lo cual corresponde nuevamente a la magnitud de la longitud de penetración del calor para un tiempo de 2 ns. Para un tiempo de 0.1 s se calculó una penetración de calor de 8.117×10^{-4} m, que es muchas veces mayor al espesor de la película, y por esta razón se espera que no haya acumulación de energía entre pulsos.

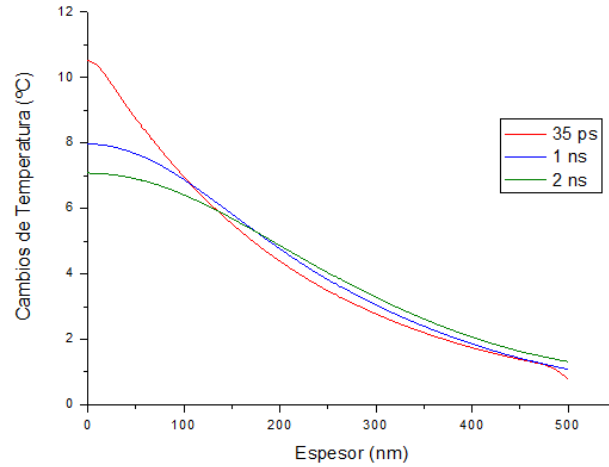


Figura 2.7 Distribución espacial de temperaturas a 35 ps, 1 ns y 2 ns para película delgada de bismuto metálico

Posteriormente se grafica el cambio de temperatura superficial de la película delgada como función del tiempo y se obtiene lo mostrado en la figura 2.8.

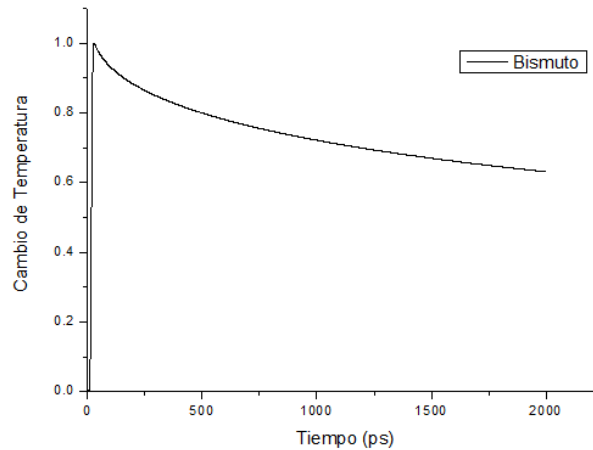


Figura 2.8 Temperatura superficial de película metálica de bismuto obtenida del modelo computacional.

Se puede observar un calentamiento rápido, alcanzando un cambio de temperatura superficial de alrededor de 10.5 °C y después un enfriamiento lento, lo que es un comportamiento esperado. Al tratarse de una película delgada metálica se esperan valores de difusividad térmica considerables, o lo que es equivalente, un enfriamiento más rápido que al tratarse de materiales cerámicos como lo son los óxidos metálicos.

2.2.2 Película delgada de óxido de titanio.

Propiedades utilizadas:

Tabla 2-4 Propiedades de óxido de titanio [23], [24].	
a (espesor)	500 nm
α (difusividad térmica)	$1.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
ρ (densidad)	4200 kg/m ³
k_s (conductividad térmica)	1.9425 W/mK
E (energía utilizada)	2 mJ
μ_a (coeficiente de absorción)	636907.5 m^{-1}
L (longitud de absorción)	$1.570 \times 10^{-6} \text{ m}$

De igual manera se calculan las longitudes de penetración de calor para tiempos de 35 ps, 1 ns, 2 ns y 0.1 s y se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2-5 Longitudes de penetración de calor para película delgada de óxido de titanio.	
Tiempo	δ (Longitud de penetración)
35 ps	$8.046 \times 10^{-9} m$
1 ns	$4.301 \times 10^{-8} m$
2 ns	$6.082 \times 10^{-8} m$
0.1 s	$4.301 \times 10^{-4} m$

Dado que sólo se conoce la difusividad térmica y la densidad del óxido de titanio en “bulk media” y no la conductividad térmica o el calor específico, estos valores se mantienen constantes y de esta manera se calcula un valor de conductividad térmica, la que es ingresada en el modelo.

Se resuelve el modelo introduciendo las propiedades de la tabla 2.4, y al igual que para la película delgada metálica de bismuto, se grafica la distribución espacial de temperatura para tres tiempos (35 ps, 1 ns y 2 ns) y se muestra en la figura 2.9. Para la distribución de temperaturas en un tiempo de 35 ps, se observa que en comparación con la película de bismuto metálico se tiene un gradiente muy pequeño sobre el espesor de la capa (menor a 1 °C), esto es debido a que la longitud de absorción del óxido de titanio es tres veces mayor al espesor de la película y a pesar de que la longitud de penetración del calor es menor al espesor, la fracción absorbida del pulso láser se concentra en toda la capa delgada, también se puede observar que para valores de espesor mayores a 450 nm la temperatura decae debido a la presencia del sustrato y en la superficie donde incide el pulso se alcanza un incremento máximo en temperatura de alrededor de 3.5 °C, ya que el material tiene un bajo coeficiente de absorción. Para la curva correspondiente a 1 ns la temperatura superficial decrece muy poco, debido a que la diferencia de temperaturas entre el aire y la superficie de la película es muy pequeña, por lo tanto el tiempo de enfriamiento en comparación con la película delgada metálica será mayor, y para valores de espesor mayores a 400 nm la temperatura disminuye por efecto del sustrato. Para la

distribución correspondiente a 2 ns nuevamente se puede observar que la disminución de temperatura es muy pequeña, con lo que se espera un tiempo de enfriamiento más prolongado.

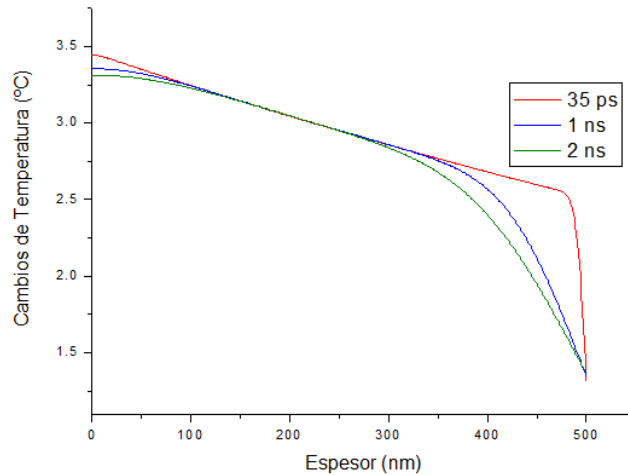


Figura 2.9 Distribución espacial de temperatura a 35 ps, 1 ns y 2 ns para película delgada de óxido de titanio.

Posteriormente se grafican los cambios en temperatura superficial de la película como función del tiempo y se muestra en la figura 2.10. Se puede observar que el proceso de enfriamiento es mucho más lento comparado con el de calentamiento y con el enfriamiento de la película delgada de bismuto, esto es debido a las propiedades térmicas y ópticas bajas tanto de la película como del sustrato. Se alcanza un incremento en temperatura de aproximadamente 3.5 °C.

