

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



T E S I S

**DESARROLLO DE UN SISTEMA FOTOPIROELÉCTRICO PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE MATERIALES**

PRESENTA

ING. MARLENE VANESSA ELÍAS GONZÁLEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



T E S I S

**DESARROLLO DE UN SISTEMA FOTOPIROELÉCTRICO PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE MATERIALES**

PRESENTA

ING. MARLENE VANESSA ELÍAS GONZÁLEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis Desarrollo de un sistema fotopiroeléctrico para la caracterización de propiedades térmicas de materiales] realizada por el alumno(a) Marlene Vanessa Elías González ,con número de matrícula 1444197 , sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidades en Materiales

El Comité de Tesis

Dr. Sadasivan Shaji
Director

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dr. Rafael David Mercado Solís
Revisor

Vo. Bó.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 19 de marzo de 2019

DEDICATORIA

A:

Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

Mis padres Carmen Gonzalez y Mario, por darme la vida, quererme mucho, creer en mí y porque siempre me apoyaron. Gracias por darme una carrera para mi futuro, y por apoyarme en la maestría, todo esto se los debo a ustedes.

Mi abuela María del Carmen Coronado Gallegos (QEPD), por quererme y apoyarme siempre, sé que si estuviera con nosotros estaría orgullosa.

Mi hermana, Montserrat, por estar conmigo y apoyarme siempre, te quiero mucha hermanita.

A mi estimada y querida tía Raquel que siempre me tiene en sus oraciones y en su pensamiento y que es parte importante de mi vida porque me lo ha demostrado con hechos y palabras el orgullo que siente de mí y lo mucho que me quiere.

Marcela por todas las palabras de aliento para continuar, todas esas noches de desvelo corrigiendo y traduciendo a mi lado durante toda la maestría.

Todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Carmen Gonzalez y Mario son la bendición que dios me mando, gracias por todo su apoyo y todos sus alientos a lo largo de mis estudios y por nunca dejarme renunciar por más difícil que fuera el camino, no sería la persona que soy si ellos no me hubieran guiado a cada paso de la vida, ellos son para mí mis ganas de superarme y de salir adelante.

A mi familia, porque a lo largo de esta etapa cada uno de ellos apporto un consejo, una opinión, un aliento, un vamos sigue adelante.

A mis amigos de toda la vida quienes siempre me han acompañado a cada paso y me han brindado sus palabras de aliento acompañándome en cada logro, tristeza y alegría, siempre sacándome una sonrisa gracias Marcela, Daniel, Jorge, Martin, Paulina los quiero mucho.

A mis compañeros y compañeras de maestría por siempre regalarme un minuto de su tiempo en apoyarme y ayudarme en temas de materias, por todas las buenas charlas en los laboratorios, especialmente a Jacob, Vineetha, Daniel, Lucio y muchas otras personas que faltan por mencionar.

Al Dr. Sadasivan Shaji por dejar en mí una gran enseñanza e inculcarme el amor por la investigación, por sus regaños para siempre hacerme mejorar, por todos esos buenos momentos, platicas, discusiones y debates, por asesorarme y orientarme a lo largo del proyecto, por siempre tener el tiempo y paciencia para

explicarme y por todos aquellos momentos llevo conmigo un gran conocimiento y una pasión por la ciencia que no sabía que tenía.

Al Dr. Rumen Ivanov (Universidad Autónoma de Zacatecas) por ser un gran apoyo en la elaboración de este proyecto, por el tiempo que siempre dedico pacientemente a atender cualquier duda o comentario y por tener la paciencia para explicarme mis dudas y por brindarme su ayuda en cada problema que salía a lo largo del proyecto le estoy infinitamente agradecida.

Al Dr. Rafael David Mercado Solís infinitas gracias por haberme apoyado en proporcionarme su equipo y brindarme su tiempo para explicar mis dudas.

Al Dr. Tushar Kanti Das Roy por ofrecerme la oportunidad de realizar la maestría y por creer en que tenía lo que se necesitaba, gracias por ser tan paciente conmigo, así como también a la Dra. Bindu Krishnan y al Dr. David Avellaneda por ayudarme con dudas que surgieron en el proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico y otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, en especial al posgrado de Ingeniería de Materiales por aceptarme y permitirme incorporar para realizar mis estudios de maestría, a todos los maestros de los cuales obtuve grandes conocimientos.

A todas aquellas personas que aportaron un granito de arena para la realización de este proyecto, a los que me brindaron su apoyo, su amistad y cariño.

ÍNDICE

Capítulo I Estado del Arte

1.1 Introducción.....	1
1.1.1 Planteamiento del problema.....	4
1.1.2 Solución.....	4
1.1.3 Justificación.....	5
1.1.4 Hipótesis.....	6
1.1.5 Objetivo general.....	6
1.1.6 Objetivos específicos.....	6
1.2 Fundamentos de la teoría del efecto piroeléctrico.....	7
1.2.1 Ecuación de difusión del calor.....	9
1.2.2 Ondas térmicas.....	10
1.2.3 Conductividad térmica.....	11
1.2.4 Difusividad térmica.....	12
1.2.5 Efusividad térmica.....	13
1.2.6 Capacidad de calor específico.....	14
1.3 Historia de la técnica fotopiroeléctrica (PPE)	15
1.3.1 Piroelectricidad.....	15
1.3.2 Señal piroeléctrica.....	17
1.3.3 Configuración Trasera (BPPE)	18
1.3.4 Configuración inversa (IPPE)	19

Capítulo 2 Metodología experimental

2.1 Técnica fotoacústica.....	21
2.2 Técnica de célula fotoacústica abierta (OPC)	22
2.3 Técnica de deflexión de rayo óptico.....	23
2.4 Técnica de lentes térmicos (TL)	23
2.5 Interferometría de onda térmica (TWI)	24
2.6 Técnica fotopiroeléctrica Diferencial.....	25
2.7 Teoría del Método Transitorio de Hilo Caliente.....	26
2.8 Descripción de los dispositivos experimentales.....	28
2.8.1 Fuente de radiación.....	28
2.8.2 Modulación.....	29
2.8.3 Preamplificador.....	30
2.8.4 Amplificador Lock-in.....	31

2.9 Adquisición de datos.....	32
2.10 Espectrómetro PPE.....	34
2.10.1 Celda PPE.....	34
2.10.2 Sensor PPE.....	36
2.10.3 Pruebas sensor PVDF.....	37
2.11 Plan experimental.....	39
2.11.1 Técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido.....	39
2.11.2 Preparación de nanocoloides.....	41
2.12 Análisis fotopiroeléctrico.....	44
2.12.1 Caracterización por el método transitorio de hilo caliente.....	45
2.12.2 Teoría de la técnica fotopiroeléctrica diferencial.....	47

Capítulo 3 Resultados y discusión

3.1 Nanocoloides de SnS.....	51
3.2 Nanocoloides de PbS.....	55

Conclusiones.....	59
--------------------------	-----------

Bibliografía.....	60
--------------------------	-----------

Lista de Figuras

- Figura 1 Efecto piroeléctrico
- Figura 2 Clasificación de materiales dieléctricos
- Figura 3 Configuración trasera del efecto fotopiroeléctrico
- Figura 4 Configuración Inversa del efecto fotopiroeléctrico
- Figura 5 Mecanismo de ablación por láser en medio líquido
- Figura 6 Configuración experimental de la técnica de lentes térmicos
- Figura 7 Configuración experimental de la técnica Interferometría de onda térmica.
- Figura 8 Configuración experimental de la técnica Interferometría de onda térmica.
- Figura 9 Configuración experimental de la técnica fotopiroeléctrica.
- Figura 10 Laser
- Figura 11 Modulador Acusto-óptico
- Figura 12 Preamplificador
- Figura 13 Amplificador Lock-in
- Figura 14 Cable GPIB a USB
- Figura 15 Diagrama de configuración experimental para la adquisición de datos
- Figura 16 Programa preliminar de adquisición de datos
- Figura 17 Interfaz final de la adquisición de datos
- Figura 18 Diagrama de celda fotopiroeléctrica
- Figura 19 Celda fotopiroeléctrica
- Figura 20 Sensor PVDF
- Figura 21 Pruebas del sensor piroeléctrico
- Figura 22 Blanco de Sulfuro de Plomo
- Figura 23 Blanco de Sulfuro de Estaño
- Figura 24 Muestras de Sulfuro de estaño
- Figura 25 Equipo THW-LAMBDA
- Figura 26 Geometría de una celda fotopiroeléctrica en configuración frontal

Figura 27 Diagrama equivalente en modo voltaje ideal

Figura 28 Muestras de Sulfuro de estaño alta concentración

Figura 29 Muestras de Sulfuro de estaño baja concentración

Figura 30 Comparación de las muestras de sulfuro de estaño y alcohol

Figura 31 Muestras de Sulfuro de plomo alta concentración

Figura 32 Muestras de Sulfuro de plomo baja concentración

Figura 33 Comparación de las muestras de sulfuro de plomo y alcohol

Capítulo 1

Estado del Arte

1.1 Introducción

El estudio de las propiedades térmicas de los materiales es importante debido a que se puede predecir el comportamiento del material bajo ciertas condiciones, también es necesario conocer las propiedades térmicas de los materiales con la finalidad de utilizar estos en aplicaciones prácticas. La técnica fotopiroeléctrica (Photopyroelectric effect (PPE) en sus siglas en inglés) ha probado ser útil para medir propiedades térmicas de materiales. Contrario a métodos clásicos de análisis térmicos, como la calorimetría de barrido diferencial (differential scanning calorimetry (DSC)), la calorimetría ac (ac calorimetry (AC)) o la calorimetría de barrido adiabático (adiabatic scanning calorimetry (ASC)), a diferencia de estas técnicas en el caso de la fotopiroeléctrica existe la opción de realizar estudios de transición de fase.

La detección fotopiroeléctrica fue introducida en 1984 como una gran herramienta para la medición de alta definición de propiedades térmicas de materiales. El efecto fotopiroeléctrico consiste en la inducción de polarización espontánea en un cristal piezoeléctrico, como resultado del cambio de temperatura en el cristal. El

haz de la luz que incidente es el encargado de generar un calentamiento periódico.

La señal PPE es en realidad una señal de voltaje medida con un amplificador lock-in. Esta señal eléctrica depende de la temperatura promedio en el sensor piroeléctrico.

En la técnica fotopiroeléctrica se pueden utilizar diferentes materiales piroeléctricos, los cristales como:

- Cristales como LiTaO₃ (tantalio de Litio) y TGS (sulfato de triglicina)
- Cerámicos como PZT (titanato de zirconio y plomo)
- Polímeros como PVDF (polivinilidenofluoruro)

Cada uno de estos materiales han sido utilizados junto con esta técnica exitosamente con el propósito de generar la señal piroeléctrico la cual contiene información sobre las características térmicas de la muestra que se encuentren en buen contacto térmico con la muestra.

La relación entre sus coeficientes piezoeléctricos y piroeléctricos, así como sus propiedades ópticas determinan que sensores piroeléctricos son apropiados para esta técnica. En el caso del material TGS presenta dificultades al momento de preparar películas delgadas las cuales son utilizadas como sensores.

En el caso del material PVDF como sensor presentan una fácil preparación, precio accesible y fácil reproducción de este material con espesores delgados.

1.1.1 Planteamiento del problema

Los nanocoloides están constituidos por entidades discretas de compuestos en estado ya sea amorfo o cristalino, orgánico e inorgánico, se encuentran dispersados o suspendidos en un medio líquido, el tamaño promedio de las partículas se encuentra en el rango de 1 a 100 nanómetros [2].

Las propiedades del nanocoloide dependen tanto de las partículas como del medio líquido. Las propiedades térmicas de muestras líquidas han sido ampliamente estudiadas sin embargo no se ha realizado un amplio estudio de las propiedades térmicas soluciones de nanopartículas o nanocoloides.

En este proyecto se propone preparar las nanopartículas con el método de ablación laser, con diferentes tiempos de ablación con la finalidad de obtener muestras con concentraciones diferentes posteriormente evaluar cada una de las muestras por medio de una técnica adecuada con la capacidad de medir la efusividad térmica y a su vez la precisión de evaluar la efusividad térmica de las muestras en diferentes concentraciones.

1.1.2 Solución

En el método PPE, la variación de temperatura de una muestra expuesta a radiación modulada es medida con un sensor piroeléctrico situado en contacto térmico con la muestra.

Las ventajas de esta técnica son su simplicidad, su alta sensibilidad, su característica no destructiva y su adaptabilidad a restricciones prácticas impuestas por los requerimientos del experimento que se esté realizando.

La importancia de la efusividad térmica está en su característica de intercambio térmico y en su utilidad de realizar completas caracterizaciones térmicas de materiales a través de combinaciones con otras propiedades termo físicas. En este proyecto se propone a desarrollar un sistema fotopiroeléctrico y utilizar la técnica fotopiroeléctrica con la finalidad de obtener la efusividad térmica de las muestras líquidas con nanopartículas a diferentes concentraciones.

1.1.3 Justificación

La caracterización térmica de nanofluidos es importante debido a las propiedades únicas presentes en las nanopartículas, en los últimos años también se ha presentado interés en el mejoramiento de las propiedades térmicas de fluidos con la incorporación de nanopartículas metálicas.

La técnica PPE es la única técnica fototérmica basada en la detección directa de los cambios de temperatura y, por lo tanto, tiene una serie de ventajas sobre otros esquemas de detección que implican mecanismos secundarios.

