



Centro Singular de Investigación
en **Química Biolóxica** e
Materiais Moleculares

FACULTADE DE QUÍMICA

GRAO EN QUÍMICA

curso 2021-22

TRABALLO DE FIN DE GRAO

MEDIDAS DE CONDUCTIVIDADE TÉRMICA EN
MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

Autor:

Javier Corral Sertal

Titor:

José Francisco Rivadulla Fernández

Departamento de Química Física

Cotitor:

Rafael Enrique Ramos Amigo

Departamento de Química Física

Xullo 2022

TRABALLO DE FIN DE GRAO

Titor: José Francisco Rivadulla Fernández,

Departamento: Departamento de Química Física

Centro singular: Centro de Investigación en Química Biológica e Materiais Moleculares (CIQUS),

Área: Química Física

Grupo de investigación: Materia condensada & Materiais Funcionais

Email: f.rivadulla@usc.es

Cotitor : Rafael Enrique Ramos Amigo,

Departamento: Departamento de Química Física

Centro singular: Centro de Investigación en Química Biológica e Materiais Moleculares (CIQUS),

Área: Química Física

Grupo de investigación: Materia condensada & Materiais Funcionais

Email: r.ramos@usc.es

AUTORIZACIÓN DO TITOR

Dr. José Francisco Rivadulla Fernández, Profesor Titular do Departamento de Química Física da Universidade de Santiago de Compostela. Dr. Rafael Enríquez Ramos Amigo, Profesor Titular do Departamento de Química Física da Universidade de Santiago de Compostela, certifican:

Que a presente memoria adxunta, titulada "*Medidas de conductividade térmica en materiais bidimensionais*", que presenta Javier Corral Sertal, foi realizada baixo a súa dirección no Centro Singular de Investigación en Química Biológica e Materiais Moleculares (CIQUS) da Universidade de Santiago de Compostela.

Considerando que a nomeada memoria constitúe o seu traballo de fin de grao, autorizan a súa presentación na Universidade de Santiago de Compostela.

- **Resumo:**

O Fe_3GeTe_2 é un material de Van der Waals caracterizado por fortes enlaces covalentes no plano e febles interaccións de Van der Waals fóra do mesmo. A diferente natureza das forzas presentes na estrutura leva a pensar nunha condución térmica anisotrópica nas diferentes direccións cristalinas. No presente traballo estúdase a anisotropía na condutividade térmica, prestando especial atención ao estudo da condutividade térmica fóra do plano co gallo de establecer se o transporte térmico se pode axustar a un modelo balístico [1] ou se a condutividade se ve limitada pola grande anisotropía presente [2]. O estudo efectuarase por medio de medidas de FDTR pump&probe axustando a un modelo difusivo bidimensional [3] baseado na variación da reflectividade sobre a superficie como consecuencia dunha onda térmica inducida polo láser pump e medida polo láser probe. Asemade preséntanse medidas de AFM, microscopía hiperespectral e DSC como complemento para obter os parámetros necesarios para o axuste ao modelo difusivo.

- **Resumen:**

El Fe_3GeTe_2 es un material de Van der Waals caracterizado por fuertes enlaces covalentes en el plano y débiles interacciones de Van der Waals fuera del mismo. La diferente naturaleza de las fuerzas presentes en la estructura lleva a pensar en una conducción térmica anisotrópica en las diferentes direcciones cristalinas. En el presente trabajo se estudia la anisotropía en la conductividad térmica, prestando especial atención al estudio de la conductividad térmica fuera del plano con el objetivo de establecer si el transporte térmico se puede ajustar a un modelo balístico [1] o si la conductividad se ve limitada por la gran anisotropía presente [2]. El estudio se efectúa por medio de medidas de FDTR pump&probe ajustando a un modelo difusivo bidimensional [3] basado en la variación de la reflectividad sobre la superficie como consecuencia de una onda térmica inducida por el láser pump y medida por el láser probe. Simultáneamente se presentan medidas de AFM, microscopía hiperespectral y DSC como complemento para obtener los parámetros necesarios para el ajuste al modelo difusivo.

- **Abstract:**

Fe_3GeTe_2 is a Van der Waals material characterized by strong in-plane covalent bonds and weak out-of-plane Van der Waals interactions. The different nature of the forces present in the structure leads to think of an anisotropic thermal conduction in the different crystalline directions. In the present work the anisotropy in the thermal conductivity is studied, remarking special attention to the study of the out-of-plane thermal conductivity with the aim of establish whether if the thermal transport can be fitted to a ballistic model [1] or if the conductivity is limited by the huge anisotropy present [2]. The study is carried out through pump&probe FDTR measurements, fitting to a two-dimensional diffusive model [3] based on the variation of reflectivity over the surface as a consequence of a thermal wave induced by the pump laser and measured by the probe laser. Simultaneously, AFM measurements, hyperspectral microscopy and DSC are carried out as a complement to obtain the necessary parameters for the adjustment to the diffusive model.

Agradecementos

Gustaríame agradecer a toda persoa que nalgún intre escribiu aínda que fose unha pequena páxina do libro que considero que é a miña vida. En especial, agradecer aos meus titores, compañeiros de laboratorio, amigos e familia, e en especial á miña avoa por facerme levar dende os seus últimos folgos o seu lema ata o final: *E nunca deixes de loitar*. Non o fixen e non o farei avoa.

Índice

1. Introducción	5
1.1. Condutividade térmica	7
1.2. Anisotropía da condutividade térmica	9
1.3. Materiais de Van der Waals	10
1.4. Resistencia térmica	11
2. Obxectivo	13
3. Fundamentos teóricos das técnicas empregadas	14
3.1. Microscopio de Forzas Atómicas (AFM)	14
3.2. Microscopio Hiperespectral	16
3.3. Frequency Domain Thermorefectance (FDTR)	17
4. Procedemento experimental	29
4.1. Preparación da mostra	29
4.1.1. Transferencia viscoelástica	29
4.1.2. Deposición de ouro no PECS	32
4.2. Medidas topográficas	32
4.2.1. AFM	33
4.2.2. Microscopía hiperespectral	33
4.3. Medida da capacidade calorífica no DSC	33
4.4. Medidas de FDTR	33
5. Resultados	35
5.1. AFM	35
5.1.1. Relación AFM-Hiperespectral	37
5.2. Análises FDTR	38

6. Conclusiones

43

1. Introducción

Ao longo da historia sempre se entendeu que algo flúe dende os obxectos quentes cara aos fríos. Primeiramente pensouse que o que se liberaba ou consumía era unha compoñente da materia, denominada *floristo*, ás veces denominada "materia de lume" [4]. Foi Lavoisier a finais do século XVIII quen introduciu a idea do *calórico*, un fluído elástico que non podía ser nin xerado nin destruído e que flúe de corpos quentes a fríos. O concepto do calórico significou o primeiro achegamento á descrición do transporte da calor.

Joseph Black, na súa obra póstuma *General Effects of Heat*, introduciu os conceptos das calores latentes e específicas, sen desenvolver en ningún intre unha teoría da calor. Posteriormente, Rumford introduciu a idea de que o transporte de calor se debe ao movemento e que o elemento máis importante dentro dun aillante son os ocos de aire que contén o material. Black viviu o suficiente como para concretar que o transporte de calor se debe á transmisión dun modo de movemento. Ademais, clareceu un punto no que fallaran Thompson e Rumford, que é que o frío non é a cantidade oposta á calor, senón que é a simple falta de calor .

Joseph Fourier comezou a traballar no problema do fluxo de calor durante a súa estadía en Exipto logo da conquista napoleónica [4]. En 1803, e xa de volta en Francia, fracasou nos seus intentos de establecer unha ecuación que definise o proceso. Foi grazas ás contribucións de Biot, o cal propuxo que esta expresión debía de corresponderse cunha ecuación diferencial lineal de segunda orde, que Fourier decidiu volver ao problema do fluxo de calor e establecer finalmente a seguinte expresión para a difusión de calor

$$C \cdot \nabla^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} + hT \quad (1.1)$$

onde C é unha constante, T a temperatura, t o tempo e h a constante de convección. O problema que presenta esta ecuación é que inclúe os efectos do transporte de calor por convección, a cal corrixiu administrándoa como unha condición de contorna. Esta corrección, xunto con toda a teoría do transporte da calor, publicouno no seu libro *Théorie Analytique de la Chaleur* no ano 1822. Comezou o seu tratado expoñendo a lei empírica que leva o seu nome [5]: o fluxo de calor, \vec{q} , debido á condución térmica é proporcional ao gradiente de temperatura cambiado de signo

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T \quad (1.2)$$

onde a constante de proporcionalidade é a condutividade térmica, κ , que ten unidades de

$W m^{-1} K^{-1}$ A expresión 1.2 indica que o fluxo de calor ocorre na dirección contraria ao gradiente de temperaturas, é dicir, flúe do foco quente ao frío.

A dedución da ecuación de difusión da calor pode acometerse por medio do esquema recollido na Figura 1.1. Considérase o caso dunha barra unidimensional coa existencia dun gradiente de temperatura entre os seus extremos ($T_2 > T_1$). Coa aproximación unidimensional, a temperatura ten unha forma funcional $T=T(x,t)$, con x a coordenada espacial e t o tempo.

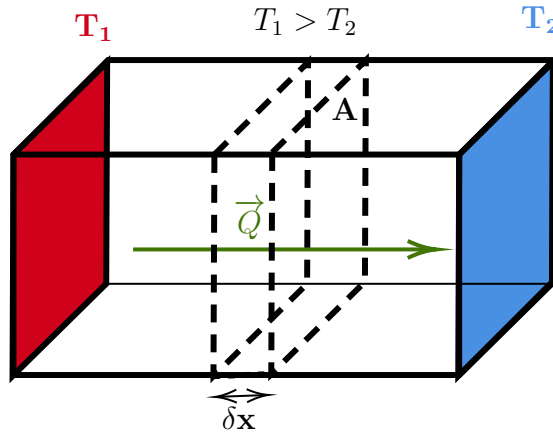


Figura 1.1: Representación do fluxo de calor \vec{q} debido a unha diferenza de temperatura ($T_1 > T_2$)

Por medio da Lei de Fourier (eq. 1.2), o fluxo de calor na parte esquerda e dereita da tapa de grosor δx e área A vén dado por

$$Q|_{esquerda} = q|_{esq} A = -\kappa A \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_x \quad Q|_{dereita} = q|_{der} A = -\kappa A \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x+\delta x} \quad (1.3)$$

Por conservación da enerxía, ambos fluxos deben de ser iguais. Aplicando a definición da derivada,

$$Q_{neto} = -\kappa A \left[\frac{\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x+\delta x} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_x}{\delta x} \right] \delta x = -\kappa A \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \delta x \quad (1.4)$$

Empregando o primeiro principio da termodinámica para un sistema que nin realiza nin recibe traballo,

$$-Q_{neto} = \frac{dU}{dT} = \rho c A \frac{d(T - T_{ref})}{dt} \delta x = \rho c A \frac{dT}{dx} \delta x \quad (1.5)$$

onde ρ é a densidade e c a calor específica. Combinando as ecuacións 1.4 e 1.5 chégase á ecuación de difusión da calor

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.6)$$

onde α é a difusividade térmica, a cal é unha medida de como de rápido un material é quen retirar a calor procedente dunha fonte quente [5]. A principal diferenza entre a difusividade e a conducitividade térmica é que a segunda é unha cantidade definida no estado estacionario mentres que a primeira defínese na etapa transitoria. Na difusividade inclúese a dependencia coa capacidade calorífica volumétrica, ρc , pois o material non transmite unicamente a calor, senón que tamén se quenta.

1.1. Conducitividade térmica

Existen tres mecanismos para a transmisión da calor, tal e como se esquematiza na Figura 1.2:

- Radiación. Todos os obxectos emiten enerxía constantemente en forma de radiación electromagnética sen necesidade dun medio de propagación. A intensidade desa enerxía depende da temperatura do corpo e das características da súa superficie. O fluxo de enerxía radiante obedece á Lei de Stefan-Boltzmann [5]

$$e_b(T) = \sigma T^4 \quad (1.7)$$

onde e_b representa a función de distribución do fluxo de radiación e σ é a constante de Stefan-Boltzmann.

- Convección. Ocorre en masas fluídas debido aos cambios que experimentan na súa densidade coa temperatura. Os cambios de densidade nas masas fluídas provoca que estas se movan inducendo así un transporte da calor. A expresión que define o proceso convectivo recibe o nome de Lei de Newton do arrefriamento [5], malia non ser el o que a escribiu

$$q = \bar{h} (T_{\text{corpo}} - T_{\infty}) \quad (1.8)$$

onde \bar{h} é o coeficiente de transferencia de calor e T_{∞} a temperatura da masa de fluído no equilibrio.

- Condución. É o mecanismo previamente presentado e que obedece á Lei de Fourier (eq. 1.2). A transferencia de calor efectúase a través dun medio de forma directa



Figura 1.2: Analogía dos tres modos de transmisión da calor. Camiño 1: A manguera transmite directamente a auga ao lume sen necesidade dun medio. É o análogo á radiación. Camiño 2: As persoas vanse pasando cubos de auga para apagar o lume. É o análogo á conduction. Camiño 3: Un simple corredor, representando o medio, leva a auga ata o incendio. É o análogo á convección. Tomado de [5]

sen intercambio de materia. A analogía máis sinxela para entender o mecanismo de conduction de calor é o dun gas ideal no cal existe un gradiente de temperatura. Debido á teoría cinética dos gases [6], as moléculas que posúan unha maior temperatura posúen unha maior enerxía cinética, o cal se traduce nunha maior velocidade. Cando estas moléculas batan contra moléculas veciñas, no choque ocorrerá un proceso de transferencia de enerxía dende as de maior velocidade cara as de menor, dando lugar a un transporte neto de enerxía térmica. Dentro do marco desta teoría, a condutividade térmica ten a forma

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v \bar{v} l \quad (1.9)$$

onde c_v é a capacidade calorífica, \bar{v} é a velocidade promedio das partículas, e l é o

camiño libre medio.

Tendo en conta estes tres fenómenos, a condutividade térmica total pode expresarse segundo

$$\kappa = \kappa_{cond} + \kappa_{conv} + \kappa_{rad} \quad (1.10)$$

Para os sólidos, o mecanismo principal de transporte de calor é a condución térmica, polo que atendendo ao estudo realizado no presente traballo, os fenómenos de transporte de calor poderán reducirse a efectos debidos á condución e así [7]

$$\kappa \approx \kappa_{cond} \quad (1.11)$$

Ademais, dentro dos fenómenos de condución nos sólidos, pode diferenciarse a condutividade térmica electrónica e a fonónica ou reticular

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ret} \quad (1.12)$$

A condutividade térmica en condutores adoita ser unha orde de magnitude superior ca nos aillantes [7], o cal pode entenderse considerando que, como o camiño libre medio en ambos materiais será practicamente o mesmo para electróns e para fonóns, existe unha notable diferenza nas velocidades promedio ás que se moven cada unha das partículas:

$$\bar{v}_{ret} \sim 1000 \text{ m/s} \quad \bar{v}_e \sim 1000 \text{ km/s} \quad (1.13)$$

polo que, malia ser menor a capacidade calorífica electrónica cá reticular ($c_{ret} \sim 100 \cdot c_e$), a maior velocidade fai que a condutividade nos metais sexa maior.