El modelo no es resuelto para las películas de óxidos de bismuto y molibdeno ya que la única propiedad conocida es la densidad en “bulk media”

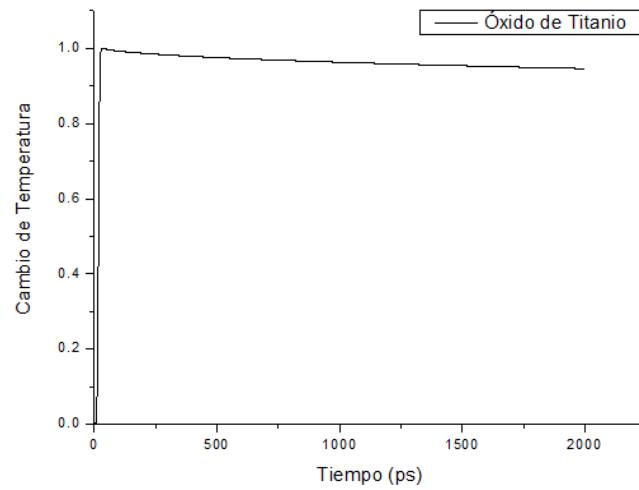


Figura 2.10 Temperatura superficial como función del tiempo obtenida mediante el modelo computacional.

2.3 Conclusiones del capítulo.

El comportamiento obtenido mediante la solución por MEF del modelo teórico propuesto, es similar a lo encontrado en las publicaciones revisadas a pesar de las simplificaciones realizadas, por esta razón se concluye que el modelo es adecuado para describir la física que interviene en la técnica de Termorefectancia Transitoria. Por lo tanto, los resultados reportados en el presente capítulo son comparables con los resultados obtenidos experimentalmente que se describe en el siguiente capítulo.

3 IMPLEMENTACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA DE TERMOREFLECTANCIA TRANSITORIA.

Para realizar una estimación de la propiedad de difusividad térmica para una película delgada, la técnica de Termoreflectancia Transitoria (TRT) requiere de dos tipos de información, datos experimentales y datos teóricos. En el capítulo anterior se presentaron los resultados teóricos obtenidos de la solución del modelo computacional, los cuales posteriormente se compararán con lo obtenido mediante trabajo experimental.

En este capítulo se describe detalladamente el trabajo experimental realizado con el equipo y componentes ópticos que estuvieron disponibles en la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma del Estado de México.

3.1 Arreglo experimental.

En la bibliografía consultada, cuando se trata de la técnica de Termoreflectancia Transitoria (TRT) con calentamiento y detección frontales, se implementa un arreglo experimental similar al que se muestra en la figura 3.1.

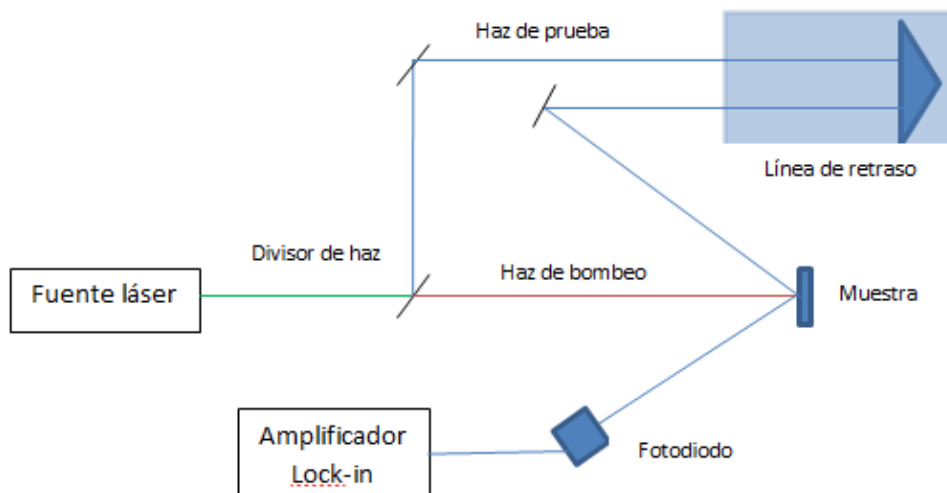


Figura 3.1 Arreglo experimental implementado para la técnica de TRT basado en calentamiento y detección frontales para el presente trabajo

Como se puede observar se tiene una sola fuente láser de donde se obtienen dos pulsos (bombeo y prueba) mediante un divisor de haz, el haz de bombeo con un 92% de la energía total emitida por la fuente y el haz de prueba con el restante 8%.

Después de pasar a través del divisor de haz, el pulso de bombeo es dirigido a la superficie de la muestra y el de prueba es desviado mediante espejos hasta la llamada “línea de retraso”, que consta de dos espejos móviles que forman un ángulo de 45° entre ellos, de tal manera que al desplazarlos, la trayectoria que recorre el haz de prueba se vuelve más larga. Una vez que el haz sale de la línea de retraso, es dirigido hacia el mismo punto en la superficie de la muestra en que incide el haz de bombeo, pero con cierto ángulo, para que la cantidad de luz que sea reflejada al incidir en la película, pueda ser colectada por un fotodiodo.

El fotodiodo mostrado en el arreglo es conectado a un amplificador lock-in, el que se encarga de medir voltajes muy pequeños y de eliminar el ruido que dicha señal contenga. Y finalmente mediante una computadora se realiza la adquisición de datos de la cantidad de luz que llega al fotodiodo.

3.1.1 Aspectos importantes del arreglo experimental.

Línea de retraso.

Los espejos correspondientes a la línea de retraso deben estar perfectamente a un ángulo de 45° uno respecto del otro para asegurar que al desplazar la línea de retraso el haz de prueba no se mueva del mismo punto al que está dirigido el haz de bombeo.

Éste elemento es de suma importancia en el arreglo experimental ya que al modificar el tamaño de la trayectoria que debe recorrer el haz de prueba, se controla el desfasamiento entre el pulso de bombeo y el de prueba y de esta manera es posible monitorear los cambios en la reflectividad como función del tiempo tanto en el calentamiento como en el enfriamiento de la película delgada.

El tamaño de la línea de retraso depende del tiempo de enfriamiento de la película delgada. Algunos estudios anteriores [14], reportan el uso de líneas de retraso de longitudes suficientes para cubrir 1 ns del proceso de enfriamiento, esto corresponde a 15 cm. En este trabajo se utiliza una línea de retraso de aproximadamente 30 cm de longitud, con la que se pueden cubrir 2 ns del proceso de enfriamiento.

Alineación del arreglo experimental.

Es muy importante que el arreglo experimental se encuentre perfectamente alineado para que el desplazar la línea de retraso, el spot no se mueva, ya que si esto sucede, la cantidad de luz que es captada por el fotodiodo cambiará, y lo que puede ser un error de alineación puede ser tomado como un cambio en la reflectividad, y esto dará como resultado una medición errónea.

Longitudes de las trayectorias de los haces.

Las longitudes de las trayectorias de los haces de prueba y bombeo es de suma importancia, ya que de esto dependerá si realmente se pueden monitorear los cambios en la reflectividad de la muestra, para esto, la longitud mínima de la trayectoria del haz de prueba (sin tomar en cuenta la línea de retraso) debe ser menor o igual a la del haz de bombeo, si la longitud de dichas trayectorias es la misma, los pulsos de bombeo y prueba incidirán en la superficie de la muestra al mismo tiempo, si esto se cumple, se podrán monitorear exitosamente los procesos de calentamiento y enfriamiento.

Energía por pulso.

Dado que todas las muestras son de diferentes materiales, se utilizan energías distintas para cada muestra. Las películas delgadas metálicas son ópticamente opacas, es decir muestran buena absorción, por lo tanto se utilizan energías bajas, pero las películas delgadas de óxidos metálicos son ópticamente traslúcidas, por tanto, gran parte de la energía del pulso se transmite y muy poca es absorbida y reflejada, por esta razón es complicado enfocar un spot definido en el fotodiodo, por dicha razón lo que se hace es aumentar la energía de la fuente, tal que se pueda dirigir la parte reflejada al fotodiodo.

Amplificador lock-in.