Las mediciones Fotopiroeléctricas (PPE) se basan en el uso de un transductor piroeléctrico para detectar las variaciones de temperatura causadas por la luz inducida por calentamiento periódico. Las variaciones promedio de temperatura en el transductor son convertidas a una corriente o voltaje eléctrico correspondiente dado a los cambios piroeléctricos inducidos en la polarización dieléctrica sobre los electrodos del transductor.

La técnica fotopiroeléctrica presenta ventajas en comparación a las otras técnicas de caracterización térmica, mediante esta técnica es posible determinar

simultáneamente la conductividad térmica y el calor específico, además de ser una técnica no destructiva y ha sido utilizada para obtener una medición dinámica de la conductividad térmica a través de una transición de temperatura

Al trabajar con diferentes configuraciones en capas, seremos capaces de extraer la efusividad térmica que de otro modo no son fáciles de determinar por otras técnicas convencionales.

1.1.4 Hipótesis

La efusividad térmica de coloides con nanopartículas de sulfuro de estaño (SnS) y sulfuro de plomo (PbS) puede ser obtenida al utilizar la técnica fotopiroeléctrica, así como la difusividad térmica mediante la prueba de transición de cable caliente.

1.1.5 Objetivo general

Desarrollar una configuración experimental de la técnica PPE con la finalidad de obtener caracterizar térmicamente muestras líquidas con nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS) y sulfuro de estaño (SnS).

1.1.6 Objetivos específicos

- Arreglar una configuración de medición de efecto fotopiroeléctrica
- Mediciones de pruebas y calibración
- Preparar nanocoloides de Sulfuro de Plomo (PbS) y Sulfuro de estaño mediante la técnica de ablación laser.
- Medición de señal PPE usando la configuración para estos nanocoloides.
- Obtener la difusividad térmica de ambas muestras mediante la prueba de transición de cable caliente.

- Obtener la efusividad térmica de las diferentes muestras preparadas de (SnS) y (PbS) con distintos tiempos de ablación.
- Resultados y discusión.

1.2 Fundamentos de la teoría del efecto fotopiroeléctrico

En 1990 fue presentada la técnica fotopiroeléctrica por Mandelis y Zver [3], la cual consiste en exponer una muestra a una variación de temperatura mediante una radiación modulada y medir la señal producida por un sensor piroeléctrico el cual tiene que estar en buen contacto térmico con la muestra. Posteriormente, Dadarlat y M. Chirtoc [4] propusieron una nueva configuración de esta técnica denominada efecto fotopiroeléctrico (photopyroelectric effect (PPE)) inverso en la que la fuente de radiación incide directamente sobre la superficie del sensor piroeléctrico, el cual se encuentra en buen contacto térmico con la muestra.

Con esta nueva configuración del efecto piroeléctrico lograron obtener la conductividad térmica de Níquel y Hierro, obteniendo resultados similares a los ya reportados, estableciendo esta nueva configuración como una nueva variante de la técnica PPE. La principal ventaja de la técnica fotopiroeléctrica en comparación con otras técnicas fototérmicas es que permite la medición dinámica de la difusividad térmica lo que permite una medición de la conductividad térmica en una transición de temperatura, lo cual permite estudios de transición de fase.

En el año 1994, Naoki Morioka, Atsuji Yarai y Takuji nakanishi [5] desarrollaron un método para medir la difusividad térmica de muestras líquidas utilizando la técnica fotopiroeléctrica en la configuración inversa, utilizando etanol y metanol como

muestras líquidas y una película de PVDF (Fluoruro de Polivinilo) como sensor piroeléctrico. En este arreglo experimental cabe destacar que utilizaron un láser diodo para irradiar el sensor piroeléctrico modulado a una frecuencia cercana a 3Hz; posteriormente la señal generada por el sensor piroeléctrico fue procesada por un amplificador lock-in.

Optaron por realizar las mediciones a baja frecuencia debido a que las características térmicas de las muestras mostraban una mayor diferencia a bajas frecuencias. Sin embargo, lo más relevante de este trabajo es el desarrollo de un método de señal de referencia, el cual consiste en utilizar un líquido como referencia el cual son conocidas todas las características térmicas, para comparar las señales obtenidas por la referencia y las muestras con la finalidad de obtener la difusividad térmica de las muestras; en este trabajo se utilizó agua como referencia.

En la industria alimenticia se ha utilizado ampliamente la técnica fotopiroeléctrica con la finalidad de obtener la efusividad térmica de algunos productos alimenticios como por ejemplo G. Szafner, D. Bicanic y O. Dóka [6] quienes obtuvieron éxito la efusividad térmica de la crema agria y mayonesa con la finalidad de relacionar el contenido de grasa y su efusividad térmica.

Además Dorin Dadarlat, Camelia Neamtu et al. [7] lograron obtener la difusividad térmica de aceites vegetales utilizando calorimetría fotopiroeléctrica en este trabajo se analizaron los aceites vegetales puros y aceites vegetales degradados, con la finalidad de comparar la diferencia entre su difusividad térmica.

Recientemente, Monir Noroozi, Azmi Zakaria et al. [8] obtuvieron la efusividad de nanofluidos de plata, los cuales fueron preparados por la técnica de microondas utilizando la técnica fotopiroeléctrica en configuración Inversa utilizando como sensor piroeléctrico PVDF (Fluoruro de Polivinilo). En este trabajo incrementaron la concentración de las nanopartículas al aumentar el número de ciclos de irradiación de microondas y observaron que la efusividad térmica incrementaba al aumentar la concentración de las nanopartículas de plata.

Entre las ventajas que presenta la técnica fotopiroeléctrica en la medición de la efusividad térmica de muestras líquidas con nanofluidos se encuentra el bajo costo de este método, además que esta técnica solo requiere una pequeña cantidad de volumen la cual la hace una técnica adecuada para muestras líquidas como nanofluidos.

1.2.1 Ecuación de difusión del calor

Cuando dos sistemas que se encuentran a diferentes temperaturas entran en contacto ocurre una transferencia de energía, a este proceso se le denomina transferencia de calor.

Al existir un gradiente de temperatura en un medio sólido, el calor será transferido desde el área con mayor temperatura del sólido al área con menor temperatura, la transferencia de calor por conducción q_k de entonces proporcional al gradiente $\frac{dT}{dx}$ de temperatura multiplicado por el área en la cual el calor es transferido.

$$q_k \propto A \frac{dT}{dx} \quad (1.1)$$

La transferencia de calor depende de la conductividad térmica k , la cual puede ser definida como la propiedad de un cierto material para conducir el calor y por lo tanto la transferencia de calor puede ser definida como

$$q_k = -kA \frac{dT}{dx} \quad (1.2)$$

Esta ecuación es conocida como la ley de conducción de Fourier.

Existen tres diferentes mecanismos de transferencia de calor: conducción, radiación y convección; en este proceso se involucra un fluido en la transferencia del calor. En el caso de tener un sólido rodeado por un fluido que se encuentra a una temperatura T , la ecuación que relaciona el flujo del calor con la temperatura del sólido en su superficie T_z se expresa como:

$$q_{conv} = h(T_z - T_\infty) \quad (1.3)$$

Esta ecuación es conocida como la ley de enfriamiento de Newton.

1.2.2 Ondas térmicas

En todos los casos la señal fototérmica depende de las propiedades térmicas del material que se estudia, la señal fototérmica depende de cómo el calor se difunde a través de la muestra, lo cual permite la caracterización térmica de la muestra

analizada[9]. El modelo teórico del estudio de las ondas térmicas se basa en la ecuación del flujo de calor.

Considerando un medio homogéneo isotrópico y semi infinito cuya superficie es sometida a un calentamiento periódico, de la forma

$$\left(\frac{I_0}{2}\right)(1 + \text{Cos}(\omega t)) \quad (1.4)$$

Donde I_0 es la intensidad de la fuente [W/m^2] y ω es la frecuencia de modulación de la fuente [Hz].

En el caso de una dimensión, la ausencia de una fuente de incremento de temperatura el modelo teórico para el estudio de las ondas térmicas es el siguiente:

$$\frac{\partial^2 T(x, T)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x, T)}{\partial t} \quad (1.5)$$

Donde $T(x, t)$ es la temperatura, $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ es la difusividad térmica, k la conductividad de calor, ρ la densidad, c es el calor específico[9].

1.2.3 Conductividad térmica

La conductividad térmica es la transferencia de calor de un cuerpo con temperatura más alta a uno con menor temperatura hasta igualarse en temperatura. En otras palabras, puede definirse la conductividad térmica como una medición que nos permite saber que tanta cantidad de calor será transferida hacia otro material.

La conductividad térmica es el resultado de la transferencia de energía entre partículas como, moléculas, átomos y electrones, con alta energía y baja energía[10].

La conductividad térmica entonces puede ser descrita como:

$$q = -\lambda \text{ gradT} \quad (1.6)$$

Dónde:

q = Densidad del flujo de calor

λ = Conductividad térmica

gradT = Gradiente de temperatura

El signo negativo es debido a que la temperatura disminuye en la dirección del transporte de calor.

1.2.4 Difusividad térmica

Se puede definir como la cantidad que mide el cambio de la difusión de calor en una muestra: la difusividad térmica, la cual describe la rapidez del cambio de temperatura mientras que el calor se transfiere a un material [11].

$$\alpha = k/\rho c \quad (1.7)$$

Dónde:

k = Conductividad térmica

ρ = Densidad dependiente de la temperatura

c = Capacidad de calor específico dependiente de la temperatura

La diferencia entre la conductividad térmica y la difusividad térmica es que la conductividad determina la cantidad de calor que fluirá en el material mientras que la difusividad determina que tan rápido el calor fluirá en el material.

1.2.5 Efusividad térmica

Se puede definir la efusividad térmica como una medición de la tasa del intercambio de calor o la impedancia térmica para el intercambio de calor de algún material [12]. La efusividad térmica es una de las propiedades más importantes que afectan el transporte de calor y que, además, involucra el desempeño de los materiales, por ejemplo, en la industria alimenticia donde es importante conocer las propiedades térmicas para optimizar la aplicación del calor en los procesos.

La efusividad térmica es un parámetro importante para la descripción del transporte de calor y el intercambio de energía térmica de los materiales. La efusividad térmica de los materiales difiere debido a la transferencia de calor entre partículas y por lo tanto está en función del tamaño de partícula, forma de partícula, densidad, morfología, cristalinidad y contenido de humedad[13].

La efusividad térmica es definida como:

$$e = (k\rho c)^{1/2} \quad (1.8)$$

Dónde:

k = Conductividad térmica

ρ = Densidad de a mas

c = Capacidad de calor

1.2.6 Capacidad de calor específico

La capacidad de calor se define como la cantidad calor que se debe agregar para elevar la temperatura de un material por un grado. El calor específico de una muestra depende de cuanta materia esté presente en la muestra, por lo que no es una propiedad partículas de un material en general[14].

El calor específico a una presión constante es conocido como C_p mientras que el calor específico a un volumen constante es conocido como C_v . Estos pueden ser relacionados con la siguiente expresión [15]

$$C_p - C_v = \beta v^2 T / X \rho \quad (1.9)$$

Dónde:

βv = Volumen de coeficiente de expansión

T = Temperatura absoluta

X = Compresibilidad

ρ = Densidad

1.3 Historia de la técnica fotopiroeléctrica

1.3.1 Piroelectricidad

El efecto piroeléctrico ha sido observado desde hace más de 24 siglos. Theophrastus fue probablemente el primero en observar y documentar este efecto, en su escrito “Sobre las piedras” en el cual describía una piedra llamada lincurium la cual tenía la propiedad de atraer pedazos de madera debido al efecto electrostático producido por el cambio de temperatura.

Fue hasta 1824 que el científico David Brewster denominó a este fenómeno “piroelectricidad”. En 1859, John Mothée Gaugain realizó las primeras mediciones precisas de cargas piroeléctricas que lo llevaron a determinar que la cantidad total de electricidad producida por un cristal de turmalina depende únicamente por los límites de los cuales la temperatura es variada y que, dentro de estos límites, la cantidad de electricidad producida durante el calentamiento es la misma que en el enfriamiento, pero con los signos de la carga revertidos. Además, la cantidad de carga producida es proporcional al del área seccional-cruzada del cristal y es independiente al tamaño de su largo.

El efecto piroeléctrico se refiere a un cambio en la polarización de un material dado a pequeñas variaciones de la temperatura que produce una onda de cargas desde y hacia la superficie del material. Los materiales piroeléctricos presentan polarización espontánea. En la siguiente figura esta se representa como P_s en la

primera figura el material piroeléctrico se encuentra a una temperatura constante por lo que no existe un flujo de corriente por el circuito, pero al ocurrir un cambio en la temperatura la polarización espontánea se reduce, lo cual provoca una redistribución de cargas causando un flujo de corriente al circuito externo.

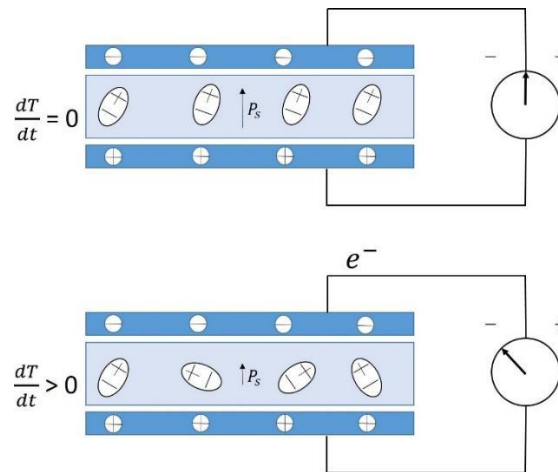


Fig. 1 Efecto piroeléctrico polarización

Los materiales piroeléctricos presentan polarización y de los 32 grupos puntuales que existen, sólo 10 presentan polarización espontánea. Los materiales piroeléctricos son piezoelectricos y los piezoelectricos son materiales dieléctricos.