1.2. Anisotropía da condutividade térmica

As estruturas cristalinas caracterízanse por dispoñer dunha periodicidade espacial perfecta [7]. Isto implica que ao longo das diferentes direccións existirá unha certa simetría que se repetirá ao longo da estrutura. Polo contra, non todas as direccións do espazo teñen que ser equivalentes, senón que poden presentar diferentes parámetros de rede e periodicidades.

Un exemplo amósase na Figura 1.3. Nela obsérvase unha estrutura bidimensional con dous parámetros de rede ben diferenciados, $b > a$. Tal e como se explicou previamente, nos sólidos a forma de transmisión de calor maioritaria é a conduction, é dicir, mediante colisións entre partículas. É polo tanto lóxico pensar que a condutividade térmica no eixo x sexa maior ca no y , debido a que no eixo y existe unha maior separación entre esferas.

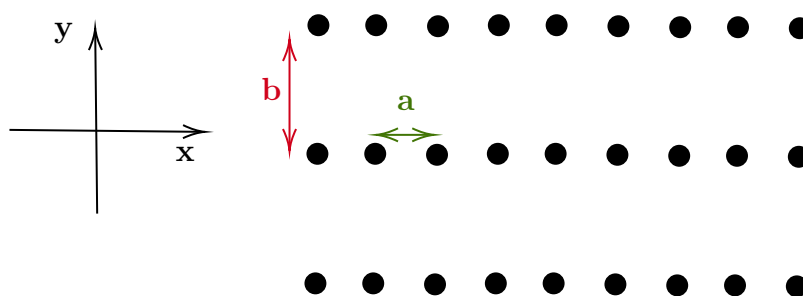


Figura 1.3: Exemplo bidimensional dunha estrutura cristalina con diferentes parámetros de rede e polo tanto anisotropía nas condutividades térmicas.

Extrapolando esta simplificación a estruturas reais tridimensionais, observouse como en certos materiais [8] existen diferencias nas condutividades térmicas no plano (*in-plane*) e fóra do plano (*out of plane*). A maior distancia no eixo y da Figura 1.3 é o que se entenderá como a separación entre capas debido a forzas de Van der Waals que dará lugar á anisotropía estudada.

1.3. Materiais de Van der Waals

Os materiais de Van der Waals (VdW) caracterízanse por estruturas cristalinas planares extensas unidas mediante fortes enlaces covalentes no plano e febles interaccións de VdW fóra do mesmo [9]. Debido á feble natureza das forzas de VdW, estes materiais poden separarse en capas con relativa simplicidade sen distorsionar a estrutura do plano e poden transferirse a calquera substrato para o estudo das súas propiedades.

A estrutura bidimensional máis coñecida é o grafeno debido á súa estrutura de bandas única e as súas excepcionalmente altas mobilidades de portadores [10]. Pola contra, como no plano non presenta band gap algún, a súa aplicación como semiconductor torna en inútil [9]. Outros materiais laminares que presentan diferentes propiedades electrónicas ao grafeno son os dicalcoxenuros de metais de transición (*Transition Metal Dichalcogenides*, TMDs).

Os TMDs poden atoparse en diferentes estruturas debido ás diferentes esferas de coordinación dos metais de transición [11]. As dúas máis comúns son a coordinación como prisma trigonal (2H) ou como octaedro (1T), tal e como se amosa na Figura 1.4. Así

como a fase 2H está caracterizada por unha estrutura da forma ABA onde os calcóxenos en diferentes capas ocupan a mesma posición, na fase 1T o apilamento de esferas é da forma ABC.

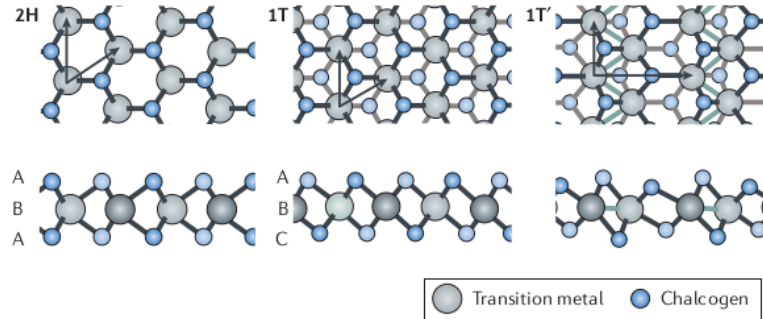


Figura 1.4: Estrutura atómica dunha única capa de TMDs nas fases de prisma trigonal (2H), octaedro desordenado (1T) e dímero (1T'). Tomado de [11].

O material obxecto de estudo é o Fe_3GeTe_2 (FGT), cuxa estrutura amósase na Figura 1.5. A estrutura consiste nunha subestrutura de Fe_3Ge dentro dun sandwich de dúas capas de Te e un gap de VdW entre capas adxacentes de Te. As capas, tal e como se reflicte na Figura 1.5, consisten nunha primeira de átomos de Te, unha segunda de átomos de Fe, unha mixta Fe/Ge, outra capa de átomos de Fe e unha última de átomos de Te. Esta estrutura pertence ao grupo espacial $P63/mmc194$ con parámetros de rede $a=399.1(1)$ pm e $c=1633(3)$ pm e, atendendo aos seus primeiros veciños, as diferentes capas presentan unha periodicidade hexagonal [12, 13]. Unha das características máis interesantes deste material é que ten unha temperatura de Curie $T_C \sim 230$ K, polo que presentará unha transición ferromagnética que inducirá cambios na estrutura do mesmo [14].

1.4. Resistencia térmica

Outra clase de anisotropía na estrutura periódica dun material ocorre cando se deposita un material sobre outro, pois polo xeral, estes presentarán unha diferente estrutura cristalina e polo tanto diferentes parámetros de rede que terán que amoldarse. Por exemplo, no presente estudo transfírense cristais de FGT a un substrato de zafiro (estrutura hexagonal) e para poder medir en termorefectancia, depositase unha capa de ouro (estrutura fcc). As diferenzas nas estruturas cristalinas provocan estrés atómico nas rexións limítrofes e dispersións por mor destas discontinuidades.

A Lei de Fourier (eq. 1.2) dá conta do transporte de calor entre dous puntos a diferente temperatura. Poisson estableceu unha ecuación de continuidade para o fluxo de calor entre

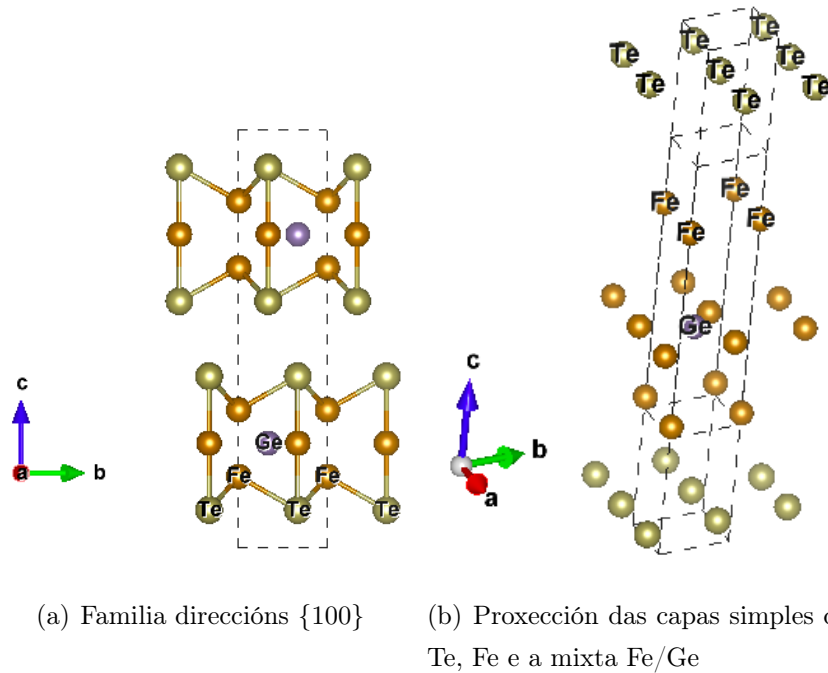


Figura 1.5: Estrutura atómica do Fe_3GeTe_2 e a súa respectiva celda unitaria.

dous materiais diferentes [15]

$$J = \kappa_1 |\nabla T|_1 = \kappa_2 |\nabla T|_2 = G_i \Delta T \quad (1.14)$$

onde J é o fluxo de calor por unidade de área e G_i é a condutancia da interfase i , sendo ΔT o salto de temperatura na interfase. Así, pode definirse a condutancia da interfase i G_i , ou equivalentemente a resistencia da interfase i , R_i , segundo

$$R_i = \frac{1}{G_i} = \frac{\Delta T}{J} \quad (1.15)$$

A resistencia da interfase, tamén coñecida como Resistencia de Kapitza, é a resistencia térmica asociada ao contacto entre dous materiais a diferente temperatura. Defínese a Lonxitude de Kapitza como a distancia que se propagaría o gradiente de temperatura do material 1 ata acadar a temperatura $T_2(0)$ sen considerar efectos de interfases.

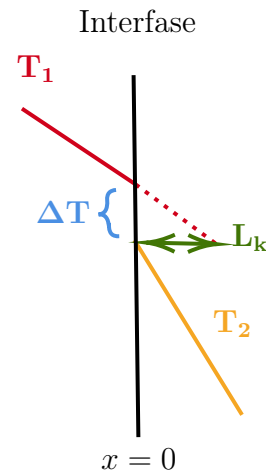


Figura 1.6: Efecto dunha interfase sobre a condución de temperatura e o perfil de temperatura. Obsérvase unha discontinuidade no perfil de temperatura ΔT entre ambos materiais e a Lonxitude de Kapitza, L_k

2. Obxectivo

O obxectivo do presente traballo versa no estudo da condutividade térmica en materiais 2D de tipo VdW. Buscarase analizar a anisotropía existente nas compoñentes do plano e fóra do plano da condutividade térmica [8] e a análise dun posible transporte térmico balístico a través da dirección perpendicular ao plano [1], o cal indicaría que os fenómenos de transporte térmico no eixo perpendicular non se verían limitados polas febles interaccións de VdW entre capas.

O estudo realizarase en particular ao material Fe_3GeTe_2 , un material de VdW que presenta a estrutura amosada na Figura 1.5. Para o estudo da anisotropía na condutividade térmica procederase á laminación do mesmo por medio de transferencia viscoelástica empregando PDMS (*polydimethylsiloxane*) [16], un polímero viscoelástico que deixa pouca cantidade de residuo, sendo o residuo depositado inerte e opticamente transparente.

O material laminado transferirase a un substrato de zafiro por presentar este unha maior condutividade térmica ca outros substratos, unha condutividade térmica de interfase co ouro ben definida e ser máis económico e estable ca outros substratos. Logo da transferencia, depositarase unha fina capa de ouro sobre o conxunto para poder realizar, a posteriori, medidas de termorefectancia. Un dos parámetros que entran no modelo de axuste é o grosor das capas, polo que para caracterizar estas alturas realizaranse medidas topográficas no AFM e, co gallo de axilizar novas adquisicións de medidas, tratarase de obter unha correlación dos resultados do AFM co sinal obtido para os mesmos cristais mediante o microscopio hiperspectral. Paralelamente realizaranse tamén medidas no DSC para obter a capacidade calorífica do material, pois é outro parámetro que entra dentro do modelo considerado.

Finalmente realizaranse medidas de termorefectancia mediante a técnica FDTR (*Frequency Domain Thermorefectance*), para logo realizar os axustes pertinentes atendendo ao modelo presentando no software de traballo [17, 18].

3. Fundamentos teóricos das técnicas empregadas

3.1. Microscopio de Forzas Atómicas (AFM)

O microscopio de forzas atómicas (AFM) forma parte da familia dos microscopios de sonda de barrido (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), entre os que tamén se inclúen os microscopios de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) ou os microscopios de campo cercano (*Scanning Near field Optical Microscopy*, SNOM) [19].

O modo de operación dun AFM consiste no movemento tridimensional dunha punta afiada por medio de actuadores piezoeléctricos a unha distancia determinada da superficie do substrato [20]. A información obtida é o resultado da combinación do fina que sexa a punta e da separación entre a punta e o substrato. Poden operar en dous modos: fixando a interacción co substrato constante, de tal xeito que a punta suba ou baixe en función da interacción experimentada; ou fixando a altura da punta constante e rexistrando as variacións nas interaccións. Esta segunda metodoloxía pode resultar daniña no caso de ter un substrato de múltiples alturas.

O funcionamento dun AFM baséase nas deflexións que sofre unha punta afiada situada nun *microcantilever* de constante de forza k_c . Cando se sitúa a punta preto do substrato, o *microcantilever* deflectarase unha cantidade q debido ás forzas atractivas entre a punta e a superficie (Figura 3.1). Para movementos suficientemente pequenos, o movemento do *cantilever* pode aproximarse, a primeira orde, pola lei de Hooke [21],

$$F_{recuperadora} = -k_c q \quad (3.1)$$

En equilibrio, esta forza debe de ser oposta á forza atractiva entre punta e substrato que causa a pandada.

Para medir a deflexión que sofre o *cantilever* poden empregarse diversas técnicas. O dispositivo empregado durante o presente estudo é o Park NX10 [22], o cal emprega o control por medio da deflexión óptica dun láser que se fai incidir sobre o *cantilever* e se reflicte cara un fotodíodo, tal e como se reflicte na Figura 3.1.

A luz reflectida diríxese cara un fotodíodo segmentado, o cal presenta unha condición de voltaxe nula cando a mesma cantidade de luz incide sobre a parte alta (T) e baixa (B) do fotodíodo. As pequenas deflexións que sofre o *cantilever* provocan que esta voltaxe deixe de ser nula dando lugar a un potencial proporcional á deflexión do mesmo [21].

3.1 Microscopio de Forzas Atómicas (AFM)

Para o caso ideal de punta e substrato limpos e electricamente neutros, as forzas de interacción poden aproximarse pola superposición dunha barreira de potencial repulsiva de curto alcance cunha forza atractiva de maior alcance debido ás interaccións de Van der Waals (VdW) entre os dipolos inducidos nos átomos individuais de punta e substrato, tal e como se amosa na Figura 3.2.