Si se tiene una señal eléctrica de amplitud muy pequeña mezclada con ruido eléctrico, ésta puede ser extraída mediante un amplificador Lock-in, siempre y cuando se conozca su frecuencia. Dado que los cambios en la reflectividad de las películas delgadas son muy pequeños, es indispensable el uso de un amplificador lock-in. Como datos de entrada para este dispositivo se tiene la señal obtenida por el fotodiodo y una frecuencia de referencia (frecuencia de trabajo de 10 Hz), con esto, dicho componente se encarga de extraer únicamente la señal que está a la misma frecuencia que la referencia, de esta manera obtenemos únicamente lo que es de nuestro interés libre de ruido.

Al llevar a cabo el experimento, cada que se realiza un desplazamiento de la línea de retraso el amplificador entrega un valor de voltaje que es medido cada que hay un pulso, pero dado que la frecuencia de repetición es muy baja, la energía emitida por la fuente tiene variación considerable y esto ocasiona que el amplificador lock-in no entregue un único valor de voltaje, sino varios, que son adquiridos por una computadora para después obtener un promedio de ellos.

Para cada muestra delgada se realizaron alrededor de 5 pruebas y cada que se realiza una de ellas, se retira la película del portamuestras y se revisa el punto donde incidieron los pulsos láser para verificar que no se haya generado ningún daño superficial en la muestra.

En el presente trabajo se utiliza un amplificador lock-in Stanford Research 530, una fuente láser EKSPLA PL2143/SS Nd:YAG, 30 ps por pulso y frecuencia de repetición de 10 Hz.

La figura 3.2 es una fotografía del arreglo experimental implementado.

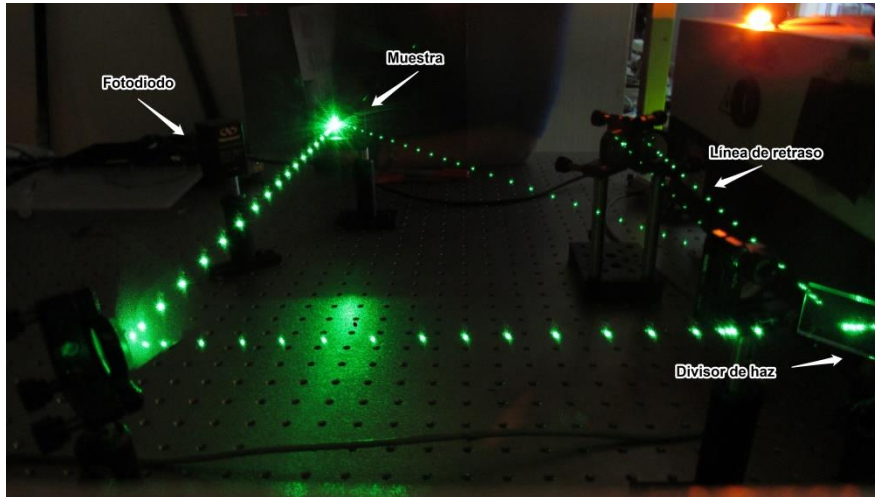


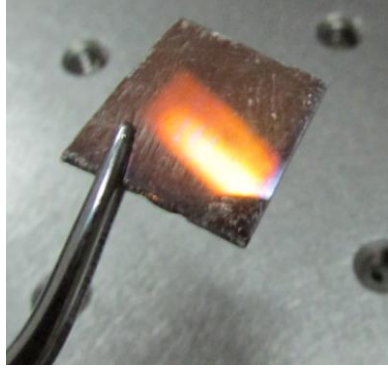
Figura 3.2 Arreglo experimental implementado.

3.2 Películas delgadas empleadas.

Se obtuvieron películas delgadas metálicas de bismuto, molibdeno y titanio mediante el proceso de sputtering y posteriormente se les realizaron diversos tratamientos térmicos para la obtención de películas delgadas de óxidos metálicos.

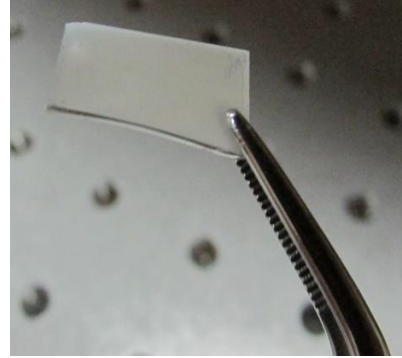
Las películas fueron proporcionadas por el Dr. Marco Antonio Camacho López en el “Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados” de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

En la Figura 3.3 se muestran fotografías de las películas utilizadas como muestras y se puede observar que las películas delgadas son ópticamente distintas entre sí y por dicha razón, la energía utilizada para cada material fue distinta.



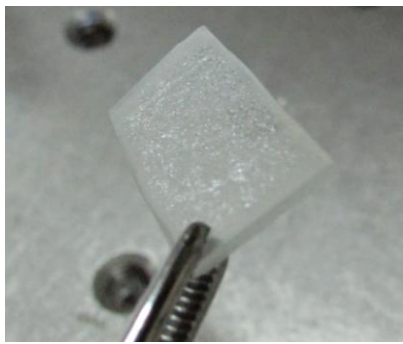
a

3.3a Fotografía de película delgada de bismuto.



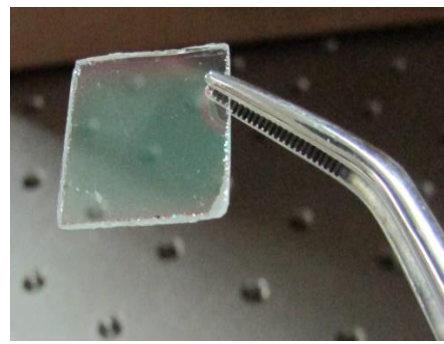
b

3.3b Fotografía de película delgada de óxido de bismuto.



c

3.3c Fotografía de película delgada de óxido de molibdeno.



d

3.3d Fotografía de película delgada de óxido de titanio.

Figura 3.3 Fotografías de las películas delgadas estudiadas.

3.3 Resultados.

En la Figura 3.4 se muestran los resultados experimentales obtenidos para cada película delgada y posteriormente se discute para cada material.

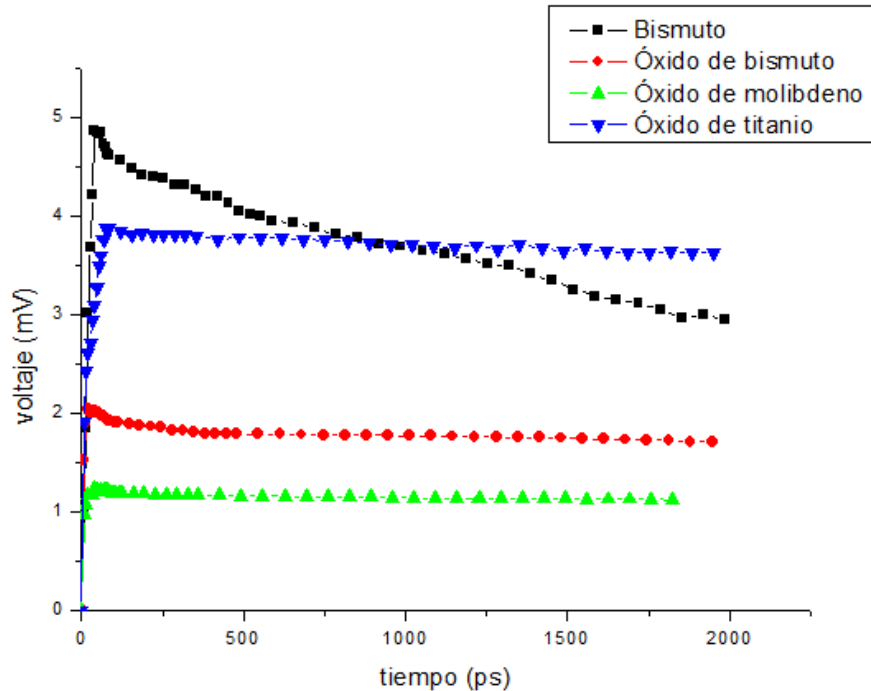


Figura 3.4 Resultados obtenidos experimentalmente.