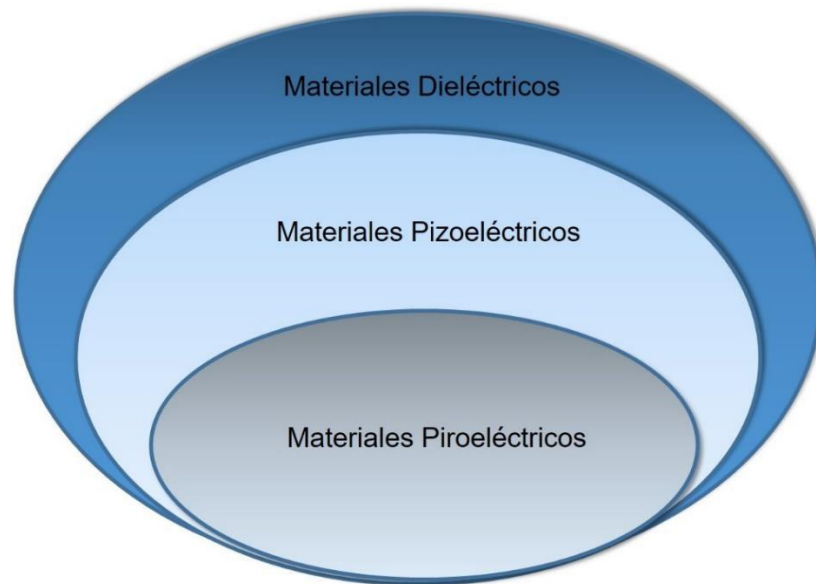


Fig. 2 Clasificación de materiales

Es importante recordar que la polarización disminuye a cero cuando el material se encuentra a la temperatura de Curie, debido a que la simetría del material cambia a un grupo puntual no polar.

1.3.2 Señal piroeléctrica.

La piroelectricidad trata de un efecto que relaciona un cambio en la temperatura con un cambio en el desplazamiento eléctrico D (con unidades de C/m^2).

$$dD = pd\theta \quad (1.10)$$

Donde p es el coeficiente piroeléctrico (con unidades de C/m^2K) y que es definido por:

$$p = (\partial P_s / \partial \theta)_{T,E}, \quad (1.11)$$

P_s , que es la polarización espontánea y que esto existe en el material sin que sea necesaria la aplicación de un campo externo eléctrico; las restricciones son un campo eléctrico constante E y una tensión elástica constante T .

La corriente piroeléctrica generada en el material piroeléctrico debido a un cambio de temperatura se expresa como:

$$i_p = A_p \frac{dT}{dt} \quad (1.12)$$

Donde i_p es la corriente piroeléctrica, A es el área de la superficie del electrodo, p es el coeficiente piroeléctrico y $\frac{dT}{dt}$ es la tasa del cambio de la temperatura.

1.3.3 Configuración Trasera (BPPE)

En esta configuración la muestra es irradiada directamente con el láser con la finalidad de incrementar su temperatura, el sensor se debe encontrar en buen contacto térmico con la muestra con la finalidad de detectar las oscilaciones de temperatura. De esta manera la muestra detecta una fracción de las variaciones del flujo de temperatura que se transporta a través de la muestra, lo cual causa que el sensor genere una señal que depende de las propiedades térmicas de la muestra [16].

En la siguiente figura se presenta una representación gráfica de la configuración trasera.

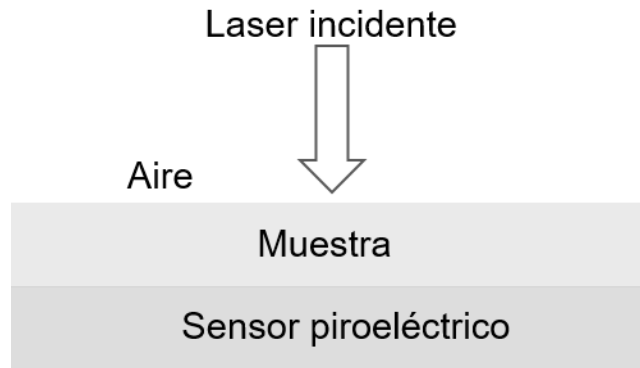


Fig. 3 Configuración trasera del efecto fotopiroeléctrico

1.3.4 Configuración inversa (IPPE)

En la configuración inversa, la radiación modulada del láser incide directamente en el sensor piroeléctrico que se encuentra en buen contacto térmico con la muestra.

Esta configuración del efecto fotopiroeléctrico puede ser dividida en dos categorías principales: dependiendo si la radiación es absorbida en la superficie piroeléctrica expuesta al aire, es denominada como electrodo frontal opaco, de lo contrario si incide en la superficie que se encuentra en contacto con la muestra, es denominada como electrodo frontal transparente [16].

En el caso de las muestras líquidas, debido a que es posible obtener casi un contacto térmico perfecto con la muestra, ha sido ampliamente utilizada esta técnica para la caracterización de las propiedades térmicas [1]. En esta configuración, la amplitud de la señal generada por el sensor piroeléctrico depende principalmente de la efusividad térmica.

La técnica fotopiroeléctrica presenta las siguientes ventajas:

- Buena sensibilidad.
- Determinación simultánea de la conductividad térmica y la capacidad de calor específico.
- Las pruebas realizadas con esta técnica no destruyen las muestras analizadas.
- Esta técnica permite la medición dinámica de la difusividad térmica lo que permite una medición de la conductividad térmica en una transición de temperatura, lo cual permite estudios de transición de fase.

En la siguiente figura se presenta una representación gráfica de la configuración inversa.

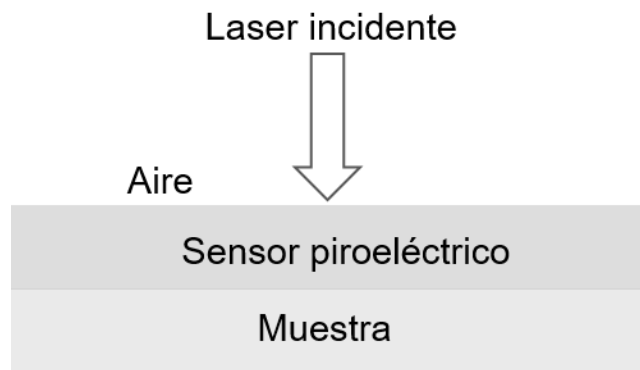


Fig. 4 Configuración Inversa del efecto fotopiroeléctrico

Capítulo II

Procedimiento experimental

Introducción

En el presente capítulo se describen diferentes técnicas experimentales similares a la técnica fotopiroeléctrica, así como las ventajas y las razones por las cuales se optó por esta técnica. Así como la parte experimental del estudio la cual consistió en la medición de la efusividad térmica mediante la técnica fotopiroeléctrica.

Las muestras fueron preparadas con la técnica de ablación laser en medio líquido, la concentración de las nanopartículas fue variada cambiando el tiempo de ablación.

2.1 Técnica fotoacústica

En esta técnica se evalúa la difusividad térmica bajo el principio de someter una muestra a variaciones de temperatura conocidas como ondas térmicas, midiendo de esta manera la atenuación de estos pulsos a través de la muestra. En esta técnica se utilizan micrófonos para medir las atenuaciones de las ondas térmicas.

Existen dos configuraciones para esta técnica: frontal y trasera. La configuración trasera es comúnmente utilizada para obtener la difusividad térmica.

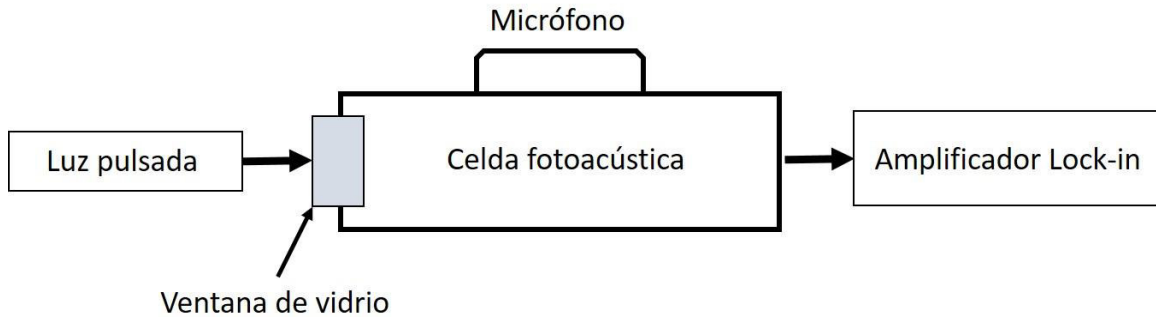


Fig. 6 Diagrama esquemático de técnica fotoacústica

La técnica fotoacústica aparte de poder medir la difusividad térmica, también permite realizar mediciones de la efusividad térmica y estudios dinámicos, los cuales son realizados usualmente con la configuración frontal. Además, esta técnica se ha utilizado en estudios de transición de fase en muestras sólidas [12].

2.2 Técnica de celda fotoacústica abierta (OPC)

La técnica de celda fotoacústica abierta consiste en montar la muestra directamente en un micrófono cilíndrico. Esta técnica, a diferencia de la técnica fotoacústica, consiste en una celda de abierta, debido a que la muestra se encuentra sobre el sistema de detección [17].

Además, esta técnica presenta la ventaja de aumentar la señal con respecto al ruido, por lo que se obtiene una medición de la difusividad térmica más precisa.

2.3 Técnica de deflexión de rayo óptico

En la técnica de deflexión de rayo óptico, un rayo aumenta la temperatura del material periódicamente, mientras que una sonda mide el gas que rodea la muestra; de esta manera la deflexión del rayo de esta sonda causado por la muestra contiene información sobre las propiedades térmicas y ópticas de la muestra[12].

Se trata de una técnica apropiada para la investigación de propiedades térmicas de muestras sólidas. En esta técnica existen dos configuraciones: la denominada perpendicular y la colineal.

2.4 Técnica de lentes térmicos (TL)

Esta técnica ha sido utilizada exitosamente en el estudio de las propiedades termofísicas de materiales transparentes como polímeros, cristal líquido y vidrio. Permite determinar propiedades como la difusividad térmica, conductividad térmica coeficiente de absorción óptico [12].

Este método se basa en el incremento de temperatura en un líquido iluminado inducido por la absorción de energía causado por un láser que atraviesa la muestra [18].

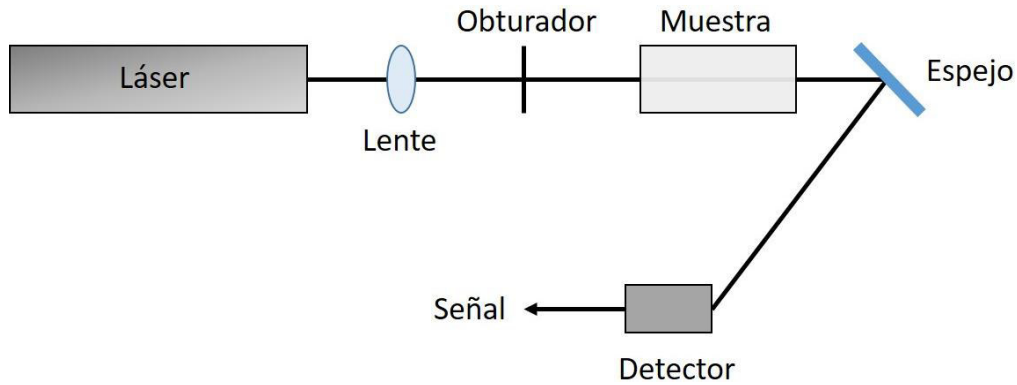


Fig. 7 Configuración experimental de la técnica de lentes térmicos

2.5 Interferometría de onda térmica (TWI)

La técnica de Interferometría se basa en que las ondas térmicas generadas en una muestra en capas se propagan en la interface en la que son parcialmente reflejadas y producen una interferencia. Esta interferencia entre las ondas reflejadas y las ondas incidentes producen variaciones de temperatura, las cuales se relacionan con las propiedades térmicas de la muestra[19].

Con esta técnica se ha medido exitosamente la difusividad térmica, principalmente de recubrimientos, así como también del espesor de las muestras.

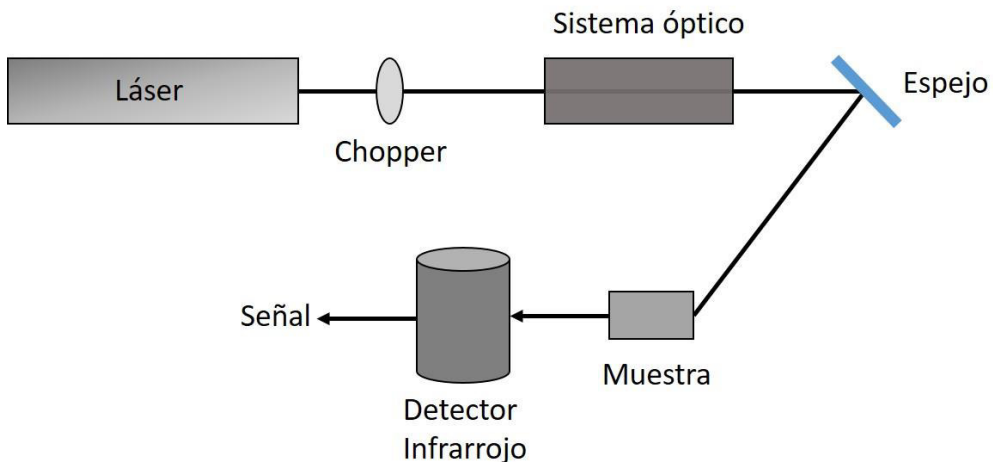


Fig. 8 Configuración experimental de la técnica Interferometría de onda térmica.

