

57.
29j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA EN
MATERIA CONDENSADA

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

RICARDO VELASCO CHAVEZ



DIRECTOR DE TESIS: DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

MEXICO, D. F.

FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARIA REGISTRO

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA
DE MATERIA CONDENSADA"

realizado por RICARDO VELASCO CHAVEZ

con número de cuenta 8532764-3 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario DR. MAYO VILLAGRAN MUÑIZ
Propietario M. EN C. JUSTINO DARIO GUZMAN LOPEZ
Propietario DR. JUAN MANUEL MENDEZ ACEVEDO
Suplente DR. FERNANDO ALBA ANDRADE
Suplente DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

INDICE

| | |
|--|----|
| Introducción | 1 |
| Capítulo 1 | |
| 1.1 Historia de la fotoacústica | 3 |
| 1.2 Desarrollo de la fotoacústica en el siglo XX | 6 |
| 1.3 Teoría general del efecto fotoacústico con celda cerrada | 7 |
| 1.3.1 Teoría de Rosencwaig-Gersho | 8 |
| 1.3.2 Distribución de temperatura en la celda cerrada | 10 |
| 1.3.3 Producción de la señal acústica | 13 |
| 1.3.4 Casos especiales | 15 |
| Capítulo 2 | |
| 2.1 Espectroscopia con celda fotoacústica abierta | 18 |
| 2.2 Teoría de la celda OPC | 19 |
| 2.3 Contribución de la expansión termoclástica de la muestra a la señal fotoacústica | 24 |
| Capítulo 3 | |
| 3.1 Desarrollo experimental de la técnica fotoacústica | 28 |
| 3.1.1 Fuentes de excitación empleadas | 29 |
| 3.1.2 Detección: Transductores acústicos | 30 |
| 3.1.3 Monocromador | 32 |
| 3.1.4 Interface | 32 |
| 3.1.5 La técnica Lock-in | 33 |
| 3.2 Montaje experimental con celda abierta | 34 |
| 3.3 Montaje experimental con celda cerrada | 36 |
| 3.4 Arreglo experimental para medir el ancho de banda de la luz | 39 |
| Capítulo 4 | |
| 4.1 Medidas experimentales para la técnica OPC | 40 |
| 4.2 Espectros de absorción fotoacústicos con celda cerrada y abierta | 48 |
| 4.2.1 Espectros de absorción en polvos | 55 |
| 4.2.2 Espectros de absorción en películas delgadas | 57 |
| Capítulo 5 | |
| Conclusiones | 62 |
| Referencias | 64 |

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Ricardo Velasco Tercero y Silvia Aurea Chávez López, así como a mis hermanos Marisa, Rogelio, Guillermo, Rosalinda y Juan Manuel por su cariño y apoyo que me han dado siempre.

Al Dr. Mayo Villagrán Muniz por aceptar dirigir el trabajo de tesis y por brindarme su amistad.

Por todas sus observaciones y comentarios agradezco al comité revisor de este trabajo. Gracias al Dr. Juan Manuel Méndez, al Dr. Stephen Muhl, al M. en C. Justino Dario y al Dr. Fernando Alba.

A mis compañeros de grupo del laboratorio de Optica Aplicada del centro de Instrumentos de la UNAM Crescencio Garcia, Gabriel Ramos, José Luis Sosa, Rosalba Castañeda, Arturo Nogueira y Armando Gonzalez por sus sugerencias y consejos.

Extiendo mi agradecimiento al Centro de Instrumentos de la UNAM por haberme permitido el uso de sus instalaciones.

Por último agradezco al Conacyt por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia fotoacústica resurgió muy recientemente en los años 70s desde entonces se han desarrollado una gran variedad de técnicas fototérmicas que han sido propuestas para detectar la oscilación de la temperatura debida a irradiación periódica sobre un material.

El término "fotoacústico" o "fenómenos fototérmicos" son empleados en los casos en los cuales hay generación de ondas acústicas u otro tipo de efectos termoeelásticos causados por la radiación energética sobre una muestra, el tipo de radiación varia desde ondas de radio, rayos X, electrones, ultrasonido, etc. El efecto fotoacústico se descubrió en 1880 por Graham Bell y fue recientemente desarrollado por Rosencwaig en los principios de los 70s. La fotoacústica y las técnicas fototérmicas están destinadas a convertirse en una poderosa herramienta como técnicas no destructivas. Estas técnicas se han llevado a diversas ramas de la ciencia como la física, química, medicina e ingeniería.

El principio fundamental de la técnica fotoacústica es el calentamiento producido sobre una muestra debido a la absorción de la radiación energética incidente pulsada o modulada. El calentamiento y los subsecuentes procesos de desexcitación no radiativos que se presentan en la muestra, dan origen a una fuente de calor en la misma, la cual puede distribuirse a través del volumen confinado en la superficie. Esta fuente de calor da origen a fluctuaciones de presión y temperatura dentro de la muestra, las cuales pueden ser detectadas por un sensor.

El calentamiento de la muestra depende de la cantidad de calor generado en ella, es decir, del coeficiente de absorción para la radiación incidente, como también de la eficiencia para la conversión de luz en calor, así como de la difusión del calor a través de la muestra.

La dependencia de la señal fotoacústica con el coeficiente de absorción para la radiación incidente nos permite realizar estudios espectroscopicos, mientras que el hecho de que la señal sea proporcional a la eficiencia de conversión de luz en calor significa que es complementaria para otros procesos fotoinducidos de conversión de energía, de éste modo, las técnicas fotoacústicas pueden usarse para obtener información acerca de los procesos de desexcitación no térmica.

La forma tradicional de detección de las ondas acústicas es con celda cerrada, pero recientemente se ha propuesto y demostrado la utilidad de la celda fotoacústica abierta, así llamada técnica OPC (*del inglés Open Photoacoustic Cell*), como una técnica de detección fotoacústica alternativa. Esta no requiere medios transductores adicionales, semejantes a las cámaras de aire de la fotoacústica convencional y puede ser llamada también detección fotoacústica de volumen mínimo. Esto es, la técnica consiste en usar la cámara frontal del micrófono de electreto mismo como la cámara fotoacústica de gas usual (celda cerrada). El uso de ésta cámara de gas mínima incrementa considerablemente la relación señal- ruido.

La técnica OPC empleada en este trabajo, consiste en que la señal fotoacústica (PA) se basa en la producción de una onda acústica en una cámara cerrada, conteniendo aire en contacto con la muestra que es expuesta a un rayo de luz modulado. La fuente de la señal acústica es principalmente el flujo de calor periódico, aunque hay otros efectos que contribuyen a la señal fotoacústica (PA), desde la muestra hacia el gas circundante. El flujo de calor

periódico dentro del gas en la celda produce fluctuaciones de presión, las cuales son detectadas como una señal acústica por medio de un micrófono de electreto.

En esta tesis se emplea la celda cerrada convencional y una celda fotoacústica abierta para llevar a cabo espectroscopia en materia condensada, además se muestra que en esta configuración alternativa se incrementa la relación señal-ruido, permitiendo obtener espectros de absorción fotoacústicos semejantes a los ópticos con arreglos experimentales mínimos.

En el capítulo 1 y 2 se presenta en detalle el modelo teórico de la señal fotoacústica tanto del arreglo básico de la fotoacústica convencional con celda cerrada como el de la técnica de celda abierta.

En el capítulo 3 se muestra la instrumentación experimental para las técnicas con la celda abierta y para la celda cerrada.

Los resultados experimentales se muestran en dos partes, los cuales se encuentran en el capítulo 4, la primera corresponde a las medidas con la celda OPC para la caracterización térmica de materiales, en especial se determina la difusividad térmica, y en la segunda se emplea la celda cerrada y abierta para obtener espectros de absorción fotoacústicos, comparándose la sensibilidad de cada una de estas técnicas.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones y perspectivas de trabajo futuro.

CAPITULO 1

1.1 HISTORIA DE LA FOTOACÚSTICA

Desde el resurgimiento de la espectroscopia fotoacústica en la década de los 70's, con el advenimiento de micrófonos sensibles, han sido propuestas una variedad de técnicas fototérmicas para detectar la oscilación de temperatura en una muestra debida a irradiación periódica de luz.

La espectroscopia fotoacústica empezó a desarrollarse a partir de 1973. El concepto físico sobre el cual se basa, es bastante viejo y una técnica análoga llamada espectroscopia optoacústica, había sido empleada en el estudio de fenómenos de absorción óptica en gases. El término fotoacústico será empleado en los estudios en muestras no gaseosas en éste trabajo.

El efecto fotoacústico en gases y sólidos fue descubierto en el siglo XIX, y fue reportado en 1880 por Alexander Graham Bell a la *American Association for the Advancement of Science*[1], acerca de su trabajo sobre el fonófono, donde reportó su descubrimiento accidental del efecto fotoacústico en sólidos.

El fonófono de Bell consistió de un espejo que era activado por la voz, una celda de selenio y un receptor telefónico eléctrico. En donde un rayo de luz solar era modulado por la reflexión en el espejo activado por la voz y se hacia incidir en un punto sobre la superficie de la celda de selenio. Esta celda se encontraba colocada en un circuito telefónico eléctrico, en el cual, debido a la resistencia variable del selenio con la variación de la intensidad de la luz incidente, el rayo de luz modulado en el espejo era reproducido en el circuito telefónico, como se muestra en la fig. 1.1.

En el transcurso de sus experimentos, Bell encontró que algunas veces podía obtenerse una señal audible directamente sin necesidad del circuito telefónico, esto ocurría cuando el haz de luz se interrumpía parcialmente (1000 Hz) mediante un disco girando con ranuras y enfocado sobre una sustancia sólida como el selenio o sobre otro sólido que tuviera la forma de diafragma conectado apropiadamente al oído.

En 1881 Bell [2] publicó sus investigaciones en las cuales encontró, que cuando la materia sólida se encerraba en una celda llena de gas conectada mediante un tubo al oído, se podía escuchar una señal bastante audible cuando el material dentro del tubo se iluminaba con luz periódica. Así, notó que las señales más fuertes eran producidas por materiales esponjosos o porosos y en aquellos que tenían colores oscuros.

En una serie de experimentos, Bell se dió cuenta que el efecto fotoacústico en sólidos dependía de la absorción de la luz y que la intensidad de la señal fotoacústica dependía de que tan fuerte se absorbía la luz en el material dentro de la celda, finalmente concluyó que "la naturaleza de los rayos que producen el efecto sonoro en diferentes materiales depende de la naturaleza de la sustancia que es expuesta a los rayos de luz y que los sonidos producidos son en todo caso causados por aquellas partes del espectro que son absorbidas por el cuerpo". Así, Bell dedujo correctamente la dependencia intrínseca de la absorción óptica del efecto fotoacústico.

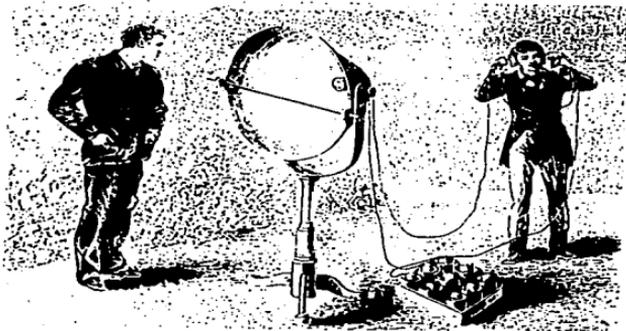
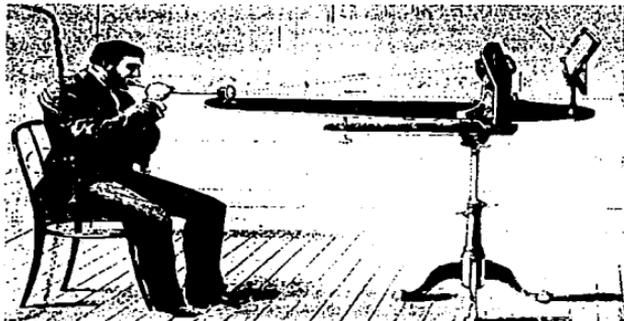


Fig. 1.1 Espectrofotófono fotoacústico diseñado por A. Graham Bell (1880).

En el transcurso de las investigaciones del efecto fotoacústico en sólidos, Bell et al. [2], también investigaron el efecto en líquidos y gases. Sin embargo, observaron que cuando la celda era llenada por un líquido se obtenía una señal muy débil, pero cuando se llenaba con un gas la señal se incrementaba considerablemente. Esta diferencia en la intensidad de la señal fotoacústica se debía al detector empleado, ya que se había utilizado un detector sensible de desplazamiento, el oído. Esta era una forma eficiente para detectar la señal fotoacústica PA en medios gaseosos. Sin embargo, no es tan eficiente en el caso de líquidos o sólidos debido al acoplamiento acústico entre dos medios distintos, a pesar de que se utilizó como medio de acoplamiento el gas entre la muestra y el oído.

Posteriormente fueron realizados experimentos fotoacústicos por John Tyndall [11] y Wilhem Roentgen [9] sobre muestras gaseosa y encontraron que era fácil el estudio fotoacústico en gases absorbentes de luz.

Bell, Tyndall y Roentgen describieron experimentos en los cuales utilizaron como radiación óptica la luz solar y lámparas de arco de mercurio, hacían pasar la luz a través de un disco ranurado girando, con lo cual, se modulaba la luz y era dirigido hacia una cámara cerrada en la cual, se encontraba la muestra, que podía ser líquida o sólida, pero en la mayoría de los casos era un gas, la señal producida dentro de la celda se detectaba utilizando el oído, claramente entonces, la absorción de la luz por la muestra daba como resultado fluctuaciones de presión en el tubo y estas fluctuaciones tenían la misma frecuencia de modulación o de chopeo.

En 1880 la física de los gases era bien entendida y correctamente se suponía que en el gas, la radiación se absorbía en parte o toda, produciendo calentamiento periódico y puesto que la cámara estaba sellada por un diafragma en el tubo, el calentamiento periódico del gas daba como resultado cambios de presión y de volumen, y estos se transmitían desde el diafragma hasta el oído, a través de la columna de aire contenida en el tubo.

Pocos experimentos fueron realizados con líquidos y sólidos para explicar la producción de la señal fotoacústica y no hubo ningún intento en el siglo XIX.

En un intento por informar acerca de la producción de la señal PA en sus experimentos con materiales esponjosos oscuros, Bell supuso que "cuando un haz de luz incidía sobre la superficie, las partículas de la muestra se expandían, esto hacía que hubiera una contracción del espacio de aire o de los poros entre ellos y era expulsado un pulso de aire, semejante al caso de exprimir una esponja con agua". La fuerza con la cual era expulsada, debía incrementarse con la expansión del aire mismo, debido al contacto de ésta con las partículas calentadas de la muestra. El proceso inverso sucedía cuando se cortaba el haz de luz. Bell imaginó que de una manera semejante, una onda de condensación empezaba en la atmósfera cada vez que un rayo luminoso incidía sobre la muestra y una onda de rarefacción se originaba con el corte de luz.

Cuando la muestra iluminada tenía la forma de un disco o una membrana delgada, Bell sostenía la idea de Lord Rayleigh (1881) [8]; quien concluyó que la principal fuente de la señal fotoacústica se debía a la vibración mecánica originada por el calentamiento no uniforme del disco, cuando éste se iluminaba con el rayo de luz periódico.

Las conjeturas de Bell sólo fueron parcialmente correctas, ya que actualmente, se han hecho experimentos en los cuales la celda fotoacústica fue primero completamente vaciada y luego

rellenada con gases nobles no absorbentes y en experimentos donde se utilizaron sólidos bidimensionales y otros materiales con débiles propiedades de absorción. Así, observaron que los gases absorbentes no juegan un papel importante en la producción de la señal fotoacústica, además puede demostrarse que la expansión térmica y la contracción de la muestra, así como cualquier vibración mecánica inducida optotérmicamente en sólidos, son generalmente demasiado pequeñas en magnitud para ser la única causa de la señal fotoacústica.

Las hipótesis de Mercadier (1881) [5] y Preece (1881) [7] se aproximan más a la explicación moderna. Mercadier, quien había experimentado con el efecto fotoacústico, sugirió que éste era debido al movimiento vibratorio determinado por el enfriamiento y calentamiento alternado de la radiación y principalmente a la capa gaseosa adherida a la superficie de la muestra calentada por la luz. Preece escribió que el efecto fotoacústico es puramente un efecto de radiación de calor, y es esencialmente debido al cambio de volumen del gas, producido por la degradación y absorción de este calor en un espacio confinado. Además notó que "en cigarrillos, en pedazos de madera, humo o en materiales absorbentes colocados dentro de una celda transparente, primero absorbían y luego radiaban calor hacia el gas confinado, emitiendo vibraciones sonoras" [7].

Haciendo un análisis teórico y experimental puede comprobarse hoy en día que la fuente primaria de la señal fotoacústica, utilizando una celda fotoacústica cerrada con un material no gaseoso y empleando como detector un micrófono con un medio gaseoso de acoplamiento, ésta surge del flujo de calor periódico de la muestra hacia el gas próximo, cuando es cíclicamente calentado por luz intermitente.

1.2 HISTORIA MODERNA DEL SIGLO XX

El efecto fotoacústico fue olvidado cerca de 50 años hasta el advenimiento del micrófono, en 1938 Viengerov en Leningrado [12], empezó a usar el fenómeno para estudiar absorción infrarroja en gases y evaluar concentraciones de especies gaseosas en mezclas. Sus fuentes de radiación fueron radiadores infrarrojos de cuerpo negro, tal como emisores brillantes y empleó micrófonos electrostáticos por lo cual midió el cambio de voltaje entre capacitancia cargada del diafragma del micrófono, fue capaz de medir concentraciones de CO_2 en N_2 hasta en 0.2 % de volumen usando el método fotoacústico. Las medidas de concentraciones más bajas estaban limitadas por la baja sensibilidad del micrófono y por la absorción de fondo de la ventana y paredes de la celda fotoacústica, ya que, sus medidas de la señal fotoacústica de muestras gaseosas encerradas en la celda, eran seriamente perturbadas por una señal indeseable debida a la ventana de su celda.