3.3.1 Película delgada de bismuto metálico.

Dado que se trata de una muestra metálica, y coincidiendo con la bibliografía revisada [13], se esperan cambios en reflectividad con un comportamiento similar al modelo computacional. Las películas metálicas, a diferencia de las capas de óxidos metálicos, son muestras opacas y por dicha razón la cantidad de luz transmitida es muy pequeña y por lo tanto la energía utilizada para el trabajo experimental con dicha película es baja.

Como ya se mencionó anteriormente, para la realización de las pruebas, inicialmente se coloca la línea de retraso en la referencia temporal de incidencia del pulso de bombeo y a partir de ahí, se comienzan a hacer pequeños desplazamientos para tratar de cubrir el proceso de calentamiento. Una vez que inicia el proceso de enfriamiento se hacen desplazamientos mayores a 1 cm de la línea de retraso, dado que dicho proceso es muy

lento comparado con el calentamiento. Cada que se realiza un desplazamiento de la línea de retraso, se adquieren datos del amplificador lock in para después calcular un promedio de voltaje captado por el fotodiodo. Al final de la prueba se grafican los voltajes promedio con respecto del desplazamiento en tiempo de la línea de retraso.

En los cambios en reflectividad superficial medidos, se puede observar que se tiene un decaimiento considerable de la señal en los tiempos correspondientes al enfriamiento superficial y el comportamiento obtenido es bastante similar al resultado de la solución del modelo teórico. Se muestra un cambio máximo de voltaje de aproximadamente 5 mV y a partir de este valor el voltaje decae hasta alrededor de los 3 mV.

3.3.2 Película delgada de óxido de bismuto.

Como se puede observar en la figura 3.3b anterior, la muestra de óxido de bismuto es ópticamente opaca y la reflexión especular es muy pequeña, por esta razón se debe incrementar la energía de la fuente tal que se pueda enfocar un spot definido en el fotodiodo del arreglo experimental en este caso 2 mJ.

Si se comparan las curvas correspondientes al bismuto y al óxido de bismuto (en la figura 3.4), se puede observar un gran cambio en la pendiente de las curvas, la gráfica correspondiente al bismuto metálico decae más rápidamente que la del óxido de bismuto, esto es un comportamiento esperado, ya que los óxidos son materiales cerámicos y por dicha razón almacenan más el calor en comparación a materiales metálicos. Se observa un cambio en la cantidad de luz reflejada máximo del orden de 2 mV y decae lentamente hasta aproximadamente 1.75 mV.

3.3.3 Película delgada de óxido de molibdeno.

Como se observa en la figura 3.3c, la película de óxido de molibdeno, al igual que la de óxido de bismuto, es ópticamente opaca y por lo tanto, para tener un spot definido en el fotodiodo, también se necesitan energías mayores para la realización de las pruebas (2 mJ).

Para este material se observa en la figura 3.4 que se tiene un comportamiento similar al de la capa de óxido de bismuto, se alcanza un cambio máximo en la cantidad de luz reflejada de alrededor de 1.25 mV y posteriormente un enfriamiento muy lento.

3.3.4 Película delgada de óxido de titanio.

Como se puede apreciar en la figura 3.3d, la película delgada de óxido de titanio no es una muestra ópticamente opaca, lo que tiene como consecuencia que al irradiar la capa, las cantidades de energía absorbida y reflejada sean una muy pequeña fracción de la energía total emitida por la fuente, teniendo este inconveniente, la única acción que se puede llevar a cabo es aumentar la energía emitida por la fuente láser, tal que sea posible enfocar un spot definido en el fotodiodo mostrado en el arreglo.

De igual manera se puede observar un comportamiento similar a las capas de óxido mostradas anteriormente y se muestra un cambio máximo en voltaje de alrededor 4 mV y en el proceso de enfriamiento se llega hasta aproximadamente 3.5 mV.

3.4 Conclusiones del capítulo.

De los resultados mostrados se puede concluir que a pesar de las diferencias entre el arreglo experimental implementado y los arreglos reportados en las publicaciones revisadas, los datos obtenidos corresponden al comportamiento esperado y al predicho por el modelo implementado.

Dado que los resultados del trabajo experimental y del modelo computacional tienen un comportamiento similar, es posible realizar la comparación de dichos datos para hacer una estimación del valor de difusividad térmica para las películas delgadas utilizadas como muestras.

4 AJUSTE TEÓRICO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA.

A partir de los resultados experimentales presentados en el capítulo anterior, se conocen los cambios en reflectividad superficial respecto del tiempo de retraso entre los pulsos de prueba y bombeo de las películas delgadas utilizadas. Del resultado del modelo teórico explicado anteriormente, se calcula la temperatura superficial de la capa respecto del tiempo.

4.1 Ajuste de curvas.

Como ya se mencionó anteriormente, la técnica TRT se basa en la consideración de que los cambios en reflectividad y los cambios en temperatura superficial son linealmente proporcionales [9], [12], [13], [15], [20]. Dado que se tiene conocimiento del cambio de ambas cantidades para cada película, se procede a normalizar los resultados y a poner ambas curvas (teórica y experimental) en el mismo par de ejes coordenados. Si al graficar ambas curvas, éstas no coinciden, se procede a realizar un ajuste de las mismas; es decir, variar el valor de difusividad térmica continuamente hasta lograr que ambas curvas se superpongan. El valor de difusividad térmica de un material se puede modificar a partir de tres propiedades; densidad, calor específico y conductividad térmica. Se decidió variar constantemente la conductividad térmica, ya que un óxido metálico se forma a partir de un enlace iónico covalente de un material metálico con oxígeno y dicho enlace trae como consecuencia un cambio en su micro estructura, y como consecuencia un cambio de la conductividad [25].

Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizaron alrededor de cinco pruebas para cada muestra, por lo tanto se cuenta con cinco datos para cada punto de las gráficas obtenidas experimentalmente, que son promediados para generar una única grafica experimental para cada película delgada. Se asume una distribución normal para los datos experimentales, se calcula la desviación estándar (s) para cada punto de la gráfica

y a cada punto promedio se le agregan barras de error de magnitud $\pm 3s$. Dicha gráfica es utilizada para realizar los ajustes de curva.

4.2 Resultados.

4.2.1 Película delgada de bismuto metálico.

En la figura 4.1 se muestra una comparación de los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica de TRT y los obtenidos con el modelo teórico donde se introdujeron las propiedades térmicas del bismuto metálico en “bulk media” [26]. Se puede observar que el comportamiento de ambas curvas (modelo teórico y del trabajo experimental) son bastante similares, aunque la gráfica correspondiente a la solución numérica está por debajo de la curva experimental hasta un tiempo aproximado de 1500 ps y además está fuera de las barras de error, lo que quiere decir que la difusividad térmica de la película utilizada como muestra debe ser menor a la del bismuto en “bulk media” introducida en el modelo.