2.6 Técnica fotopiroeléctrica diferencial

La técnica fotopiroeléctrica puede ser utilizada para encontrar los valores de la efusividad térmica y difusividad térmica en muestras líquidas.

La técnica fotopiroeléctrica inversa consiste incidir una fuente de radiación modulada a un sensor piroeléctrico el cual debe de encontrarse en contacto térmico con la muestra a analizar con la finalidad de obtener una variación de temperatura esta variación de temperatura provoca que el sensor piroeléctrico genere una señal que contiene información de las propiedades térmicas y ópticas de la muestra analizada esto debido a que la muestra y el sensor piroeléctrico se encuentran en buen contacto térmico.

En esta configuración inversa la señal generada por el sensor piroeléctrico depende primordialmente de la efusividad térmica y el calor específico de la muestra a analizar.

El objetivo de este trabajo es encontrar el valor de la efusividad térmica en muestras líquidas, por esta razón la técnica fotopiroeléctrica en configuración inversa es la más adecuada. Para este proyecto se prepararon diferentes nanopartículas a diferentes concentraciones con la finalidad de analizar la efusividad térmica de estas y evaluar la diferencia de la efusividad térmica dependiendo de la concentración de cada muestra.

La técnica diferencial sensor frontal fotopiroeléctrica fue desarrollada por R. Ivanov [1] en cual establece que se utilizan dos muestras, en la cual una es el material de

referencia el cual sus parámetros son conocidos y la otra muestra a la cual sus parámetros han sido ligeramente modificados. Al realizar la técnica en cada una de las muestras se puede obtener una diferencia entre estas dos muestras, de manera que es posible obtener el valor del parámetro desconocido con precisión.

Debido a que el cambio de la efusividad térmica dependiente de la concentración es mínimo la técnica fotopiroeléctrica inversa diferencial es ideal para analizar estas muestras.

2.7 Teoría del Método Transitorio de Hilo Caliente

La técnica Transitorio de Hilo Caliente utiliza la ecuación de conducción de calor Fourier al hacer el supuesto de una fuente de extenso calor infinitamente delgado dentro de un medio. La forma de la ecuación de conducción de calor es entonces:

Dónde: θ es la temperatura (K) t es el tiempo (s) y r es la distancia radial desde el hilo caliente (m)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (2.1)$$

Donde: α es la difusividad térmica (m^2/s) λ es la conductividad térmica ($W/m \cdot K$) ρ es la densidad de la muestra (kg/m^3) y c_p es la capacidad de calor específico ($J/kg \cdot K$).

De acuerdo a Carslaw y Jaeger, la solución para la ecuación de conducción de calor es:

$$\theta(t) - \theta_0 = \frac{-Q}{4\pi\lambda} \cdot Ei\left(\frac{-r^2}{4\alpha t}\right) \quad (2.2)$$

Dónde: Q es el poder por longitud de unidad de la fuente de calor (W/m) y E_i es la integral exponencial (sin dimensión). La integral exponencial puede ser definida como la serie infinita.

$$E_i = \gamma - \ln(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n \cdot n!} \quad (2.3)$$

Donde $\gamma = 0.5772$, el número Euler-Mascheroni

Luego de sustituir la ecuación (3) a la ecuación (2) y esperando $t \gg \frac{r^2}{4a}$, la siguiente aproximación es sumamente aproximada:

$$\theta(t) - \theta_0 = \frac{-Q}{4\pi\lambda} \cdot [\ln\left(\frac{4at}{r^2}\right) - \gamma] \quad (2.4)$$

Usando el intervalo de puntos finales (t_i, t_{i+1}) la conductividad térmica puede ser calculada:

$$\lambda = \frac{(Q_i + Q_{i+1})}{8\pi(\theta_{i+1} - \theta_i)} \cdot \ln\left(\frac{t_{i+1}}{t_i}\right) \quad (2.5)$$

El resultado simplifica el cálculo al eliminar la temperatura inicial θ_0 y el diámetro del hilo r_0 , así como también la difusividad térmica que remueve la necesidad por una cantidad linear mínima de aproximación.

Finalmente, la difusividad térmica puede ser calculada usando la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{r_0^2}{4t} \exp\left(\frac{4\pi\lambda}{Q} \theta(t) + \gamma\right) \quad (2.6)$$

2.8 Descripción de los dispositivos experimentales

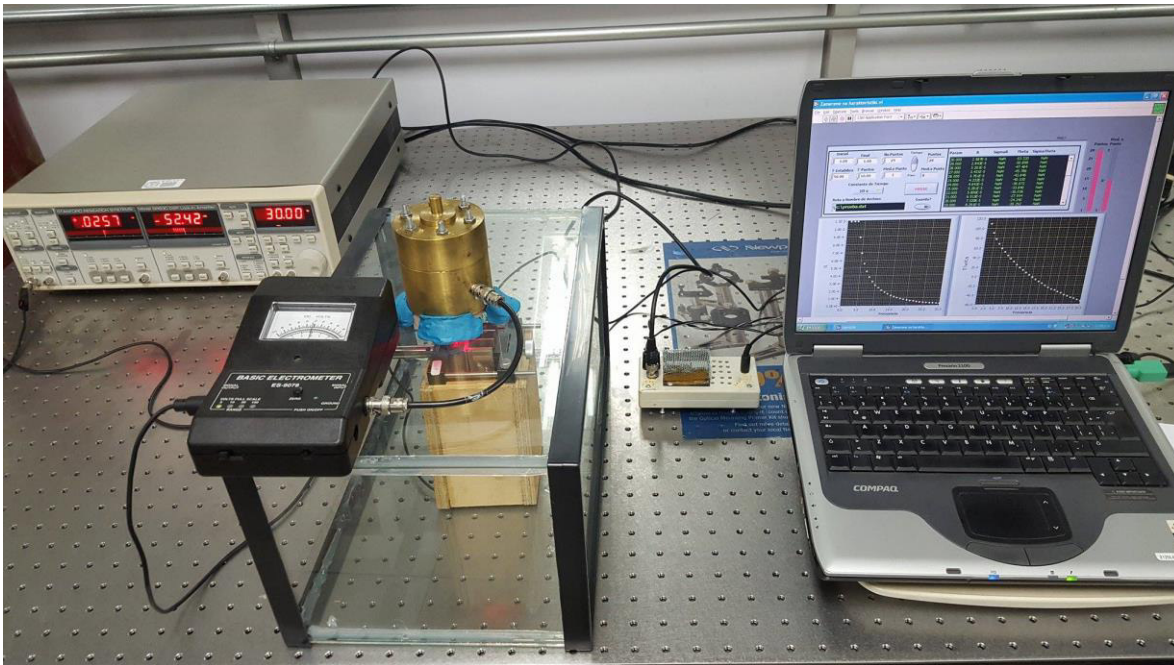


Fig. 9 Configuración experimental de la técnica fotopiroeléctrica.

2.8.1 Fuente de radiación

La fuente de radiación es un elemento muy importante de la técnica fotopiroeléctrica, se pueden utilizar diferentes tipos de lámparas como por ejemplo de Xenón, Tungsteno, de Mercurio así como también distintos tipos de láseres.

En este trabajo se utilizó un láser LDM-3 de Laserx Technologies con una longitud de onda de 630nm para realizar la técnica fotopiroeléctrica.

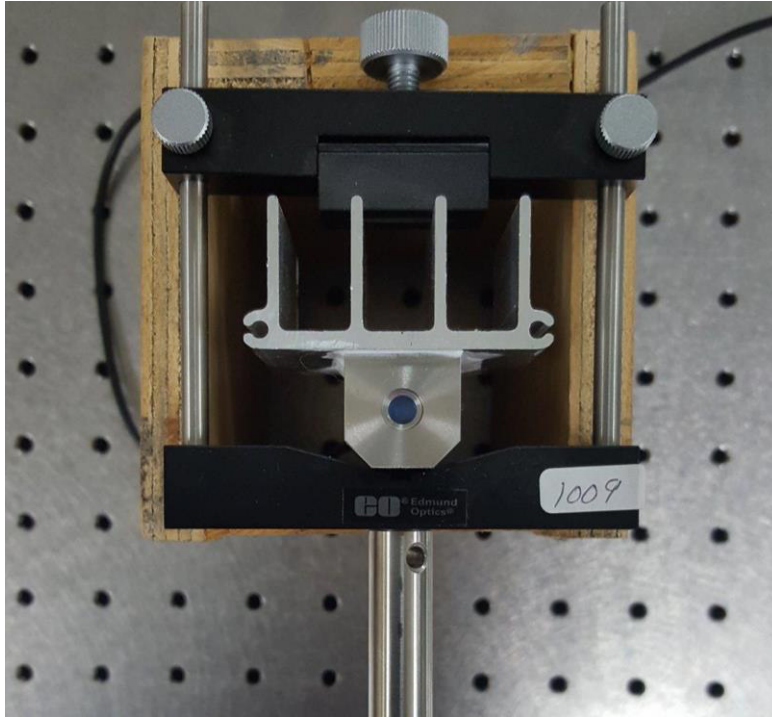


Fig. 10 Laser

2.8.2 Modulación

La modulación de la fuente de radiación es necesaria para poder generar una señal fotopiroeléctrica, la modulación puede realizarse por medio de un chopper mecánico o un modulador Acusto-óptico.

Es posible modular la amplitud de la fuente de radiación con un chopper mecánico, sin embargo la precisión del chopper se puede ver afectada por vibraciones externas así que debe de ser aislado de la mesa del sistema experimental.

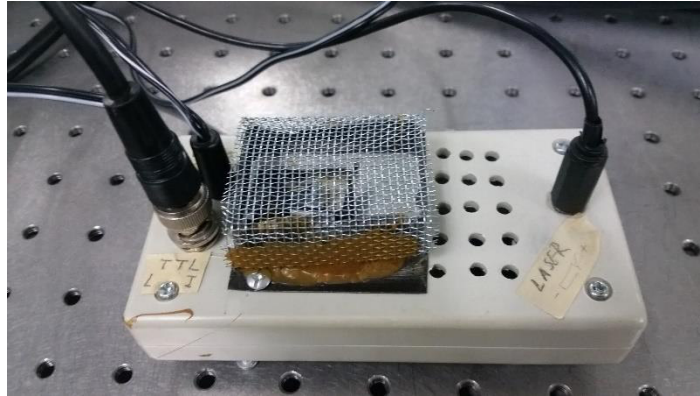


Fig 11 Modulador Acusto-óptico

2.8.3 Preamplificador

La señal generada por el sensor piroeléctrico es preamplificada antes de ser procesada por el amplificador lock-in, en nuestro experimento utilizamos un preamplificador ES-9078 de la marca Pasco.

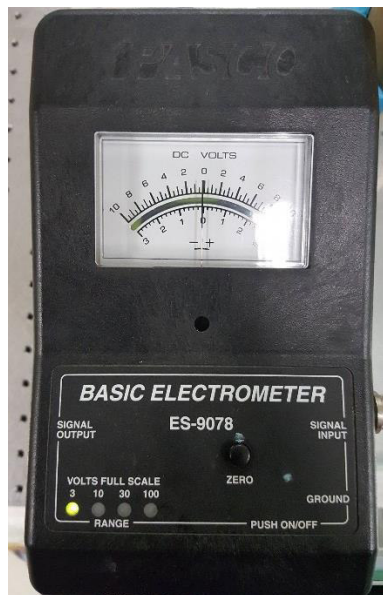


Fig. 12 Preamplificador

2.8.4 Amplificador Lock-in

Los amplificadores “Lock-in” son usados para detectar y medir señales muy pequeñas de ac hasta llegar a pocos nanovoltios. Estos amplificadores utilizan una técnica conocida como detección sensitiva de fase para destacar el componente de la señal a una frecuencia y fase referencial específica. Señales de ruido, a frecuencias otras que la frecuencia de referencia, son rechazadas y no afectan la medición.

La señal fotopiroeléctrica generada puede ser monitoreada con el amplificador Lock-in el cual nos permite medir la amplitud y la fase de la señal.



Fig. 13 Amplificador Lock-in

2.9 Adquisición de datos

En un principio se realizó la comunicación con el amplificador lock-in utilizando el puerto GPIB, con un cable con interfaz GPIB a USB de la marca National Instruments.



Fig. 14 Cable GPIB a USB

En el siguiente diagrama se muestra cómo se organizó el experimento para la adquisición de datos.