Un año después (1939) Pfund [6] describió un sistema analizador de gas, usado en un hospital de Baltimore, para medir concentraciones de CO y CO_2 . Los experimentos de Pfund son de interés particular ya que en lugar de utilizar cambios de presión y volumen con un micrófono, midió directamente la temperatura del gas utilizando una termopila debidamente protegida de la radiación óptica. La sensibilidad obtenida fue comparable a la de Viengerov.

Un mejoramiento en la sensibilidad de análisis de concentraciones de gases ocurrió en 1943 cuando Luft [4] describió un analizador de gas comercial que empleaba dos celdas en un diseño diferencial. En una celda se ponía una mezcla gaseosa, la cual se iba a estudiar, mientras que en la otra se colocaba la mezcla menos la muestra a ser estudiada. Así, la salida del micrófono era proporcional a la diferencia de presión entre las dos celdas. El analizador diferencial de Luft tenía dos ventajas sobre el de Viengerov. Primero permitía evitar la señal PA debida a la absorción de fondo causada por la ventana de la celda y segundo permitía analizar mezclas gaseosas que contenían más de dos especies. Estos analizadores tenían una sensibilidad que permitía la medida de CO_2 hasta unas pocas partes por millón, en cambio en el de Viengerov sólo se lograba detectar pocas partes por miles, esto es 0.2 %

1.3 TEORÍA GENERAL DEL EFECTO FOTOACÚSTICO CON CELDA CERRADA EN MEDIOS CONDENSADOS.

Anteriormente vimos algunas teorías hechas para tratar de explicar el efecto fotoacústico en muestras no gaseosas en el siglo XIX. Algunas de estas teorías variaron, desde la propuesta dada por Bell de que la señal PA se debía a la expulsión de aire de los poros del material irradiado por luz intermitente, hasta el concepto de Rayleigh (1881), en donde, la fuente primaria de la señal PA eran las vibraciones mecánicas inducidas térmicamente en el sólido y finalmente las sugerencias de Mercadier y Preece en donde dedujeron que el origen de la señal PA era producido por el calentamiento periódico del gas cercano a la muestra sólida. Actualmente se ha encontrado que la fuente principal que genera la señal PA, medido con el método micrófono-gas, es causado por el flujo de calor periódico, de la muestra sólida hacia el gas circundante con el subsecuente cambio en la presión del gas dentro de la celda. Aunque las predicciones de Mercadier y Preece son las que más se acercan, también los argumentos dados por Bell y Rayleigh contribuyen en parte a la señal.

La teoría fotoacústica moderna en medios no gaseosos ha tenido un buen progreso, la primera teoría moderna y cuantitativa fue realizada por Parker (1973) [14], quien experimentando con fotoacústica en gases, se dio cuenta que podía observarse una señal muy débil, aparentemente debida a la ventana de la celda PA. Entonces derivó la teoría para la señal PA que podría ser observada por absorción débil de la ventana transparente. Muchas de las características importantes de la teoría general de la señal PA pueden encontrarse en su tratamiento particular.

Unos años después fue desarrollada una teoría más general, sobre la fotoacústica en medios condensados y fue formulada por Rosenwaig y Gersho (1975-76) [15] y [16].

A ésta teoría se le conoce como teoría RG donde se demuestra que cuando se utiliza un sistema PA de micrófono-gas para medir la señal PA, ésta depende primero del cambio de presión acústica generado en la interfase muestra-gas y segundo, del transporte de esta perturbación del gas hacia el micrófono. La generación del cambio de presión en la superficie, depende también de la temperatura periódica en la interfase muestra-gas. Esta teoría RG derivó expresiones exactas para esta temperatura, aunque de una manera heurística; sin embargo, es aplicable en la mayoría de las condiciones experimentales

En los años siguientes, fueron hechos algunos refinamientos a la teoría RG por Bennet y Forman (1976) [17], Aamodt y colaboradores (1977)[18] y por Wetsel y McDonald (1978)[19] que mejoraron la teoría, considerando el transporte de la perturbación por el gas, más exactamente, utilizando las ecuaciones de Navier-Stokes. Aunque estas contribuciones no cambiaron mucho la teoría RG, fueron capaces de observar desviaciones de la teoría RG en muy bajas frecuencias y en frecuencias cercanas a la de resonancia de la celda PA. Algunos refinamientos importantes hechos a la teoría RG por McDonald y Wetsel (1978), incluyeron la contribución debida a la vibración inducida térmicamente en las muestras sólidas.

1.3.1 TEORÍA ROSENCWAIG-GERSHO. LA ECUACIÓN DE DIFUSIÓN TÉRMICA

El trabajo hecho por Rosencwaig-Gersho hace un análisis teórico de un modelo unidimensional de la generación de la señal PA en una celda cilíndrica simple de diámetro D y longitud L como se muestra en la fig. 1.2.

La luz absorbida por una muestra sólida es convertida en calor, en parte o toda, por procesos de desactivación no radiactivas dentro del sólido.

Supongamos que la longitud de la celda L es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal PA y que el micrófono detecta la presión promedio dentro de la celda. La muestra se supone que tiene la forma de disco de diámetro D y espesor l , además se supone que el gas dentro de la celda no es absorbente. La muestra es montada sobre el material de fondo de la celda, que es de un material térmicamente pobre, de espesor l_g y la longitud de la columna gaseosa dentro de la celda es l_g y está dada por $l_g = L - l - l_s$.

Es necesario definir los siguientes parámetros:

κ_i : la conductividad térmica del material i (cal/cm-seg. $^{\circ}$ C)

ρ_i : la densidad del material i (g/cm 3)

c_i : el calor específico del material i (cal/g $^{\circ}$ C);

$\alpha_i = \kappa_i / \rho_i c_i$: la difusividad térmica del material i (cm 2 /seg);

$\mu_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$: el coeficiente de difusión térmica del material i (cm);

$\mu_i = 1/\alpha_i$: la longitud de difusión térmica del material i (cm).

donde i denota el subíndice del material s , g y f para la muestra sólida, el gas y el material de fondo de la celda PA, ω denota la frecuencia de modulación del rayo de luz incidente en radianes por segundo.

Si se tiene una fuente de luz monocromática, modulada sinusoidalmente con una longitud de onda λ incidente sobre la muestra sólida con intensidad dada por

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad 1.1$$

en donde I_0 es el flujo de luz monocromática incidente (W/cm^2).

La densidad de calor producido en el punto x debida a la luz absorbida en este punto en la muestra sólida, se representa por la expresión

$$I = \frac{1}{2} \beta I_0 \exp(\beta x)(1 + \cos \omega t) \quad 1.2$$

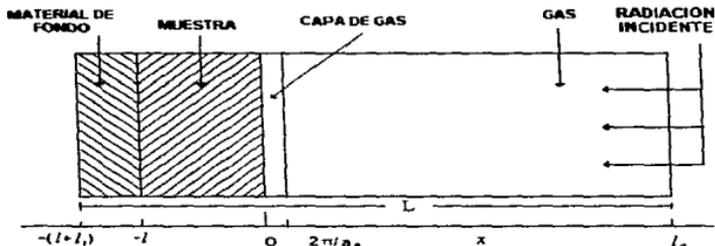


Fig. 1.2 Modelo unidimensional de la sección transversal de la celda fotoacústica cerrada

donde β denota el coeficiente de absorción óptica de la muestra sólida (cm^{-1}) para la longitud de onda λ , donde x toma también valores negativos, puesto que el sólido se extiende desde $x=0$ a $x=-l$ con la luz incidente en $x=0$. De la fig. 1.2, vemos que la columna de aire se extiende de $x=0$ hasta $x=l_2$ y el material de fondo desde $x=-l$ hasta $x=-(l+l_1)$. La ecuación de difusión térmica en el sólido tomando en cuenta la fuente de calor, puede escribirse como:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad 1.3$$

con $A = \beta I_0 \eta / 2\kappa_s$ para $-l \leq x \leq 0$

donde, ϕ es la temperatura y η es la eficiencia con la cual la luz absorbida, en la longitud de onda λ , es convertida a calor por procesos de desactivación noradiativa. Suponemos que $\eta=1$, lo cual es una suposición razonable para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente. Para el material de fondo y el gas, las ecuaciones de difusión térmica están dadas por:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad -l-l_1 \leq x \leq -l \quad 1.4$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_2 \quad 1.5$$

La parte real de la solución con valores complejos $\phi(x, t)$ de las ecs. 1.5; es la solución real de interés físico y representa la temperatura de la celda PA relativa a temperatura ambiente, como una función de la posición y el tiempo. Así, la temperatura real en la celda esta dada por la ecuación

$$T(x, t) = \text{Re}[\phi(x, t)] + \Phi \quad 1.6$$

donde Re denota la parte real de la solución y Φ es la temperatura ambiente. Para especificar completamente las soluciones de las ecs.1.3-1.5, las condiciones límites apropiadas, se obtienen del requisito de la continuidad del flujo de calor y temperatura en las fronteras $x=0$ y $x=-l$, y de la condición de que la temperatura en las paredes de la celda $x=l_1$ y $x=-l_1$, debe ser igual a la temperatura ambiente. La última condición es una suposición razonable para paredes metálicas en celdas, pero no afecta en ningún modo, la última solución para la presión acústica.

Finalmente, se ha supuesto que las dimensiones de la celda, son bastante pequeñas para ignorar el flujo de calor convectivo en el gas, en condiciones de estado estacionario.

1.3.2 DISTRIBUCIÓN DE TEMPERATURA EN LA CELDA CERRADA

La solución general para $\phi(x, t)$ en la celda PA puede ser escrita como

$$\phi(x, t) = \frac{1}{2} (x+l+l_1) W_0 + W \exp[\sigma_l (x+l) + j\omega t] \quad -l-l_1 < x < -l \quad 1.7a$$

$$\phi(x, t) = e_1 + e_2 x + d \exp(\beta x) + [l \exp(\sigma x) + V \exp(-\sigma x) - E \exp(\beta \cdot)] \exp(j\omega t) \quad -l \leq x \leq 0 \quad 1.7b$$

$$\phi(x, t) = \frac{1}{2} \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_s x + j\omega t) \quad 0 \leq x \leq l_1 \quad 1.7c$$

donde W, l, l_1, E y θ son constantes complejas y e_1, e_2, d, W_0 y θ_0 son constantes reales y $\sigma_s = (1+j)a$, con $a_s = (\omega / 2\alpha_s)^{1/2}$. En particular, debe notarse que θ y W representan las amplitudes complejas de la temperatura periódica en las fronteras gas-muestra ($x=0$) y en la frontera material de fondo-muestra ($x=-l$) respectivamente. En la solución para el material de fondo y el gas, ya se supone que la temperatura (relativa a la temperatura ambiental) es cero en las fronteras de la celda PA. Las cantidades W_0 y θ_0 denotan las componentes dc de la temperatura (relativas a temperatura ambiental) en las superficie de la muestra $x=-l$ y $x=0$, respectivamente. Las cantidades E y d , determinadas en la función en la ec.1.3 son dadas por

$$d = -A / \beta^2 \quad 1.8a$$

$$E = \frac{A}{(\beta^2 - \sigma_s^2)} = \frac{\beta l_0}{2\kappa_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \quad 1.8b$$

En la solución general Ec.1.7, se ha omitido la componente de crecimiento exponencial de las soluciones para el material de fondo y el gas, porque para todas las frecuencias ω de interés, la longitud de difusión térmica es pequeña comparada con la longitud del material, en el gas y el material de fondo. Esto es, $\mu_f \ll l_f$ y $\mu_g \ll l_g$ ($\mu_g = 0.02$ cm para aire cuando $\omega = 630$ rad/seg), y de aquí la componente sinusoidal de estas soluciones son suficientemente amortiguadas, dando efectivamente cero en las paredes de la celda. Por lo tanto, las componentes de crecimiento exponencial de las soluciones, deben tener coeficientes que esencialmente son cero a fin de satisfacer la condición de temperatura en las paredes de la celda PA.

Las condiciones de continuidad de flujo y temperatura en la superficie de la muestra están explícitamente dadas por

$$\phi_s(0, t) = \phi_g(0, t) \quad 1.9a$$

$$\phi_f(-l, t) = \phi_g(-l, t) \quad 1.9b$$

$$\kappa_s \frac{\partial \phi_s}{\partial t}(0, t) = \kappa_g \frac{\partial \phi_g}{\partial t}(0, t) \quad 1.9c$$

$$\kappa_f \frac{\partial \phi_f}{\partial t}(-l, t) = \kappa_g \frac{\partial \phi_g}{\partial t}(-l, t) \quad 1.9d$$

donde los subíndices s, f y g indican las soluciones en los diferentes medios en las ecs.1.7 para la temperatura en el sólido, material de fondo y el gas, respectivamente. Estas condiciones se aplican separadamente a las componentes dc y a la componente sinusoidal de la solución. De las ecs.1.9. Obtenemos para las componentes de la solución

$$\theta_s = e_1 + d \quad 1.10a$$

$$W_s = e_1 - e_2 l + d \exp(-\beta l) \quad 1.10b$$

$$-(\kappa_s / l_f) \theta_s = \kappa_f e_2 + \kappa_f \beta d \quad 1.10c$$

$$(\kappa_f / l_f) W = \kappa_f e_2 + \kappa_f \beta d \exp(-\beta l) \quad 1.10d$$

Las ecs.1.10 determinan los coeficientes e_1, e_2, W_s y θ_s para las componentes dc independientes del tiempo de la solución. Aplicando las ecs.1.9 a la componente sinusoidal de la solución, nos da como resultado

$$\theta = U + V + E \quad 1.11a$$

$$W = U \exp(-\sigma_f l) + V \exp(\sigma_f l) - E \exp(-\beta l) \quad 1.11b$$

$$-\kappa_s \sigma_s \theta = \kappa_f \sigma_f U - \kappa_f \sigma_f V - \kappa_f \beta E \quad 1.11c$$

$$\kappa_f \sigma_f W = U \exp(-\sigma_f l) - \kappa_f \sigma_f V \exp(\sigma_f l) - \kappa_f \beta E \exp(-\beta l) \quad 1.11d$$

Estas ecuaciones, con la expresión para E en las ec.1.8b, determinan los coeficientes U, V, W y θ . De aquí que las soluciones para las ecs. 1.10 y 1.11, nos permiten evaluar la distribución de temperatura, ec.1.7, en la celda cerrada en término de los parámetros ópticos, térmicos y geométricos del sistema. La solución explícita para θ , la amplitud compleja de la temperatura en la frontera gas-sólido ($x=0$) es dada por la ecuación

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2\kappa_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s t) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s t) + 2(b-r)\exp(-\beta t)}{((g+1)(b+1)\exp(\sigma_s t) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s t))} \right) \quad 1.12$$

$$\text{donde } b = \kappa_s a_s / \kappa_a a_a \quad 1.13$$

$$g = \kappa_a a_a / \kappa_s a_s \quad 1.14$$

$$r = (1 - j) \frac{\beta}{2a_s} \quad 1.15$$

y como ya dijimos $\sigma_s = (1 + j)a_s$. Así la ec.1.12 puede ser evaluada para valores de parámetros específicos, dando un número complejo cuyas partes real e imaginaria θ_1 y θ_2 , determinan las componentes de fase y amplitud de la variación de temperatura periódica en la superficie de la muestra sólida ($x=0$).

Específicamente, la temperatura real en $x=0$ es

$$T(0, t) = \Phi + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t$$

donde Φ es la temperatura ambiental en las paredes de la celda PA y θ_0 es el incremento en temperatura debido a las componentes de estado estacionario del calor absorbido.

1.3.3 PRODUCCIÓN DE LA SEÑAL ACÚSTICA

Así se ha argumentado que la principal fuente de la señal fotoacústica surge del flujo de calor periódico del sólido hacia el gas circundante. El proceso de difusión periódica produce una variación de temperatura periódica en el gas y está dada por la componente sinusoidal (ac) de la solución ec. 1.7.

$$\phi_{ac} = \theta \exp(-\alpha_g x + j\omega t) \quad 1.16$$

Tomando la parte real de esta ecuación, vemos que la variación de temperatura física real en el gas es

$$T_{ac}(x, t) = \exp(-\alpha_g x) \{ \theta_1 \cos(\omega t - \alpha_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - \alpha_g x) \} \quad 1.17$$

donde θ_1 y θ_2 son la parte real e imaginaria de θ , dada por la ec. 1.12, como puede verse en la fig. 1.3, la componente dependiente del tiempo de la temperatura en el gas, se atenúa rápidamente a cero con el incremento de la distancia a la superficie del sólido. En una distancia de sólo $2\pi/\alpha_g = 2\pi\mu_g$, donde μ_g es la longitud de difusión térmica, la variación de temperatura en el gas, es completamente amortiguada. Así se puede definir una capa límite como se muestra en la fig. 1.2, cuyo espesor es $2\pi\mu_g$ (≈ 0.1 cm a $\omega/2\pi = 100$ Hz) y mantener como buena aproximación, de que sólo este espesor del gas es capaz de responder térmicamente a la variación de temperatura periódica en la superficie de la muestra.

La temperatura espacial promedio del gas dentro de esta capa límite, como una función del tiempo puede ser determinada, evaluando

$$\bar{\phi}(t) = (1/2\pi\mu_g) \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x, t) dx \quad 1.18$$

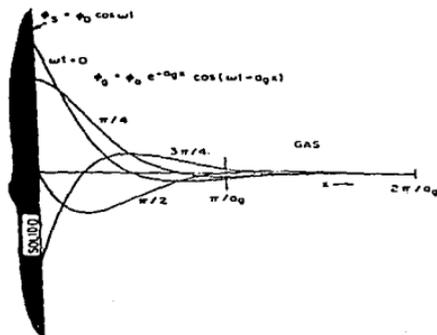


Fig. 1.3 Distribución espacial de la temperatura con el tiempo dentro de la capa adyacente a la superficie del sólido.

y de la ec. 1.6 nos da

$$\overline{\phi(t)} \cong (1/2\sqrt{2\pi}) \theta \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})], \quad 1.19$$

donde se ha utilizado la aproximación $\exp(-2\pi) \ll 1$

A causa del calentamiento periódico de la capa límite, ésta capa se expande y se contrae periódicamente, y así, puede ser ideada como un pistón acústico actuando sobre el resto de la columna del gas, produciendo una señal de presión acústica que viaja a través de toda la columna gaseosa.