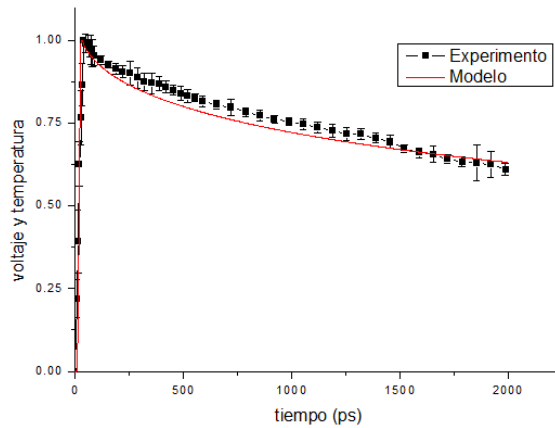


Figura 4.1 Comparación de resultados numéricos y experimentales para una película delgada de bismuto.

Para lograr que ambas curvas coincidan, se procede a realizar el ajuste de curva y se obtiene lo mostrado en la figura 4.2. Como se puede observar, se logró hacer que coincidan varios puntos de la gráfica experimental con lo obtenido del modelo computacional, pero para los datos de 1500 ps en adelante, no se logra que el modelo quede dentro de las

barras de error. Esto puede deberse a cuestiones relacionadas con la adquisición de datos.

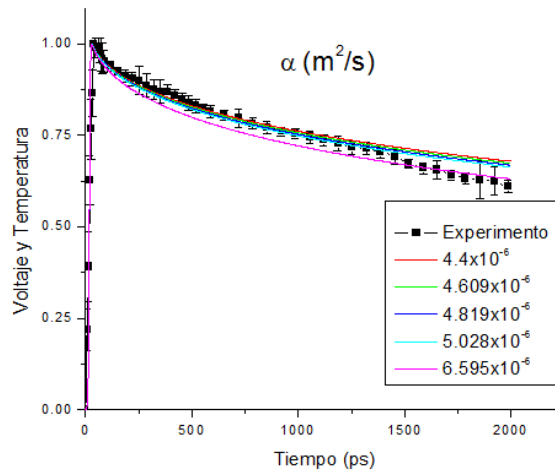


Figura 4.2 Ajuste de curva para película delgada de bismuto metálico.

En la figura 4.3 se muestra un acercamiento en la zona de 400 a 800 ps. Para elegir la curva que más se aproxime a los resultados experimentales, se calcula el error relativo que representa la calidad del ajuste entre los resultados experimentales y teóricos, para ver qué tan alejados se encuentran entre sí, posteriormente se calcula un promedio de todos esos errores y a dicho promedio se le llama simplemente “error”. La curva que más se acerca a los puntos experimentales es la de color azul, usando un valor de difusividad térmica de $4.819 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ y con un error de 6.85%.

El valor de difusividad térmica determinado para la película delgada de bismuto metálico utilizada fue $4.819 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, que es aproximadamente 1.35 veces menor que la difusividad térmica del bismuto metálico en “bulk media”, que era lo esperado, ya que para películas delgadas de espesores menores a $0.5 \mu\text{m}$ se tienen valores de difusividad térmica menores respecto al material en “bulk media” [27].

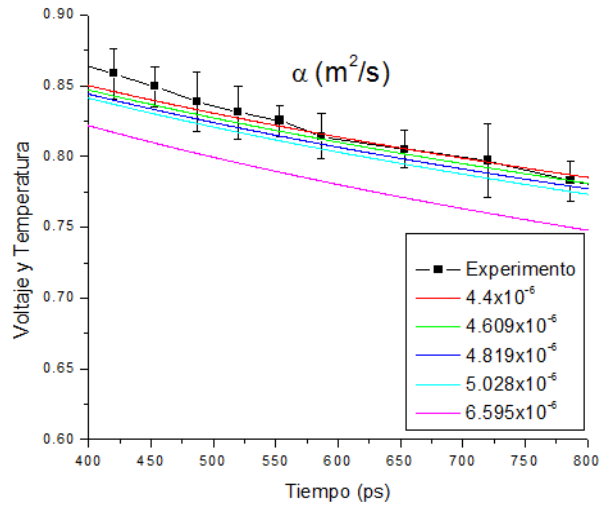


Figura 4.3 Acercamiento en el intervalo de 400 a 800 ps para la película delgada de bismuto metálico.

4.2.2 Película delgada de óxido de bismuto.

Dado que no se tiene conocimiento de todas las propiedades físicas y térmicas del óxido de bismuto en “bulk media”, como punto de partida para la película delgada de óxido de bismuto se realiza una comparación con la solución del modelo teórico usando las propiedades correspondientes al bismuto metálico y el coeficiente de absorción del óxido de bismuto $\mu_a = 878149 \text{ m}^{-1}$ [26]. En la figura 4.4 se muestra dicha comparación. Se puede observar que lo obtenido mediante el modelo computacional está por debajo del comportamiento del bismuto metálico y claramente fuera de las barras de error, lo que es esperado, ya que el óxido de bismuto, al ser un material cerámico debe tener un valor menor de difusividad térmica respecto a un material metálico [28].

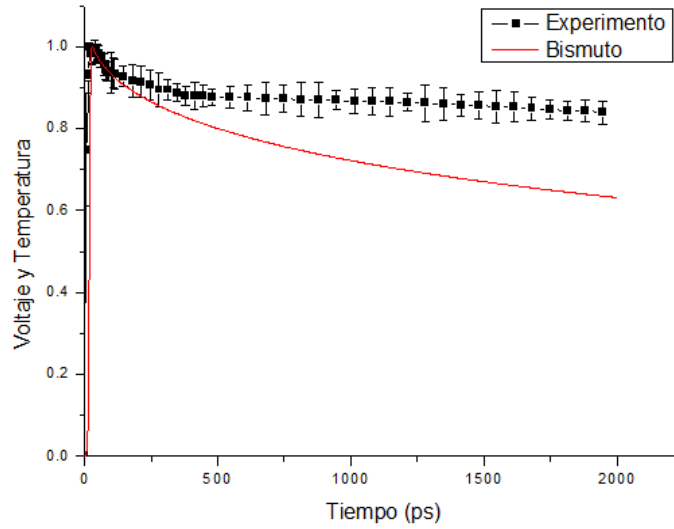


Figura 4.4 Comparación de resultados numéricos para bismuto metálico ($\alpha = 6.59 \times 10^{-6}$) y experimentales para una película delgada de óxido de bismuto.

En la figura 4.5 se muestra el ajuste de curvas y se puede observar que para los puntos experimentales correspondientes a tiempos de 0 hasta aproximadamente 500 ps no se logra hacer que ambas curvas coincidan o que el modelo quede dentro de las barras de error, pero para tiempos posteriores los resultados se comienzan a acercar.

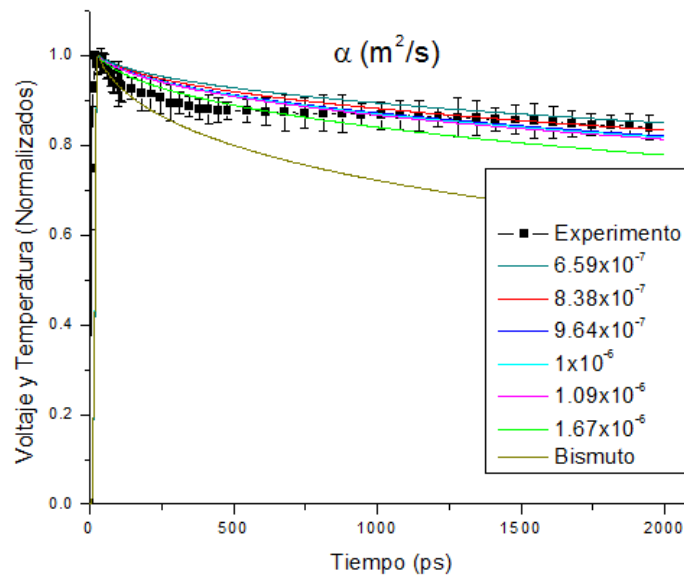


Figura 4.5 Ajuste de curva para película delgada de óxido de bismuto.