Atendendo á separación entre punta e substrato, a forza que experimentará o sistema provocará que se atope nunha ou noutra rexión. Se a punta se atopa na rexión A da Figura 3.2, a punta exercerá unha forza sobre o substrato á vez que se move dando lugar ao escaneo en modo contacto (*contact mode*). O maior inconveniente deste modo é que ante mostras brandas ou fráxiles, a enorme presión nominal que exerce a punta sobre o substrato pode provocar dano sobre o mesmo [21].

Se a punta se atopa na rexión C da Figura 3.2, as interaccións son tan febles que o *cantilever* sofre deflexións moi pequenas. Como a distancia punta-substrato é relativamente grande, dise que nesta rexión estase a traballar no modo de non contacto (*non contact mode*). Na toma de imaxes topográficas, a punta faise oscilar en torno á súa frecuencia de resonancia rexistrando pequenos desfases conforme se move a través do material. Estes desfases proporcionan unha medida sensible á interacción punta-substrato, aportando con elo un sinal de entrada para poder axustar a posición da punta e así manter a frecuencia constante. Estes axustes en cada posición do substrato

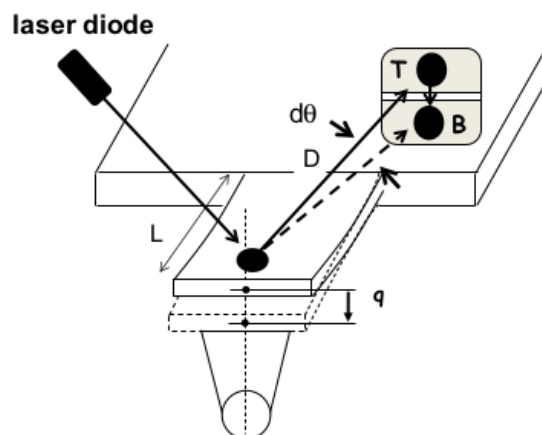


Figura 3.1: Método da deflexión óptica para a medida da deflexión do cantilever. Monitorizando a voltaxe producida na parte alta (T) e baixa (B) do fotodiodo pode monitorizarse o movemento relativo do láser reflectido e polo tanto obter información sobre a deflexión q do cantilever. Tomado de [21]

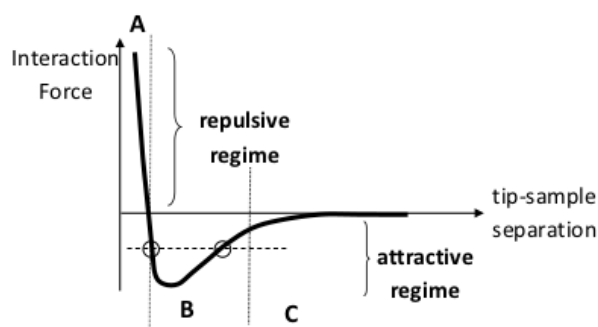


Figura 3.2: Esquemático que amosa como varía a forza entre a punta e o substrato en función da separación. Tomado de [21]

to é o que se entende polo mapa topográfico da superficie da estrutura. Este modo de operación ten como vantaxe que non é destrutivo coas mostras, sendo o método preferido cando se traballa con mostras brandas.

Finalmente, a rexión intermedia entre o modo contacto e non contacto denomínase contacto intermitente, e caracterízase por pasar de situacións de contacto a non contacto continuamente. Estes dous modos de operación do AFM recóllense na Figura 3.3.

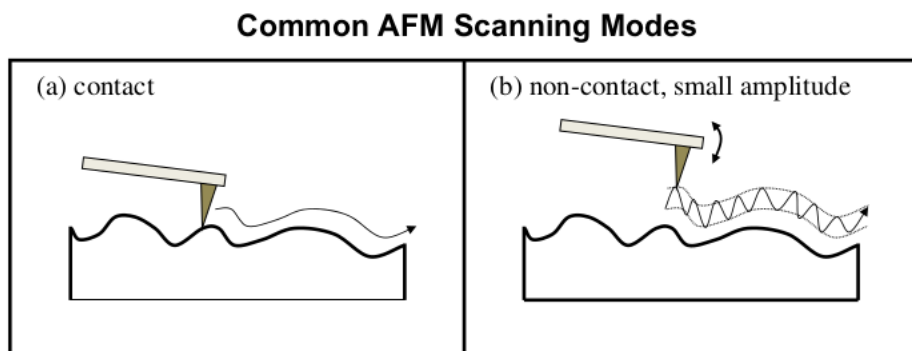


Figura 3.3: Esquemático no que se amosan os diferentes modos de escaneo empregados nos AFM. (a) modo contacto. (b) modo non contacto. Tomado de [21]

As medidas de AFM realízanse en modo non contacto mediante puntas tipo *Non Contact Cantilever ACTA 10M*, as cales presentan unha frecuencia de resonancia arredor dos 300 kHz, que será a frecuencia á que deberá oscilar o cantilever para dar unhas medidas óptimas.

3.2. Microscopio Hiperespectral

A microscopía hiperespectral combina a toma de información espectral coa toma de información espacial para dar como resultado unha representación da distribución espacial e de intensidade do obxecto estudado nun determinado ancho de banda.

Os datos das imaxes hiperespectrais, coñecidos como hipercubos, consisten en diversas imaxes representando intensidades a diferentes lonxitudes de onda compostas por vectores de píxeles que conteñen información espacial bidimensional e información espectral [23].

O sistema óptico completo para un equipo de adquisición de imaxes hiperespectrais inclúe [24] as lentes ópticas apropiadas unidas aos requirimentos espaciais e espectrais da aplicación, un dispersor de lonxitude de onda e un detector bidimensional coma unha cámara C-MOS. A parte principal do dispositivo é o espectógrafo ou espectrofotómetro,

que é un equipo que ten como obxecto levar múltiples imaxes dunha entrada iluminada a unha superficie fotosensible.

O equipo empregado é un IMATM [25], que é un microscopio hiperspectral que permite adquirir información espacial e espectral no rango (400 nm - 1600 nm). O modo co que se tratará de obter relacións coa altura da mostra é o de transmitancia no rango espectral visible cunha magnificación de 20x.

3.3. Frequency Domain Thermorefectance (FDTR)

O interese nas propiedades térmicas de films delgados levou ao desenvolvemento de técnicas de medida de non contacto baseadas en fenómenos fototérmicos [3]. Estes métodos fundaméntanse no uso de dous láseres, un que é absorbido pola mostra e produce un fluxo de calor dependente do tempo (*pump* ou láser de bombeo), e outro que monitoriza a temperatura instantánea da superficie da mostra a través de cambios proporcionais na reflectividade (*probe* ou láser de sonda) [17]. Coñecidos de forma xeral como métodos de termorefectancia *pump & probe*, poden implementarse tanto no dominio temporal coma no dominio de frecuencias.

No caso da termorefectancia resolta no tempo, existe un pequeno desfase temporal (da orde dos picosegundos) entre os pulsos de *pump* e *probe*; no caso da termorefectancia resolta en frecuencia, o láser de bombeo modúlase nun intervalo de frecuencias que vai dende os kHz aos MHz. Entre as vantaxes do primeiro dos métodos (TDTR, *Time Domain Thermorefectance*) atópase a alta sensibilidade ás interfases e condutividades térmicas de films extremadamente delgados, así como á condutividade térmica no plano dos films. Pola outra banda, os métodos no dominio da frecuencia (FDTR, *Frequency Domain Thermorefectance*) teñen como vantaxes que o equipamento é máis económico e que se evita a complexidade asociada a introducir un sistema mecánico que produza o desfase temporal entre ambos láseres. Ademais, se o límite superior de frecuencias está na orde dos MHz, a sensibilidade ás interfases e á condutividade térmica de películas moi delgadas (duns poucos nanómetros) tamén é moi boa.

O equipamento empregado neste estudo é un sistema de FDTR que emprega un láser de bombeo de 405 nm (150 mW), cun tamaño de feixe variable de 4 a 11 micras de radio, e un láser de sonda de 532 nm (20 mW); o esquema de operación do equipo pode observarse na Figura 3.4.

No sistema empregado neste traballo elimínase o modulador electro-óptico (EOM) e

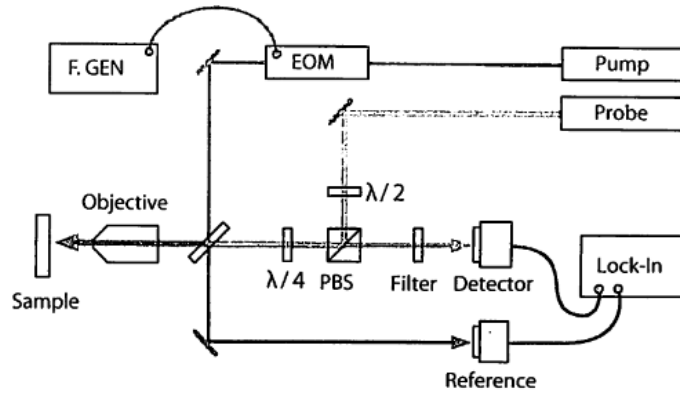


Figura 3.4: Disposición experimental do equipo para medida de FDTR. O pump faise pasar polo EOM dando lugar a unha fonte de calor modulada mentres que o probe mide o sinal de termorefectancia. Ambos láseres diríxense coaxialmente a través dun único obxectivo cara a mostra. Parte do pump desvíase cara un detector para que o lock-in o empregue como sinal de referencia. Tomado de [17]

modúlase directamente a frecuencia do láser de bombeo cun amplificador *lock-in*. Para poder determinar a fase do pump incidindo sobre a mostra, desvíase parte do feixe cara un fotodetector de referencia, cuxo sinal serve de referencia para o lock-in .

Sobre a mostra deposítase unha película de Au de 40-100 nm de espesor (Figura 3.5), que actúa coma transdutor, absorbendo a enerxía do láser e transformándoa nunha onda térmica que se transmite ó material de interese. A temperatura do Au en cada momento depende do rápido que se disipe a calor a través do material de interese, é dicir, da condutividade térmica do material estudado, o cal produce un cambio na reflectividade do ouro, que é captado polo láser de sonda. O transdutor debe ser opaco ás lonxitudes de onda tanto do pump como do probe para absorber toda a luz incidente e tornala en calor, e debe presentar un moi alto coeficiente de termorefectancia á lonxitude de onda do probe para mellorar a relación sinal-ruído (SNR) [17].

O procedemento de medida consiste en tomar a amplitude e fase do probe como función da frecuencia e logo minimizar o erro entre estes datos e un modelo de transferencia de calor variando os valores das propiedades térmicas do modelo [17]. Calquera valor obtido para as propiedades reproduce o mellor acordo entre os datos experimentais e o modelo de difusión considerado.

Por ser o transdutor opaco á radiación incidente, as propiedades ópticas do substrato non teñen efectos sobre as medidas. A calor total absorbida pola mostra será

$$Q = (1 - R_1)P_1 + (1 - R_2)P_2 \quad (3.2)$$

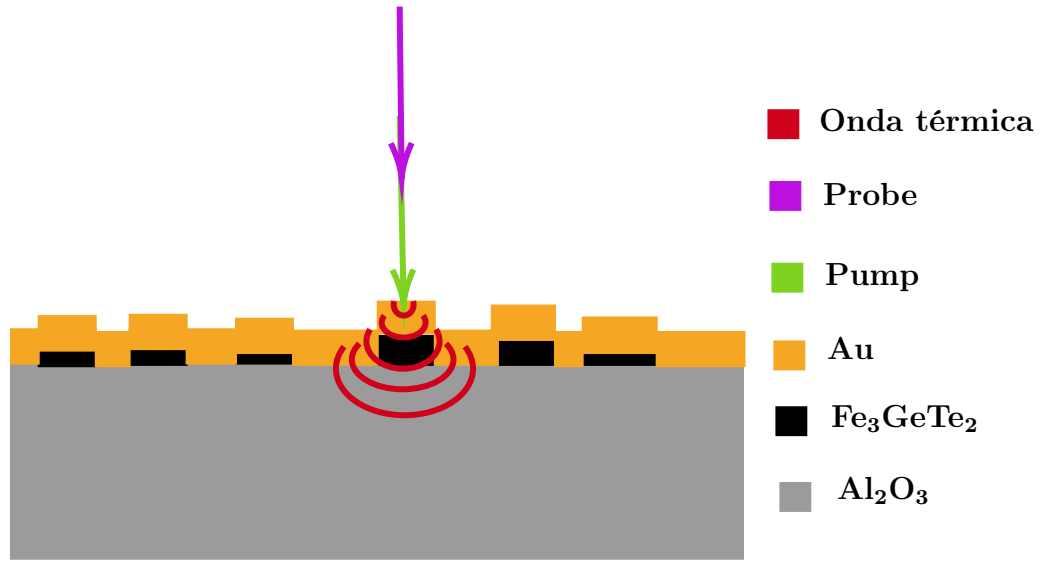


Figura 3.5: Esquema xeral de operación. Nel pode observarse a mostra preparada para a medida: un substrato de zafiro (Al_2O_3 sobre o que se transfere FGT e sobre o conxunto se deposita unha capa de ouro de (40-100) nm. Sobre o sistema faise incidir primeiro o pump dando lugar a unha onda térmica que produce un cambio na reflectividade do ouro a cal recolle o probe.

onde R_1, P_1 e R_2, P_2 son os índices de refracción da mostra ante pump e probe e as potencias do pump e probe empregadas durante a medida, respectivamente.

O modelo seguido para o estudo da difusión do fluxo de calor xerado baséase na teoría dos sistemas linealmente invariantes no tempo (*Theory of linear time-invariant systems*, LTI). Estes sistemas consideran que as variacións das propiedades son tan pequenas que a resposta do sistema ante múltiples excitacións é a suma das respostas de cada entrada individual, é dicir, admite superposición. O obxectivo último é obter unha función de transferencia $Z(\omega_0)$, que non é máis que un número complexo que proporciona a saída do lock-in para unha onda de referencia $e^{i\omega_0 t}$, onde ω_0 é a frecuencia de modulación.

$$A(\omega_0)e^{i(\omega_0 t + \phi)} = Z(\omega_0)e^{i\omega_0 t} \quad (3.3)$$

onde a amplitude $A(\omega_0)$ e a fase $\phi(\omega_0)$ do sinal medido dependerán da frecuencia de modulación e das propiedades físicas da mostra.

Cando o feixe modulado do pump incide sobre a mostra, a distribución de temperatura da superficie $T(x, y, \omega)$ aumenta ata un estado estacionario $\bar{T}(x, y, \omega)$, que oscila cunha amplitude ΔT que, baixo condicións típicas de operación (tamaño de punto dunhas poucas micras e potencia dos láseres duns poucos mW), apenas supón un aumento duns poucos Kelvin, validando o modelo lineal.