El desplazamiento de éste pistón de gas debido al calentamiento periódico puede ser estimado simplemente usando la ley del gas ideal

$$\delta x(t) = 2\pi \mu_g \frac{\overline{\phi(t)}}{T_o} = \frac{\theta \mu_g}{\sqrt{2} T_o} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})] \quad 1.20$$

donde se ha puesto la temperatura dc promedio de ésta capa límite de gas igual a la temperatura dc en la superficie del sólido, $T_o = T + \theta_s$. La ec. 1.20 es una aproximación razonable para el desplazamiento real de la capa gaseosa, puesto que $2\pi \mu_g$ es solamente ≈ 0.1 cm para $\omega/2\pi = 100$ Hz y aún es más pequeña para frecuencias altas.

Si suponemos que el resto del gas responde a la acción de éste pistón adiabáticamente, entonces la presión acústica, en la celda, debido al desplazamiento de éste pistón de gas es derivado de la ley de los gases adiabático

$$PV^\gamma = \text{constante},$$

donde P es la presión, V el volumen del gas en la celda, respectivamente y γ la razón de calor específico. Así el incremento en la presión es

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{V_o} \delta V = \frac{\gamma P_o}{l_s} \delta x(t) \quad 1.21$$

donde P_o y V_o son la presión y el volumen inicial respectivamente y δV es el incremento en el volumen, entonces de la ec. 1.20

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})], \quad 1.22$$

donde

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} l_s \alpha_g T_o} \quad 1.23$$

Así la variación de presión real, $\Delta P(t)$, está dada por la parte real de $\delta P(t)$ como

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad 1.24$$

$$\text{o } \Delta P(t) = q \cos(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}) \quad 1.25$$

donde Q_1 y Q_2 son las partes real e imaginaria de Q y q, y ψ son la magnitud y fase de Q es decir

$$Q = Q_1 + j Q_2 = q \exp(-i\psi) \quad 1.26$$

Combinando las ecs. 1.12 y 1.23 obtenemos la fórmula explícita

$$Q = R \left(\frac{(r-1)(b+1) \exp(\sigma_r l) - (r+1)(b-1) \exp(-\sigma_r l) + 2(b-r) \exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1) \exp(\sigma_r l) - (g-1)(b-1) \exp(-\sigma_r l)} \right) \quad 1.27$$

con
$$R = \frac{\beta I_o \gamma P_o}{2\sqrt{2} \kappa_r I_o a_g T_o (\beta^2 - \sigma_r^2)}$$

donde $b = k_r a_r / k_s a_s$, $g = k_s a_s / k_r a_r$, $r = (1-j)\beta / 2a$, y $\sigma_r = (1+j)a$, como ya han sido definidas. A temperatura ambiente $T_o \approx \phi$ de tal forma que la componente dc de la distribución de temperatura no necesita ser evaluada. Así la ec. 1.27 puede ser evaluada para la magnitud y fase de la onda de presión acústica producida en la celda por el efecto fotoacústico.

1.3.4 CASOS ESPECIALES

La expresión completa para $\delta P(t)$ es algo difícil de interpretar a causa de la expresión complicada para Q como está dada por la ec. 1.27. Sin embargo, pueden ser examinados casos especiales donde la expresión para Q se simplifica. Agruparemos estos casos de acuerdo a la opacidad óptica de la muestra sólida, que está determinado por la relación de la longitud de absorción óptica $\mu_p = 1/\beta$ para el sólido de espesor l . Para cada caso de opacidad óptica, consideraremos tres casos de acuerdo a la magnitud relativa de la longitud de difusión térmica μ_s . Para todos los casos evaluados, supondremos que $g < b$ y que $b - 1$ es decir $K_s a_s \ll K_r a_r$ y $K_r a_r \approx K_s a_s$. Hay seis casos que son ilustrados en la fig. 1.4.

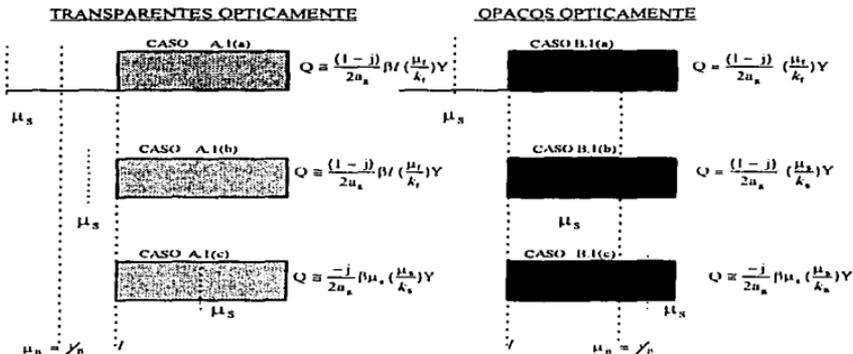


Fig. 1.4 Representación esquemática de los casos especiales discutidos en el texto.

Es conveniente definir

$$Y = \frac{\gamma P_{\omega} I_{\omega}}{2\sqrt{2} I_{\omega} T_{\omega}} \quad 1.28$$

A.1. SÓLIDOS ÓPTICAMENTE TRANSPARENTES ($\mu_R > 1$)

En este caso toda la luz es absorbida por toda la sección transversal de la muestra

a) Sólidos térmicamente finos ($\mu_s \gg 1$, $\mu_s > \mu_R$)

Aquí ponemos $\exp(-\beta l) \approx 1 - \beta l$, $\exp(\pm \sigma_s l) = 1$ y $|r| > 1$ en la ec. 1.27 obtenemos

$$Q = \frac{(1-j)\beta l \mu_s}{2\alpha_s} \frac{1}{k_t} \gamma \quad 1.29$$

La señal acústica es proporcional a βl y puesto que μ_s / α_s es proporcional a $1/\omega$, la señal acústica tiene una dependencia de ω^{-1} para este caso de $\mu_s \gg 1$, las propiedades térmicas del material del fondo aparecen en la expresión para Q.

b) Sólidos térmicamente finos ($\mu_s > 1$, $\mu_s < \mu_R$)

Aquí ponemos $\exp(-\beta l) \approx 1 - \beta l$, $\exp(\pm \sigma_s l) \approx (1 \pm \sigma_s l)$ y $|r| < 1$ en la ec. 1.27, lo cual nos da

$$Q = \frac{(1-j)\beta l}{2\alpha_s} \left(\frac{\mu_s}{k_t} \right) \gamma \quad 30$$

La señal de nuevo es proporcional a βl , varía como ω^{-1} , y depende de las propiedades térmicas del material de fondo.

c) Sólidos térmicamente densos ($\mu_s < 1$, $\mu_s \ll \mu_R$)

Ahora en la ec. 1.27 colocamos $\exp(-\beta l) \approx 1 - \beta l$, $\exp(-\sigma_s l) \approx 0$ y $|r| \ll 1$, por lo que la señal acústica se convierte en

$$Q = -j \frac{\beta \mu_s}{2\alpha_s} \left(\frac{\mu_s}{k_t} \right) \gamma \quad 1.31$$

Aquí la señal es proporcional a $\beta \mu_s$, más que a βl . Esto es, sólo la luz absorbida dentro de la primera longitud de difusión térmica de la muestra μ_s contribuye a la señal, a pesar del hecho de que la luz se absorbe para toda la longitud l del sólido. También, puesto que $\mu_s < l$, las propiedades térmicas del material de fondo presentes en la ec. 1.30 son reemplazadas por las del sólido. La dependencia de Q en la ec. 1.31 es ahora como $\omega^{-1/2}$.

B.1. SÓLIDOS ÓPTICAMENTE OPACOS ($\mu_R < 1$)

En éste caso, la mayor parte de la luz es absorbida en una distancia pequeña comparada a l .

a) Sólidos térmicamente finos ($\mu_s \gg 1$, $\mu_s \gg \mu_R$)

Esto corresponde poner en la ec.1.27 $\exp(-\beta l) \approx 0$ y $\exp(\pm \sigma_s l) \approx 1$ y $|r| \gg 1$ dando

$$Q = \frac{(1-j)}{2a_s} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) \Upsilon \quad 1.32$$

En éste caso, tenemos la opacidad fotoacústica en donde la radiación de excitación es absorbida totalmente, esto es, en el sentido de que la señal acústica es independiente de β . Este puede ser el caso de un absorbedor muy negro, tal como el negro de humo. La señal es bastante fuerte. Esto es $1/\beta l$ veces más fuerte que en el caso A.1(a) y depende de las propiedades térmicas del material de fondo y varía como ω^{-1} .

b) *Sólidos térmicamente densos* ($\mu_s < 1$; $\mu_s > \mu_p$)

Poniendo $\exp(-\beta l) \approx 0$ y $\exp(-\sigma_s l) \approx 0$ y $|r| > 1$ en la ec.1.27 se obtiene

$$Q = \frac{(1-j)}{2a_s} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) \Upsilon \quad 1.33$$

Esta ec. es análoga a la ec. anterior, pero los parámetros térmicos del material de fondo son reemplazados por el de la muestra sólida. De nuevo la señal acústica es independiente de β y varía como ω^{-1} .

c) *Sólido térmicamente denso* ($\mu_s \ll 1$; $\mu_s < \mu_p$)

Por último, ponemos $\exp(-\beta l) \approx 0$ y $\exp(-\sigma_s l) \approx 0$ y $|r| < 1$ en la ec.1.27

$$Q = \frac{-j\beta \mu_s}{2a_s} \left(\frac{\mu_s}{k_s} \right) \Upsilon \quad 1.34$$

Este es un caso muy interesante e importante, ópticamente tratamos con un sólido muy opaco ($\beta l \gg 1$). Sin embargo, mientras $\beta \mu_s < 1$, es decir, $\mu_s < \mu_p$ éste sólido no es fotoacústicamente opaco, puesto que como en el caso A.1(c), sólo la luz absorbida dentro de la longitud de difusión térmica μ_s , contribuirá a la señal PA así la señal PA será proporcional a $\beta \mu_s$. Como en el caso A.1(c) la señal es dependiente de las propiedades térmicas del sólido y varía como $\omega^{-1.2}$.

CAPITULO 2

2.1 ESPECTROSCOPIA CON CELDA FOTOACÚSTICA ABIERTA. TÉCNICA OPC (OPEN PHOTOACOUSTIC CELL)

En los últimos años la espectroscopia fotoacústica y las técnicas fototérmicas relacionadas, se han convertido en técnicas espectroscópicas bien establecidas, esto es debido a que las técnicas fotoacústicas aparte de dar directamente espectros de absorción ópticos, pueden también ser usados para llevar a cabo análisis de perfil de profundidad, caracterización de propiedades térmicas, así como también investigación de procesos de desactivación no radiativas. La espectroscopia PA convencional está basada en la producción de una onda acústica en una celda cerrada, llena de aire en contacto con la muestra, la cual es expuesta a un haz de luz monocromática modulada. La fuente de la señal acústica, según la teoría RG, es el flujo de calor periódico desde la muestra hacia el gas circundante, debido a la absorción de la luz por la muestra, cuando ésta es ciclicamente calentada.

El flujo de calor periódico hacia el gas confinado en la celda cerrada, produce fluctuaciones de presión, las cuales son detectadas como una señal acústica por un micrófono colocado dentro de la celda, como ya ha sido discutido en el capítulo anterior.

Recientemente se ha propuesto y demostrado la utilidad de la celda fotoacústica abierta, llamada técnica OPC, como una técnica fotoacústica alternativa de detección. La técnica OPC no requiere medios transductores adicionales, semejantes a las cámaras de aire de la fotoacústica convencional (celda cerrada) y puede ser llamada detección fotoacústica de volumen mínimo. La sección transversal de la configuración OPC se muestra en la fig. 2.1.

Aquí la variación de presión en la cámara PA, es producida por la absorción de la muestra y su conversión en calor, que se difunde hacia la cámara del micrófono mismo.

La técnica OPC consiste en montar la muestra directamente sobre un micrófono de electreto circular cilíndrico. Esta es una configuración de detección de celda abierta en el sentido de que la muestra es colocada sobre la parte superior del sistema mismo de detección, como en el caso de la detección piroeléctrica y piezoeléctrica.

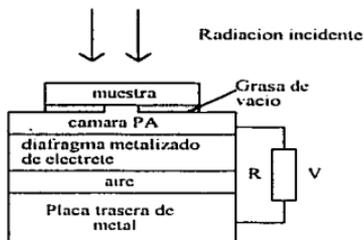


Fig.2.1. Sección transversal de la celda OPC

El diseño típico del micrófono de electreto consiste de un diafragma de electreto metalizado y una placa de metal trasera, separados por un intervalo de aire (45 μm de largo). Estas dos capas están conectadas a través de una resistencia R en donde se genera un voltaje V .

La entrada del sonido al micrófono es por un agujero de 3 mm de diámetro y la cámara frontal adyacente a la cara metalizada del diafragma tiene un diámetro de 7 mm y 1 mm de largo aproximadamente.

Como resultado del calentamiento periódico en la muestra, debido a la absorción de la luz modulada, la presión en la cámara frontal oscila a la frecuencia de modulación, causando deflexiones del diafragma, el cual genera un voltaje V a través de la resistencia. Este voltaje es subsiguientemente alimentado a un transistor preamplificador FET interno construido en el micrófono.

La técnica de detección fotoacústica ha sido recientemente aplicadas principalmente en la caracterización térmica de materiales.

Entre las aplicaciones de la técnica OPC [20], se incluyen la medida de difusividad térmica de polímeros dopados y de semiconductores; así como también, la caracterización de celdas solares.

A diferencia de la espectroscopia fotoacústica convencional, la señal OPC tiene dos fuentes principales, en el caso de muestras transparentes, una que viene de la absorción de la muestra como en la PA convencional y otra debida a la absorción de la luz transmitida hacia el diafragma metalizado. Esta teoría fue desarrollada por H. Vargas et al. [21], en donde se plantea una celda simple y económica para estudios fotoacústicos.

2.2 TEORÍA DE LA CELDA OPC

En la fig.2.2 se muestra la sección transversal para el micrófono de electreto, en el cual la hoja de electreto tiene una densidad de carga σ_n (cm^{-2}), una constante dieléctrica ϵ , un espesor l_m y está separada de la placa trasera por una columna de aire de espesor s_1 . Si una onda sonora llega sobre la membrana de electreto, el espesor s_1 del aire es cambiado periódicamente, así, cambiando el campo eléctrico E e induciendo cargas eléctricas en la capa del dieléctrico y generando un voltaje V a través de la resistencia R . En la interface *aire-electreto* y *aire-placa trasera*, tenemos del teorema de Gauss

$$\epsilon E - \epsilon_n E_n = \sigma_n \quad 2.1$$

$$\epsilon_n E_n = \sigma_n \quad 2.2$$

donde σ_n es la densidad de carga inducida en la superficie y está relacionada a I' por

$$V = RA \frac{d\sigma_n}{dt} = RA \epsilon_n \frac{dI'}{dt} \quad 2.3$$

Aquí A es el área de la placa trasera. En resumen tenemos de la ley de Ohm que

$$E_n = \frac{-\epsilon V + I_m \sigma_n}{l_m \epsilon_n + s_1 \epsilon} \quad 2.4$$

Diferenciando la ecuación anterior con respecto al tiempo y usando la ec.2.3 para eliminar dE_n/dt tenemos que

$$RC \frac{dV}{dt} + \left(1 - \frac{RC \epsilon}{l_m \epsilon_n + s_1 \epsilon} \frac{dI'}{dt} \right) V = RC \frac{I_m \sigma_n}{l_m \epsilon_n + s_1 \epsilon} \frac{dI'}{dt} \quad 2.5$$

donde $C = A \epsilon \epsilon_0 / (l_m \epsilon_m + s_1 \epsilon)$ es la capacitancia del micrófono. Debido a las deflexiones del diafragma causadas por la onda acústica podemos escribir s_1 como

$$s_1 = l_b + \eta \exp(j\omega t) \quad 2.6$$

donde $\exp(j\omega t)$ es la deflexión del diafragma causada por la presión sonora $\delta P \exp(j\omega t)$. Resolviendo las ec.2.5 con s_1 dada por la ec.2.6, uno encuentra para $\eta \ll l_c$

$$V = \frac{l_m \sigma_0}{l_t \epsilon + l_m \epsilon_m} \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \exp(j\omega t) \quad 2.7$$

Esta ecuación es el voltaje de salida del micrófono, cuando el diafragma es sujeto a una presión sonora armónica. Podemos identificar de la ecuación anterior que el circuito eléctrico equivalente para el micrófono de electroreto, es el de un circuito RC en paralelo con una fuente de corriente proporcional a la razón de cambio de la deflexión del micrófono.