En la Figura 4.6 se muestra un acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps. De acuerdo a la comparación con los datos experimentales, se toma $1.09 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ con un error de 6.51% como valor de difusividad térmica de la película delgada de óxido de bismuto utilizada. Dicho valor es aproximadamente 5.82 veces menor a la difusividad térmica del bismuto metálico en “bulk media”, debido a que se trata de un material cerámico y con espesor del orden de $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ [26], [27].

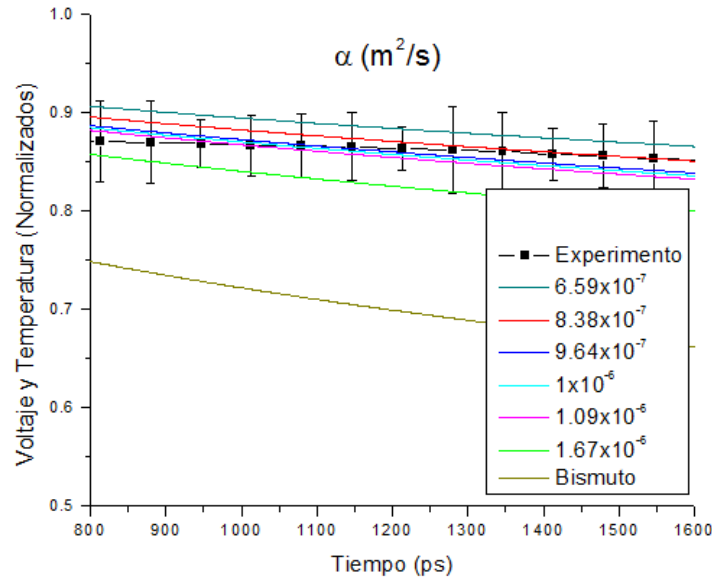


Figura 4.6 Acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps para película delgada de óxido de bismuto.

4.2.3 Película delgada de óxido de molibdeno.

Al igual que en el caso del óxido de bismuto, no se tiene conocimiento de todas las propiedades físicas y térmicas del óxido de molibdeno, por lo tanto, al modelo computacional se introducen las propiedades del molibdeno metálico en “bulk media” y el coeficiente de absorción de óxido de molibdeno $\mu_a = 726634 \text{ m}^{-1}$ [14], [23]. La solución obtenida bajo esas condiciones es la que se compara con los datos medidos experimentalmente, y se muestran en la figura 4.7. Se puede observar nuevamente que la curva correspondiente a la solución obtenida mediante el modelo computacional está por debajo de lo medido experimentalmente, lo que es congruente debido a que nuevamente se trata de un material cerámico y se tienen modificaciones en las propiedades debidos al

cambio en la estructura cristalina que sufre el molibdeno al convertirse en óxido, esto quiere decir que la difusividad térmica de la película utilizada debe ser menor.

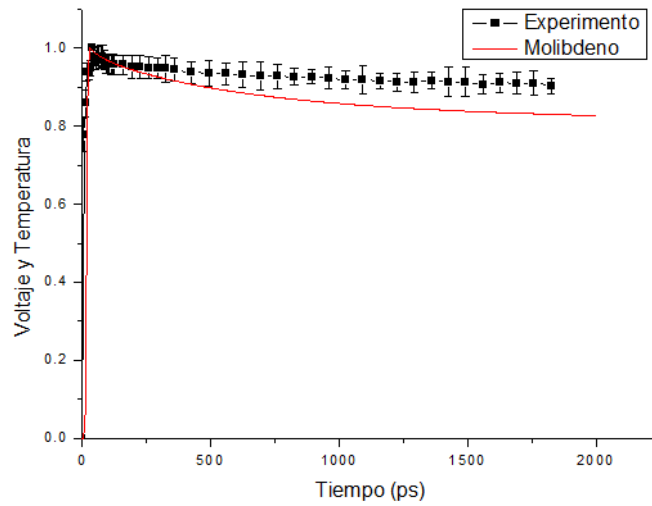


Figura 4.7 Comparación de resultados numéricos y experimentales para una película delgada de óxido de molibdeno.

En la Figura 4.8 Se muestra el ajuste de curva realizado y se puede observar que se tiene un problema similar que en el caso del óxido de bismuto, para los puntos correspondientes de tiempos de 0 hasta aproximadamente 300 ps no se logra que la curva experimental y la numérica coincidan.

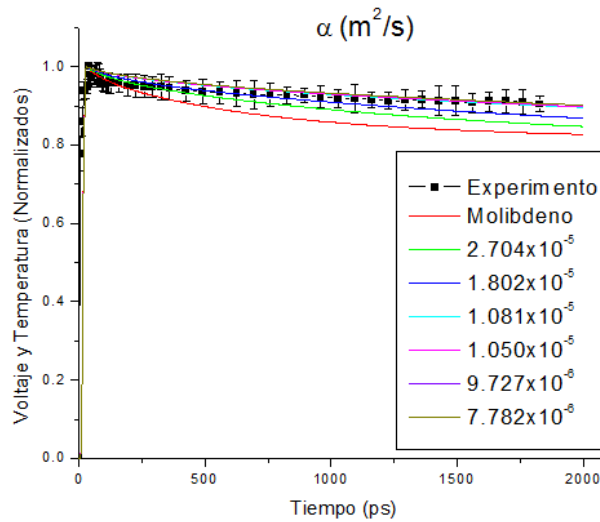


Figura 4.8 Ajuste de curva para película delgada de óxido de molibdeno.

En la figura 4.9 se muestra un acercamiento para el intervalo entre 800 y 1600 ps. De acuerdo a la comparación de los puntos experimentales y lo obtenido del modelo computacional, se toma $1.081 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ con un error de 5.73% como el valor de difusividad térmica de la película delgada de óxido de molibdeno utilizada para el presente trabajo, dicho valor es aproximadamente cinco veces menor a la difusividad térmica del molibdeno metálico en “bulk media”.

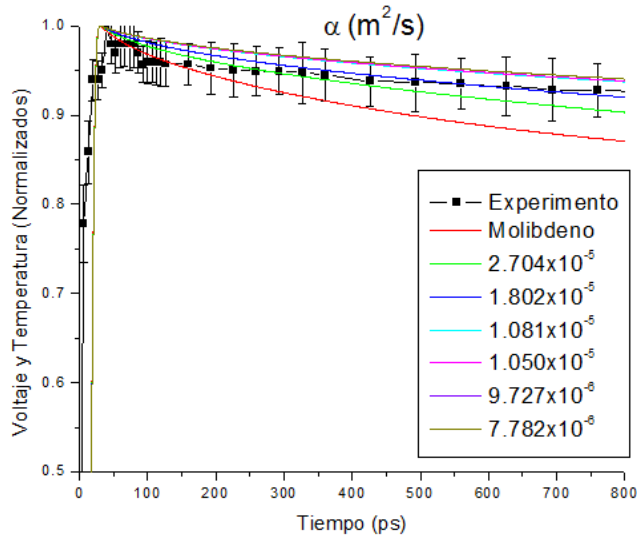


Figura 4.9 Acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps para película delgada de óxido de molibdeno.

4.2.4 Película delgada de óxido de titanio.

En la figura 4.10 se observa que, para una película de óxido de titanio, el resultado de la solución del modelo computacional (mostrado en el capítulo anterior) tiene un comportamiento bastante similar a lo medido experimentalmente, coinciden en varios puntos y se encuentra completamente dentro de las barras de error, sin embargo, para tiempos correspondientes al proceso de calentamiento las curvas no coinciden, se puede observar que los valores máximos de voltaje y temperatura no son alcanzados al mismo tiempo, lo que puede deberse a un error en la alineación de la línea de retraso.