Considérese $I_1(x, y, \omega)$ e $I_2(x, y, \omega)$ as distribucións de intensidade de pump e probe sobre a superficie da mostra, respectivamente. O lock-in, aparte de eliminar o sinal DC, actuará como un filtro de frecuencias deixando unicamente pasar as frecuencias cercanas a ω_0 procedentes do fotodetector. A voltaxe do lock-in, é dicir, o parámetro buscado ($Z(\omega_0)$), deberá depender da ganancia do fotodetector (G_{det}), da distribución de temperaturas xerada polo pump, do coeficiente de termoreflectancia á lonxitude de onda do probe $(dR/dT)_2$ e da intensidade e área do probe, A_2 . É dicir,

$$V_{\text{L-in}} = Z(\omega_0) = \left[G_{\text{det}} \int_{A_2} T(x, y, \omega) \left(\frac{dR}{dT} \right)_2 I_2(x, y, \omega) dA_2 \right] \quad (3.4)$$

É útil expresar este sinal en termos da resposta periódica a unha fonte de calor de amplitude unitaria promediada sobre a superficie por un feixe do probe de amplitude unitaria. Para medidas de FDTR baseadas en láseres continuos, a resposta de frecuencia, $H(\omega_0)$ relaciónase coa función de transferencia segundo

$$Z(\omega) = \beta H(\omega) \quad \text{con} \quad \beta = G_{\text{det}} P_1 (1 - R_1) \left(\frac{dR}{dT} \right)_2 P_2 R_2 \quad (3.5)$$

O seguinte paso é obter unha expresión para $H(\omega)$ asumindo un modelo difusivo de transferencia de calor e distribucións Gaussiáns de intensidade para pump e probe, $I_1(x, y)$ e $I_2(x, y)$. Para a resolución do problema da condución de calor a través de estruturas multicapa, plantéxase a ecuación de difusión de calor en cilíndricas debido á simetría presente considerada no feixe.

$$\frac{\kappa_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \kappa_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.6)$$

onde κ_r e κ_z son as condutividades térmicas no plano e fóra do plano, respectivamente, ρ é a densidade, e c_p a calor específica. Como o feixe Gaussián do láser presenta simetría cilíndrica, pode empregarse a transformada de Hankel de orde cero para simplificar a expresión. Sobre a expresión 3.6 aplicarase a transformada de Hankel de orde cero no primeiro termo do membro da esquerda e pasarase toda a expresión ao dominio das frecuencias por medio da transformada de Fourier.

Defínese a transformada de Hankel [26] $F_\nu(k)$ de orde $\nu \geq -1/2$ dunha función $f(r)$ segundo

$$F_\nu(k) = \int_0^\infty f(r) J_\nu(kr) r dr \quad (3.7)$$

3.3 Frequency Domain Thermorefectance (FDTR)

onde $J_\nu(kr)$ é a función de Bessel de orde ν . A transformada inversa de Hankel

$$f(r) = \int_0^\infty F_\nu(k) J_\nu(kr) k dk \quad (3.8)$$

Neste caso, $f(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right)$. Para simplificar a expresión debe integrarse por partes tendo en conta que $T(x, y, \omega)$ é unha función finita e polo tanto debe anularse no infinito.

$$\int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) J_0(kr) r dr = r \frac{\partial T}{\partial r} J_0(kr) \Big|_0^\infty - k \int_0^\infty r \frac{\partial T}{\partial r} J_0'(kr) dr \quad (3.9)$$

o primeiro sumando da expresión 3.9 anúlase en 0 por ser $r=0$ e no infinito por ser T finita. Aplicando de novo integración por partes

$$-k \int_0^\infty r \frac{\partial T}{\partial r} J_0'(kr) dr = -kr T J_0'(kr) \Big|_0^\infty + k \int_0^\infty T \frac{\partial}{\partial r} (r J_0'(kr)) dr = k \int_0^\infty T (J_0'(kr) + kr J_0''(kr)) dr \quad (3.10)$$

Empregando agora que para a función de Bessel de orde cero se cumpre que

$$k^2 J_0''(kr) + \frac{k}{r} J_0'(kr) + k^2 J_0(kr) = 0 \quad (3.11)$$

chégase a

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) J_0(kr) r dr = -k^2 \int_0^\infty r T J_0(kr) dr = -k^2 \bar{T}(k) \quad (3.12)$$

A transformada de Fourier dunha función $f(t)$ defínese de forma xeneralizada segundo

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.13)$$

Aplicando a transformada de Fourier á expresión 3.12, obtense

$$\frac{\kappa_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\kappa_r k^2 \bar{T}(\omega) \quad (3.14)$$

Para o membro da dereita, $f(t) = (\partial T / \partial t)$, polo que debe calcularse a transformada de Fourier dunha derivada. O máis sinxelo é calculala por medio da transformada inversa de Fourier:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.15)$$

Derivando a expresión 3.15

$$f'(t) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} i\omega F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.16)$$

polo tanto, a transformada de Fourier de $\frac{\partial T}{\partial t}$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial T}{\partial t} e^{-i\omega t} dt = i\omega \bar{T}(\omega) \quad (3.17)$$

Xuntando os resultados das expresións 3.14 e 3.17, chégase a

$$-\kappa_r k^2 \bar{T}(\omega) + \kappa_z \frac{\partial^2 \bar{T}(\omega)}{\partial z^2} = \rho c_p i\omega \bar{T}(\omega) \quad (3.18)$$

Esta expresión pode comprimirse escribindo

$$\frac{\partial^2 \bar{T}(\omega)}{\partial z^2} = q^2 \bar{T}(\omega) \quad \text{con} \quad q^2 \equiv \frac{\kappa_r k^2 + \rho c_p i\omega}{\kappa_z} \quad (3.19)$$

A expresión 3.19 presenta a mesma forma cás expresións obtidas para a difusión de calor en sólidos compostos no capítulo 12.8 de [27] (ecuacións (3) e (4)). A resolución da expresión 3.19 para múltiples capas supón resolver integrais complexas a través de transformadas de Laplace, desenvolvemento que se pode atopar en [27]. Debe notarse que unha vez se atopa a transformada de Laplace, obtense de forma directa a solución no estado estacionario.

Para a determinación da transformada de Laplace considerárase primeiro unha única capa de espesor d . Desta forma, se \bar{T}_t e \bar{f}_t son a transformada da temperatura e a transformada do fluxo de calor na parte de arriba da capa, e \bar{T}_b e \bar{f}_b as mesmas pero da parte de abaixo da capa, a relación entre estas cantidades pode poñerse segundo

$$\begin{bmatrix} \bar{T}_b \\ \bar{f}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(qd) & \frac{-1}{\kappa_z q} \sinh(qd) \\ -\kappa_z q \sinh(qd) & \cosh(qd) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{T}_t \\ \bar{f}_t \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Para mostras multicapa, as temperaturas da parte superior e inferior, dentro da teoría dos sistemas linealmente invariantes no tempo, obtéñense por simple multiplicación das matrices correspondentes a capas individuais

$$\begin{bmatrix} \bar{T}_b \\ \bar{f}_b \end{bmatrix} = M_n M_{n-1} \dots M_1 = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{T}_t \\ \bar{f}_t \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

onde M_n é a matriz para a capa inferior. A condutancia da interfase tómasse como o límite no que a capacidade calorífica dunha capa tende a cero e elixindo κ_z e d tal que $G = \frac{\kappa_z}{d}$

Se a superficie inferior da última capa se asume adiabática ($\bar{f}_b = 0$) ou a última capa se trata como semiinfinita (finita no contacto coa anterior capa e infinita no bordo contrario, $\bar{f}_b = 0$), a expresión 3.21 redúcese a $C\bar{T}_t + D\bar{f}_t$, con C e D os elementos de matriz da expresión 3.21, e a temperatura da superficie virá dada por:

$$\bar{T}_t = -\frac{D}{C}\bar{f}_t \quad (3.22)$$

Esta asunción é certa para substratos con espesores de poucas micras debido á pouca profundidade de penetración dos láseres empregados, validando a ecuación anterior.

A condición de fronteira para o fluxo de calor da superficie superior, \bar{f}_t , vén dada pola transformada de Hankel da distribución radial do fluxo de calor na parte superior debido ao pump. Para un perfil de intensidade Gaussián con potencia unitaria, o fluxo de calor vén dado por

$$f_t = \frac{|E(r, z)|^2}{2\eta} = \frac{2}{\pi\omega_0^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (3.23)$$

onde $E(r, z)$ é o campo eléctrico, η a impedancia e ω_0 é o radio no cal as intensidades caen $1/e^2$ dos seus valores axiais, tamén coñecido como radio de punto. Atendendo á táboa de transformadas de Hankel recollidas en [26], a transformada de Hankel de orde cero dunha función Gaussiá, $f(r) = e^{-a^2 r^2}$, vén dada por

$$F_0(k) = \int_0^\infty f(r) J_0(kr) r dr = \frac{e^{-k^2/4a^2}}{2a^2} \quad (3.24)$$

Neste caso, $a^2 = \frac{2}{\omega_0^2}$, polo que

$$\bar{f}_t = \frac{1}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2\omega_0^2}{8}\right) \quad (3.25)$$

Inserindo este resultado na expresión 3.22, obtense

$$\bar{T}_t = \left(\frac{-D}{C}\right) \frac{1}{2\pi} \exp\left(\frac{-k^2\omega_0^2}{8}\right) \quad (3.26)$$

Tomando agora a transformada de Hankel inversa para obter a distribución de temperaturas no espazo real

$$T(r) = \int_0^\infty k J_0(kr) \left(\frac{-D}{C} \right) \left(\frac{1}{2\pi} \right) \exp\left(\frac{-k^2 \omega_0^2}{8} \right) dk \quad (3.27)$$

A temperatura medida na superficie é unha media da distribución de temperatura na superficie promediada pola distribución de intensidade do probe. Se o probe é coaxial co pump e ten un perfil Gaussián cun radio de punto ω_0^2 , a resposta de frecuencia, $H(\omega)$, será igual á convolución da transformada de Hankel do feixe Gaussián do probe integrado sobre toda a circunferencia do láser coa distribución de temperaturas sobre a superficie da mostra debido ao pump

$$H(\omega) = \int_0^\infty \left(\frac{2}{\pi \omega_1^2} \right) \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_1^2} \right) 2\pi r dr \int_0^\infty k J_0(kr) \left(\frac{-D}{C} \right) \left(\frac{1}{2\pi} \right) \exp\left(\frac{-k^2 \omega_0^2}{8} \right) dk \quad (3.28)$$

O resultado da transformada de Hankel dun feixe Gaussián xa se amosou na expresión 3.24, polo que a primeira parte da expresión 3.28 pode reexpresarse segundo

$$H(\omega) = \int_0^\infty \left(\frac{2}{\pi \omega_1^2} \right) \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_1^2} \right) 2\pi r dr = \exp\left(\frac{-k^2 \omega_1^2}{8} \right) \quad (3.29)$$

Xuntando todo chégase a

$$H(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty k \left(\frac{-D}{C} \right) \exp\left[\frac{-k^2(\omega_0^2 + \omega_1^2)}{8} \right] dk \quad (3.30)$$

A metodoloxía polo tanto é: **Coñécese a voltaxe do lock-in e polo tanto coñécese $Z(\omega_0)$. Coñécese tamén a ganancia do fotodetector, potencias dos láseres e coeficientes de termorefectancia, é midense as reflectancias, coñecendo entón β . Coa resposta de frecuencia medida experimentalmente, tratarase de axustar numericamente os mellores parámetros de C e D dentro de $H(\omega)$ para acadar a mellor concordancia coa expresión 3.5.**

Un exemplo deste axuste amósase na Figura 3.6. Nesta figura obsérvanse os datos experimentais de reflectividade dunha mostra de 40 nm Au@FGT@Al₂O₃ e as diferentes curvas que o modelo devolve e que mellor concordan cos datos experimentais. É claro como o axuste non é bo, pois neste caso unicamente se deixou libre a condutividade térmica do film mentres se variaba de xeito manual o espesor do film e tendo constantes todas

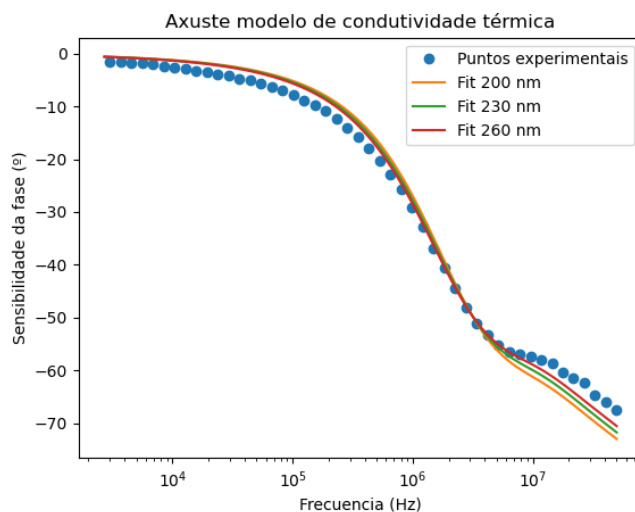


Figura 3.6: Axuste dos datos de reflectividade dunha mostra de 40 nm Au@FGT@Al₂O₃ ao modelo de termoreflectancia. Os círculos correspóndense cos datos experimentais, mentres que as diferentes curvas amosadas correspóndense cos axustes realizados variando o parámetro “espesor do material”. Pode observarse como este parámetro induce a un maior acordo entre o modelo e os datos experimentais, mais que todavía existen variables que inducen a un maior acordo por non axustarse totalmente a curva cos datos experimentais.

as outras variables (capacidades caloríficas, condutancias de interfase e condutividades térmicas de ouro e zafiro).

Outro exemplo de medidas de termoreflectancia amósase na Figura 3.7. Nela preséntanse tanto o mapa de termoreflectancia (b) como a imaxe da topografía de AFM (a). Por simple comparación de imaxes pode observarse claramente unha variación no sinal en función do espesor da mostra de FGT analizada. A partires deste tipo de mapas, realízanse axustes como os recollidos na Figura 3.6 para obter a condutividade térmica.

Cando se mide con FDTR, a profundidade de penetración cambiará coa frecuencia. A baixas frecuencias, cando a profundidade da onda térmica é maior có tamaño do punto do láser, o transporte torna en bidimensional e para materiais con alta difusividade é posible determinar de forma simultánea a condutividade térmica, capacidade calorífica e condutancia de interfase [3].

A frecuencias nas que a profundidade de penetración é comparable ou maior có tamaño de punto da fonte de calor, as medidas son sensibles tanto a condutividade no plano como á de fóra do plano. A altas frecuencias, a profundidade de penetración é moito menor e polo tanto aíllase o transporte fóra do plano.