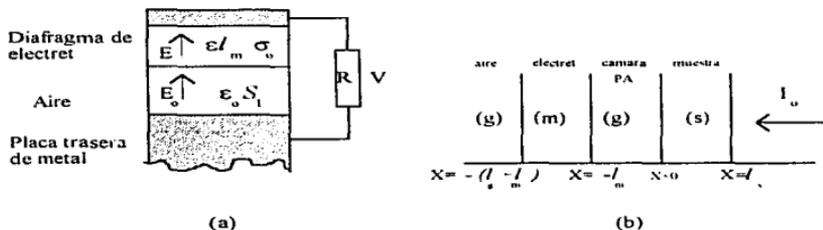


Fig.2.2. a) Sección transversal de la celda OPC b) Geometría esquemática del sistema OPC

El desplazamiento del diafragma es obtenido, resolviendo la ecuación de movimiento para una membrana circular sujeta con tensión T en los extremos de una vasija llena de aire. Este es el modelo tímbral para el micrófono de electroreto [22]. El movimiento de la membrana comprime y expande el aire que se encuentra detrás del diafragma y este reacciona sobre la membrana cambiando su frecuencia natural y su comportamiento general. Si la velocidad de las ondas en la membrana es considerablemente menor que la velocidad del sonido en el aire, entonces la compresión y expansión en la columna de aire es más o menos el mismo sobre toda la membrana y dependerá del desplazamiento promedio de la membrana. Tomando en cuenta esta fuerza de reacción, así como también la fuerza de impulso debido a la presión sonora, la ecuación de movimiento de la membrana puede ser escrita como

$$M \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = T \nabla^2 \eta + \delta P \exp(j\omega t) - \frac{\rho_a v_s^2}{l_b} \eta \quad 2.8$$

donde M es la masa por unidad de área de la membrana, y $\rho_a(v_a)$ es la densidad del aire (velocidad del sonido). Resolviendo la ec.2.8 y considerando frecuencias por debajo de la resonancia (aproximadamente del orden de 1000 Hz), se obtiene

$$\bar{\eta} = l_b (\delta P / \gamma P_o) \quad 2.9$$

donde P_o es la presión ambiental y γ es la razón de calor específico. Usando la ec.2.9 el voltaje de salida del micrófono se convierte en

$$V = \frac{I_m \sigma_o I_c}{I_c \varepsilon + I_m} \frac{j \omega R C}{1 + j \omega R C} \frac{\delta P}{\gamma P_o} \exp(j \omega t) \quad 2.10$$

Para encontrar la fluctuación de presión δP en la configuración OPC esquemáticamente representado en la fig.2.2.b, adoptamos el modelo de la teoría RG ya expuesta anteriormente para la producción de la señal acústica. Por lo que, la fluctuación de presión en el efecto PA es debido únicamente al flujo de calor (resultado de la absorción de la luz por la muestra) en la cámara fotoacústica. Suponemos que el aire en la cámara PA responde adiabáticamente, así, la presión acústica en la configuración OPC es dada por

$$\delta P = (\gamma P_o / T_o) \langle T_a \rangle \quad 2.11$$

donde T_o es la temperatura ambiental y $\langle T_a \rangle$ es la fluctuación de temperatura promedio del aire en la cámara PA como se puede ver en la fig.2.2b. (region de $x = -l_a$ a $x = 0$).

La fluctuación de temperatura en el sistema muestra-cámara de gas-membrana, es en cambio obtenido de la solución de la ecuación de difusión térmica en el sistema mostrado en la fig.2.2b. Suponiendo que un rayo de luz monocromático modulado en frecuencia $\omega = 2\pi f$, con una intensidad $I_o \exp(j \omega t)$ incidiendo sobre una muestra con un coeficiente de absorción óptico β y un tiempo de relajación radiactivo τ en la longitud de onda incidente, el conjunto de ecuaciones de difusión térmica para la configuración OPC pueden ser escritas como

$$\frac{\partial^2 T_a}{\partial x^2} = \sigma_a^2 T_a - \frac{\beta I_o}{k_a (1 + j \omega \tau)} \exp[-\beta (l_a - x)] \quad 2.12$$

$$\frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} = \sigma_m^2 T_m \quad 2.13$$

$$\frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} = \sigma_m^2 T_m - \frac{\beta I_o}{k_m} \exp(-\beta l_a) \delta(x + l_a) \quad 2.14$$

donde $\sigma_a = (1 + j) a$, con $a = (\omega / 2\alpha_a)^{1/2}$. Aquí el índice i denota i=m la membrana, i=s la muestra sólida e i=g el gas de la cámara PA y k_i es la conductividad térmica, ρ_i la densidad, c_i el calor específico y $\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$, la difusividad térmica del medio y. Para llegar a las ecs. 2.12-2.14 suponemos que hay dos principales fuentes de calor, una debida a la absorción de la radiación por la muestra y la otra, debida a la absorción de la radiación transmitida desde la cámara PA hasta el diafragma del micrófono, el segundo término del lado derecho de las ecs. 2.12 y 2.14 corresponden a ésta segunda absorción.

La fuente de calor en la membrana del micrófono, suponemos que es una fuente superficial de calor, lo cual, es una buena aproximación para la conversión de luz en calor en el gas circundante, lo cual se justifica, por el hecho de que la conductividad térmica del aire es

mucho más pequeña que en la mayoría de los materiales (esto corresponde a poner $g=0$ en el modelo de la teoría RG) de donde encontramos que

$$\langle T_s \rangle = \theta_m + \theta_s, \quad 2.15$$

donde

$$\theta_m = \frac{\beta I_0 \exp(-\beta l_s) \cosh(l_m \sigma_m) [\cosh(l_s \sigma_s) - 1]}{I_0 \sigma_s k_m \sigma_m \sinh(l_m \sigma_m) \sinh(l_s \sigma_s)} \quad 2.16$$

$$\theta_s = \frac{I_0 r [\cosh(l_s \sigma_s) - 1] \{2r - \exp(-\beta l_s) [(r+1) \exp(l_s \sigma_s) + (r-1) \exp(-l_s \sigma_s)]\}}{(1 + j\omega \tau) I_0 \sigma_s k_s \sigma_s (r^2 - 1) \sinh(l_s \sigma_s) [\exp(l_s \sigma_s) - \exp(-l_s \sigma_s)]} \quad 2.17$$

donde $r = \beta / \sigma_s$. Las ecs.2.16 y 2.17 representan la contribución de la membrana y de la muestra sólida a la fluctuación de temperatura en la cámara OPC, respectivamente. Usando las ecs.2.16-17 en la ec.2.10, la señal OPC puede ser representada por

$$V_{\text{opc}} = V_0 \frac{j\omega RC^*}{(1 + j\omega RC^*)} \frac{\theta_m + \theta_s}{T_0} \exp(j\omega t) \quad 2.18$$

donde $V_0 = I_0 l_m \sigma_m / (I_0 \epsilon + l_m \epsilon_s)$.

La expresión de arriba para la señal PA OPC es bastante complicada, pero, hay algunos casos límites importantes, los cuales son simples de analizar. Estos casos pueden agruparse como en la sección anterior. Una muestra ópticamente fina (densa) corresponde al caso donde $\beta l_s \ll 1 (>> 1)$, mientras que una muestra térmicamente fina (densa) corresponde al caso donde $l_s \sigma_s \ll 1 (>> 1)$. Por simplicidad supondremos en todos los casos que el gas es térmicamente denso, lo cual es razonable para longitudes de gas ≈ 1 mm y frecuencias de modulación mayores a 10 Hz.

Caso a. Muestra ópticamente opaca

Este caso corresponde a poner $\exp(-\beta l_s) \approx 0$ y suponer que $r \gg 1$, así, obtenemos de las ecs.2.16-17 y 2.18 que

$$V_{\text{opc}} = V_0 \frac{j\omega RC^*}{(1 + j\omega RC^*)} \frac{1}{(1 + j\omega \tau)} \frac{I_0 \exp(j\omega t)}{T_0 I_0 \sigma_s k_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \quad 2.19$$

la cual, para muestras térmicamente finas la ecuación se reduce a

$$V_{\text{opc}} = V_0 \frac{j\omega RC^*}{(1 + j\omega RC^*)} \frac{1}{(1 + j\omega \tau)} \frac{I_0 \exp(j\omega t)}{T_0 I_0 \sigma_s k_s \sigma_s l_s \sigma_s} \quad 2.20$$

y para una muestra térmicamente densa, varía como

$$V_{\text{opc}} = V_0 \frac{j\omega RC^*}{(1 + j\omega RC^*)} \frac{1}{(1 + j\omega \tau)} \frac{I_0 \exp(-l_s \sigma_s) \exp(j\omega t)}{T_0 I_0 \sigma_s k_s \sigma_s} \quad 2.21$$

La ec.2.18 significa que en el caso de una muestra ópticamente opaca, la contribución de la membrana a la señal OPC desaparece

Caso b) Muestras ópticamente transparentes

El caso más importante espectroscópicamente en materiales transparentes, se presenta cuando la muestra es térmicamente densa, a éstos, corresponden la gran parte de los materiales aislantes, los cuales pueden considerarse térmicamente gruesos o densos, en el intervalo de frecuencias de modulación usual. Para muestras térmicamente densas, tenemos que usando las ecs. 2.16 y 2.17, el voltaje de salida puede ser escrito como

$$V_{\text{opc}} = V_o \chi G \frac{I_o}{T_o I_s \sigma_s k_s \alpha_s} F_s \exp(j\omega t) \quad 2.22$$

donde $\chi = j\omega \tau_E / (1 + j\omega \tau_E)$, $\tau_E = RC$, es la función de repuesta del micrófono, $G = [\cosh(I_s \sigma_s) - 1] / \sinh(I_s \sigma_s)$ es la función de repuesta del gas transductor y F_s es dada por

$$F_s = \left[\frac{1}{1 + j\omega \tau} \frac{r}{1-r} + \beta \cdot \frac{k_s}{k_m} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s} \right)^{1/2} F_m \right] \exp(-\beta l_s) \quad 2.23$$

con

$$F_m = \cosh(I_m \sigma_m) / \sinh(I_m \sigma_m), \quad 2.24$$

La ec. 2.23 implica que para una muestra térmicamente gruesa la señal OPC es esencialmente proporcional a la transmitancia de la muestra (es decir, $\exp(-\beta l_s)$). En efecto, se sigue de la ec. 2.23 que en el intervalo de frecuencias de modulación altas, donde la muestra es térmicamente densa, la función F_s es dominada por el segundo término de la ec. 2.23, esto es

$$F_s \cong \beta \cdot \frac{k_s}{k_m} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s} \right)^{1/2} F_m \exp(-\beta l_s) \quad 2.25$$

con $F_m \cong 1$. Sustituyendo la ec. 2.25 en la ec. 2.22 se sigue que en el límite de frecuencias altas, la señal varía como f^{-1} y es proporcional a la densidad de potencia transmitida $I_s \exp(-\beta l_s)$.

El espectro de absorción puede ser obtenido fácilmente, si se adopta un proceso de normalización apropiado, como el siguiente: registramos la señal proveniente de la membrana del micrófono debido a la radiación que incide directamente (radiación transmitida). En éste caso, poniendo θ_s y β igual a cero en las ecs. 2.15-16 y 2.17, la señal debida a la membrana I_{11} , es dada por

$$I_{\text{opc}} = V_o \chi G \frac{I}{T_o I_s \sigma_s k_s \alpha_s} \beta \cdot \frac{k_s}{k_m} \left(\frac{\alpha_m}{\alpha_s} \right)^{1/2} F_m \exp(j\omega t) \quad 2.26$$

Comparando las ecs. 2.22, 2.25 y 2.26, el espectro de absorción se obtiene directamente de frecuencias de modulación altas, si calculamos la señal diferenciada y normalizada I'_N , definida como la diferencia entre las señales de la muestra y la membrana, normalizados con respecto a V_D , tenemos

$$I'_N = \frac{I'_D - I_{\text{opc}}}{I_{11}} = 1 - \exp(-\beta l_s) = \alpha \quad 2.27$$

es decir, la señal diferenciada y normalizada es simplemente igual a la absorbancia de la muestra

$\alpha = 1 - \exp(-\beta l_s)$, la cual para muestras transparentes se reduce a $\alpha = \beta l_s$.

2.3 CONTRIBUCIÓN DE LA EXPANSIÓN TERMOELÁSTICA DE LA MUESTRA A LA SEÑAL FOTOACÚSTICA.

Anteriormente analizamos la sección transversal de la configuración OPC (Fig.2.2) propuesta, ésta puede ser aplicada a problemas de caracterización térmica de muestras sólidas y principalmente en materiales opacos.

Un aspecto importante de la técnica OPC es el uso de una cámara de gas mínimo que incrementa considerablemente la razón señal-ruido.

Aplicando el modelo simple de difusión térmica unidimensional de Rosencwaig y Gersho al arreglo mostrado en la fig.2.3a, obtenemos que para la fluctuación de presión en la cámara de aire es

$$P_{\text{teórica}} \approx \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi I_g T_0 \kappa_s f} \frac{e^{j(\omega t - \pi/2)}}{\sinh(l_s \sigma_s)} \quad 2.28$$

donde γ es la razón de calor específico del aire, P_0 (T_0) es la presión (temperatura) ambiental, I_0 es la intensidad de luz absorbida, f es la frecuencia de modulación y los demás parámetros ya han sido definidos anteriormente. Para llegar a la ec.2.28 hemos supuesto que la muestra es ópticamente opaca a la luz incidente y que el flujo de calor dentro del aire circundante es despreciable. La condición de opacidad óptica significa que toda la luz es absorbida en la superficie de la muestra en $z=0$, fig.2.3b., y es una suposición razonable para la gran parte de los metales y semiconductores irradiados por luz visible.

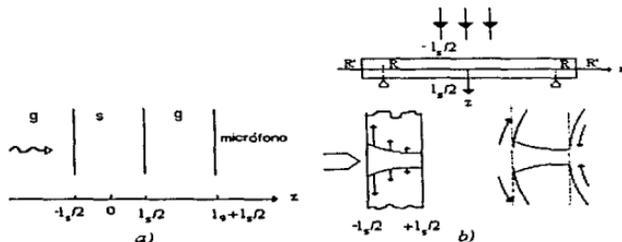


Fig.2.3(a) Geometría de la celda fotoacústica abierta (b) Geometría y fuentes del esfuerzo superficial para la expansión termoelástica. R' y R son los radios de la muestra y agujero del micrófono.

Tenemos que para una muestra térmicamente fina ($l_s \alpha_s \ll 1$) la ec.2.28 se reduce a

$$P_{\text{th}} \equiv \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_g^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{1/2} T_0 I_g \kappa_s} \frac{e^{j(\omega t - \pi/2)}}{\Gamma^{1/2}} \quad 2.29$$

Esto es, la amplitud de la señal disminuye como $f^{-1/2}$ cuando se incrementa la frecuencia de modulación. En contraste, para frecuencias de modulación altas, tal que la muestra entra al régimen térmicamente grueso o denso ($L\alpha_p \gg 1$), se obtiene

$$P_{th} \cong \frac{\gamma P_{in} I_0 (\alpha_p \alpha_s)^{1/2}}{\pi T_0 I_0 \kappa_s} \frac{e^{-L\sqrt{\pi/f\alpha_s}}}{f} e^{i(\omega - \pi/2 - L\alpha_s)} \quad 2.30$$

La ec.2.30 significa que, para una muestra térmicamente gruesa, la amplitud de la señal fotoacústica disminuye exponencialmente con la frecuencia de modulación:

$$(1/f) \exp(-a\sqrt{f})$$

donde $a = L\sqrt{\pi/f\alpha_s}$, mientras que su fase ϕ_{th} , disminuye linealmente como \sqrt{f} , es decir, $\phi_{th} = [-\pi/2] - a\sqrt{f}$. La difusividad térmica puede ser obtenida de su comportamiento a frecuencias de modulación altas ya sea de la amplitud de la señal o de su fase. En el caso de la amplitud de la señal, α_s , se obtiene del ajuste de datos experimentales sobre el coeficiente a en el argumento de la exponencial ($-a\sqrt{f}$), mientras que cuando se usa los datos de la fase de la señal, α_s , se obtiene de la pendiente de la fase como función de \sqrt{f} .

Sin embargo, en el caso de muestras sólidas en forma de disco o placas circundadas por aire, la contribución a la señal PA de la expansión termoelástica de la muestra no puede ser despreciada, especialmente en el caso de muestras que se encuentren en el régimen térmicamente gruesas, como ha sido demostrado por Rousset et al.[23] en experimentos fotoacústicos convencionales y con flexión fototérmica. Este efecto es esencialmente debido al gradiente de temperatura dentro de la muestra a lo largo del eje z según se muestra representado en la fig.2.3b.

A causa de la existencia de éste gradiente de temperatura paralelo al eje z, la expansión térmica depende sobre z. Esta dependencia sobre z, del desplazamiento a lo largo de la dirección radial induce un encorvamiento en la placa en la dirección z (*efecto tambor*). Esto es, la vibración de la muestra actúa como un pistón mecánico, por lo cual, contribuye a la señal fotoacústica. La contribución del encorvamiento de la muestra es formalmente descrito por el conjunto de ecuaciones termoelástica acopladas, similarmente al caso de la detección piezoelectrónica fotoacústica. Para tomar en cuenta el calentamiento debido a las ondas elásticas en la ecuación de difusión térmica, es equivalente a multiplicar el término $\partial T / \partial t$ por $[1 + (C_p^* - C_v) / C_p]$, donde C_p y C_v son las capacidades caloríficas por unidad de volumen. Recordando que $C_p - C_v = \gamma B(3\alpha_T)^2$, donde B es el módulo volumétrico, α_T es el coeficiente térmico de expansión lineal, puede ser mostrado que, para la gran parte de los sólidos $[C_p - C_v] / C_p \approx 10^{-3}$. Esto significa que la distribución de temperatura T_s en la muestra esta dada por la ecuación de difusión térmica clásica sin los términos de desplazamiento. Para la configuración mostrada en la fig.2.3a., y suponiendo que toda la luz es absorbida en la superficie, se obtiene

$$T_s(z) = \frac{I_0}{\kappa_s \sigma_s} \frac{\cosh\{[z - (L_s/2)]\sigma_s\}}{\sinh(L_s \sigma_s)} e^{i\omega t} \quad 2.31$$

También despreciamos en la ecuación de desplazamiento el término inercial, puesto que el experimento es realizado a bajas frecuencias. El término inercial es despreciable cuando $\omega R' \ll v_s$, donde R' es al radio de la muestra y $v_s = [(E / (1 - \nu^2)) \rho]^{1/2}$ es la velocidad del sonido. Aquí E es el módulo de Young y ν es la razón de Poisson. Puesto que para la gran parte de los sólidos $v_s \approx 10^3$ cm/s, esta condición se cumple para frecuencias de 10 KHz en 1 cm de ancho de la muestra. Finalmente, suponemos que la muestra es cilíndricamente simétrica y bastante delgada tal que $l_s \ll R'$.

En este caso, la condición de esfuerzo plano es aplicable; esto es, se tiene que $\sigma_{zz} = \sigma_{rz} = 0$ a lo largo de la dirección z , donde σ_{ij} es el tensor de esfuerzo.