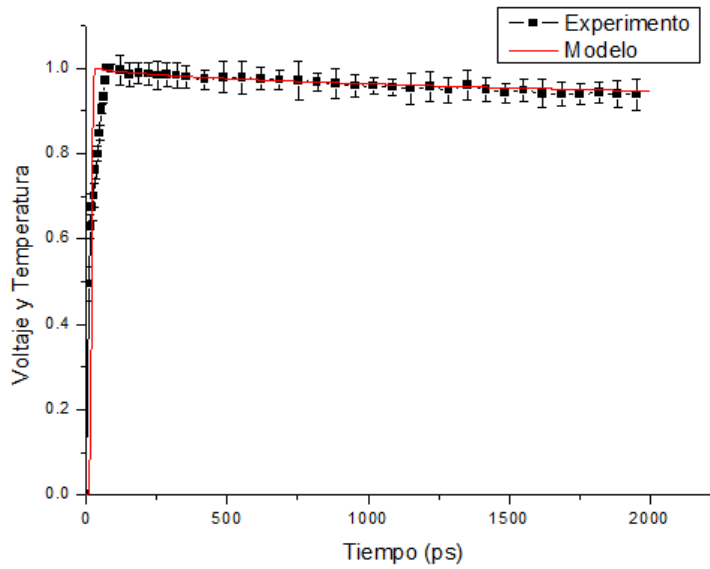


Figura 4.10 Comparación de resultados numéricos y experimentales para una película delgada de óxido de titanio.

En la figura 4.11 Se muestra el ajuste de curvas y se puede observar que se tiene mayor coincidencia con la curva correspondiente al óxido de titanio en “bulk media”.

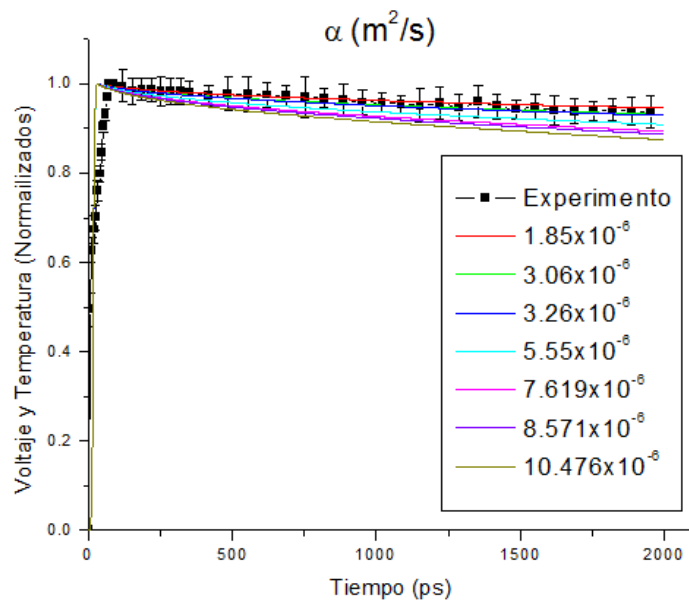


Figura 4.11 Ajuste de curva para película delgada de óxido de titanio.

En la figura 4.12 se muestra un acercamiento y se toma $1.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ con un error de 7.53% como valor de difusividad térmica de la película delgada de óxido de titanio utilizada, dicho valor es igual a la difusividad térmica del óxido de titanio en “bulk media”.

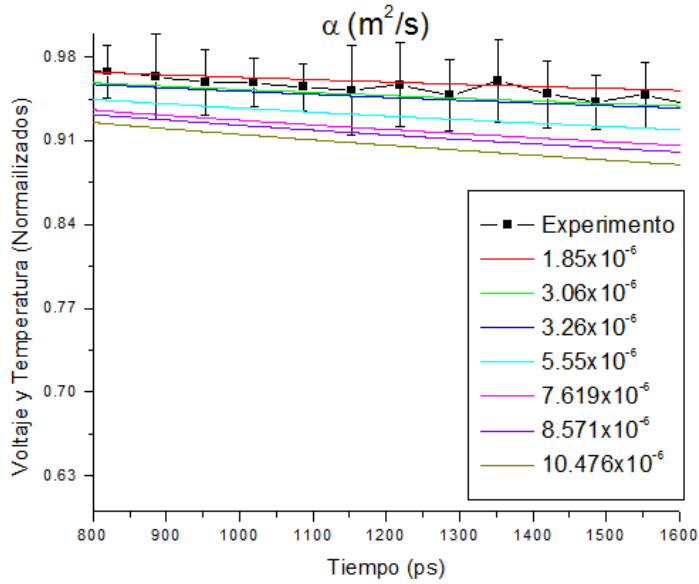


Figura 4.12 Acercamiento para tiempos de 800 a 1600 ps para película delgada de óxido de titanio.

4.3 Resumen de resultados.

En la tabla 4.1 se muestran los valores de difusividad térmica determinados y los valores de coeficiente de absorción y energía utilizados en el modelo computacional para las películas delgadas utilizadas en el presente trabajo.

Tabla 4-1 Resumen de parámetros y valores de difusividad térmica determinados para el presente trabajo.				
Material	Difusividad térmica (m²/s)	Error (%)	Coefficiente de absorción (1/m)	Energía utilizada (mJ)
Bismuto metálico	4.819×10^{-6}	6.85	4606000	1
Óxido de bismuto	1.09×10^{-6}	6.51	878149	2
Óxido de molibdeno	1.081×10^{-5}	5.73	726634	3
Óxido de titanio	1.85×10^{-6}	7.53	636907.5	2

4.4 Conclusiones del capítulo.

Para todas las películas delgadas estudiadas se obtuvieron resultados experimentales y teóricos con comportamientos similares, por lo tanto se concluye que a pesar de las diferencias existentes entre el arreglo experimental implementado y las simplificaciones realizadas en el modelo computacional y lo reportado en la bibliografía revisada se obtuvieron resultados con comportamiento esperado.

En el caso de las películas delgadas de óxidos metálicos se observó que tienen valores de difusividad térmica menores a los correspondientes materiales metálicos.

Las propiedades de película delgada, tales como su composición, su fase cristalina, orientación, espesor y microestructura cambian respecto de un material “bulk media” debido a las condiciones del proceso de fabricación y de depósito, por ejemplo: la

temperatura de crecimiento, el tipo sustrato, el tiempo de depósito, el tipo de atmosfera, etc.

Las propiedades determinadas son únicamente para las películas delgadas utilizadas como muestras que sean estrictamente producidas bajo las mismas condiciones, debido a lo mencionado en el capítulo anterior, cada película delgada tiene propiedades únicas.

CONCLUSIONES

El tema de películas delgadas en la actualidad está en rápido desarrollo. Hasta principios del siglo XX la fabricación de películas delgadas representa una técnica industrial o auxiliar en algunos laboratorios de investigación, pero con los nuevos avances científicos de la época, relacionados con el conocimiento de la estructura y propiedades de la materia, comenzó a ser un tema más de investigación, principalmente en lo relacionado con el mejoramiento de las técnicas de vacío y la medición de presiones bajas, así como el estudio de sus propiedades.

Existen numerosas técnicas para la determinación de las propiedades térmicas de películas delgadas, en este trabajo se utilizó la técnica de TRT debido a que provee la gran ventaja de ser no invasiva.

Para el modelo computacional implementado se realizaron simplificaciones respecto a las diferencias que se tuvieron respecto a la técnica de TRT y el resultado obtenido de dicho modelo mostró un comportamiento esperado y similar a lo encontrado en las publicaciones revisadas. Experimentalmente se trató de reproducir la técnica de TRT con el equipo y componentes ópticos disponibles en la Universidad Autónoma del Estado de México y a pesar de las diferencias del arreglo experimental implementado respecto a lo encontrado en la bibliografía revisada, se obtuvieron resultados aceptables y comparables con lo obtenido del modelo computacional.