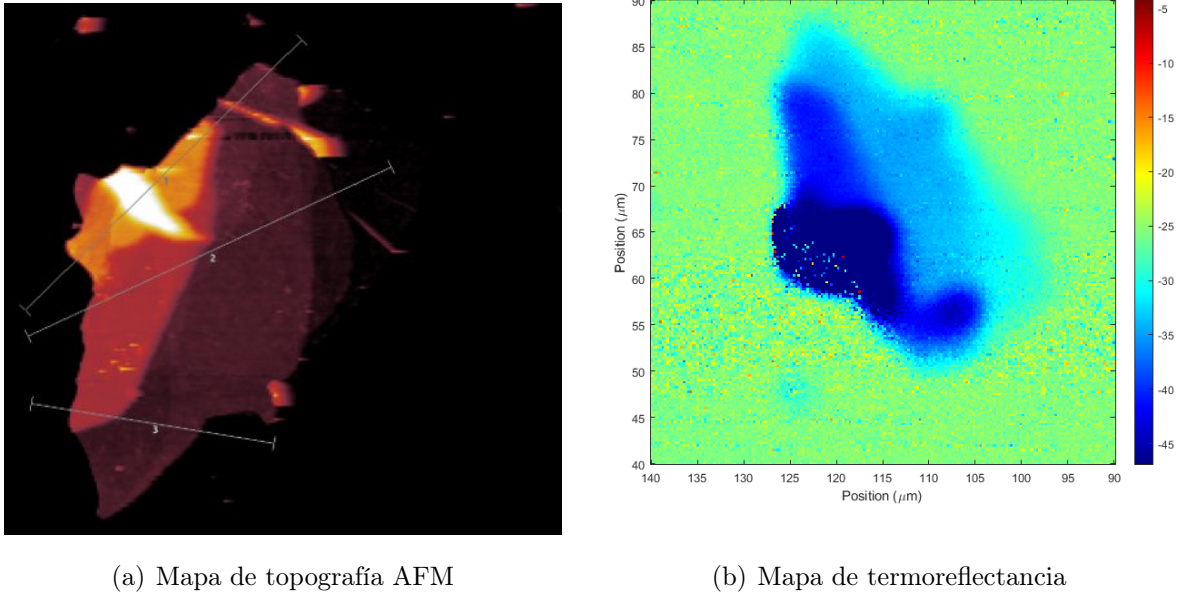


Figura 3.7: Mapa topográfico de AFM (a) e de termorefectancia (b) dunha mostra consistente en 40 nm Au@FGT@Al₂O₃. Poden observarse claramente as diferencias no sinal de termorefectancia en función do espesor da mostra de FGT, poñendo de manifesto a sensibilidade das medidas ao espesor da mostra.

No caso de films delgados condutores, se o substrato ten menor condutividade térmica có film, unha fracción significativa da calor fluir á rapidamente cara ao substrato e a medida será sensible ás propiedades no plano do film a baixas frecuencias e ao espesor do film a altas frecuencias, permitindo obter ambos parámetros de forma simultánea.

A sensibilidade do sinal medido respecto do cambio relativo do parámetro x pode definirse segundo

$$S_x = \frac{d\phi}{d \ln(x)} \quad (3.31)$$

onde neste caso a fase é o observable. Nas figuras da Figura 3.8 obsérvanse análises de sensibilidade tanto para a condutividade térmica no plano como fóra do plano en función dos diferentes parámetros empregados no modelo difusivo.

Nestas figuras obsérvase primeiramente como as medidas son moito máis sensibles á condutividade térmica fóra do plano cá dentro do plano. Isto indica que as condicións de medida non favorecen a un axuste bo da condutividade no plano, e de feito, supón un parámetro que non mellorará nin empeorará as axustes, polo que non será posible, de forma xeral, determinala. En [28] suxírese a medida da condutividade térmica no plano sen a presenza do transdutor, pero o pouco sinal que se obtiña das medidas do presente

3.3 Frequency Domain Thermoreflectance (FDTR)

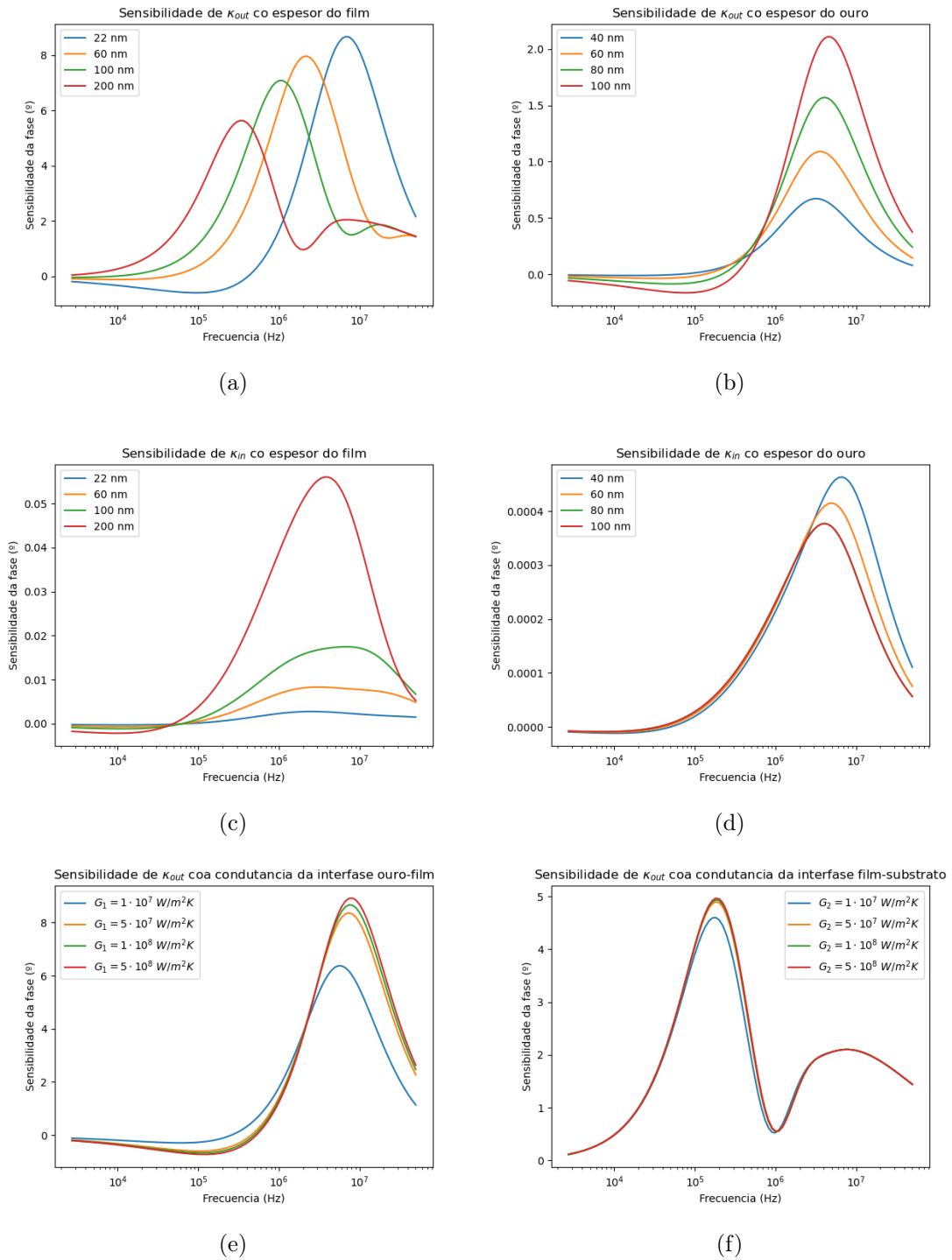


Figura 3.8: Análise de sensibilidade das condutividades térmicas no plano e fóra do plano (a) κ_{out} en función do espesor do film. (b) κ_{out} en función do espesor do transdutor. (c) κ_{in} en función do espesor do film. (d) κ_{in} en función do espesor do transdutor. (e) κ_{out} en función da condutancia da interfase ouro-film (G_1). (f) κ_{out} en función da condutancia da interfase film-zafiro (G_2). Obsérvase como as medidas, baixo a configuración empregada, non presentan apenas sensibilidade á condutividade térmica no plano, mentres que a altas frecuencias son moi sensibles á condutividade térmica fóra do plano.

traballo fixo desbotar, para esta mostra e substrato, esta análise.

Das Figuras 3.8.a, 3.8.b, 3.8.e e 3.8.f extráese que non todo o rango de frecuencias é útil para a extracción da condutividade térmica fóra do plano, senón que co rango das altas frecuencias ($5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^7$ Hz), polo xeral é suficiente. Para casos de films máis grosos, o axuste deberá estenderse ata menores frecuencias ($1 \cdot 10^5$ Hz).

En canto ás condutancias de interfase, durante o presente estudo considerárase, ou ben a nula variación das mesmas, ou unha moi pequena variación, pois suporase que o contacto film-substrato e film-ouro non cambia co aumento do tamaño dos films, mais que poden existir certas irregularidades na deposición que impriman certa variación. Os valores para as condutancias das interfases tomaranse en acordo con [1], onde se recolle que a resistencia interna total en función do espesor dos cristais de MoS_2 varía entre os (60-90) ($\text{m}^2\text{K}/\text{GW}$), tendo en conta a variación que existe entre diferentes materiais polas diferentes forzas presentes.

4. Procedemento experimental

4.1. Preparación da mostra

O procedemento de preparación da mostra para medidas de FDTR recóllese na Figura 4.1.

4.1.1. Transferencia viscoelástica

O material obxecto de estudo debe exfoliarse e transferirse a un substrato para logo depositarlle unha fina capa dun transdutor (Au) e poder medir termorefectancia.

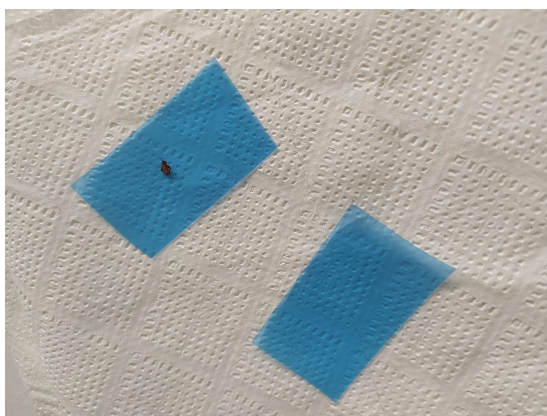
O primeiro paso a realizar é o lavado do substrato para evitar a presenza de impurezas no sistema. Escóllese un substrato de 10x10x0.5 mm de zafiro por ser estable nas condicións de traballo e ter propiedades térmicas ben definidas para o grao de cristalinidade dos substratos comerciais. Para o lavado procédese a un lavado en dúas etapas: 10' en ultrasóns nunha disolución de etanol e unha segunda etapa de 10' nunha disolución de alcohol isopropílico (IPA). O substrato sécase con aire e compróbase que estea limpo. De quedar impurezas repítese o proceso ata eliminar calquera resto de lixo. Gárdase o substrato nunha caixa portamostras limpa para evitar contaminación.

Unha vez preparado o substrato, procédese á exfoliación do material. Na Figura 4.1.a pode observarse un fragmento de material sobre cinta viscoelástica con baixa cantidade de residuo [29]. O procedemento consiste en realizar unha exfoliación mecánica do material ata ter unha boa dispersión do material nas cintas, tal e como se observa na Figura 4.1.b. Dependendo da velocidade da exfoliación, o grosor do material é diferente, sendo o material máis fino canto máis rápida sexa o peeling.

Obtidas unhas boas cantidades de láminas de pequeno espesor, fíxase nun portaobxectos un xel de PDMS (Polidimetilsiloxano), tal e como se observa na Figura 4.1.c. O PDMS consiste en tres láminas [30]: unha primeira dun poliéster metalizado para aportar rixidez ao sistema, unha segunda de xel e unha terceira de polietileno protector. Para poder adherir o PDMS ao portaobxectos, primeiro debe retirarse a lámina do poliéster metalizado deixando ao descuberto unha película adhesiva que se fixa no portaobxectos. Unha vez fixado, tal e como se observa na Figura 4.1.c, retírase a película protectora de polietileno, deixando ao descuberto o PDMS.

O seguinte paso é transferir o material dende as cintas viscoelásticas ao PDMS. Para

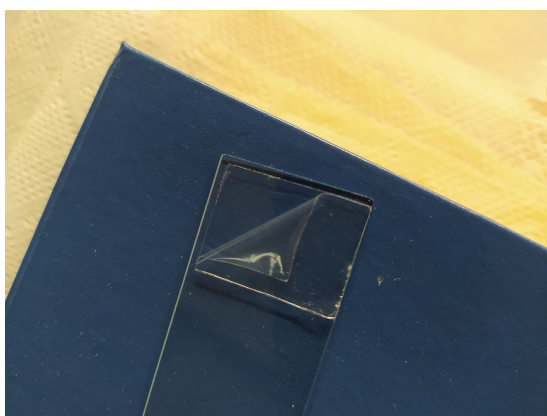
4.1 Preparación da mostra



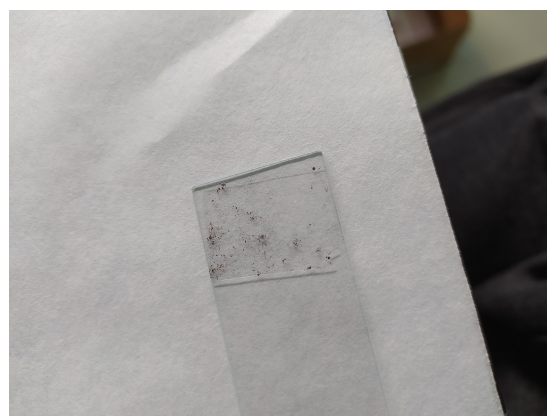
(a) Fragmento de material previo á exfoliación sobre cinta viscoelástica.



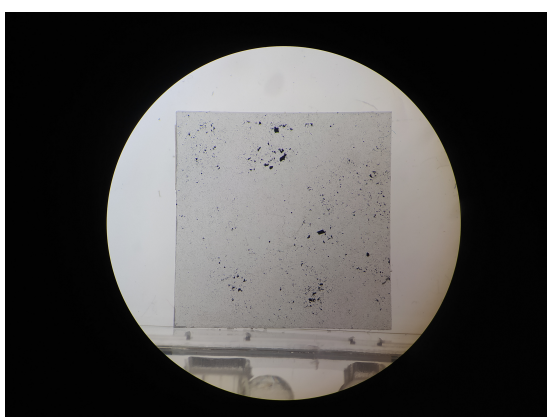
(b) Exfoliación mecánica mediante cinta viscoelástica.