Bajo estas circunstancias, resolviendo el conjunto de ecuaciones termoelásticas para el desplazamiento de la muestra u_r y u_z a lo largo de la dirección radial y z , sujeta a las condiciones de frontera de que la muestra está fija en $r=R$ y $z = l_s/2$, además de que en las orillas $r=R$ está libre de fuerzas y momentos, se tiene entonces que

$$u_r(r, z) = \alpha_T \left\{ \frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{l_s/2}^z dz T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left[\frac{12M_T}{l_s^3} \left(z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{l_s} \left(z - \frac{l_s}{2} \right) \right] \right\} \quad 2.32$$

con

$$M_T = \int_{l_s/2}^{l_s/2} dz z T_s, \quad N_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} dz T_s. \quad 2.33$$

El primer término en la ec. 2.32 representa el encorvamiento de la muestra, mientras que el otro es debido a la dilatación del espesor de la misma.

Conociendo el desplazamiento de la muestra a lo largo de la dirección z , se puede calcular la contribución termoelástica P_{el} a la fluctuación de presión en la cámara fotoacústica, usando el modelo de pistón simple de McDonald y Wetzel [24] como $P_{el} = \gamma P_0 \Delta F / l_s$. Aquí ΔF es el cambio en volumen debido al desplazamiento de la superficie de la muestra.

Así se tiene que

$$P_{el} = \frac{\gamma P_0 2\pi}{V_0} \int_0^{l_s} dr r u_z \left(r, \frac{l_s}{2} \right) \quad 2.34$$

Usando las ecs. 2.31-32 y 33 en ésta ecuación se obtiene finalmente que

$$P_{el} = \frac{3\alpha_T R^4}{R_s^2 l_s^2} \frac{\gamma P_0 I_0}{I_s K_s \sigma_s^2} \left(\frac{\cosh(l_s \sigma_s) - (l_s \sigma_s / 2) \sinh(l_s \sigma_s) - 1}{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \right) \omega^2 \quad 2.35$$

donde R_s es el radio de la cámara fotoacústica enfrente del diafragma. Se sigue de la ec. 2.35 que para una muestra térmicamente fina ($l_s \sigma_s \ll 1$), la contribución termoelástica a la señal fotoacústica se reduce a

$$P_{el} \cong \frac{\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0}{8 R_s^2 I_s K_s} \omega^2 \quad (\omega \ll \omega_s) \quad 2.36$$

Esto es, la señal fotoacústica se convierte independiente de la frecuencia de modulación mientras que su fase ϕ_{ei} se aproxima a 180° . En contraste, para muestras térmicamente gruesas o densas uno tiene

$$P_{ei} \equiv \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_0 \alpha_s}{4\pi R_s^2 l_s k_s l_s^2 f} \left[\left(1 - \frac{1}{x}\right)^2 + \frac{1}{x^2} \right]^{1/2} e^{j(\omega t - (k_s l_s)^2 + \phi)} \quad 2.37$$

donde $x = l_s \alpha_s = l_s (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$, y

$$\tan \phi = 1 / (x - 1). \quad 2.38$$

Las ecs. 2.37-38 significan que la contribución termoelástica, en frecuencias de modulación altas, tales que $x \gg 1$ varía como f^{-1} , y su fase ϕ_{ei} se aproxima a 90° como

$$\phi_{ei} = \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{1}{x-1} \right]. \quad 2.39$$

Así, para muestras térmicamente gruesas, si la contribución termoelástica es dominante, la difusividad térmica puede ser determinada de la dependencia en la frecuencia de modulación de cualquiera, ya sea de la amplitud o de la fase de la señal PA.

En los próximos capítulos se aplicará la técnica OPC de celda abierta para caracterización térmica, en especial para medidas de difusividad térmica, en materiales opacos.

Además de realizar estudios de absorción en materiales sólidos y en polvos empleándose el modelo de difusión de celda cerrada presentada en la teoría RG y comparándose con los resultados de la aplicación de celda abierta OPC.

CAPITULO 3

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA FOTOACUSTICA

Se presentan descritos en detalle, en éste capítulo, los aspectos instrumentales desarrollados y empleados en el trabajo de esta tesis, para la implementación de espectroscopia fotoacústica en materia condensada.

El trabajo realizado se divide en dos partes, la primera consiste en la construcción de un sistema experimental, empleando la técnica de celda abierta (OPC) para medidas de propiedades térmicas (difusividad térmica) de algunos materiales principalmente sólidos; en la segunda parte se implementó un sistema fotoacústico, para la obtención de espectros de absorción fotoacústicos en materiales sólidos opacos y polvos utilizando una celda cerrada.

En los capítulos 1 y 2, se desarrolló la teoría necesaria para el análisis de la señal fotoacústica, la instrumentación general puede esquematizarse mediante un diagrama de bloques como el que se muestra en la fig.3.1. Fundamentalmente consiste de una fuente de excitación modulada o pulsada; una celda PA o montajes adecuados para las muestras a estudiar; un detector (micrófono de electreto) que permita medir convenientemente las señales acústicas generadas en la celda; un sistema de amplificación y un sistema de procesamiento y registro de las señales detectadas.

Dependiendo del interés y del tipo de experimento, existe una gran variedad de configuraciones adecuadas para cada uno de ellos, en especial, en lo que se refiere a los montajes de las muestras dependiendo de cual sea su estado de agregación; diseñados con el objeto de mejorar la calidad de las señales.

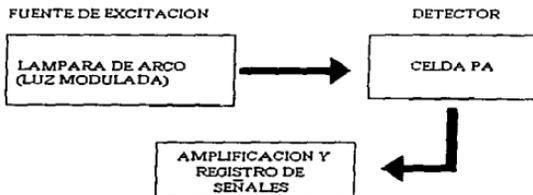


Fig.3.1 Instrumentación general de la espectroscopia fotoacústica.

Las fuentes de excitación empleadas en el trabajo de esta tesis fueron principalmente lámparas de Xenón de 75 y 1000 W, aunque inicialmente se empleo un láser de HeNe de 5mW, en éste capítulo se describen las características de éste tipo de lámparas de arco así como su funcionamiento y respuesta

En la detección de las señales acústicas, se emplearon sensores de presión, y puesto que el intervalo de frecuencias de excitación fue menor a 1000 Hz los detectores más eficientes y simples son los micrófonos de electreto; así, fueron probados y contruidos dos diferentes tipos de micrófonos de electreto comerciales los cuales fueron montados sobre estructuras

adecuadas a cada tipo de experimento, se da una breve descripción de éste tipo de transductores así como algunas de sus características y montajes.

Para la detección de las señales acústicas se utilizó un amplificador lock-in junto con un preamplificador de bajo ruido, de modo de permitir la conveniente eliminación del ruido y aumentar la precisión de las medidas. Las características de estos instrumentos y la forma de operación son tratados brevemente en ésta sección.

La posibilidad de estudiar tanto en medios sólidos como en polvos y películas delgadas, el coeficiente de absorción, requirió de una celda especial construida en los talleres del Centro de Instrumentos de la UNAM y su montaje y forma se presentan descritos en esta parte.

La modulación de la luz se consiguió mediante el empleo de un chopper óptico modelo SR540 Stanford Research System, capaz de dar frecuencias en el intervalo de 4 Hz hasta 4 KHz con salida de referencia en frecuencia.

Se utilizó un monocromador con motor de barrido que permitió variar la longitud de onda de la radiación de excitación modulada, esto con el fin de poder obtener espectros de absorción fotoacústicos.

3.1.1. FUENTES DE EXCITACIÓN EMPLEADAS

Las fuentes de excitación usadas en el desarrollo de la técnica fotoacústica en esta tesis fueron lámparas de arco de Xenón de 75 y 1000 W. La lámpara de Xenón de 75 W fue adecuada en el montaje experimental del sistema espectroscópico fotoacústico en donde se utilizó la técnica OPC, en donde pueden determinarse propiedades térmicas de algunos materiales sólidos (medidas de difusividad térmica), según se analizó en el capítulo 2.

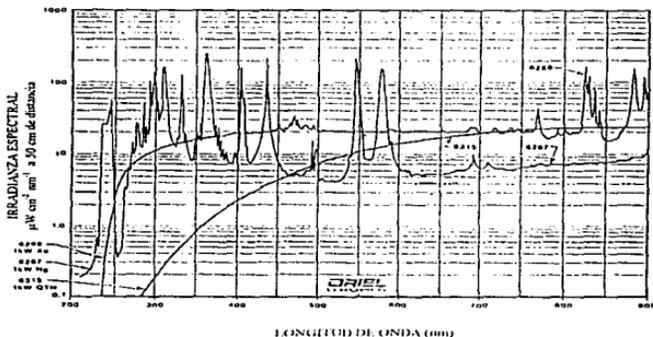


Fig. 3.2 Espectro de emisión para la lámpara de 1000 W

El sistema experimental que permitió determinar el coeficiente de absorción fotoacústico de algunos materiales, hizo necesario tener potencias de excitación altas, capaces de poder generar una señal fotoacústica dentro de la celda. Puesto que se hace un barrido en la longitud de onda, es importante y básico contar con una fuente de excitación cuyo espectro de emisión esté dentro del intervalo de longitud de onda de interés. Así, para esta parte se empleó una lámpara de 1000 W y su espectro de emisión puede verse en la fig.3.2.

Este tipo de lámparas se componen principalmente por una fuente de voltaje cuyo objetivo es el de mandar un pulso de alto voltaje aproximadamente de 12 kV capaz de ionizar el gas dentro del tubo de cuarzo, formándose un arco entre los electrodos de la misma, el cual es mantenido aplicando un voltaje y corriente constantes, dependiendo de la corriente suministrada la potencia de emisión aumenta o disminuye.

La estructura (*Lamphouse*) donde se aloja el tubo de cuarzo posee un espejo esférico que enfoca la mayor cantidad de luz posible hacia el exterior y que se enfoca mediante un sistema de lentes de cuarzo que colima el haz de luz de salida, la estructura posee tornillos de calibración que ajustan convenientemente el espejo y la lámpara de arco.

3.1.2 DETECCIÓN : TRANSDUCTORES ACÚSTICOS

Básicamente un transductor es cualquier elemento o arreglo de elementos que nos permita cambiar cantidades fijas o variables de una cierta forma de energía en cantidades equivalentes de energía de otra naturaleza.

Las características de cada transductor como forma, sensibilidad, respuesta, tamaño, etc., dependerá del tipo de aplicación que se le va a dar al mismo.

Uno de los principales problemas a los cuales se enfrenta uno al intentar trabajar con líquidos o sólidos, está en la gran diferencia de impedancia que existe entre el aire y los líquidos o sólidos, ya que, al trabajar en el aire no es tan importante el tener grandes potencias sino más bien el procurar tener grandes desplazamientos, en cambio al trabajar con líquidos o sólidos es más importante tener grandes potencias para poder tener un buen acoplamiento con la impedancia de dichos medios.

Existen diversos dispositivos que permiten detectar los efectos térmicos generados por absorción de radiación en un material, así, en las técnicas fototérmicas y fotoacústicas se emplean sensores de presión, sensores de índice de refracción, sensores de temperatura, etc. Sin embargo, en la mayoría de los experimentos de fotoacústica, los elementos de detección utilizados son sensores de presión tales como micrófonos y distintos tipos de materiales piezoeléctricos.

Dependiendo del objetivo del experimento, se usará el sensor apropiado de acuerdo a sus características y respuesta.

Para los fines de ésta tesis el detector o sensor de presión utilizado fue el micrófono, ya que como se discutió en los capítulos 1 y 2 la señal fotoacústica disminuye con el incremento de la frecuencia de excitación, lo cual implica trabajar a frecuencias comprendidas en el intervalo de 10-10000 Hz. Los micrófonos presentan una buena respuesta en general en el intervalo audible 10-20000 Hz.

Independientemente de cual sea la forma en que se efectúe la transducción, todos los micrófonos usan como elemento que capta las vibraciones sonoras o variaciones de presión

una membrana, la cual consiste de una placa circular delgada, o diafragma, de radio más pequeño que la longitud de onda menor que se quiere captar.

Los micrófonos de condensador producen una señal eléctrica cuando una onda de presión llega al diafragma y empuja éste hacia una placa metálica fija, cambiando la capacidad entre estas dos superficies. El cambio de capacidad produce una variación de voltaje de alimentación que es proporcional al área del diafragma. Los micrófonos de este tipo, tienen en general una respuesta plana hasta 15 KHz, poseen baja distorsión, y por lo común poco sensibles a las vibraciones mecánicas y responden adecuadamente a los impulsos acústicos, de modo que pueden ser usados con señales pulsadas o moduladas. El material dieléctrico que emplean entre las placas del condensador es aire. Este tipo de micrófonos presenta una mejor respuesta a frecuencia que la de otro tipo de micrófono, es bastante menos ruidoso y la linealidad en la transducción es bastante buena. Las desventajas son que la resistencia de carga debe ser muy grande y que para poder tener una salida eléctrica apreciable, el voltaje de alimentación también debe ser grande.

Los micrófonos de electreto, en cambio, se construyen empleando materiales sólidos, de constante dieléctrica alta, polarizados permanentemente. Uno de los lados del electreto es metalizado, mientras que la cara aislante se coloca sobre un sustrato fijo. Una onda sonora que llega a la cara metalizada causa un cambio en la capacitancia del material, lo cual produce un pequeño voltaje entre la cara metalizada y la superficie posterior del sustrato. Este micrófono no requiere voltajes de polarización externos por lo que son más simples que los micrófonos convencionales y además son de dimensiones mucho menores que los micrófonos de condensador espaciados por aire. Poseen una gran capacitancia por unidad de área, característica de los materiales con que se construyen, de modo que pueden miniaturizarse convenientemente.

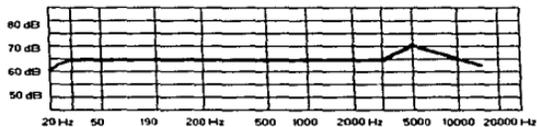


Fig. 3.3 Respuesta en frecuencia del micrófono de electreto

La sensibilidad y sencillez de éste micrófono en comparación con los micrófonos no capacitivos son mayores, por lo que su uso se ha extendido rápidamente debido a que no requieren de alimentación externa y a que su respuesta en frecuencia es plana casi desde 20 hasta 20 khz fig.3.3. Sin embargo, la salida eléctrica que se obtiene es sumamente pequeña, del orden de nanovolts por lo que es muy difícil manejar una señal de esta magnitud, afortunadamente la microtecnología ha permitido que unido al condensador formado por el electreto se le añada un transistor de efecto de campo, el cual cumple con tener una alta impedancia a la entrada, de tal forma que no afecte al funcionamiento del electreto y que amplifique las señales generadas por éste a niveles que sean fácilmente manejables.

Las técnicas fotoacústicas usadas en este trabajo, utilizan como medio de detección el micrófono de electreto por la simplicidad y las razones ya expuestas.

Se utilizaron y probaron dos diferentes tipos de micrófonos de electreto comerciales, omnidireccionales Radio Shack mod.270-092b y Archer mod.270-090, se encontró mediante las mediciones que el primero tenía mejor respuesta, las dimensiones externas y el circuito eléctrico necesario se muestran representados en la fig.3.4.

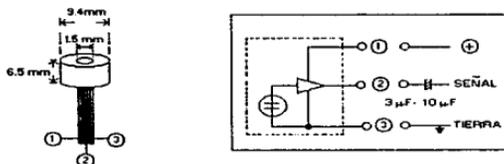


Fig.3.4 Dimensiones físicas y componentes eléctricos del micrófono de electreto

3.1.3 MONOCROMADOR

Este instrumento fue requerido en el montaje fotoacústico para la obtención de espectros de absorción ópticos. Un monocromador es un dispositivo que permite obtener luz monocromática a partir de una fuente de radiación óptica (lámpara de Xenón), el funcionamiento es simple, mediante el uso de rejillas de difracción y espejos se consigue seleccionar sólo un estrecho ancho de banda en longitud de onda, el cual puede variar de acuerdo a las propiedades de las rejillas de difracción usadas. Para lograr un barrido en longitud de onda se gira la rejilla de difracción con una determinada velocidad de acuerdo a los intereses del experimento.

El monocromador usado fue el Spectra-275 Acton Research Corporation el cual se compone adicionalmente de un dispositivo electrónico Spectra Drive Mod 275 el cual se encarga del control ya sea manualmente o vía control por computadora mediante interfaz RS-232. Este monocromador presenta tres rejillas de difracción de trabajo, las cuales reducen el ancho de banda en la longitud de onda seleccionada.

3.1.4 INTERFACE

Para el control de los diferentes instrumentos empleados en el montaje fotoacústico para el estudio de la absorción en materiales, se utilizó un Detector Readout/Computer Interface Mod.PS-445 Acton Research Corporation. Este equipo permitió el control simultáneo vía computadora del monocromador y de la recepción de información de la señal fotoacústica recibida como una señal de voltaje, utilizando un programa Spectra-Calc se pudo analizar y graficar la longitud de onda contra la señal fotoacústica.

3.1.5 LA TÉCNICA LOCK-IN

La técnica lock-in es usada para detectar y medir señales AC muy pequeñas. Un amplificador lock-in puede hacer medidas precisas de señales muy pequeñas, aún cuando las señales sean oscurecidas por fuentes de ruido las cuales, pueden ser miles de veces más grandes. Esencialmente un lock-in es un filtro con un estrecho ancho de banda el cual es ajustado a la frecuencia de la señal. Tal filtro puede cancelar gran parte del ruido indeseable para permitir medir únicamente la señal. Una aplicación típica del lock-in puede requerir una frecuencia central de 10 KHz y un ancho de banda de 0.001 Hz.

El amplificador lock-in usa una técnica conocida como detección de fase sensitiva para separar las componentes de la señal en una frecuencia y fase de referencia específica. La técnica requiere que el experimento sea excitado en una frecuencia fija, entonces, el lock-in detecta la respuesta del experimento en un estrecho ancho de banda de la frecuencia de excitación. Las señales de ruido que no tengan la frecuencia de referencia son eliminadas y no afectan las medidas.

En la fig.3.5 se muestra un diagrama en bloques del amplificador analógico lock-in modelo SR-510 Stanford Research System. Las señales de entrada, que pueden ser de voltaje o corriente, son amplificadas por un amplificador diferencial de bajo ruido, filtrando y cancelando selectivamente la frecuencia de línea relacionadas a interferencia y otras señales indeseables para después pasar a través de un amplificador AC de alta ganancia. La señal es multiplicada entonces por una onda senoidal de referencia interna que es enganchada en fase a la señal de referencia de entrada.