A pesar de que la técnica de TRT no es frecuentemente aplicada para materiales distintos a los metales los resultados obtenidos experimental y computacionalmente para muestras de óxidos metálicos tienen comportamientos similares, por lo que fue posible realizar ajustes de curva para una estimación del valor de difusividad térmica para las películas delgadas utilizadas como muestras en esta tesis.

En el caso de la película delgada de bismuto metálico, se observó que el comportamiento obtenido del modelo computacional coincide con las longitudes de absorción y de penetración de calor calculadas, y experimentalmente la magnitud de la señal obtenida es de mejor calidad en comparación con los óxidos metálicos, ya que el gradiente de temperatura a lo largo del espesor para una capa metálica es de mayor magnitud. Para las películas delgadas de óxidos metálicos, que tienen valores de longitud de absorción mayores al espesor de la capa se tienen comportamientos similares en que el gradiente de temperaturas a través del espesor es muy pequeño, y por esta razón el proceso de enfriamiento es mucho más prolongado que en el caso de materiales metálicos.

Experimentalmente, para películas delgadas de óxidos metálicos, se observa que para tiempos mayores a 35 ps y menores a 50 ps se tiene un enfriamiento más rápido que lo obtenido computacionalmente, esto podría deberse a efectos producidos por la capa de aire en contacto con la superficie de la película delgada, ya que la difusividad térmica del aire es de mayor magnitud que la de los óxidos metálicos.

Los valores de difusividad térmica para películas delgadas de óxidos metálicos determinados corresponden a lo esperado respecto de materiales metálicos, es decir, valores menores de difusividad térmica debidos al cambio en microestructura que sufre un material metálico al oxidarse.

Para todas las películas delgadas utilizadas se determinaron valores de difusividad térmica menores a los correspondientes a un material en “bulk media”, lo que corresponde con las publicaciones revisadas basándose en el espesor de las muestras.

Trabajo futuro

Añadir al modelo computacional la capa de aire adyacente a la superficie de la película delgada para tratar de explicar el cambio de pendiente que ocurre en los resultados obtenidos experimentalmente.

Implementación de la técnica de TRT con el equipo y componentes ópticos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Observar el efecto de la modificación de parámetros tales como longitud de onda, duración de pulso y frecuencia de repetición en los resultados de la implementación de la técnica de TRT.

REFERENCIAS

- [1] E. Nieto, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 33, pp. 245-258, 2010.
- [2] J.M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, 1st ed., 2003.
- [3] H. Gissler, W. Jehn, *Advanced techniques for surface engineering.*: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [4] John L., Kern W. Vossen, *Thin Film Processes II*, 1991.
- [5] Theodore L. Bergman, Adrienne S. Lavine, Frank P. Incropera, David P. Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7th ed.
- [6] H. Niemz, Markolf, *Biological and medical physics, biomedical engineering Laser-Tissue interactions Fundamentals and Applications*, Tercera ed. Heidelberg: Springer, 2004.
- [7] Patel D. P., Almond P. M, "Instrumentation and detection techniques," in *Photothermal Science and Techniques*, 1st ed., 1996, ch. 4.
- [8] Almond P. M. Patel D. P, "Thermal property determination by photothermal techniques," in *Photothermal Science and Techniques*, 1st ed., 1996, ch. 9.
- [9] Eesley, Carolyn A. Paddock, Gary L, "Transient thermorefectance from thin metal films," *Journal of Applied Physics*, 1986.
- [10] Kimihito Hatori, Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Hiromichi Ohta, "Thermorefectance technique to measure thermal effusivity distribution with high spatial resolution," *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, 2005.
- [11] Andrew N. Smith, John L. Hostetler, Pamela M. Norris, "Thermal boundary resistance measurements using a thermorefectance technique," *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 4, pp. 51-60, 2000.
- [12] Jie Zhu, Dawei Tang, Wei Wang, Jun Liu, Kristopher W. Holub, Ronggui Yang,

- "Ultrafast thermoreflectance techniques for measuring thermal conductivity and interface thermal conductance on thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, 2010.
- [13] Pavel L. Komarov, Mihai G. Burzo, Gunhan Kaytaz, Peter E. Raad, "Transient thermo-reflectance measurements of thermal conductivity and interface of metallized natural and isotopically-pure silicon," *Microelectronics Journal*, vol. 34, pp. 1115-1118, 2003.
- [14] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Akira Ono, "Observation of heat diffusion across submicrometer metal thin films using a picosecond thermoreflectance technique," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 1268-1271, 1999.
- [15] Y. Y. Kim, H. A. Alwi, Q. Huang, R. Abd-Shukor, C. F. Tsai, H. Wang, K. W. Kim, D. G. Naugle, S. Krishnaswamy, "Thermal diffusivity measurement of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin film with a picosecond thermoreflectance technique," *Physica C*, vol. 470, pp. 365-368, 2010.
- [16] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Emmanuel Schaub, Akira Ono, "Hemodyne detection technique using spontaneously generated reference signal in picosecond thermoreflectance measurements," *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, 2003.
- [17] Hai-Dong Wang, Wei-Gang Ma, Xing Zhang, Wei Wang, Zeng-Yuan Guo, "Theoretical and experimental study on the heat transport in metallic nanofilms heated by ultra-short pulsed laser," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, pp. 967-974, 2011.
- [18] Pavel L. Komarov, Peter E. Raad, "Performance analysis of the transient thermoreflectance method for measuring the thermal conductivity of single layer materials," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, pp. 3233-3244, 2004.
- [19] S. Z. Shuja, B.S Yilbas, Shafique M.A, "Laser heating of semi-infinite solid with consecutive pulses: influence of material properties on temperature field," *Optics & Laser technology*, vol. 40, pp. 472-480, 2008.
- [20] Naoyuki Taketoshi, Tetsuya Baba, Akira Ono, "Development of thermal diffusivity

- measurement system for metal thin films using picosecond thermoreflectance technique," *Measurement Science and Technology*, vol. 12, pp. 2064-2073, 2001.
- [21] Norris Smith, Andrew N, Pamela M, "Microscale Heat Transfer," in *Heat Transfer Handbook*.
- [22] www.saint-gobain-sekurit.com.
- [23] X. Fang, P. Hing, J. Y. T. Oh, H.S. Fong, X. Chen, M. Wu, "Thermal diffusivity of pure and impurity-doped titanium dioxides ceramics," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 113, pp. 474-476, 2001.
- [24] Laura Fedele, Laura Cola, Sergio Bobbo, "Viscosity and thermal conductivity measurements of water based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles," *International Journal of Refrigeration*, vol. 35, pp. 1359-1366, 2012.
- [25] Hashemi, William F. Smith, Javad, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Cuarta ed.: Mc Graw Hill, 2006.
- [26] F. Abele, O. S. Heavens, R. A. Smith, *Optical Studies in bismuth, antimony, molybdenum, bismuth oxide, antimony oxide and molybdenum oxide thin films*.
- [27] K. I. Mohammed, F. M. Jasim, M. I. Asawe, "Influence of thickness and crystalline structure on thermal and optical properties of thin films," *Current Applied Physics*, vol. 14, pp. 1318-1324, 2014.
- [28] Anna Kazmierczak-Balata, Jerzy Bodzenta, Maciej Krzywiecki, Justyna Juszczak, Jan Szmidt y Piotr Firek, "Application of scanning microscopy to study correlation between thermal properties and morphology of BaTiO₃ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 545, pp. 217-221, 2013.