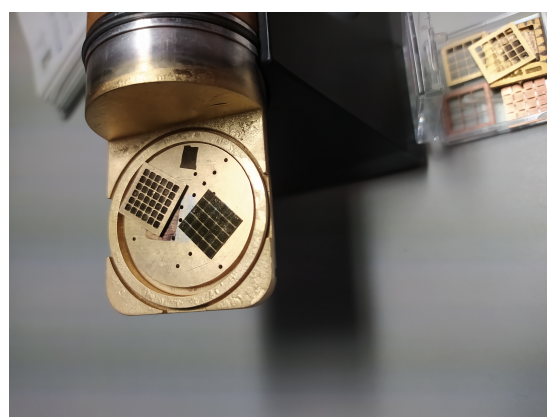
(c) Xel de PDMS ao descuberto tras levantar a cobertura de polietileno. O sistema está adherido a un portaobxectos.



(d) Mostra transferida ao xel de PDMS



(e) Vista da transferencia do material ao substrato de zafiro por medio do microscopio óptico.



(f) Mostra logo de deposición de Au no PECS con patrón de cuadrícula 5x5.

Figura 4.1: Preparación da mostra para medidas de FDTR.

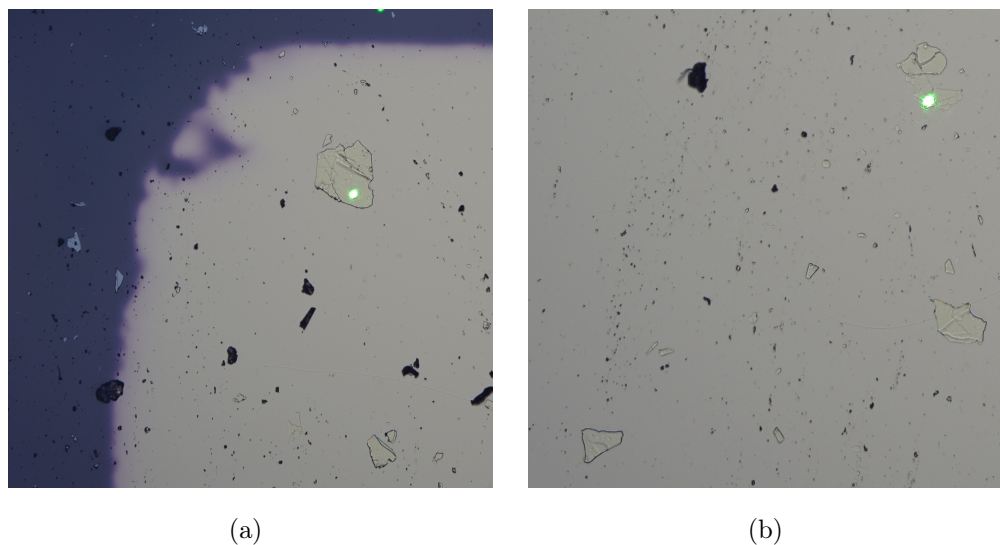


Figura 4.2: Imaxes de cristais de FGT sobre zafiro e recubertos por unha lámina de 40 nm de Au vista a través da cámara do FDTR. En (a) poden observarse os bordos da cuadrícula feita durante a deposición no PECS cunha máscara. Tanto en (a) como en (b) obsérvanse varios cristais e o tamaño do spot do pump (punto verde).

elo procédese de xeito análogo á exfoliación mecánica coa diferenza de que neste caso só se busca a transferencia. Experimentalmente comprobouse que a forma de obter unha maior transferencia cara ao PDMS é con movementos rápidos e secos, o máis verticais posibles. O resultado da transferencia ao PDMS pode observarse na Figura 4.1.d. Esta é unha das etapas críticas pois canto maior sexa a cantidade de material presente no PDMS maior será a transferencia ao substrato. Pola contra, non se debe abusar da transferencia dende a cinta viscoelástica porque pode deixar restos da mesma e ademais comprobouse que canto maior sexa o número de interaccións entre estes dous materiais, menos efectiva é a transferencia ao substrato.

Finalmente debe transferirse o material ao substrato. Esta é a etapa máis importante do proceso pois é a que determina a presenza ou non de material para o estudo. Comprobouse experimentalmente que a transferencia vese facilitada quentando previamente o substrato, pola cara na que non se transfire material, a unha temperatura de entre 80-100 °C. Os rendementos de transferencia nesta etapa dependen moito do material e da cantidade presente no PDMS. Aínda así, é unha operación na que a obtención dunha cantidade axeitada de láminas de grosor adecuado depende da fortuna. Igual que ocorre na etapa anterior, unha vez tentado transferir material dende o PDMS ao substrato unhas 15-20 veces, o proceso perde eficiencia e incluso as láminas que se transferiran tornan de volta ao PDMS. Na Figura 4.1.e obsérvase, por medio do microscopio óptico, o substrato

co material transferido . A cantidade de mostra transferida ao substrato é moito maior á acadada para FGT por tratarse dun material ($\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, outro material tamén en estudo) que ten unha maior facilidade de exfoliación e transferencia.

Neste intre a mostra está lista para realizar medidas tanto no microscopio hiperespectral como no AFM. De todos xeitos, o máis recomendable é depositar canto antes a lámina de transdutor para evitar a exposición da mostra a posibles contaminantes. Nas Figuras 4.2.a e 4.2.b amósanse diferentes cristais de FGT sobre zafiro con recubrimento de 40 nm de Au. Estas imaxes tomáronse a través da cámara de alta resolución do FDTR.

4.1.2. Deposición de ouro no PECS

A última etapa previa á medida de termorefectancia é a deposición dunha fina capa de transdutor, o cal ten como función absorber a enerxía do láser e transformala nunha onda térmica que se propaga ao material. Elíxese o Au por non reflectir moito ás lonxitudes de onda estudadas ($\lambda_{\text{pump}} = 405 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{probe}} = 532 \text{ nm}$).

A deposición de Au realízase cunha máscara que presenta un patrón de cuadrículas para poder localizar con maior facilidade os cristais analizados, pois o substrato ten unha escala moi grande ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$) en comparación co tamaño dos cristais que se analizan (uns poucos centos de micras de ancho). Debe asegurarse unha boa limpeza da mostra para non introducir impurezas dentro da cámara de baleiro. Na configuración do PECS (*Precision Etching and Coating System*) deben especificarse o material a depositar (Au neste caso), densidade, e espesor desexado, entre outros.

Ambos cañóns teñen que operar á mesma intensidade para que a deposición sexa o máis homéxena posible e a presión na liña de entrada ten que ser de 3.6 Torr. O resultado final amósase na Figura 4.1.f, na cal se observa o conxunto substrato & material recubertos por unha cuadrícula 5×5 de Au.

4.2. Medidas topográficas

Antes e despois da deposición de Au efectúanse medidas para definir a topografía das mostras tanto no AFM como en microscopía hiperespectral.

4.2.1. AFM

Primeiramente debe situarse a punta no cabezal, acción a realizar fóra do aparello. Montado o sistema, a calibración comeza enfocando a punta e facendo coincidir o láser sobre a punta do cantilever. Logo debe maximizarse a intensidade total que chega ao fotodetector por axuste dos parafusos presentes no cabezal.

Unha vez axustados estes parámetros, achégase o sistema cantilever & cabezal á mostra ata unha distancia o suficientemente grande como para asegurarse de non danar a mostra. Neste intre búscanse os cristais aos que se lles quere analizar a altura.

Posteriormente os resultados analízanse coa ferramenta Gwyddion, obtendo as alturas das mostras buscadas.

4.2.2. Microscopía hiperespectral

Sitúase a mostra sobre un portaobxectos e efectúanse as medidas de transmitancia no modo *passband* para lonxitudes de onda entre 400-1000 nm cun aumento de 20x. A maior reflexión do Au fronte ao zafiro dificulta as medidas unha vez depositado pola saturación da imaxe. Como consecuencia, a relación entre as medidas topográficas de AFM e as medidas hiperespectrais elabórase antes da deposición do material.

4.3. Medida da capacidade calorífica no DSC

Mídese con exactitude a masa de FGT bruto nunha balanza de precisión e introdúcese nun pan de aluminio. Establécense o rango de temperaturas a analizar (-180,100) °C, a rampa de temperatura (2 °C), a modulación da temperatura (1 °C) e o período da modulación (1 °C). Como consecuencia da variación do fluxo de calor por unidade de tempo coa temperatura, obtense a capacidade calorífica do FGT.

4.4. Medidas de FDTR

Colócase a mostra sobre un controlador piezoeléctrico manipulado dende a computadora. Coa cámara que inclúe o aparello búscanse os cristais a estudar.

Primeiramente debe facerse un calibrado de pump e probe, asegurando que estes incidan coaxialmente sobre a mostra resultando nunha curva Gaussiá de radio $1/e^2$. Selecciónanse

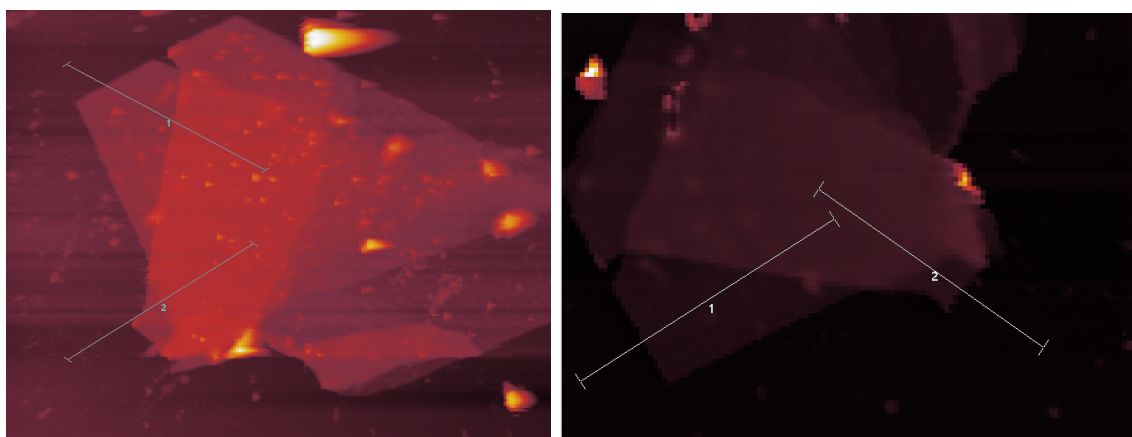
como potencias de pump e probe 1 e 2 mW, respectivamente, pois aportan sinal suficiente para as medidas e o material non se ve danado.

Efectúanse tanto medidas en puntos concretos da mostra como mapas de termoreflectancia sobre unha rexión de interese. Axústase a fase recollida polo probe ao modelo de difusión considerado (sección 3.3) obtendo gráficas como as amosadas na Figura 3.6. Des destes axustes obtéñense valores para as condutividades térmicas no plano, fóra do plano e para as condutancias de interfase.

5. Resultados

5.1. AFM

Un dos parámetros que entran no axuste é o espesor das mostras. Tal e como se explicou, logo de realizar a transferencia de material o máis recomendable é efectuar a deposición de ouro para protexer a mostra da contaminación externa. Pola contra, as discrepancias entre as alturas medidas no AFM coas alturas devoltas polo modelo de FDTR, levou á indagación de se existía algunha diferenza nos valores topográficos observados.



(a) Imaxe de AFM sen recobramento de Au (b) Imaxe de AFM con recobramento de Au

Figura 5.1: Imaxes de AFM sen e con recobramento de ouro

Nas imaxes da Figura 5.1 pode observarse o mesmo cristal de FGT antes e despois do recobramento co transdutor. As diferenzas na coloración das imaxes débense aos filtros empregados para obter o mellor sinal topográfico.

As curvas topográficas destes cristais recóllense na Figura 5.2. Nela pode observarse unha clara diferenza entre o sinal topográfico antes e logo do recobramento de ouro, sendo as alturas destas últimas menores. As diferenzas observadas neste caso corresponden a unha diferenza de 7-8 capas (10 nm), un erro significativo a considerar nos axustes.

Para corroborar estes resultados efectuouse a mesma análise sobre diferentes mostras de diferentes espesores, recollendo os resultados na Figura 5.3. Por medio dun axuste lineal obsérvase que o erro atópase na orixe de coordenadas, mentres que a pendente, como cabería esperar, é a unidade. Isto indica que o aparello está a cometer un erro sistemático inducido por algún factor externo ao aparello, xa sexa pola posible variación na forza de interacción entre punta e superficie no caso sen depositar e depositado ou quizais unha

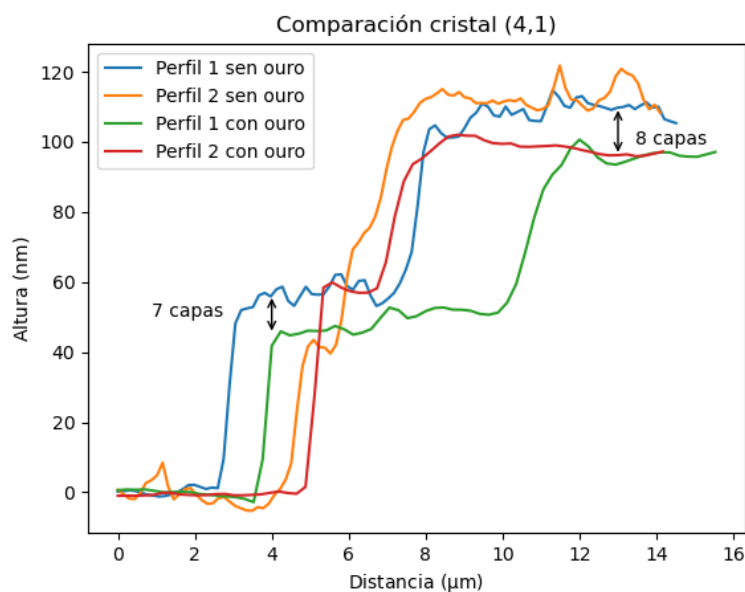


Figura 5.2: Perfís de AFM para unha mesma mostra con deposición e sen deposición de Au

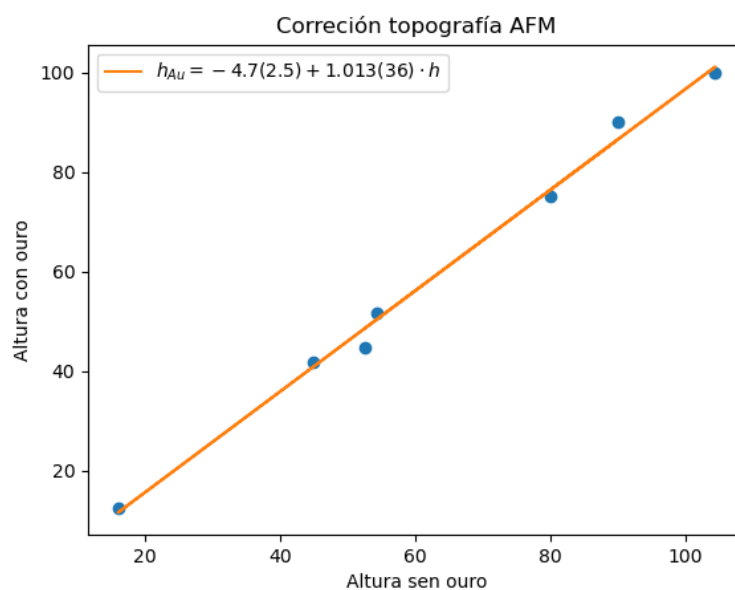


Figura 5.3: Corrección topográfica das medidas de AFM entre a medida con e sen transdutor de ouro. Pode observarse como o erro se atopa practicamente na ordenada na orixe, sendo a pendente practicamente a unidade.

deposición do transdutor cunha certa deriva, razoamento un tanto menos lóxico debido a que durante a deposición se permite a rotación da mostra e este feito debería traducirse en mostras nas que se observase o efecto contrario, resultado que non se apreciou nos cristais estudados. Para corroborar a validez da última hipótese podería efectuarse un

estudo dos perfís con e sen deposición para diferentes valores de deposicións e computar así as diferenzas observadas.