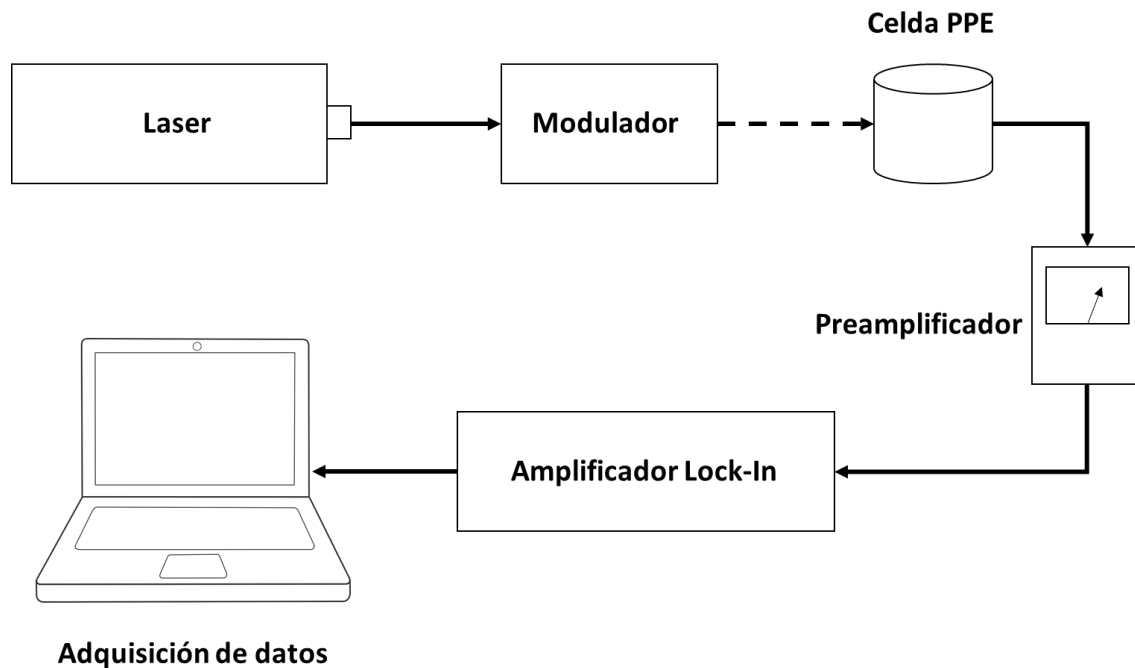


Fig. 15 Diagrama de configuración experimental para la adquisición de datos

El software utilizado para la adquisición de datos fue Labview, también de la compañía National Instruments. La primera meta de la adquisición de datos fue la comunicación del amplificador Lock-in con la computadora en la siguiente imagen se muestra el primer programa con el que se logró obtener frecuencias del amplificador Lock-in.

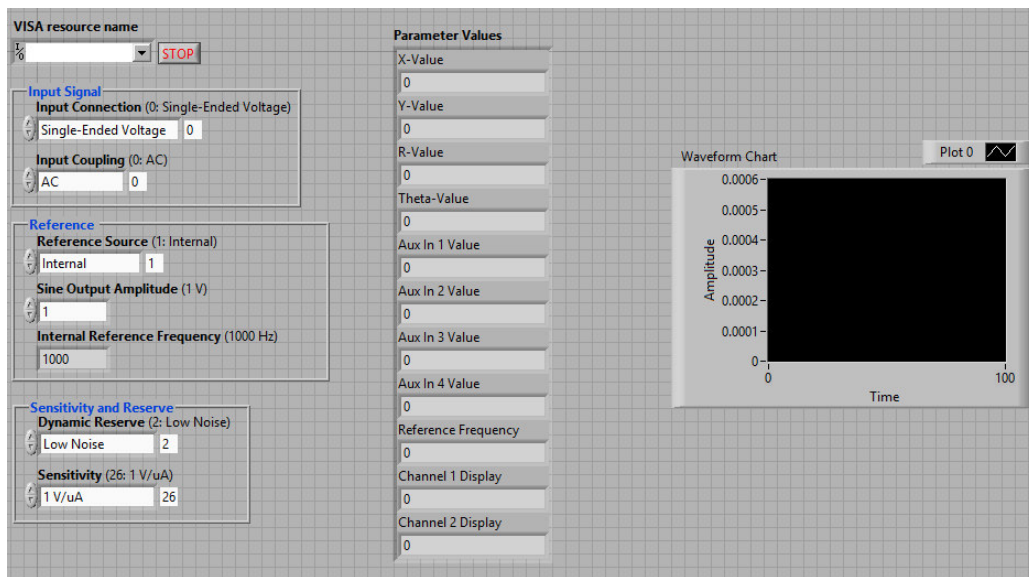


Fig. 16 Programa preliminar de adquisición de datos

Después de lograr la comunicación entre los equipos el siguiente paso fue lograr el almacenamiento de los datos obtenidos en tiempo real. Con el apoyo del Dr. Rumen Ivanov y el programa que nos proporcionó se logró la comunicación de los equipos, así como el almacenamiento de los datos.

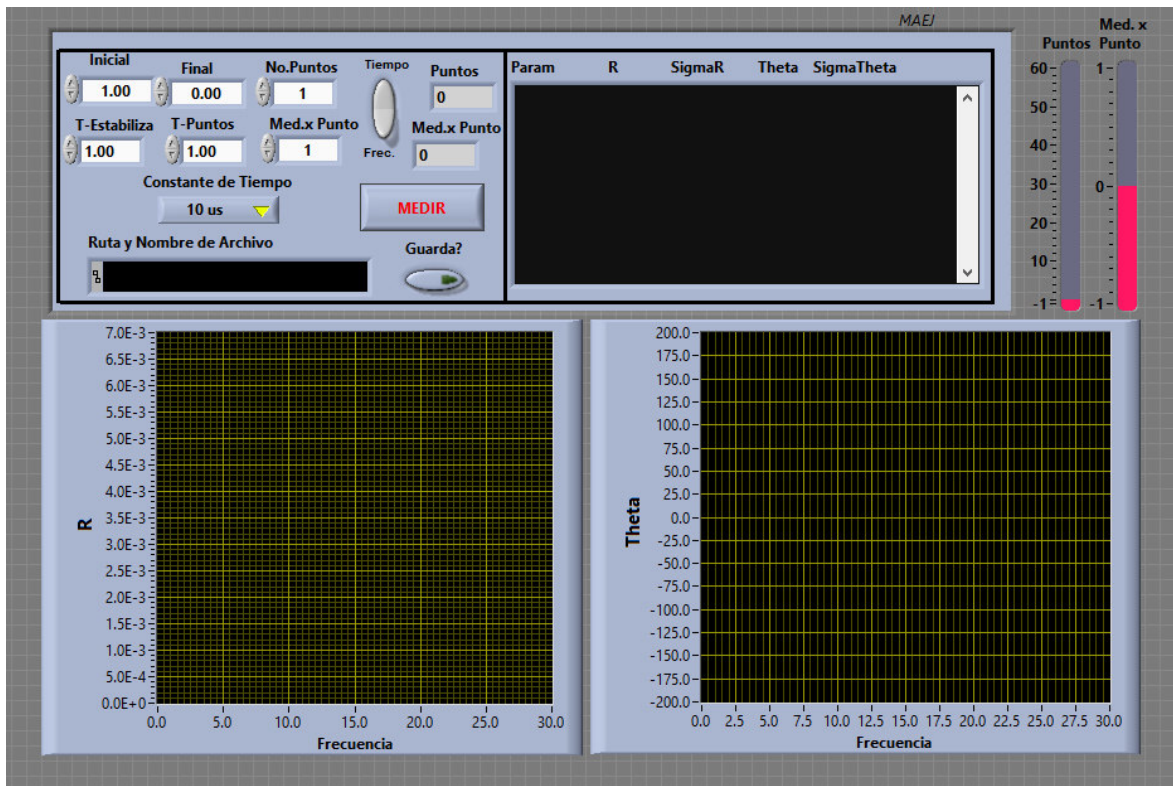


Fig. 17 Interfaz final de la adquisición de datos

2.10 Espectrómetro PPE

2.10.1 Celda PPE

La celda fotopiroeléctrica consiste en un cuerpo cilindro metálico, en la parte superior de la celda se coloca la muestra, la celda además tiene un tapón el cual aísla la muestra, en el centro de la celda se encuentra el sensor piroeléctrico, en este caso PVDF Polifluoruro de vinilideno, en la parte inferior de la celda es el lugar donde el láser modulado incide directamente en el sensor piroeléctrico. Finalmente, en el exterior de la celda se encuentra un conector BNC al cual

podemos conectar un amplificador con la finalidad de medir la señal generada por el sensor piroeléctrico.

En la siguiente figura se puede apreciar a detalle los elementos que componen la celda.

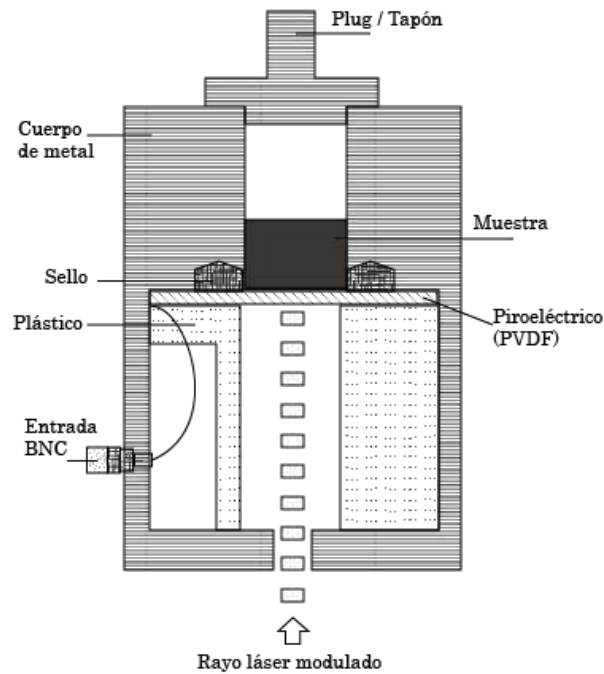


Fig. 18 Diagrama de celda fotopiroeléctrica



Fig. 19 Celda fotopiroeléctrica

2.10.2 Sensor PPE

Los materiales piroeléctricos son utilizados como sensores de la señal fotopiroeléctrica, los materiales piroeléctricos pueden ser divididos como, cerámicos, polímeros, monocristales.

La dificultad de los materiales monocristalinos reside en la complejidad de preparar películas delgadas para ser utilizadas como sensores en la técnica fotopiroeléctrica

El material cerámico más utilizado en la técnica fotopiroeléctrica es el $PbTiO_3$ Titanato de Plomo. En el caso de los polímeros el material PVDF Polifluoruro de vinilideno es el as utilizado en esta técnica este material presenta ventajas como su fácil preparación, su amplia disponibilidad comercial. Además de ser barato y características uniformes y reproducibles.

Debido a estas ventajas se optó por utilizar PVDF Polifluoruro de vinilideno como sensor del efecto fotopiroeléctrico.

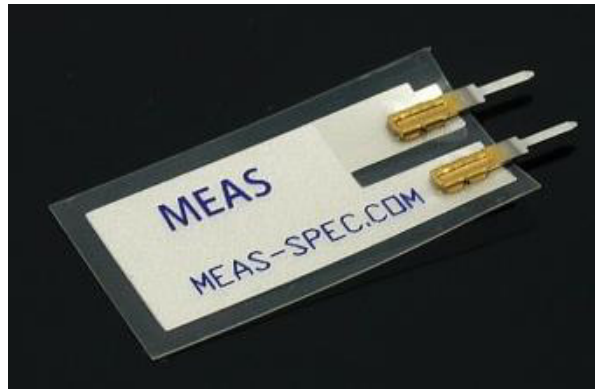


Fig. 20 Sensor PVDF

2.10.3 Pruebas sensor PVDF

En primera instancia se consideró analizar muestras solidas con la técnica IPPE, se seleccionaron los siguientes materiales: Plata, Aluminio y cobre se seleccionaron debido a que estos metales se han investigado sus propiedades térmicas ampliamente.

En cuanto a la experimentación se procedió en primer lugar en realizar pruebas con el sensor PVDF, se ilumino el sensor con un láser de 532 nm con la finalidad de observar el comportamiento del sensor.

Se realizó la prueba iluminando el sensor piroeléctrico modulando el láser con un chopper mecánico, modulando el láser desde 1Hz hasta 120 Hz y posteriormente repitiendo la prueba modificando la potencia del láser.

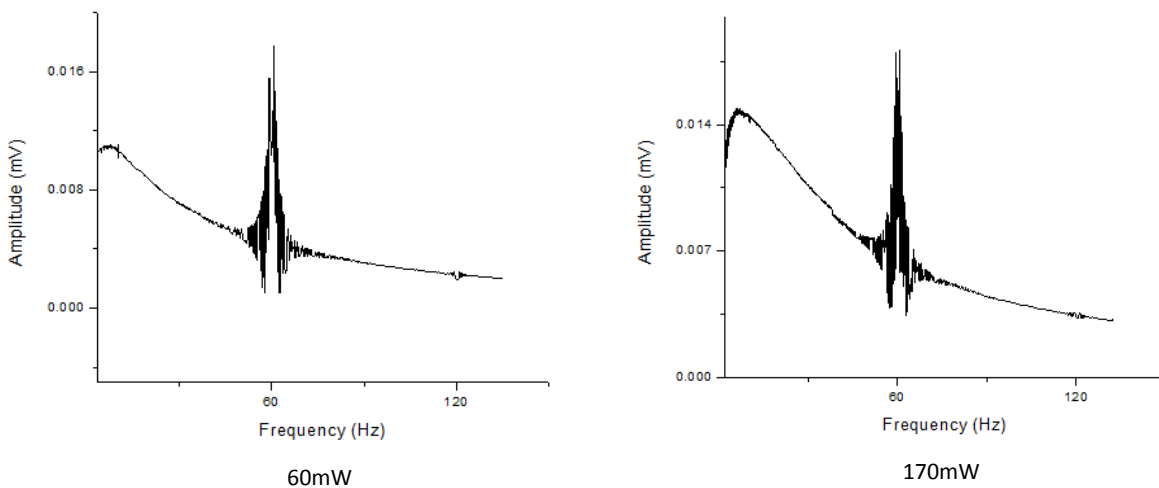


Fig. 21 Pruebas del sensor piroeléctrico

Posteriormente se realizaron pruebas con plata, pero debido a la dificultad que presentaba analizar muestras sólidas y el ruido presente en las mediciones realizadas se optó por analizar muestras líquidas.