La salida del multiplicador contiene entonces, componentes de frecuencia de $(f_{señal} - f_{referencia})$ y $2(f_{señal} + f_{referencia})$. A ésta siguen 2 etapas de filtraje de pasabajos y son dadas por las constantes de tiempo en el lock-in. El propósito de filtraje es doble, primero el filtro cancela las componentes $2f$ las cuales son introducidas por el multiplicador y segundo el filtro provee reducción de ruido reduciendo el ancho de banda de detección. Esta es la esencia de la técnica del lock-in, sólo se realiza la detección de la señal en un intervalo angosto de frecuencia centrada alrededor de la frecuencia de referencia, el ruido y las interferencias en todas las demás frecuencias son canceladas. Finalmente la salida de la etapa de filtrado es amplificada por un circuito amplificador y éste corresponde a la salida del lock-in.

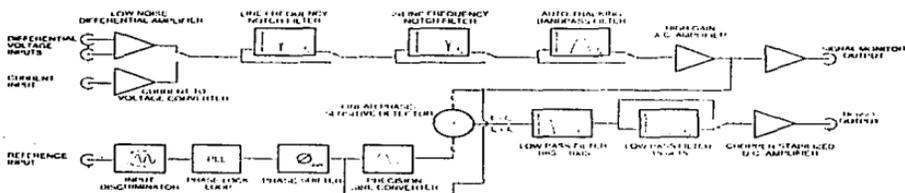


Fig.3.5 Diagrama en bloques del circuito electrónico del lock-in SR-510

3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL CON CELDA ABIERTA

En esta parte se describe la construcción de un sistema de espectroscopia fotoacústica con celda abierta (técnica OPC), ésta técnica es bastante simple debido a que la muestra es colocada directamente sobre el detector (micrófono de electroreto) reduciendo así, el volumen de la cámara fotoacústica a diferencia de las cámaras empleadas en la fotoacústica convencional.

Se utilizó un micrófono de electroreto para detectar la señal fotoacústica generada por la absorción de luz por una muestra, y puesto que la muestra va colocada sobre el micrófono se requirió sujetar rigidamente éste sobre alguna montura especial, para ello se diseñó una montura simple en la que se incorporó el circuito eléctrico necesario para el funcionamiento del micrófono, en la fig.3.6 se muestra esquematizado el montaje experimental y consta de dos placas de acrílico colocadas paralelamente, en donde en la placa superior se colocó el micrófono haciendo un orificio del tamaño del diámetro del micrófono y rellenando el contorno con pegamento, en la placa inferior se colocó el circuito eléctrico y se evitó tener cables largos, el circuito es simple y consta de un capacitor cuya finalidad es la de eliminar la componente de dc debida a la fuente de alimentación (batería de 3 v), un interruptor y un conector BNC que da la salida del sistema de detección el cual va posteriormente conectado hacia el preamplificador del lock-in.

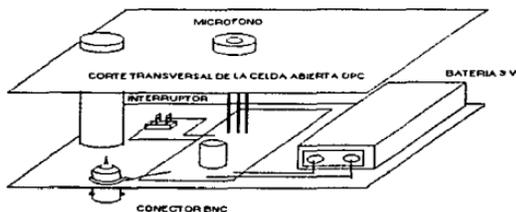


Fig. 3.6. Construcción experimental de la celda abierta

Uno de los aspectos importantes en el montaje experimental es la ubicación rígida de todos los componentes utilizados, para evitar ruido debido al movimiento de estos. Así, se fijaron sobre una placa metálica, la cual, se atornilló a una mesa óptica.

El primer montaje fotoacústico correspondió al caso más simple, el cual está representado en la fig.3.7, el sistema fotoacústico está formado por un láser de He-Ne de 5 mW empleado como haz de excitación, un chopper óptico para modular la luz, un espejo para desviar el haz de excitación hacia la muestra colocada sobre la celda abierta ya descrita. Como material de prueba se utilizaron láminas de papel aluminio de distintos espesores cortándolos en forma de una placa circular con las dimensiones de la superficie del micrófono, al colocar la muestra sobre el micrófono se puso grasa de vacío para sellar la cámara fotoacústica.

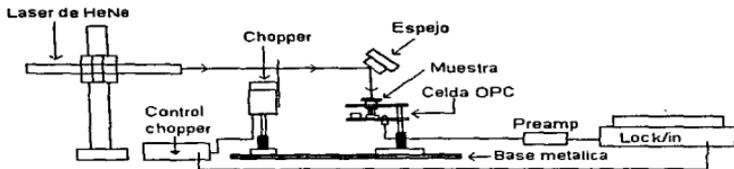


Fig.3.7 Montaje fotoacústico para medidas con celda abierta OPC utilizando láser de HeNe como fuente de excitación.

Con éste sistema montado se probaron y determinaron las respuestas de dos micrófonos de electroreto de diferente tipo que se venden comercialmente, el montaje para los dos micrófonos fue el mismo.

Al realizar las primeras medidas se encontró que el ruido externo generado al abrir o cerrar puertas perturbaba seriamente las mediciones, así como también el debido a golpes en el suelo o a movimientos en la estructura del edificio, ya que la señal fotoacústica era comparable con el ruido externo. Para resolver este tipo de problemas fue necesario realizar las mediciones en un lugar aislado de este tipo de ruidos, por lo cual, las pruebas fueron realizadas libres de vibraciones en el laboratorio en la Sección de Acústica del CIUNAM, notándose un mejoramiento en la estabilidad de las medidas.

Las propiedades del haz del láser permitieron dirigir directamente la luz modulada por el chopper hacia la muestra, sin la necesidad de emplear lentes y otros componentes ópticos. La luz de excitación se hizo incidir justo en la posición del agujero de entrada del micrófono sobre la muestra de aluminio, puesto que la señal generada en ese punto es máxima.

Una de las desventajas de emplear láseres de He-Ne como haces de excitación en este tipo de técnicas es que se obtiene una señal débil que es comparable al ruido externo a frecuencias mayores de 200 Hz, se encontró además que la poca estabilidad en la intensidad del láser incrementaba el ruido.

Se implementó un segundo sistema fotoacústico empleando la celda OPC y con el fin de mejorar la calidad de la señal PA, se usó como fuente de excitación una lámpara de Xenón de 75 W Ealing Mod. 27-1031 y fuente Universal Power Supply Ealing Mod 27-1015 además se colocó una lente de vidrio de 10 cm de diámetro y 15 cm de distancia focal para la correcta modulación de la luz y el enfoque sobre la muestra, ya que el haz de excitación debe ser pasado por la ranura del chopper la cual, siendo de dimensiones pequeñas, requiere de un haz reducido.

Las conexiones entre los dispositivos de detección se hicieron con cables coaxiales cortos para evitar ruido eléctrico.

Por el hecho de haber colocado la fuente de excitación y el sistema detector muy cerca se necesitó utilizar un diafragma para eliminar la luz dispersada por las lentes y que no alcanzaba a ser modulada correctamente por el disco giratorio del chopper. También con el fin de enfocar el haz de excitación puntualmente sobre la muestra se optó en colocar en algunos experimentos un objetivo de microscopio de 10x.

En la fig.3.8 puede verse el montaje correspondiente a este caso, el haz de salida de la lámpara de Xenón es colimado con la lente interna y enfocado por una lente de vidrio sobre el chopper y limitado por un diafragma que deja pasar sólo el haz de modulación hacia la muestra.

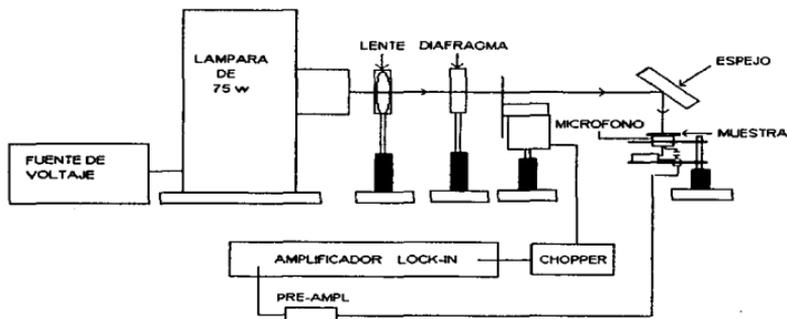


Fig.3.8 Arreglo experimental con celda abierta OPC empleando como fuente de excitación una lámpara de 75 W.

3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL CON CELDA CERRADA

Se implementó un sistema de espectroscopia fotoacústico para la obtención del coeficiente de absorción óptico de algunos materiales, basado en el micrófono de electroreto que funciona como sensor en el interior de la celda.

Para tales fines se diseñó y construyó en los talleres del CIUNAM una celda fotoacústica especial, una detallada descripción del diseño de ésta celda se encuentra más adelante. En la fig.3.9 se presenta un corte transversal de la celda PA en donde se muestra la posición del micrófono de electroreto, la celda fue construida empleando materiales resistentes y duros para evitar deformaciones por golpes, etc.(aleación de Al y latón), la celda posee un pistón desmontable con una cavidad en donde se coloca la muestra a ser analizada, esta configuración permite la posibilidad de estudiar materiales cuyo estado de agregación no sólo sea sólido sino también en polvos, líquidos, películas delgadas, etc. El pistón cuenta con un resorte el cual sella mediante un arosello la cámara fotoacústica.

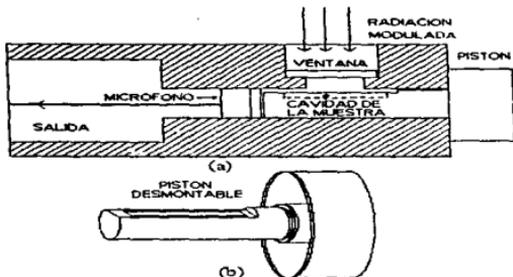


Fig. 3.9 a) Corte transversal de la celda cerrada, b) Pistón desmontable de la celda cerrada

La entrada del haz de luz de excitación fue a través de una ventana de cuarzo colocada y pegada en la celda mediante silicón, se aseguró de sellarla correctamente para no tener fugas de presión dentro de la cámara fotoacústica.

Se utilizó únicamente el micrófono de electreto Radio Shark Mod. 270/092b y se colocó de acuerdo a la posición mostrada en la fig. 3.9 y fue sellado colocando plastilina en el contorno del micrófono.

Por dificultades en la construcción no fue posible agregar dentro de la celda el sistema eléctrico, esto llevó a colocar la celda sobre una base simple de acrílico fijando el conector BNC de salida, la fuente de alimentación (batería de 9 v) y un interruptor. Este montaje es mostrado en la fig. 3.10, para evitar que los cables de conexión metieran ruido por vibraciones transmitidas por el aire u otros medios se rellenó todo con plastilina.

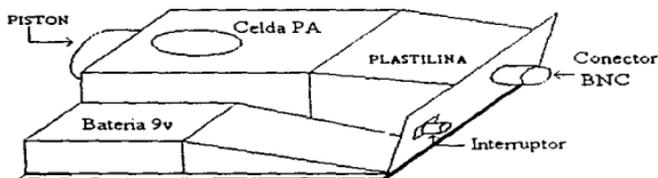


Fig. 3.10 Montaje de la celda cerrada con sus componentes de alimentación y salida

El sistema experimental completo construido en el laboratorio para la medición del coeficiente de absorción óptica por la técnica fotoacústica se muestra en la fig. 3.11. Este se compone de una lámpara de Xenón de 1050 W Oriol Mod. 66023 de una fuente Universal Power Supply 400-1000 W Oriol Mod. 68820, un monocromador Spectra-Pro 275 ARC, la celda PA ya descrita antes, un Detector Readout/Computer Interface. Mod. PS-445 ARC.

un pre amplificador SR552 de bajo ruido, un amplificador lockin SR510, una computadora 486 DX y un chopper mecánico. Además se utilizó un juego de lentes de vidrio y cuarzo para enfocar el haz de luz de excitación sobre la celda.

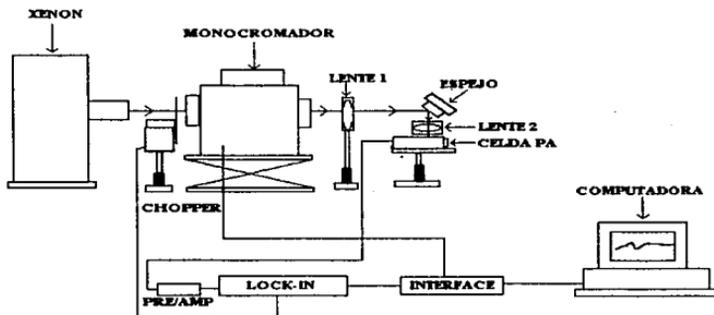


Fig. 3.11 Montaje fotoacústico empleado en la obtención de espectros de absorción

El juego de lentes empleado fue una lente de vidrio de 6 cm de diámetro y 5 cm de distancia focal y una lente de cuarzo de 2.5 cm de diámetro y 4 cm de distancia focal que fue el más apropiado, ya que de todas las lentes disponibles estas fueron las más eficientes puesto que toda la luz de salida del monocromador era casi totalmente enfocada sobre la celda PA evitando pérdidas.

Así de la fig. 3.11, tenemos que la luz de la lámpara de Xe es pasada apropiadamente a través del disco del chopper y enfocada sobre la ranura de entrada del monocromador, la posición del chopper es arbitraria pudiendo colocarse en cualquier lugar y por comodidad se colocó antes del monocromador. Posteriormente la luz monocromática es enfocada lo mejor posible mediante el juego de lentes ya descrito y desviada por un espejo hacia el pozo del pistón de la celda PA. El ancho de las ranuras de entrada y salida del monocromador tiene que ver con la resolución del ancho de banda de la luz monocromática, ya que a mayor ancho en la ranura se incrementa el ancho de banda de la luz y viceversa, aunque también a mayor ancho en la ranura se tiene una mayor potencia en el haz de excitación.

La señal de voltaje medida por la celda PA es llevada hacia un preamplificador y medida por un amplificador lock-in, el cual envía la información a la computadora vía la interfaz que al mismo tiempo lleva el control del monocromador para hacer el barrido en longitud de onda, graficándose la amplitud máxima de la señal PA contra la longitud de onda.

El tiempo de barrido completo tiene que ver con los parámetros del lock-in y del monocromador (constantes de tiempo).

Uno de los puntos importantes al momento de tomar un espectro de absorción fotoacústico mediante ésta técnica es la buena estabilidad que debe tener la lámpara, pues una fluctuación en la intensidad de la luz puede desenfocar el haz sobre la celda generando una menor señal.

3.4 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA MEDIR EL ANCHO DE BANDA DE LA LUZ DE EXCITACIÓN.

Para determinar la resolución en el ancho de banda de la luz empleada en los espectros de absorción se colocó un segundo monocromador idéntico al anterior, y se empleó un fotomultiplicador Mod. PD439 de Acton Research Corporation para la detección, como se muestra en la fig.3.12.

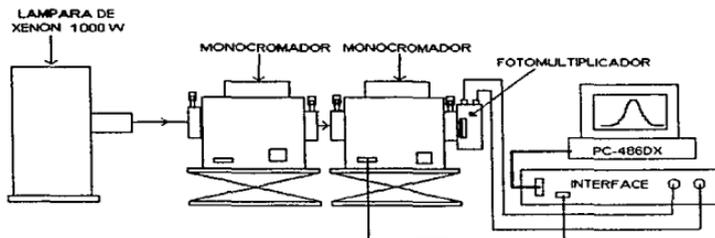


Fig.3.12 Arreglo experimental para determinar el ancho de banda de la luz

La luz monocromática que se emplea en la excitación presenta un ancho de banda que depende del ancho de las ranuras de entrada y salida del monocrómador. En el arreglo mostrado en la fig. 3.12 la luz que se emplea en la excitación (luz de salida del primer monocrómador) es analizada por el siguiente, haciendo un barrido en longitud de onda centrada en la longitud reportada por el primero y detectándola con el fotomultiplicador el cual analiza la información de la monocromaticidad de la luz.

Los resultados obtenidos con estos arreglos experimentales se presentan en el próximo capítulo.

CAPITULO 4

4.1 MEDIDAS EXPERIMENTALES PARA LA TÉCNICA OPC

En ésta parte se muestran los resultados experimentales empleando la técnica de celda abierta de volumen mínimo para caracterización térmica de materiales opacos.

De los capítulos anteriores, sabemos que para una muestra ópticamente opaca, la señal acústica es obtenida de acuerdo a la ec.2.28. Como casos particulares se tiene que para una muestra en el régimen térmicamente fino la variación de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación es como $f^{-1.5}$ (ec.2.29) cuando se encuentra en el régimen térmicamente grueso, la señal disminuye exponencialmente con la frecuencia de acuerdo a la ec.2.30. Además, para placas sólidas, la contribución termoelástica no puede despreciarse y se encuentra que sólo contribuye cuando la muestra se encuentra en el régimen térmicamente grueso donde la dependencia es como $f^{-1.0}$, ec.2.37, esto sucede para muestras muy gruesas o en altas frecuencias de excitación.

Se emplearon para el estudio muestras de Al (placas de papel aluminio) de distintos espesores, por ser éste material, el más caracterizado fotoacústicamente y del que más se tienen referencias [21].

Las primeras medidas correspondieron a la señal fotoacústica como función de la frecuencia de modulación a una fase constante, empleando como detector el micrófono de electreto de 2 terminales mod.270-090 Archer.

Se colocó una placa de Al de 14 μm de espesor sobre el micrófono de electreto y se utilizó el montaje experimental de la fig.3.7. Los datos experimentales se muestran representados en la gráfica de la fig.4.1. Estos datos nos dan la amplitud de la señal PA y la frecuencia de modulación medidas a una fase de 0° , estos valores de amplitudes no corresponden a la amplitud máxima de la señal PA por lo cual no siguen el comportamiento deducido en la teoría desarrollada en el capítulo 2.