Debido ao erro observado, ás diferentes análises de FDTR aplicaráselles unha incerteza no espesor dos films de $s(t)=7.2$ nm, por ser o máximo erro que se pode cometer segundo o axuste da Figura 5.3.

5.1.1. Relación AFM-Hiperespectral

O obxectivo de axilizar as medidas topográficas levou á realización de medidas en microscopía hiperespectral. Na Figura 5.4 poden observarse os perfís típicos de transmitancia fronte a lonxitude de onda dunha mostra cun múltiples espesores.

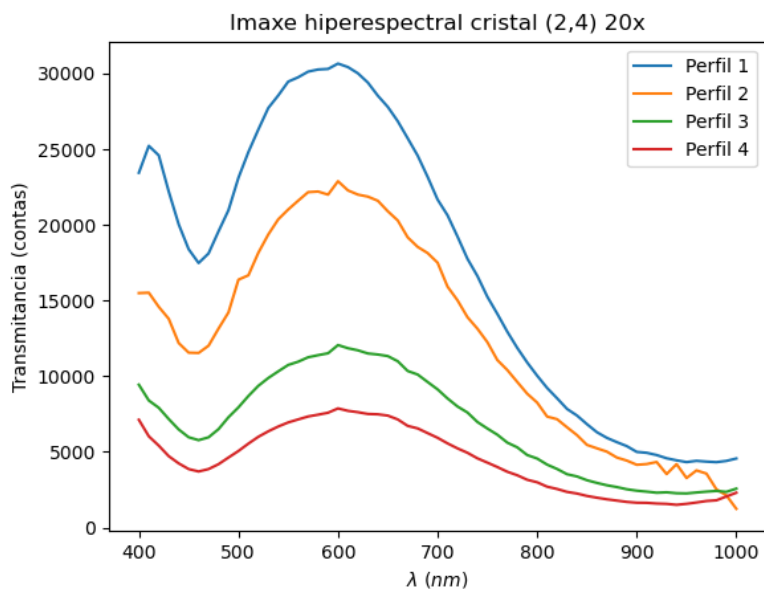


Figura 5.4: Intensidade de transmitancia en función da lonxitude de onda da radiación incidente. Os perfís de maior intensidade correspóndense co substrato ou cristais de menor espesor (máis transparentes). Obsérvase unha clara diferenza entre sinais e un desprazamento cara ao azul no sinal co aumento do espesor do cristal.

Debe notarse que canto máis grossa é a capa de material, menor é a transmitancia e menor é o perfil observado, dificultando a toma de valores de transmitancia cunha diferenza apreciable para mostras relativamente grosas.

O estudo extrapolouse a múltiples cristais con diferentes espesores e os diferentes perfís de transmitancia normalizáronse cos respectivos valores de transmitancia dun punto do substrato inmediatamente contiguo, co resultado amosado na Figura 5.5. Obsérvase unha

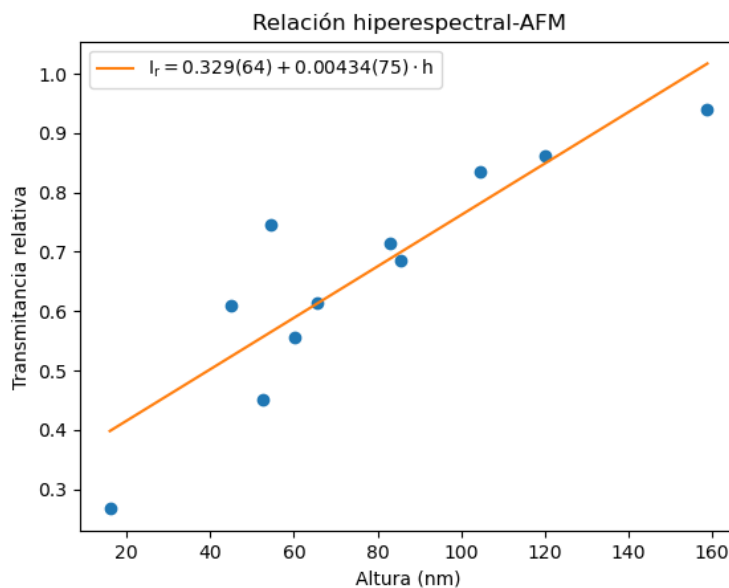


Figura 5.5: Relación topografía AFM con intensidades de microscopía hiperspectral

certa relación lineal ($r=0.78$) que permite extrapolar, de xeito moi aproximado, o rango de espesor dunha mostra. Debe notarse que o valor da intensidade para un espesor de 160 nm atópase moi preto da unidade, o cal indica que a saturación está moi presente, pois de cumprirse a tendencia lineal ideada, este espesor debería de dar unha transmitancia relativa de 1.

5.2. Análises FDTR

Por ser un dos parámetros que entran dentro do axuste de FDTR, decídese medir a capacidade calorífica no DSC (*Differential Scanning Calorimeters*). A curva capacidade calorífica fronte a temperatura amósase na Figura 5.6.

O valor da capacidade calorífica do FGT a 300 K, segundo o axuste da Figura 5.6 é $C_p(300\text{ K}) = 1.824 \cdot 10^6$ (J/m³K), practicamente a metade do recollido en [31] $C_p(\text{FGT}, 300\text{ K})_{\text{bib}} = 2.95 \cdot 10^6$ (J/m³K). Esta diferenza podería deberse a unha oxidación da capa superficial do FGT e polo tanto que exista un óxido de ferro que presente unha capacidade inferior que o compense. Atendendo á capacidade calorífica do Fe₂O₃ dun valor $C_p(\text{Fe}_2\text{O}_3, 300\text{ K}) = 3.40 \cdot 10^6$ (J/m³K) [32] non parece lóxico aceptar este razonamento. A hipótese máis factible é que debido a que a mostra é un sólido, o contacto térmico co pan de aluminio no que se realiza a medida non é moi bo. Unha forma de comprobar esta incompatibilidade sería empregar unha pasta térmica que permita a difu-

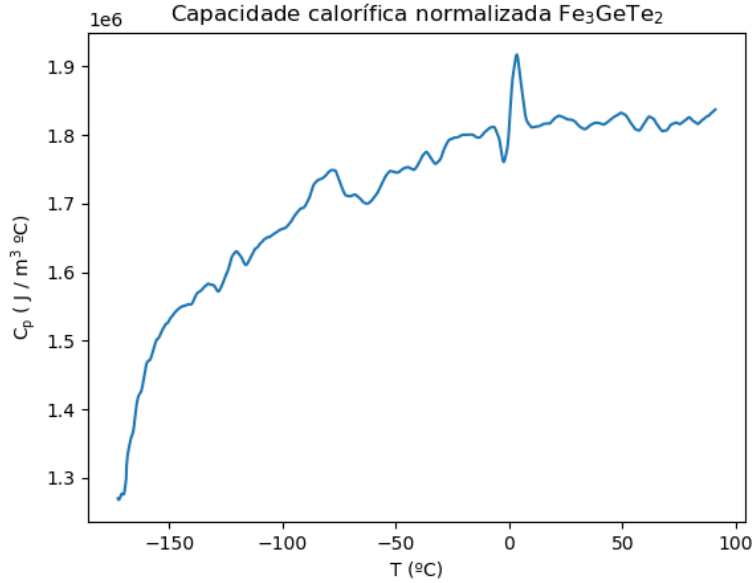


Figura 5.6: Capacidade calorífica do FGT em função da temperatura. Este valor non concorda co valor bibliográfico $C_p(300\text{ K}) = 2.95 \cdot 10^6$ (J/m³K) recollido en [31].

sión uniforme da calor cara toda a mostra, de tal xeito que non existan os inconvenientes propios do estudo dos sólidos. Tratouse de realizar os axustes de FDTR mediante o dato bibliográfico para a capacidade calorífica pero as medidas de reflectividade non amosaban unha correspondencia coherente física cos valores tabulados das propiedades estudadas. Deixando variar o valor da capacidade calorífica nos axustes observouse como este valor tendía ao medido no DSC e polo tanto, malia precisar realizar novas medidas que corroboren a diferenza co valor bibliográfico, decidiuse empregar este valor dentro dos axustes.

Como capacidades caloríficas de ouro e zafiro tomaranse, respectivamente, $C_p(\text{Au}, 300\text{ K}) = 2.482 \cdot 10^6$ (J/m³K) e $C_p(\text{Al}_2\text{O}_3, 300\text{ K}) = 2.978 \cdot 10^6$ (J/m³K). Estes valores tómanse, no caso do ouro dunha medida paralela efectuada, e no caso do zafiro das especificacións comerciais [33]. Da mesma forma, tómanse como condutividades térmicas destes materiais, $\kappa(\text{Au}, 300\text{ K}) = 45$ (W/m K) e $\kappa(\text{Al}_2\text{O}_3, 300\text{ K}) = 42$ (W/m K), con valores de anisotropía das condutividades térmicas no plano e fóra do plano da unidade. O espesor do substrato é 500 μm , e o espesor da capa de ouro depositada pode variar entre os 40 e os 100 nm.

En canto ás condutancias das interfases, ou equivalentemente, as resistencias das interfases, tomaranse en acordo con [1], onde se estipula que a resistencia debida ás interfases total para cristais de MoS₂ se atopará entre os 60 e 100 (m²K/GW). Considerando contac-

tos entre interfaces perfectos, as resistencias térmicas entre dous materiais non deberían de variar en función de onde se mida. Por este motivo, tómasse durante todo o estudo a condutancia da interface film-substrato como constante e igual a $G_2 = 1.3(1.0) \cdot 10^7$ (W/m^2K). Pola contra, no presente estudo analizáronse as situacións dun único transdutor de Au de 40 nm e de dúas capas de 20 nm de Au (superior) e Pt (en contacto co film). Por este motivo, a condutancia desta interface non terá un valor constante para os dous casos. No estudo con 40 nm de Au como transdutor tómasse $G_1(Au) = 6.0(1.0) \cdot 10^7$ (W/m^2K), o cal implica unha resistencia debido ás interfaces de $R_{int}(Au) = 93.6(2.8)(28)$ (m^2K/GW), en bo acordo con [1] salvando as diferenzas de material empregado. Para o caso de 20 Au + 20 Pt considérase $G_1(Au@Pt) = 2.0(1.0) \cdot 10^7$ (W/m^2K), o que se traduce nunha resistencia de interface $R_{int}(Au@Pt) = 127(25)$ (m^2K/GW), sendo un valor máis que razoable tendo en conta que non se considera a interface Au-Pt.

As condutividades térmicas fóra do plano obtidas por medio das análises de FDTR represéntanse na Figura 5.7 en función do número de capas de FGT.

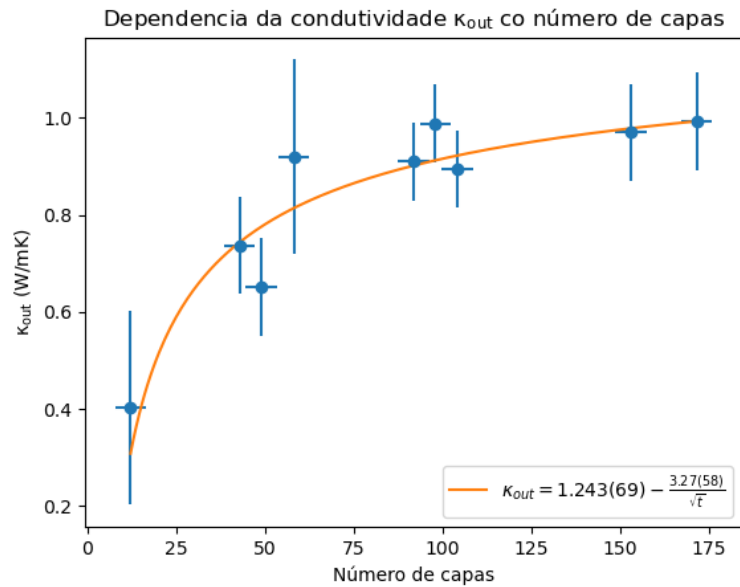


Figura 5.7: Variación da condutividade térmica fóra do plano co número de capas. Obsérvase como o aumento non é lineal e que no límite de alto número de capas (ou alto espesor) a condutividade térmica tende ao valor do bulk.

Pode observarse como a condutividade térmica fóra do plano medra co número de capas de FGT. Isto indica que para poucas capas ou baixos espesores o transporte térmico vese limitado polas propias dimensións do material. Obsérvase un comportamento contrario ao recollido en [2], onde a condutividade térmica fóra do plano para o MoS_2 rotado apenas

varía ao engadir unha segunda capa. Isto indica que a estrutura cristalina estudada do FGT non ten tendencia a presentar rotacións entre as sucesivas capas. O comportamento recollido nos resultados de menor espesor da Figura 5.7 aseméllase máis ao presentado en [1], onde se propón un transporte balístico de fonóns como explicación ao grande aumento da condutividade térmica fóra do plano para o MoS₂. Destacar a non existencia de medidas previas da anisotropía da condutividade térmica do FGT, polo que se emprega como bibliografía de consulta a propia doutros materiais de VdW con estruturas similares, como é o caso do MoS₂. Pola contra, para un alto número de capas, ou equivalentemente, un alto espesor, obsérvase unha tendencia á saturación da condutividade térmica, en contraposición co que se reflicte en [1] para MoS₂.