2.11 Plan experimental

Durante la experimentación se siguieron los siguientes pasos durante la investigación.

2.11.1 Técnica de Ablación con Laser Pulsado en Medio Líquido

Los nanomateriales se pueden clasificar por sus dimensiones

- Cero dimensional
- Unidimensional
- Bidimensional
- Tridimensional

Los materiales en escala nanométrica presentan propiedades distintas a las de los materiales en bulto, el cambio en las propiedades es debido a los siguientes factores:

- Mayor área superficial relativa
- Confinamiento cuántico
- Forma
- Composición química
- Tamaño

El mecanismo de ablación laser consiste en la ablación de un blanco por una radiación laser, produciendo la expulsión de los constituyentes del blanco, lo cual permite la formación de nanoestructuras y “nanoclusters”. La ablación con láser

pulsado en medio líquido (PLALM) se ha utilizado exitosamente para producir soluciones coloidales de nanopartículas metálicas.

En la siguiente figura se presenta una representación gráfica del proceso de la ablación laser en medio líquido.

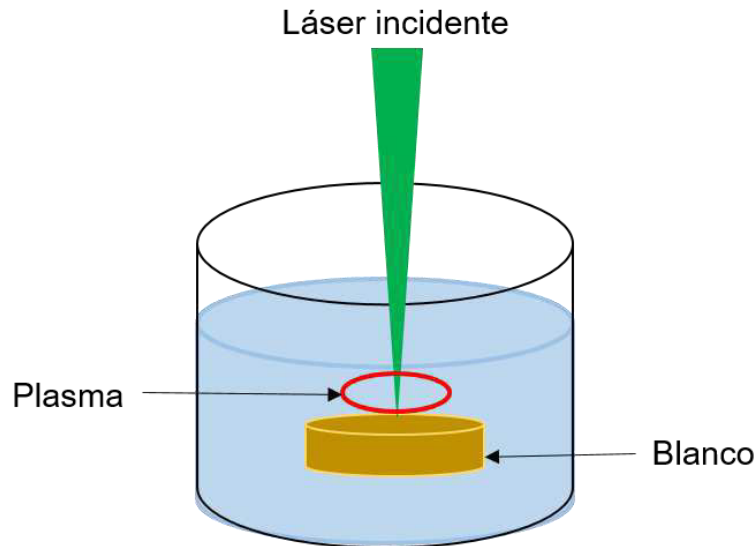


Fig. 5 Mecanismo de ablación por láser en medio líquido

El mecanismo de ablación por láser en medio líquido es un proceso muy complejo que puede ser descrito de la siguiente manera. Debido a la interacción del láser con la materia, el blanco comienza a descomponerse y ocurre una formación de una onda shock para ser seguido por la expansión de plasma y enfriamiento. Después toma lugar la formación de burbujas de cavitación las cuales se expanden y colapsan, que por consecuencia colapsan las nanopartículas

producidas en la fase del enfriamiento del plasma que pueden difundirse en el medio líquido formando una solución coloidal[20].

Se puede controlar el proceso de la ablación laser modificando las características de la radiación laser como la longitud de onda del láser, la duración de los pulsos y la intensidad del láser, así como también el medio líquido. El proceso de ablación de laser también presenta ventajas. Debido a que es un proceso físico, se ha demostrado que es un proceso muy versátil, ya que se han sintetizado una gran cantidad de materiales previamente con esta técnica, además de que al ser preparados los nanomateriales directamente en el medio líquido, se pueden producir sin impurezas.

Dado a estas ventajas y a la rapidez de la producción de los nanomateriales, se optó por utilizar este método para la producción de las soluciones coloidales que son utilizadas como muestras a analizar por la técnica fotopiroeléctrica inversa. En este proyecto las muestras son nanopartículas preparadas por este método con diferentes concentraciones.

2.11.2 Preparación de nanopartículas

La síntesis de los nanomateriales se llevó a cabo con la técnica de ablación de laser pulsado en medio líquido.

Se utilizó esta técnica debido a todas las ventajas que presenta como:

- Rapidez al preparar nanopartículas.
- Opción de obtener soluciones coloidales.
- Configuración experimental sencilla sin la necesidad de vacío.

Se realizó la síntesis de los siguientes materiales semiconductores:

- Sulfuro de Estaño (SnS)
- Sulfuro de Plomo (PbS)

En la síntesis se utilizaron los siguientes blancos de alta pureza (99.9%) la compañía Beijing Goodwill Metals (China).

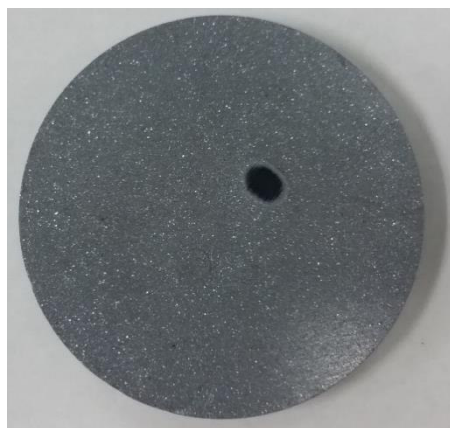


Fig. 22 Blanco de Sulfuro de Plomo



Fig. 23 Blanco de Sulfuro de Estaño

Para la síntesis de las nanopartículas de SnS y PbS, se utilizó Laser Nd:YAG Modelo LQ629, Solar Laser Systems, con una salida máxima de 90 mJ/pulso, pulsos de 10ns, longitud de onda de 532 nm, frecuencia 100 Hz. Se empleó alcohol isopropílico como medio líquido en la ablación laser.

Con el objetivo de obtener diferentes, de las soluciones coloidales se varió el tiempo de ablación, de tal manera que se obtuvieron soluciones coloidales de baja concentración en la que se procedió a realizar la ablación del blanco durante 5 minutos y soluciones coloidales de alta concentración en las que se procedió a realizar la ablación durante 10 minutos.

Se realizó una prueba de concentración en las muestras de alta concentración para tener una referencia de esta, en cuanto a la muestra de sulfuro de plomo (PbS) la concentración obtenida fue de 50 mg/l de Pb y en la muestra de sulfuro de estaño (SnS) el resultado fue de 66.2 mg/l de Sn.

En la siguiente imagen se muestran dos soluciones preparadas de sulfuro de estaño con diferentes tiempos de ablación.

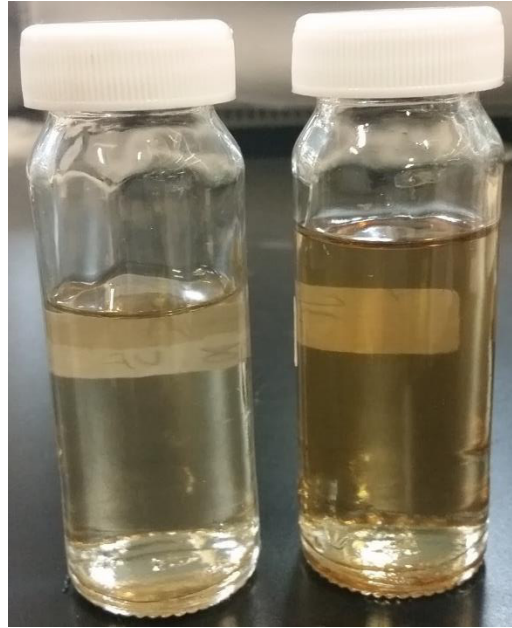


Fig. 24 Muestras de nanocoloides sulfuro de estaño (SnS)

Como se puede apreciar en la imagen las soluciones presentan coloraciones diferentes causadas por el tiempo de ablación, la solución de la izquierda es resultado de una ablación de 5 minutos mientras que la solución de la derecha es de 10 minutos.

2.12 Análisis fotopiroeléctrico

El sistema consiste en un sensor piroeléctrico que se encuentra en el centro de la celda fotopiroeléctrica. En la parte superior de la celda se depositaron 5 mililitros de la muestra líquida a analizar. Como fuente de iluminación se utilizó un láser de 630nm modulado por un modulador opto acústico. El láser incide uniformemente en la cara del sensor piroeléctrico, por medio de un conector BNC es posible medir la señal fotopiroeléctrica.

La señal del fotopiroeléctrica es leída con un amplificador “Lock-in”, mediante el cual se puede obtener la amplitud y la fase de la señal en función de la frecuencia de modulación, ya que el modulador también está conectado al amplificador.

Para realizar las mediciones se hizo un barrido en frecuencia desde 1 hasta 30 Hz. Lo primero que se hizo fue medir la señal fotopiroeléctrica en función de la frecuencia f . Alcohol isopropílico es el medio líquido en el cual se realizó la técnica de ablación laser.

Posteriormente se procedió a realizar las mediciones de la señal fotopiroeléctrica de una muestra líquida. Antes de realizar cada una de las mediciones de las soluciones nanocoloides se procedió a medir el alcohol isopropílico.

2.12.1 Caracterización por el método transitorio de hilo caliente.

Posterior a la preparación de las nanopartículas se realizó caracterización de las muestras de baja concentración mediante la técnica de hilo caliente con la finalidad de obtener la caracterización térmica más completa de las muestras, con esta técnica se obtuvo un valor aproximado de la efusividad térmica de las muestras a temperatura ambiente, utilizando el equipo THW-LAMBDA de la compañía Thermtest.



Fig. 25 Equipo THW-LAMBDA

Los resultados obtenidos por la prueba de transición de cable caliente de las muestras de baja concentración son los siguientes.

Se realizaron 5 mediciones diferentes de cada muestra, los valores mostrados en son un promedio de las mediciones de cada prueba de la difusividad térmica.

Prueba	nm^2/s
1	86.89
2	86.99
3	87.03
4	87.08
5	87.12

Resultados de difusividad térmica muestra PbS técnica hot wire

Prueba	nm^2/s
1	86.54
2	87.13
3	87.09
4	87.04
5	86.91

Resultados de difusividad térmica muestra SnS técnica hot wire

2.12.2 Teoría de la técnica fotopiroeléctrica diferencial

Durante muchos años se han utilizado las técnicas fotoacústica y fotopiroeléctrica con la finalidad de obtener propiedades térmicas de muestras líquidas como la efusividad y la difusividad térmica, ambas técnicas tienen la ventaja de realizar la evaluación de estas propiedades de una manera no destructiva.

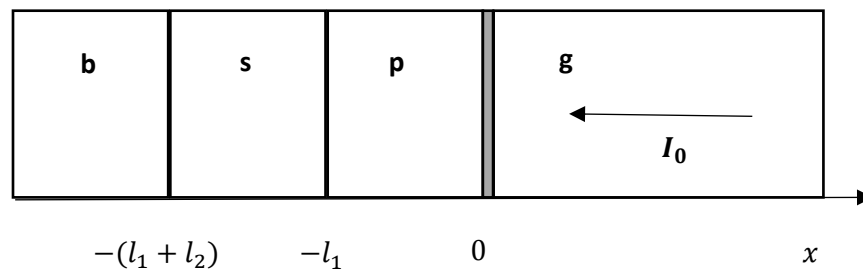


Fig. 26 Geometría de una celda fotopiroeléctrica en configuración frontal

En esta figura se muestra la geometría de la celda fotopiroeléctrica en la cual g es el aire p es el sensor piroeléctrico con un grosor l_1 s es la muestra con un grosor l_2 y b es el material backing I_0 es la intensidad del láser incidente en el sensor piroeléctrico en $x = 0$

En la técnica fotopiroeléctrica frontal directa se ha demostrado que la señal fotopiroeléctrica es proporcional a la temperatura promedio en el sensor piroeléctrico [1]. Entonces la temperatura promedio de un sensor piroeléctrico está dado por:

$$\langle T_p(t, \omega) \rangle = \frac{I_0(1-R)\Gamma}{4} \exp(i\omega t)$$

Dónde:

R es la fracción de la radiación óptica reflejada por el sensor.

$$\Gamma = \frac{(1 - e^{-\sigma_p l_1})}{\sigma_p l_1} \frac{(1 + R_{gp})}{k_p \sigma_p} \left[\frac{(R_{sp} + R_{bs} e^{-2\sigma_s l_2}) e^{-\sigma_p l_1} + (1 + r_{sp} R_{bs} e^{-2\sigma_s l_2})}{R_{gp} e^{-2\sigma_p l_1} (R_{sp} + R_{bs} e^{-2\sigma_s l_2}) - (1 + R_{sp} R_{bs} e^{-2\sigma_s l_2})} \right]$$

$\omega = 2\pi f$ siendo f la frecuencia a la cual es modulado el laser

a_i, e_i, k_i son la difusividad térmica, efusividad térmica y la conductividad térmica correspondientes a cada región $i = (s, b, p)$ de cada medio como se representó en la figura anterior.

Se ha demostrado [3] que el voltaje piroeléctrico promedio está dado por

$$V(t) = \frac{p l_1}{\varepsilon} [T_p(x, t)]$$

Donde T_p es la temperatura promedio del sensor piroeléctrico, p es el coeficiente piroeléctrico y ε es la constante de permitividad del sensor piroeléctrico.

Sustituyendo $V(t)$ en la primera ecuación se obtiene.

$$V(t) = \frac{p P_0 (1-R)}{4 C_p} \Gamma \exp(i\omega t)$$

Donde A_p y C_p son el Área y la capacitancia del sensor piroeléctrico respectivamente, P_0 es la potencia del láser incidente.