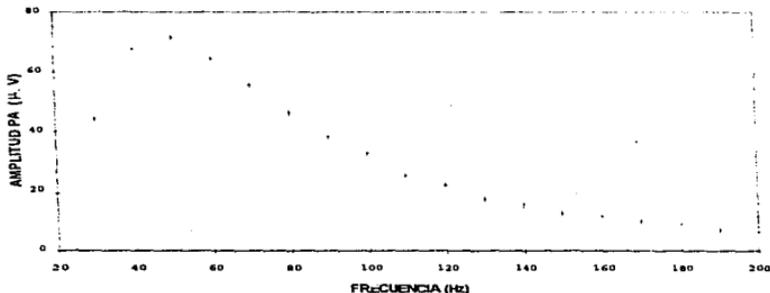


fig. 4.1 Dependencia de la señal fotoacústica con la frecuencia a fase constante

Así, la amplitud máxima de la señal PA no siempre se encuentra a la misma fase en todas las frecuencias de modulación. Esto puede observarse mejor en la gráfica 4.2, donde se muestran tres curvas correspondientes a los casos de frecuencias constantes de 10, 50 y 100 Hz, cada curva representa la amplitud de la señal en función de la fase.

Las dependencias de la señal PA con la frecuencia de modulación expresadas por las ecs. 2.28-29 y ec.2.36 deducidas en el capítulo 2, expresan el comportamiento que sigue la amplitud máxima de la señal con la de frecuencia de modulación, por lo cual, solo tiene sentido hablar de amplitudes máximas y en lo que resta de este trabajo siempre que se refiera a amplitud se entenderá que es amplitud máxima.

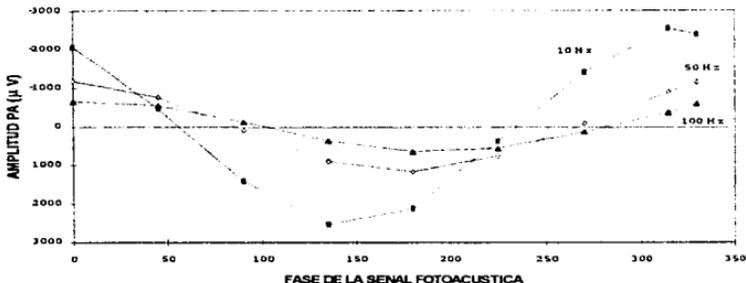


Fig. 4.2 Señal fotoacústica a diferentes frecuencias de modulación 10,50 y 100 Hz

Puede observarse de la fig.4.2 que la amplitud de la señal PA disminuye con el incremento en la frecuencia de modulación, cambiando la fase de la señal donde la amplitud es máxima. El comportamiento de la amplitud de la señal con la frecuencia de modulación dependerá de la región térmica en la que la muestra se encuentre, ya que cada mecanismo que genera la señal PA es más dominante en cierta región en especial.

Es importante mencionar que existe una frecuencia característica en donde se da la transición entre el régimen térmicamente fino y grueso, que es obtenido de la condición de $l_a = l$, la ec. 4.1 representa ésta frecuencia dada para un material s con difusividad α , y espesor l ,

$$f_c = \alpha / \pi l^2$$

4.1

Con el sistema experimental mostrado en la fig.3.7, empleando luz láser como excitación se determinó la respuesta de los dos tipos diferentes de micrófonos de electrete (micrófono de dos y tres terminales). En la fig.4.3 se muestra la señal fotoacústica obtenida en cada micrófono, en donde puede verse que el micrófono de tres terminales mod.270-092b Radio Shark responde mejor dado que la amplitud es mayor en éste caso.

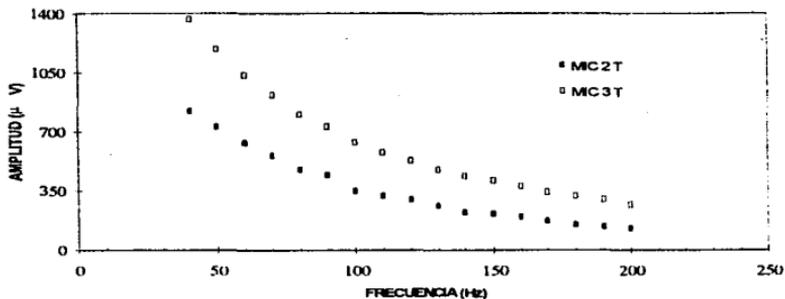


Fig. 4.3 Señal fotoacústica para los dos tipos de micrófonos de electrete empleando luz láser como excitación.

Así, utilizando el micrófono de tres terminales como celda OPC se obtuvo la gráfica dada en la fig. 4.4 colocando como muestra una placa de aluminio de 14 µm de espesor, con el haz de láser incidiendo sobre la superficie del aluminio que se encontraba justo sobre el agujero de entrada del micrófono, puesto que en ese punto la señal es máxima.

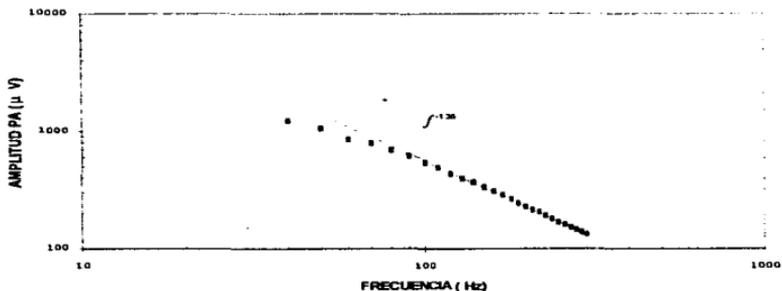


Fig. 4.4 Respuesta del micrófono como función de la frecuencia para una placa de aluminio de espesor 14 µm empleando luz láser.

También se muestran los datos experimentales correspondientes a la variación de la fase de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación, mostrándose graficados en la fig.4.5 para la placa de Al de 14 μm de espesor. Los datos de la fase no fueron muy precisos por la poca estabilidad de los instrumentos.

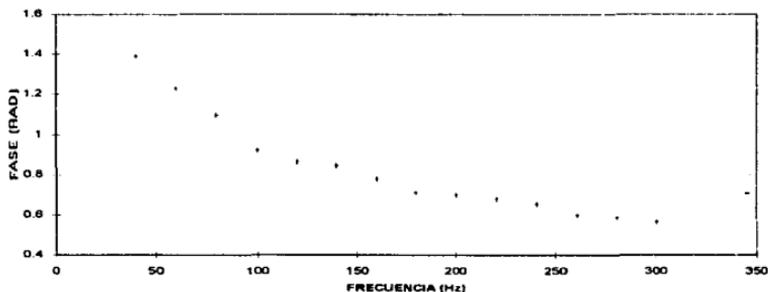


Fig.4.5 Variación de la fase con la frecuencia de modulación para la placa de aluminio de espesor 14 μm .

Para este tipo de muestra, $l_a \ll 1$, lo cual implica que la muestra se encuentra dentro del régimen térmicamente fino y su comportamiento está dado por la ec.2.28 esto es,

$$SFA = A f^{-1.5}$$

4.2

en donde SFA es la respuesta de voltaje en el micrófono, A es una constante que depende de las propiedades del sistema y de la muestra y f es la frecuencia de modulación. Con el empleo del sistema experimental representado en la fig.3.8, en donde se utilizó como fuente de excitación la lámpara de Xenón de 75 W, se incrementó la relación señal-ruido, así se midió la señal fotoacústica generada en muestras de aluminio de diferentes espesores 14 μm , 25 μm , 50 μm , 70 μm y 434 μm .

Se encontró que para las placas de aluminio cuyo espesor fue $< 100 \mu\text{m}$, se encontraban en el régimen térmicamente finos presentando la dependencia dada en la ec.4.2. En la fig.4.6 se da la gráfica para las muestras de aluminio 14 μm y 25 μm de espesor. El haz de luz de la lámpara de Xe de 75 W se enfocó mediante una lente convergente de 10 cm de radio y 20 cm de distancia focal hasta lograr un punto, aproximadamente de las dimensiones del diámetro del agujero de entrada del micrófono (1.5 mm).

Se hizo un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a partir de 100 Hz de acuerdo a como se reporta en las referencias [21] y [22].

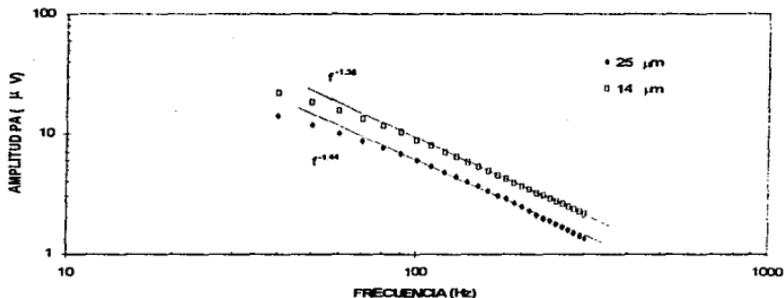


Fig.4.6 Dependencia de la señal PA con la frecuencia de modulación para las muestras de aluminio de 14 μm y 25 μm de espesor.

En la fig.4.7 se dan los resultados experimentales para las placas de Al de 50 μm y 70 μm de espesor y se encuentra que la dependencia es la que se da para una muestra en el régimen térmicamente fino.

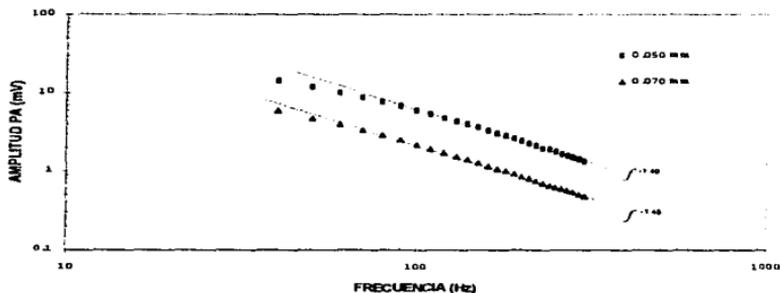


Fig.4.7 Variación de la señal fotoacústica con la frecuencia para dos placas de aluminio de espesores: 50 μm y 70 μm .

El ancho del haz de excitación se redujo utilizando un objetivo de microscopio (10 X) enfocándolo directamente sobre la muestra, las cuales fueron colocadas con cuidado sobre la superficie del micrófono, evitando deslizarla, debido a que la grasa de vacío utilizada podría afectar las mediciones.

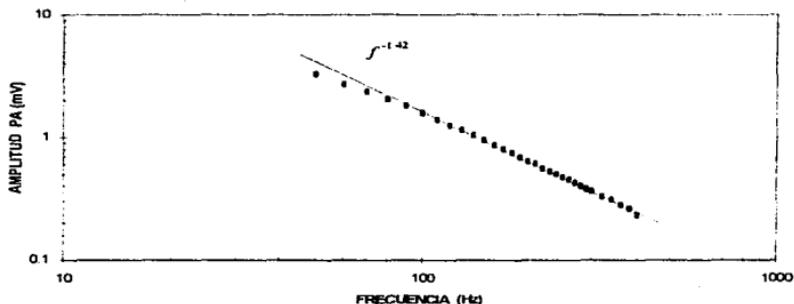


Fig.4.8 Dependencia de la señal PA para la muestra de cobre de espesor $100 \mu\text{m}$.

En la fig. 4.8 se muestra los resultados obtenidos para una placa de cobre de $100 \mu\text{m}$ de espesor, donde se encuentra que el material cae dentro del régimen térmicamente fino.

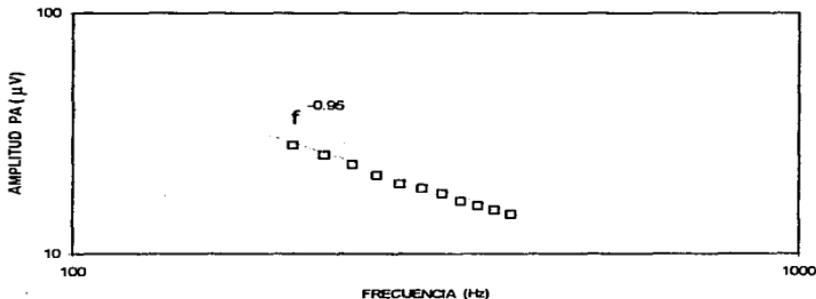


Fig.4.9 Dependencia de la amplitud PA para el Al de $434 \mu\text{m}$ de espesor.

Para la placa de cobre con ese espesor y difusividad térmica de $0.117 \text{ cm}^2/\text{s}$ la frecuencia característica se encuentra en 3700 Hz por lo que la muestra es fina térmicamente abajo de esta frecuencia, así la difusión térmica es la responsable de la señal PA lo cual se observa en la dependencia de la variación de la señal PA con la frecuencia de modulación de los datos experimentales.

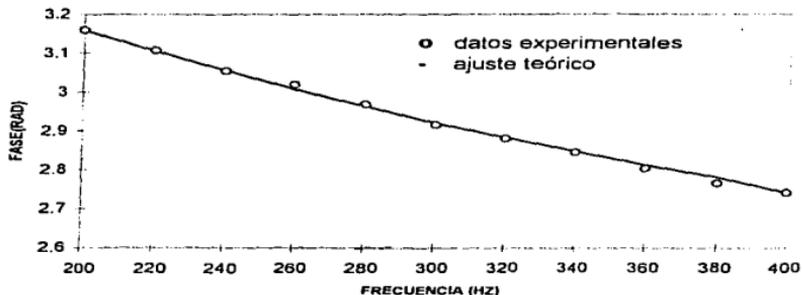


Fig. 4.10 Variación de la fase de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación para la muestra de Al de $434 \mu\text{m}$ de espesor, el ajuste teórico corresponde a la ec.2.39.

Para la muestra de aluminio de $434 \mu\text{m}$ de espesor (0.434 mm), la dependencia resulto diferente, y la señal fotoacústica dependió de la frecuencia como $f^{-1.0}$, los resultados experimentales están dados en la fig.4.9, esta placa se encuentra dentro del régimen térmicamente grueso y por lo tanto la principal fuente de la señal PA es debido a la expansión termoelástica.

Esto reproduce los resultados reportados para muestras con espesores grandes las cuales caen dentro del régimen térmicamente gruesas, de acuerdo a la ref. [21] para este tipo de muestras la señal tiene una dependencia en frecuencia como

$$SFA = A f^{-1.0} \quad 4.3$$

donde A es una constante que depende del sistema experimental y del material, SFA es la señal fotoacústica obtenida en el micrófono y f la frecuencia de modulación.

Para asegurar de que la expansión termoelástica es la responsable de producir la señal PA se tomaron los datos de la fase y se encontró que se ajustan mediante la expresión teórica dada por la ec.2.39. El ajuste dio un valor para la difusividad térmica de $\alpha_s = 0.97 \text{ cm}^2/\text{s}$ el cual se aproxima al valor reportado en la literatura $\alpha_s = 0.94 \text{ cm}^2/\text{s}$ [22] y [23] En la fig.4.10 se muestra el comportamiento que sigue la fase de la señal con la frecuencia de modulación.

El resultado puede considerarse aceptable dado que la placa de Al no era totalmente homogénea respecto a su espesor y se tomó un valor promedio para éste. En conclusión nuestro arreglo experimental reproduce los resultados dados por la teoría, además se tiene que, al utilizar lámparas en vez de láseres de baja potencia se incrementa la señal fotoacústica. Así pues, se pueden obtener valores de difusividad térmica de materiales opacos mediante el ajuste de los datos ya sea de la amplitud de la señal o de la fase con la frecuencia de modulación.

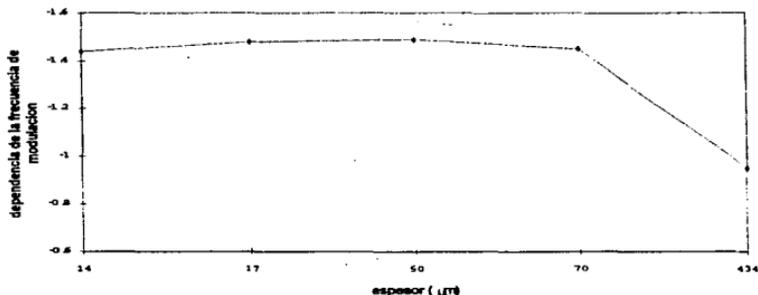


Fig.4.11 Variación de la dependencia de la señal PA con la frecuencia de modulación para distintos espesores de placas de Al.

En la grafica de la fig.4.11 se representan las dependencias de la amplitud PA con la frecuencia de modulación encontradas para distintos espesores de placas de aluminio, y se puede ver que a espesores grandes se da una transición del régimen termicamente fino al grueso donde primero la difusión térmica es la responsable de la señal y después la flexión termoelástica es la dominante.

4.2 ESPECTROS DE ABSORCION FOTOACUSTICOS CON CELDA CERRADA

Con el montaje experimental fotoacústico representado en la fig.3.11 se obtuvieron espectros de absorción en diferentes muestras (sólidos y polvos).

Para tener un proceso de normalización apropiado, utilizamos como material de referencia hollín de negro de humo, obtenido por la combustión de una vela, ésta aproximación de cuerpo negro nos permitió tener amplitudes máximas para la señal fotoacústica. El negro de humo se colocó sobre el pistón desmontable de la celda cerrada, humeándose el pozo de éste hasta cubrirlo homogéneamente.

Utilizando esta muestra en la celda, se determinó la respuesta del sistema fotoacústico para diferentes configuraciones y potencias de excitación, hasta encontrar la mejor configuración optimizando la relación señal-ruido.

Se trabajó a bajas frecuencias de modulación con el fin de tener una amplitud grande, puesto que la señal PA disminuye con el incremento en la frecuencia, independientemente del material.

En la grafica de la fig.4.12 se muestra la variación de la señal PA con la frecuencia a una potencia de excitación de 250 W y empleando luz monocromatica de 550 nm de longitud de onda. Cabe señalar que el rango de operación de potencia de la lámpara de 1000 W es de 200-1000 W.

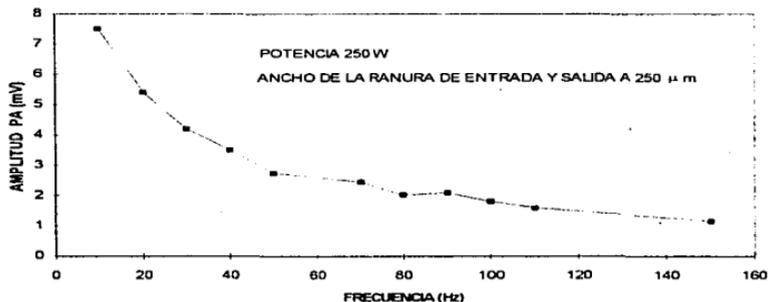


Fig.4.12 Dependencia de la señal PA con la frecuencia a una potencia de 250 W.