Para corroborar que o valor ao que tende a condutividade térmica estudada se trata da condutividade térmica do bulk, axústanse os datos de condutividade térmica e espesor á expresión [34]

$$\frac{t}{\kappa_{\text{out}}} = \frac{t}{\kappa_0} + R_{\text{int}} \quad (5.1)$$

onde κ_{out} é a condutividade térmica efectiva ou medida, t é o espesor, κ_0 é a condutividade térmica do bulk e R_{int} é a resistencia térmica debido ás interfases. O axuste dos datos experimentais á expresión 5.1 recóllese na Figura 5.8.

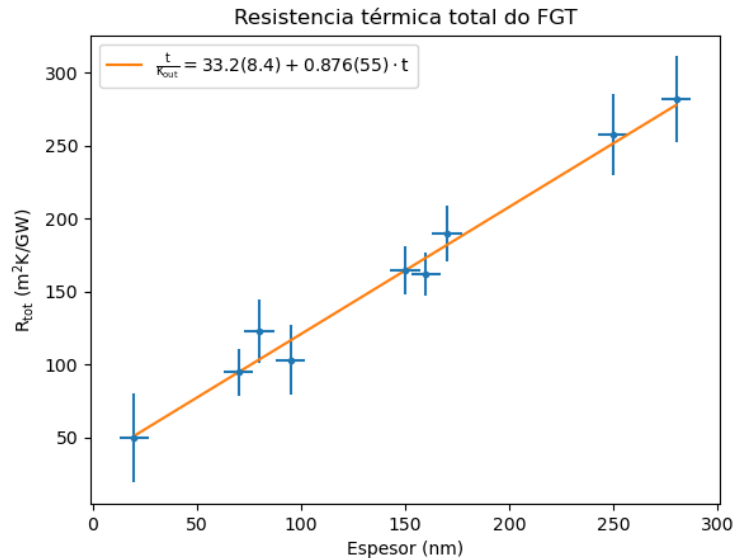


Figura 5.8: Resistencia térmica total do FGT. O axuste devolve un valor da resistencia térmica das interfases de $R_{\text{int}} = 33.2(8.4)$ ($m^2 K/GW$) e unha condutividade térmica do bulk de $\kappa_0 = 1.142(72)$ ($W/m K$). A condutividade do bulk está en acordo co comportamento observado na Figura 5.7, mentres que R_{int} difire do esperado.

Do axuste obtense unha condutividade térmica do bulk de $\kappa_0 = 1.142(72)$ (W/m K), en bo acordo coa saturación da condutividade térmica co aumento do espesor. Isto indica que o maior impedimento para a condutividade térmica ao longo do cristal é o espesor do mesmo, o que indica que aunha porcentaxe moi considerable da calor a temperatura ambiente é transportada por fonóns cun camiño libre medio de ata 160 nm (~ 100 capas). Cabe destacar o valor da resistencia das interfases obtida por medio do axuste, o cal difire das resistencias plantexadas de partida.

Unha hipótese é que esta discrepancia pode deberse a que no axuste consideráronse dúas interfases diferentes, polo que a resistencia total a considerar é, pola lei de asociación de resistencias de Kirchoff en paralelo, a suma das inversas, é dicir, $\frac{1}{R_{int}} = \frac{1}{R_{int}(Au)} + \frac{1}{R_{int}(Au@Pt)}$, polo que $R_{int} = 53.9(8.3)$ (m^2K/GW). Obsérvase que este valor difire do obtido mediante o axuste, polo que se decide volver a calcular o valor de t/κ_{out} por medio dos parámetros obtidos no axuste da Figura 5.8 e coas resistencias das interfases empregadas nas análises de FDTR, cuxo resultado se recolle na Figura 5.9.

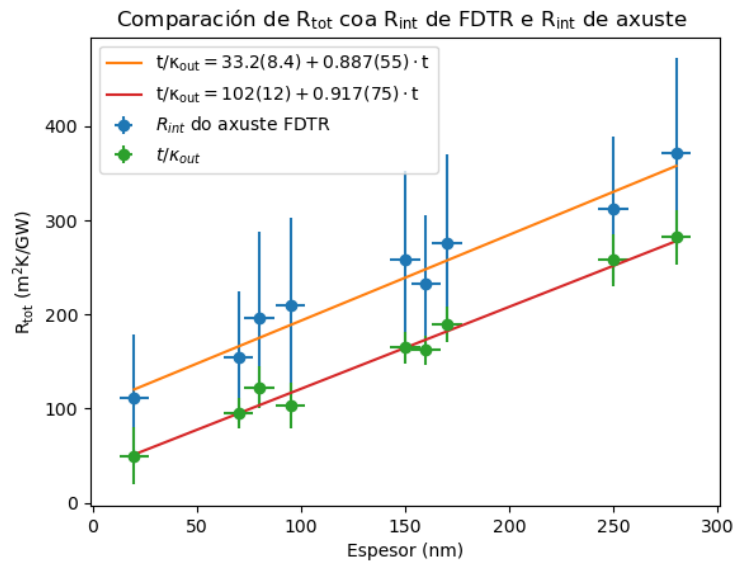


Figura 5.9: Comparación das resistencias térmicas totais obtidas polo cociente de $\frac{t}{\kappa_{out}}$ e pola expresión 5.1 por medio dos parámetros obtidos no axuste da Figura 5.8. Obsérvase como estes últimos datos se atopan desprazados respecto dos obtidos mediante a axuste da expresión 5.1, mais que debido ás altas incertezas que presentan os valores no valor da resistencia, estes están en acordo. Ademais, o valor da resistencia de interfase total, R_{int} , en ambos casos, está en acordo con [1]

As altas incertezas que se obteñen por medio de propagación de incertezas provocan que ambos resultados estean en acordo, feito que xa se presupuña cando os valores de resistencia interna total presentados anteriormente eran moi semellantes.

6. Conclusións

Comprobouse experimentalmente o aumento da condutividade térmica fóra do plano como consecuencia do aumento do número de capas de FGT, ou equivalentemente do espesor. A baixos espesores a condutividade fóra do plano aumenta considerablemente, o cal se pode asociar a un fenómeno de transporte balístico relacionado co maior camiño libre medio dos fonóns con respecto do espesor do film [1]. Pola contra, non se observa unha saturación inmediata na condutividade térmica con poucas capas a diferenza do que se recolle en [2], o que indica que a estrutura cristalina non se atopa rotada ou con calquera outro defecto que mingüe o transporte térmico. Á súa vez, corroborouse a analogía térmica das leis de Kirchoff para a suma de resistencias eléctricas en serie (ecuación 5.1) considerando a resistencia térmica total como a suma das resistencias térmicas das interfases e da resistencia térmica propia do film en función do espesor, chegando a un bo acordo coas resistencias térmicas de interfase estipuladas no modelo térmico. Queda como traballo a denvolver o estudo da condutividade térmica a baixas temperaturas para estudar o efecto da transición ferromagnética sobre a condutividade térmica.

Se comprobó experimentalmente el aumento de la conductividad térmica fuera del plano como consecuencia del aumento del número de capas de FGT, o equivalentemente del espesor. A baixos espesores la conductividad fuera del plano aumenta considerablemente, lo cual se puede asociar a un fenómeno de transporte balístico relacionado con el mayor camino libre medio de los fonones con respecto del espesor del film [1]. Por el contrario, no se observa una saturación inmediata en la conductividad térmica con pocas capas a diferencia de lo que se recoge en [2], lo que indica que la estructura cristalina no se encuentra rotada o con cualquier otro defecto que disminuya el transporte térmico. A su vez, se corroboró la analogía térmica de las leyes de Kirchoff para la suma de resistencias eléctricas en serie (ecuación 5.1) considerando la resistencia térmica total como la suma de las resistencias térmicas de las interfases y de la resistencia térmica propia del film en función del espesor, llegando a un buen acuerdo con las resistencias térmicas de interfase estipuladas en el modelo térmico. Queda como trabajo a denvolver el estudio de la conductividad térmica a bajas temperaturas para estudiar el efecto da transición ferromagnética sobre la conductividad térmica.

The increase in the out of plane thermal conductivity was verified experimentally as a result of the increase in the number of FGT layers, or equivalently, of the increased thickness. At low thicknesses, the out of plane thermal conductivity increases considerably, which can be associated with a ballistic transport phenomenon related to the greater mean free path of the phonons with respect to the thickness of the film [1]. On the other hand, no immediate saturation in thermal conductivity is observed with few layers, unlike what is collected in [15], which shows that the crystal structure is not rotated or with any other defect that reduces thermal transport. At the same time, the thermal analogy of Kirchoff's laws for the sum of electrical resistances in series was corroborated considering the total thermal resistance as the sum of the thermal resistances of the interfaces and the thermal resistance of the own film as a function of the thickness, reaching a good agreement with the thermal interface resistances stipulated in the thermal model. It remains as work to develop the study of thermal conductivity at low temperatures in order to study the effect of the ferromagnetic transition on thermal conductivity.

Referencias

- [1] Aditya Sood et al. “Quasi-ballistic thermal transport across MoS₂ thin films”. En: *Nano letters* 19.4 (2019), pp. 2434–2442.
- [2] Shi En Kim et al. “Extremely anisotropic van der Waals thermal conductors”. En: *Nature* 597.7878 (2021), pp. 660–665.
- [3] Aaron J Schmidt, Ramez Cheaito e Matteo Chiesa. “A frequency-domain thermo-reflectance method for the characterization of thermal properties”. En: *Review of scientific instruments* 80.9 (2009), p. 094901.
- [4] John H Lienhard. “Notes on the Origins and Evolution of the Subject of Heat Transfer”. En: *Mechanical Engineering* 105.6 (1983), pp. 20–27.
- [5] IV Lienhard e H John. *A heat transfer textbook*. phlogiston press, 2005.
- [6] J Francisco Rivadulla Fernández. *Termodinámica estadística y fenómenos de transporte: introducción y aplicaciones en química*. Universidade de Santiago, Servizo de Publicacións e Intercambio Científico, 2017.
- [7] Neil W Ashcroft, N David Mermin et al. *Solid state physics*. 1976.
- [8] Shi En Kim et al. “Extremely anisotropic van der Waals thermal conductors”. En: *Nature* 597.7878 (2021), pp. 660–665.
- [9] Pulickel Ajayan, Philip Kim e Kaustav Banerjee. “van der Waals materials”. En: *Phys. Today* 69.9 (2016), p. 38.
- [10] In Edwin Abbott’s. “Graphene: exploring carbon flatland”. En: *Phys. Today* 60.8 (2007), p. 35.
- [11] Sajedeh Manzeli et al. “2D transition metal dichalcogenides”. En: *Nature Reviews Materials* 2.8 (2017), pp. 1–15.
- [12] Hans-Jörg Deiseroth et al. *Fe₃GeTe₂ and Ni₃GeTe₂—Two New Layered Transition-Metal Compounds: Crystal Structures, HRTEM Investigations, and Magnetic and Electrical Properties*. 2006.
- [13] Andrew F May et al. “Magnetic structure and phase stability of the van der Waals bonded ferromagnet Fe_{3-x}GeTe₂”. En: *Physical Review B* 93.1 (2016), p. 014411.
- [14] Qian Li et al. “Patterning-induced ferromagnetism of Fe₃GeTe₂ van der Waals materials beyond room temperature”. En: *Nano Letters* 18.9 (2018), pp. 5974–5980.

- [15] Jie Chen et al. “Interfacial thermal resistance: Past, present, and future”. En: *Reviews of Modern Physics* 94.2 (2022), p. 025002.
- [16] Dr Evgeny Alexeev. *Guide: Viscoelastic Transfer of 2D Material Using PDMS*. <https://www.ossila.com/en-eu/pages/viscoelastic-transfer-of-2d-material-using-pdms>. Accessed: 16-06-2022.
- [17] Aaron J Schmidt. “Pump-probe thermorefectance”. En: *Annual Review of Heat Transfer* 16 (2013).
- [18] Jia Yang, Elbara Ziade e Aaron J Schmidt. “Modeling optical absorption for thermorefectance measurements”. En: *Journal of Applied Physics* 119.9 (2016), p. 095107.
- [19] Richard Bowen e Nidal Hilal. *Atomic force microscopy in process engineering: An introduction to AFM for improved processes and products*. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [20] Ernst Meyer, Hans Josef Hug, Roland Bennewitz et al. *Scanning probe microscopy*. Vol. 4. Springer, 2003.
- [21] Ronald Reifenberger. *Fundamentals of Atomic Force Microscopy: Part I: Foundations*. World Scientific Publishing Company Pte. Limited, 2016. Cap. 1.
- [22] PARK systems. *Park NX10*. <https://www.parksystems.com/products/small-sample-afm/park-nx10/overview>. Accessed: 12-06-2022.
- [23] Gamal ElMasry e Da-Wen Sun. “Principles of hyperspectral imaging technology”. En: *Hyperspectral imaging for food quality analysis and control*. Elsevier, 2010, pp. 3–43.
- [24] Ruiliang Pu. *Hyperspectral remote sensing: fundamentals and practices*. CRC Press, 2017. Cap. 1.
- [25] Photon etc. *Global hyperspectral microscope*. <https://www.photonetc.com/products/ima>. Accessed: 10-06-2022.
- [26] Robert Piessens. “The hankel transform”. En: *The transforms and applications handbook* 2.9 (2000).
- [27] Horatio Scott Carslaw e John Conrad Jaeger. “Conduction of heat in solids”. En: *Conduction of heat in solids* (1947).
- [28] Xin Qian et al. “Accurate measurement of in-plane thermal conductivity of layered materials without metal film transducer using frequency domain thermorefectance”. En: *Review of Scientific Instruments* 91.6 (2020), p. 064903.

REFERENCIAS

- [29] Nitto. *Backgrinding Tape Line-up ELEP HOLDER™*. <https://www.nitto.com/eu/en/products/semicon/backgrinding001/>. Accessed: 22-06-2022.
- [30] Gel-Pak. *WF Film*. <https://www.gelpak.com/gel-film/wf-film/>. Accessed: 22-06-2022.
- [31] Bin Chen et al. “Magnetic properties of layered itinerant electron ferromagnet Fe₃GeTe₂”. En: *Journal of the Physical Society of Japan* 82.12 (2013), p. 124711.
- [32] Nishant Kumar e Shriram S Sonawane. “Experimental study of Fe₂O₃/water and Fe₂O₃/ethylene glycol nanofluid heat transfer enhancement in a shell and tube heat exchanger”. En: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 78 (2016), pp. 277–284.
- [33] CrysTec. *Sapphire for Research and Development*. <http://www.crystec.de/daten/al2o3.pdf>. Accessed: 27-06-2022.
- [34] Alexandros Sarantopoulos et al. “Reduction of thermal conductivity in ferroelectric SrTiO₃ thin films”. En: *Physical Review Materials* 4.5 (2020), p. 054002.