$V(t)$ es un numero complejo el cual fue medido con el amplificador Lock-in.

En este trabajo se procedió a realizar la técnica FPPE en una muestra cuyo valor de efusividad térmica es conocido como referencia, para posteriormente proceder a realizar una medición con la misma técnica FPPE con la misma muestra pero esta vez conteniendo diferentes nanocoloides, para lograr calcular la diferencia en la efusividad de ambas muestras mediante la técnica Diferencial FPPE.

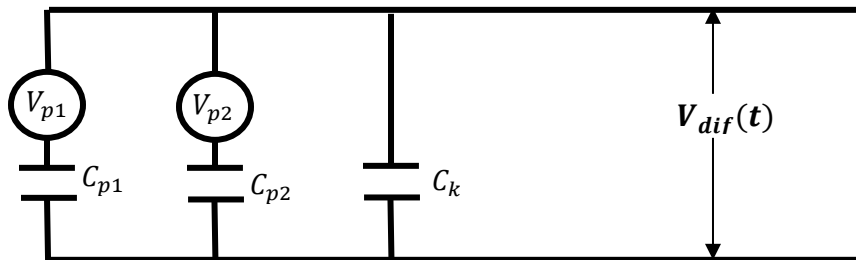


Fig. 27 Diagrama equivalente en modo voltaje ideal [1]

En el diagrama propuesto por [1] al aplicar la ley de Kirchoff se obtiene que

$$V_{diff} = \frac{C_{p2}V_{p2} - C_{p1}V_{p1}}{C_{p1} + C_{p2} + C_k}$$

Asumiendo que las propiedades térmicas de ambas muestras son muy cercanas entonces $\alpha_2 = \alpha_1 + \Delta\alpha$ y $e_2 = e_1 + \Delta e$ $\Gamma_2 = \Gamma_1 + \Delta\Gamma$

$$V_{diff}(t) = A_0 \frac{\partial \Gamma}{\partial e_s} \Delta e_s \exp(i\omega t)$$

Dónde:

$$A_0 = \frac{pP_0(1-R)}{4(C_p + C_{p2} + C_k)}$$

En este caso Determinar A_0 de los valores $p, P_0, R, C_{p1}, C_{p2}$ es muy difícil por lo que en este trabajo se obtuvo A_0 mediante el proceso de normalización de los de las

pruebas realizadas a los líquidos de los cuales conocíamos sus propiedades térmicas, la normalización fue realizada con el programa Mathematica.

Capítulo III

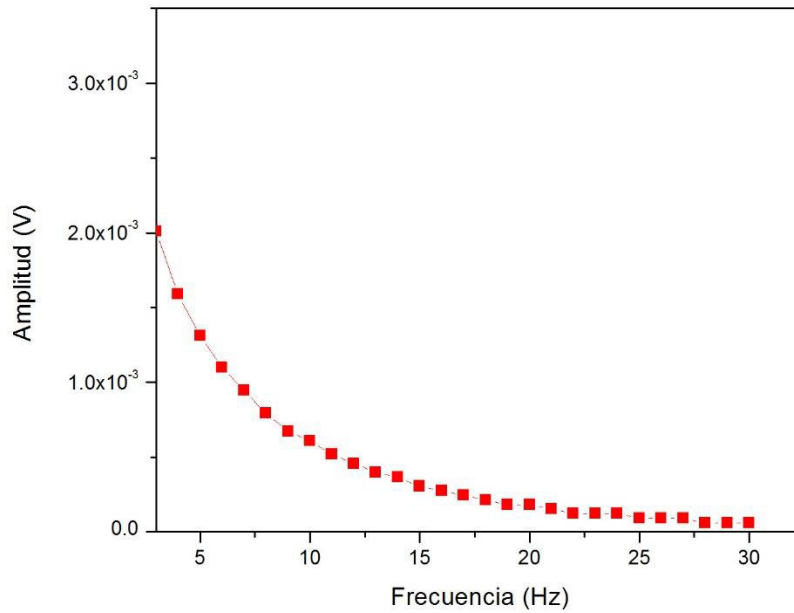
Resultados y discusión

A las soluciones coloidales de nanopartículas de Sulfuro de Estaño y Sulfuro de Plomo sintetizadas por ablación de laser pulsado en medio líquido fueron analizadas por medio de la técnica fotopiroeléctrica con el objetivo de encontrar su efusividad térmica.

Al realizar la prueba fotopiroeléctrica se obtuvieron los valores de amplitud y fase de la señal piroeléctrica de la muestra, posteriormente analizando estos valores se obtuvieron los siguientes resultados.

3.1 Nanocoloides de SnS

En la siguiente figura se muestra los valores de amplitud obtenidos con respecto a la frecuencia de modulación al realizar la técnica fotopiroeléctrica correspondiente a la muestra de SnS con alta concentración, todas las pruebas fueron realizadas en un rango de 1 a 30 Hz durante 30 minutos en incrementos de un Hz por minuto.



La siguiente figura corresponde a la muestra de sulfuro de estaño de alta concentración con los datos de la amplitud normalizada contra los datos obtenidos al realizar la técnica foto piroeléctrica en alcohol puro.

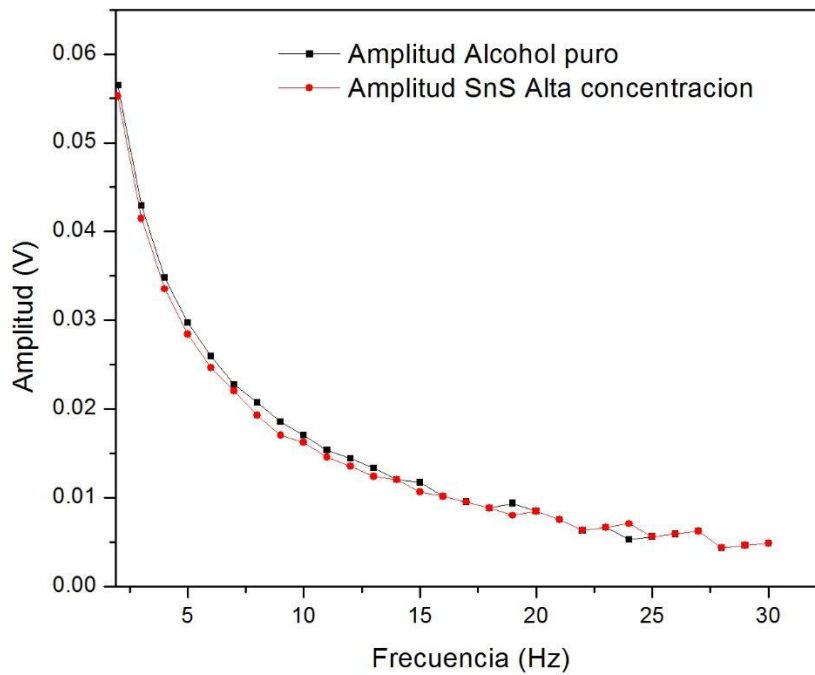
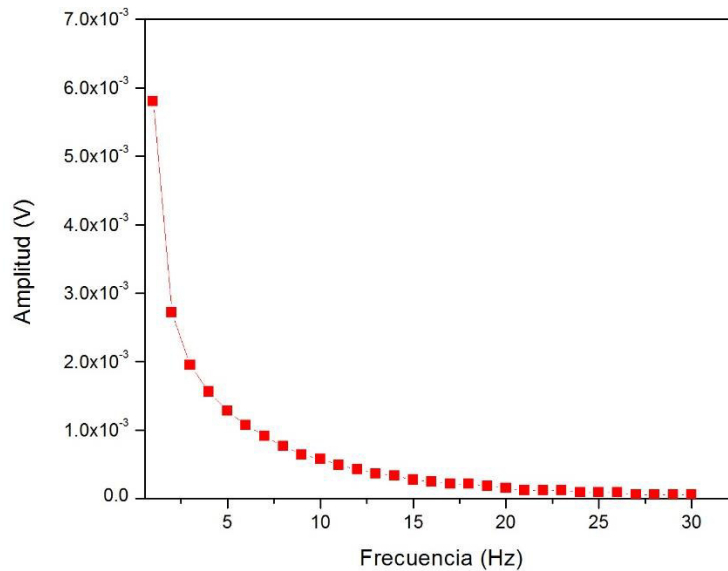


Fig. 28 Muestras de Sulfuro de estaño alta concentración

En la siguiente figura se muestra los valores de amplitud obtenidos con respecto a la frecuencia de modulación al realizar la técnica fotopiroeléctrica correspondiente a la muestra de SnS con baja concentración.



La siguiente figura corresponde a la muestra de sulfuro de estaño de baja concentración con los datos de la amplitud normalizada contra los datos obtenidos al realizar la técnica foto piroeléctrica en alcohol puro.

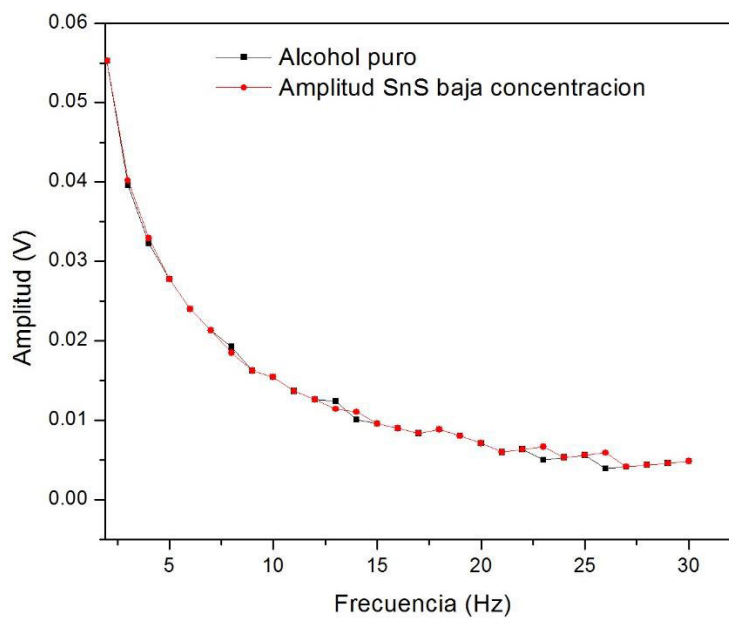


Fig. 29 Muestras de Sulfuro de estaño baja concentración

En la siguiente figura se muestra una comparación de los datos obtenidos para las muestras de sulfuro de estaño de baja, alta concentración y alcohol puro.

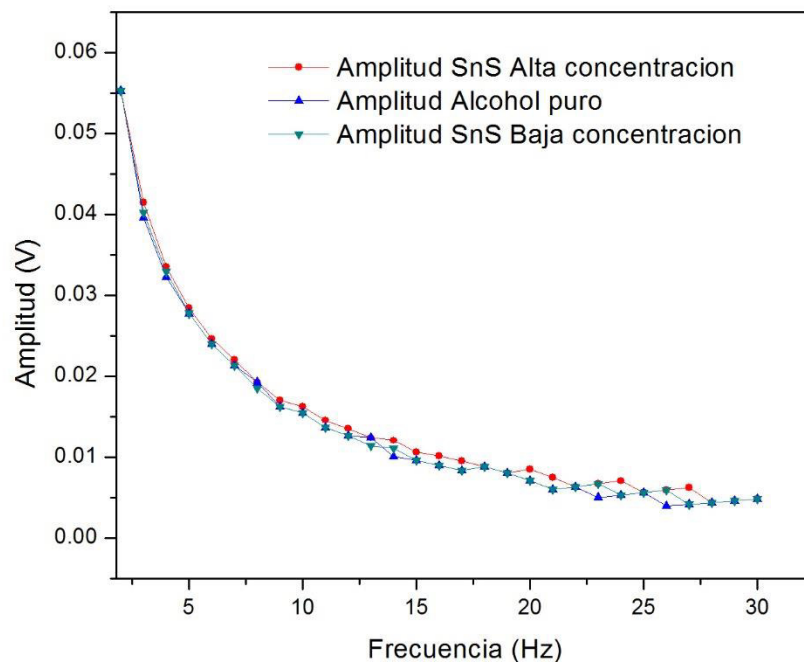


Fig. 30 Comparación de las muestras de sulfuro de estaño y alcohol

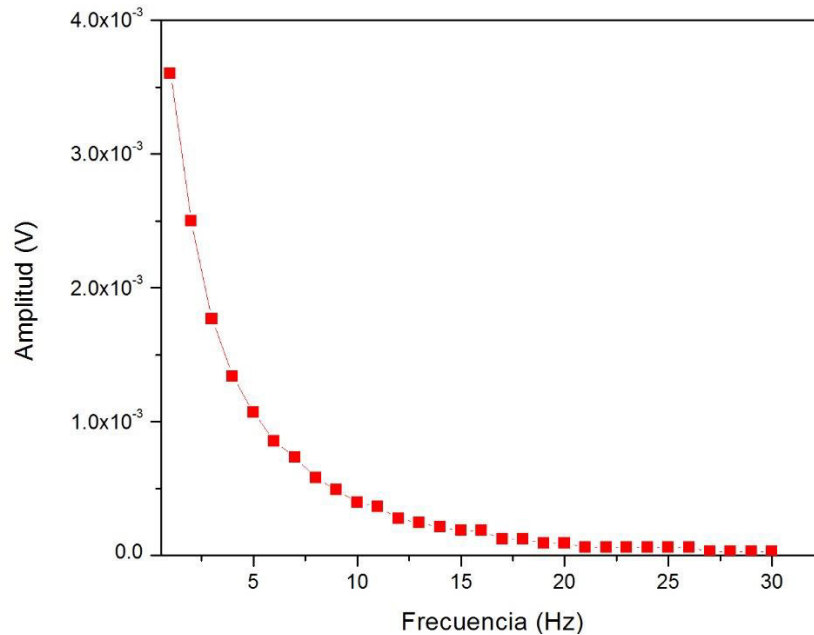
En la siguiente tabla se muestran los valores de la efusividad térmica calculados para las muestras de Sulfuro de estaño de baja y alta concentración.

Muestra	$Ws^{\frac{1}{2}}m^{-1}K^{-1}$
SnS Alta concentración	537
SnS Baja concentración	518

3.2 Nanocoloides de PbS

Las muestras preparadas de sulfuro de plomo también fueron analizadas con la técnica fotopiroeléctrica, realizando el mismo procedimiento y en las mismas condiciones.

En la siguiente figura se muestra los valores de amplitud obtenidos con respecto a la frecuencia de modulación al realizar la técnica fotopiroeléctrica correspondiente a la muestra de PbS con alta concentración.



La siguiente figura corresponde a la muestra de sulfuro de plomo de alta concentración con los datos de la amplitud normalizada contra los datos obtenidos al realizar la técnica foto piroeléctrica en alcohol puro.

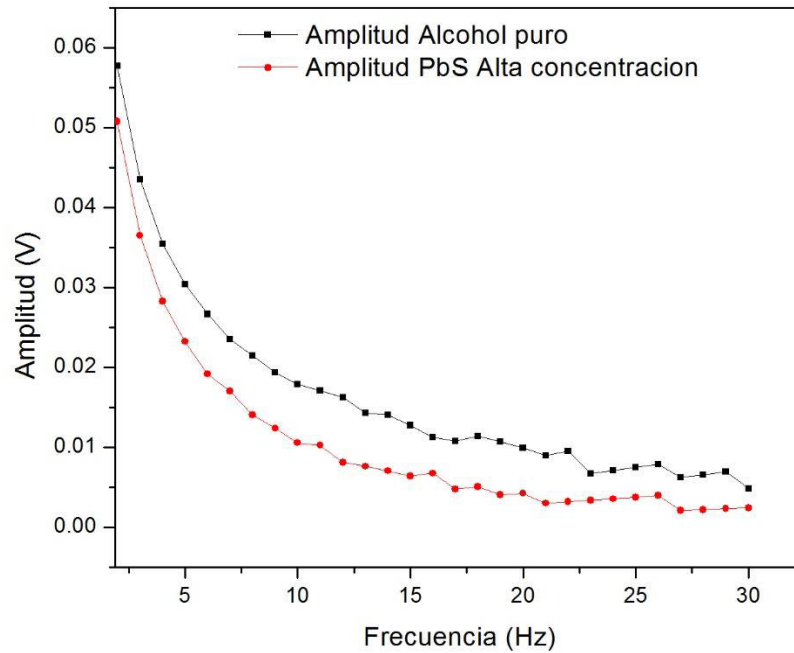
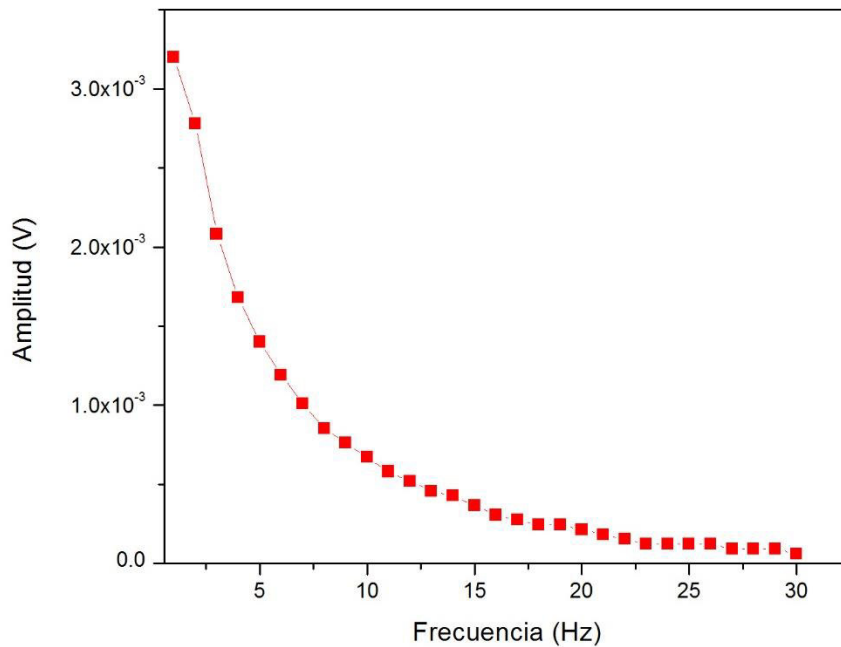


Fig. 31 Muestras de Sulfuro de plomo alta concentración

En la siguiente figura se muestra los valores de amplitud obtenidos con respecto a la frecuencia de modulación al realizar la técnica fotopiroeléctrica correspondiente a la muestra de PbS con Baja concentración.



La siguiente figura corresponde a la muestra de sulfuro de Plomo de baja concentración donde se muestra la amplitud normalizada contra la frecuencia de modulación del láser.

En la siguiente figura se muestra una comparación de los datos obtenidos para las muestras de sulfuro de plomo de baja, alta concentración y alcohol puro.

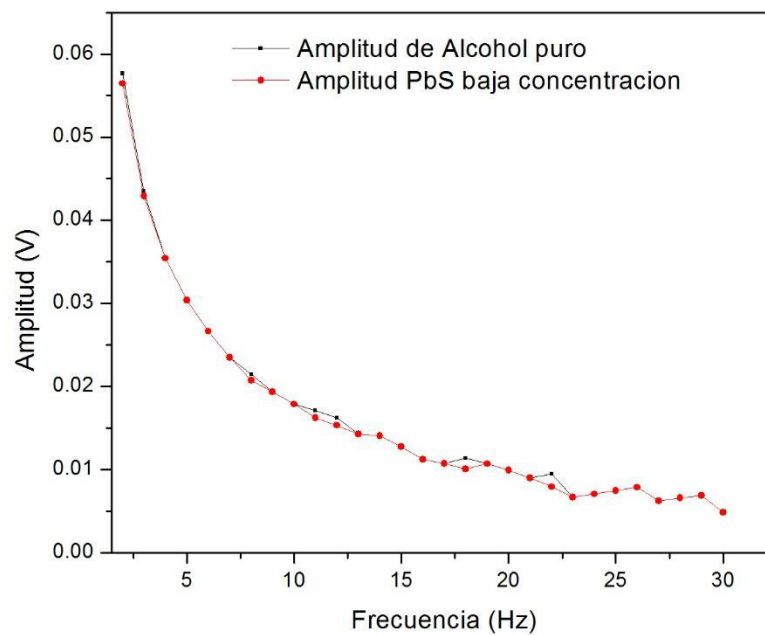


Fig. 32 Muestras de Sulfuro de plomo baja concentración

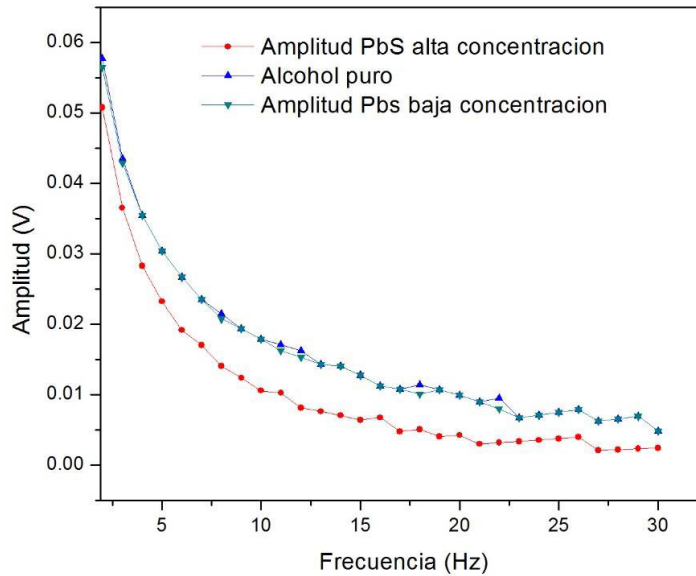


Fig. 33 Comparación de las muestras de sulfuro de plomo y alcohol

En la siguiente tabla se muestran los valores de la efusividad térmica calculados para las muestras de Sulfuro de plomo de baja y alta concentración.

Muestra	$W s^{\frac{1}{2}} m^{-1} K^{-1}$
PbS (alta concentración)	642
PbS (baja concentración)	537

En primera instancia se propuso realizar la técnica de hot wire con la finalidad de obtener la difusividad térmica y a partir de esta calcular la efusividad térmica con el objetivo de posteriormente comparar las efusividades obtenidas a partir de cada técnica, sin embargo debido a que las condiciones de temperatura no pudieron ser controladas al momento de realizar las pruebas los valores obtenidos no pueden ser comparados, aun así los valores de la efusividad térmica obtenidos a partir de la técnica hot wire nos sirven para tener una caracterización más amplia de las propiedades de nuestras muestras,

Conclusiones

El presente trabajo de investigación permitió caracterizar las propiedades térmicas de nanocoloides de sulfuro de estaño y sulfuro de plomo

Estos nanocoloides fueron preparados por la técnica de ablación laser en medio líquido.

mediante la técnica fotopiroeléctrica en la configuración inversa, adicionalmente se analizaron las muestras mediante la técnica de cable caliente con el objetivo de la obtención de la difusividad térmica, conductividad térmica y calor específico.

Las muestras con alta concentración en ambos casos Sulfuro de estaño y Sulfuro de Plomo afecto la efusividad térmica encontrada de manera que incrementaron el valor de la efusividad térmica.

Incluso aunque fue posible obtener la efusividad térmica de los nanocoloides mediante la técnica fotopiroeléctrica y ampliar la caracterización térmica con la técnica hot wire, se podría mejorar fotopiroeléctrica de manera que fuera posible regular la temperatura de los nanocoloides, de ese modo las mediciones realizadas por ambas técnicas podrían ser realizadas en condiciones controladas con la finalidad de reducir la variación de los resultados obtenidos debido a la diferencia de temperatura.

Bibliografía

1. Ivanov, R., et al., *Differential sensor in front photopyroelectric technique: I. Theory*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(8): p. 085106.
2. Rodríguez-Abreu, C., *Chapter 1 - Nanocolloids: Some Basic Concepts and Principles of Their Stabilization*, in *Nanocolloids2016*, Elsevier: Amsterdam. p. 1-36.
3. Mandelis, A. and M.M. Zver, *Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids*. Journal of Applied Physics, 1985. **57**(9): p. 4421-4430.
4. Dădârlat, D., et al., *Inverse Photopyroelectric Detection Method*. physica status solidi (a), 1990. **121**(2): p. K231-K234.
5. Naoki, M., Y. Atsushi, and N. Takuji, *Thermal Diffusivity Measurement of Liquid Samples by Inverse Photopyroelectric Detection*. Japanese Journal of Applied Physics, 1995. **34**(5S): p. 2579.
6. Szafer, G., D. Bicanic, and O. Dóka, *Effect of Fat Content on the Thermal Effusivity of Foods: An Inverse Photopyroelectric Study*. International Journal of Food Properties, 2011. **14**(3): p. 666-674.
7. Dadarlat, D., et al., *Highly accurate photopyroelectric measurement of thermal diffusivity of vegetable oils*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2009. **111**(2): p. 148-154.
8. Noroozi, M., et al., *A Simple Investigation of the Thermal Effusivity of Silver Nanofluid Using Photopyroelectric Technique*. International Journal of Thermophysics, 2016. **37**(8): p. 1-11.
9. Gurevich, Y.G., et al., *Physics of thermal waves in homogeneous and inhomogeneous (two-layer) samples*. International Journal of Thermal Sciences, 2003. **42**(1): p. 63-69.
10. Polezhaev, Y.V.
11. Gordon, C. and S. Thorne, *Determination of the thermal diffusivity of foods from temperature measurements during cooling*. Journal of Food Engineering, 1990. **11**(2): p. 133-145.
12. Vargas, H. and L.C.M. Miranda, *Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary)*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(1): p. 794-799.
13. Oladunjoye, M.A. and O.A. Sanuade, *In Situ Determination of Thermal Resistivity of Soil: Case Study of Olorunsogo Power Plant, Southwestern Nigeria*. ISRN Civil Engineering, 2012. **2012**: p. 14.
14. Schroeder, D.V., *An Introduction to Thermal Physics*, 1999, Pearson. p. 422.
15. Goldsmid, H.J., *Thermal Properties of Solids*, 1965, Dover publications.
16. Zammit, U., et al., *Invited Review Article: Photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural characterization of samples over phase transitions*. Review of Scientific Instruments, 2011. **82**(12): p. 121101.
17. Marquezini, M.V., et al., *Open photoacoustic cell spectroscopy*. Measurement Science and Technology, 1991. **2**(4): p. 396.

18. Long, M.E., R.L. Swofford, and A.C. Albrecht, *Thermal lens technique: a new method of absorption spectroscopy*. *Science*, 1976. **191**(4223): p. 183.
19. Bento, A.C. and D.P. Almond, *The accuracy of thermal wave interferometry for the evaluation of thermophysical properties of plasma-sprayed coatings*. *Measurement Science and Technology*, 1995. **6**(7): p. 1022.
20. Dell'Aglio, M., et al., *Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production*. *Applied Surface Science*, 2015. **348**: p. 4-9.