Se observa que a esta potencia de excitación se presenta ruido, el cual es generado en el exterior y por la misma lámpara puesto que se trabajó en el límite mínimo de operación, lo cual se manifestó con un poco de inestabilidad en la intensidad de la luz emitida.

Se aumentó la potencia de excitación de la lámpara a 400 W incrementándose la señal PA y también la relación señal-ruido.

Estos resultados se encuentran reportados en la fig.4.13, el ruido externo es mucho menor en este caso, obteniéndose una curva suave y uniforme.

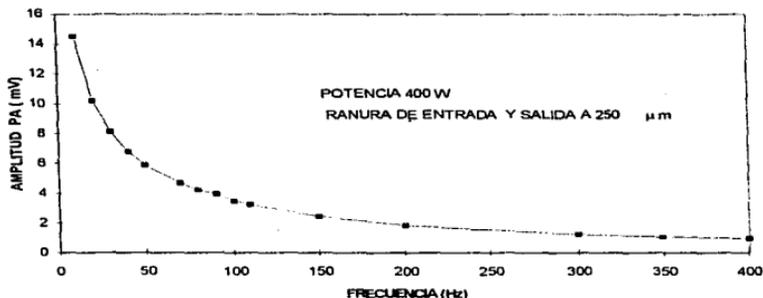


Fig.4.13 Dependencia de la señal PA con la frecuencia para una potencia de 400 W. Inicialmente se determinó la variación de la señal medida en el micrófono con respecto al ancho de la ranura de entrada del monocromador, dejándose constante la frecuencia de excitación (15 Hz), la potencia de la lámpara (250 W) y el ancho de la ranura de salida del monocromador. En la fig.4.14 se observa los datos experimentales y la señal aumenta casi linealmente con el incremento en el ancho de la ranura de entrada.

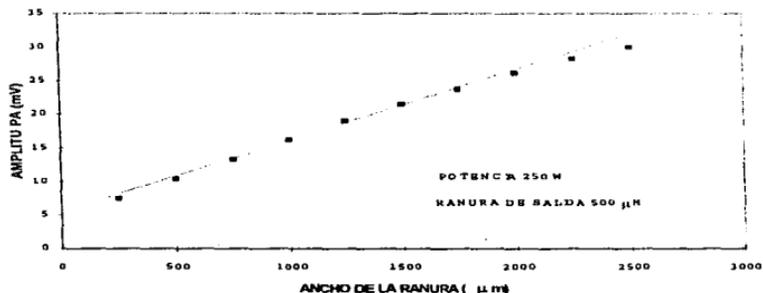


Fig.4.14 Variación de la señal fotoacústica con el ancho de la ranura de entrada del monocromador.

La radiación óptica que se utilizó fue luz de 550 nm de longitud de onda (luz verde), pues esta permitía un mejor enfoque sobre la ventana de la celda PA.

El mismo análisis experimental se realizó para la ranura de salida del monocrómador, y como se muestra en la fig. 4.15 el comportamiento es parecido al de la ranura de entrada aumentando la señal con el ancho de la ranura casi linealmente.

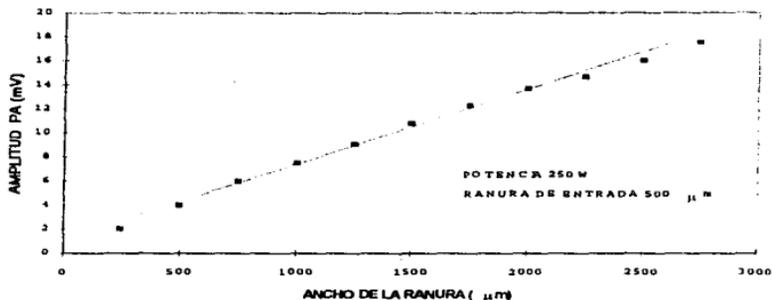


Fig.4.15 Dependencia de la señal fotoacústica con el ancho de la ranura de salida del monocrómador.

Con el objeto de conocer la resolución en el ancho de banda de la luz verde empleada, se tomó un barrido en longitud de onda de 525 nm a 575 nm, para ello se empleó un segundo monocrómador que funcionó como instrumento de medición, puesto que el primer monocrómador se desempeñó como la fuente de emisión, la fig.3.12 nos muestra el arreglo experimental.

Así, en el transcurso de las mediciones se fijó el ancho de las ranuras de entrada y salida a 500 μm. Esto porque se tiene un compromiso entre la amplitud de la señal acústica y la resolución de ancho de banda de la luz, esto es, a un mayor ancho en la ranura se tiene una amplitud mayor de la señal pero a la vez se tiene una menor resolución en el ancho de banda y viceversa.

En la fig.4.16 se muestra el barrido tomado desde las longitudes de onda mencionadas, se encuentra que el ancho de banda es de 13.5 nm para la luz centrada en 550 nm.

Con objeto de calibrar el sistema fotoacústico construido y normalizar los espectros de las muestras a estudiar, se empleó negro de humo como una aproximación de cuerpo negro para conocer la respuesta de los instrumentos empleados como fueron, fuente de radiación (lámpara de Xe), monocrómador, espejo y juego de lentes.

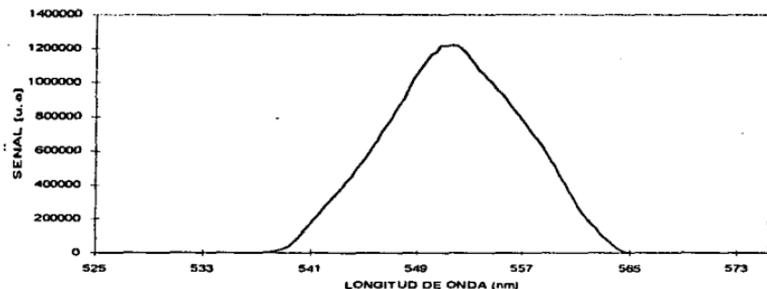


Fig. 4.16 Ancho de banda de la luz centrada en 550 nm tomada con fotomultiplicador.
 Caracterizado el sistema experimental fotoacústico para la obtención de espectros de absorción, se tomó el primer espectro de absorción y correspondió al negro de humo, a una frecuencia de modulación de 15 Hz y una potencia de excitación de 250 W, en la fig.4.17 se representa el espectro de absorción para éste caso. Puede verse que para longitudes de onda menores a 325 nm (región del ultravioleta) no hay ninguna señal fotoacústica y presenta un máximo a 474 nm, se utilizó la rejilla No.3 (150 rayas/mm) del monocromador por ser la que más potencia de excitación daba a la salida, se tomaron 600 puntos de medición y una constante de tiempo de 100 ms.

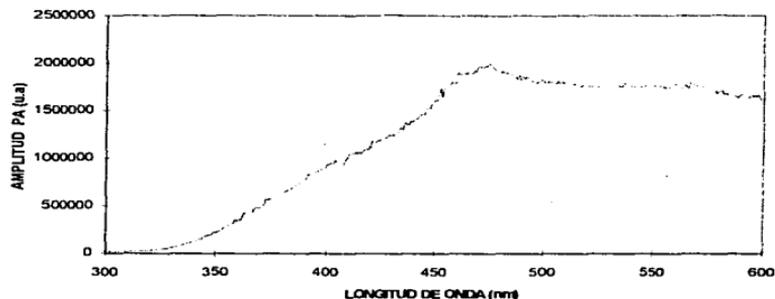


Fig.4.17 Espectro de absorción del negro de humo para una potencia de 250 W

Cabe mencionar que se hizo un intento por eliminar el ruido a baja potencia (250 W) recurriendo a colocar el sistema detector dentro de una caja de acrílico y sobre una mesa óptica flotada, pero se observó, que seguía presentando ruido externo. Esto es porque a bajas frecuencias los ruidos generados por cerrar o abrir puertas bruscamente son muy significativos.

Utilizando una potencia de excitación en la lámpara de 400 W se obtuvo un segundo espectro de absorción para el negro de humo, y la gráfica se muestra en la fig.4.18, se ve también que no se genera señal fotoacústica para longitudes de onda menores a 325 nm y presenta un pico máximo en 476 nm. En el espectro tomado se observa un pico hacia abajo y mas adelante se verá un pico similar pero hacia arriba estos corresponden a ruido generado por golpes fuertes (principalmente por cerrar o abrir puertas bruscamente). Este espectro se empleó para normalizar los demás espectros con celda cerrada.

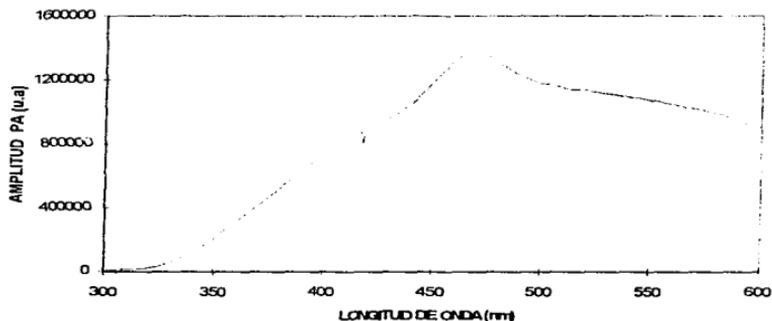


Fig. 4.18 Espectro de absorción fotoacústica para el negro de humo a una potencia de 400 W.

Los espectros fotoacústicos de las fig.4.176 y 4.18 son similares a los reportados en las referencias [25].

Para asegurarnos que el sistema de espectroscopia fotoacústica funcionara correctamente, se obtuvo un espectro de absorción óptica de una muestra transparente para compararlo con el espectro de absorción fotoacústico, para ello se empleó un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV160V, y como muestra una placa de filtro fotográfico kodak verde de gelatina, éste espectro obtenido por el método convencional se muestra graficado en la fig.4.19. La medición por transmisión óptica evidencia que hay poca absorción en un intervalo de longitudes de onda de 450-550 nm

Empleando la técnica fotoacústica y normalizando el espectro obtenido con el de la fig. 4.18 se encontró el mismo comportamiento de la señal PA que el de absorción óptica, ya que en el intervalo de 450-550 nm la señal PA en la celda disminuye por lo que absorbe menos en esa región del espectro. Los resultados experimentales se muestran en la fig. 4.20.

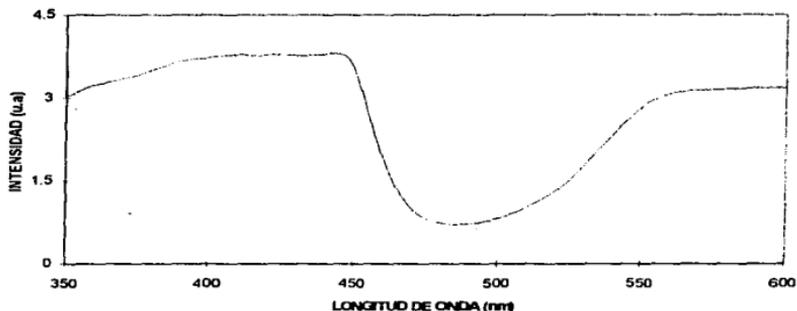


Fig. 4.19 Espectro de absorción óptica para el filtro verde empleando espectrofotometro.

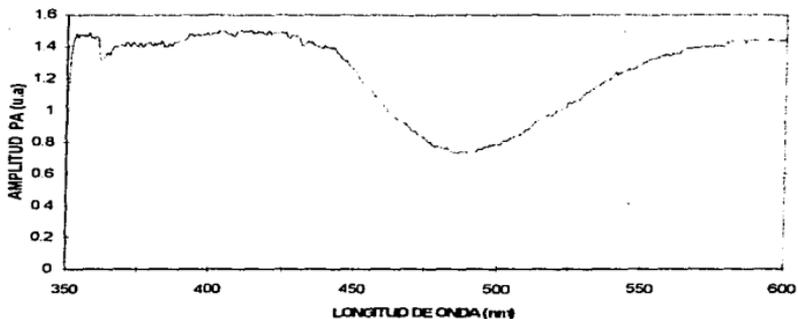


Fig. 4.20 Espectro de absorción fotoacústico obtenido para el filtro verde con celda cerrada.

Como un método alternativo, se utilizó la celda OPC mostrada en la fig.3.6. Sustituyendo la celda cerrada por la abierta para obtener espectros de absorción fotoacústicos en muestras sólidas, se empleó como muestra la placa de filtro verde colocada sobre la superficie de la celda OPC. En la fig.4.21 se muestra el espectro obtenido mediante esta técnica, se encontró que la señal obtenida era un orden de magnitud mayor en comparación con la de la celda cerrada.

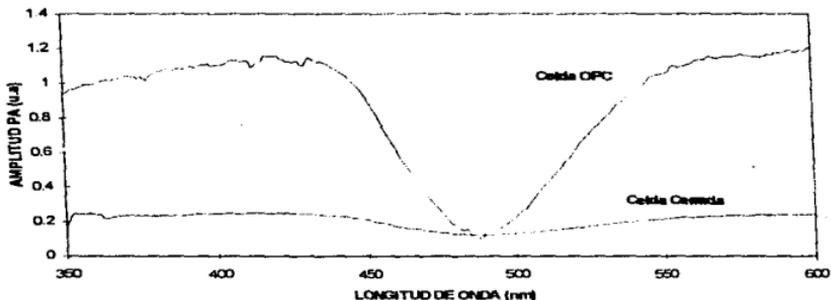


Fig.4.21 Espectros de absorción para el filtro verde empleando la celda abierta OPC y comparandola con la obtenida con celda cerrada.

La ventaja de la celda cerrada es que es posible tomar espectros de absorción de polvos e inclusive líquidos, lo cual no es simple de realizar con la celda abierta, como se verá en la siguiente sección.

4.2.1 ESPECTROS DE ABSORCION EN POLVOS.

El propósito de utilizar la celda cerrada fue el de poder medir espectros de absorción cuyo estado de agregación no fuera solo sólido, se tomaron algunos espectros de absorción en polvos, los cuales fueron colocados dentro del pozo desmontable del pistón de la celda cerrada, cubriendo totalmente la cavidad con una capa uniforme.

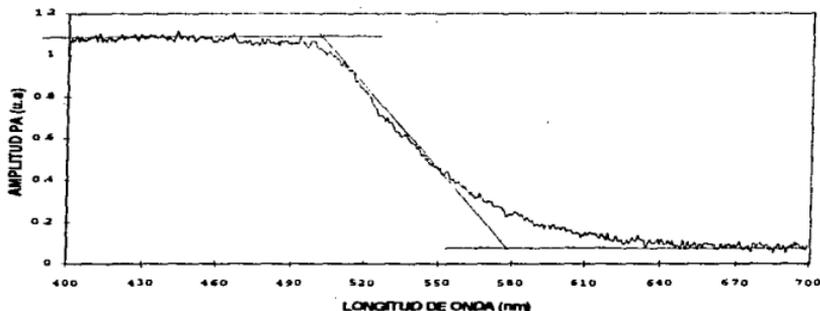


Fig.4.22 Espectro de absorción fotoacústico para el sulfuro de Cadmio a 400 W.

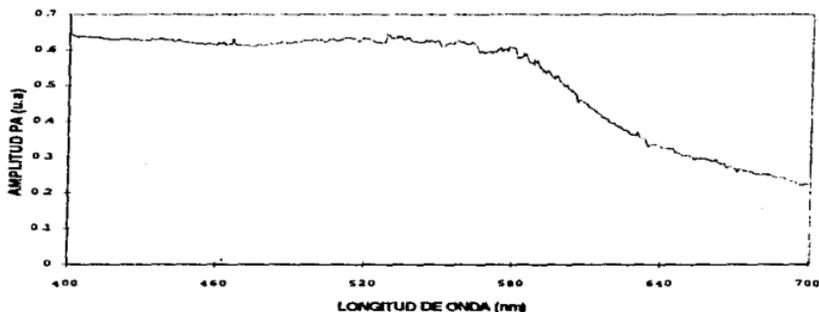


Fig.4.23 Espectro de absorción fotoacústico para el colorante Phenolrot (pH 6.4-8.2) a 400 W.

Se tomó el espectro de absorción fotoacústico para el Sulfuro de Cadmio (CdS) proporcionado por el CINVESTAV) y éste se muestra en la fig.4.22. Se encuentra que el band gap está en 2.48 eV (500 nm).

En las fig.4.23 y 4.24 se muestran los espectros de absorción fotoacústicos obtenidos para dos polvos diferentes, colorantes utilizados en láseres, en la fig.4.23 se muestra para el colorante Phenolrot (pH 6.4-8.2).

El espectro fotoacústico para el colorante naranja G x376 se muestra graficado en la fig.4.24.

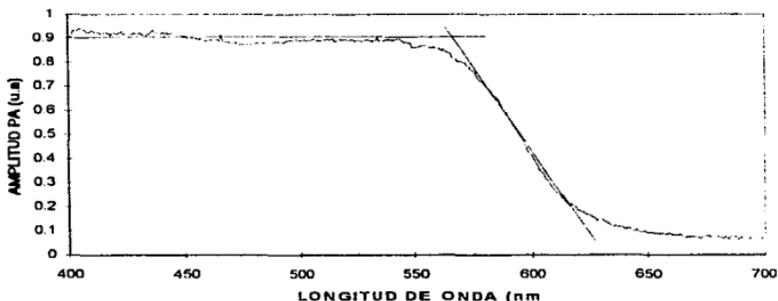


Fig.4.24 Espectro de absorción fotoacústico para el colorante naranja G x376 a 400 W.

El espectro de absorción que se obtuvo para el CdS coincide con los resultados reportados en la literatura [(25) pag.171]. Además fue de interés para el laboratorio el obtener espectros de absorción de los colorantes empleados en los láseres en su estado puro como polvo, sin disolverlos en algún líquido, dado que los colorantes es un tema de investigación en el grupo y particularmente su caracterización por técnicas fotoacústicas ref [34 y 35].

4.2.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS

La idea de estos trabajos, es ver la posibilidad de determinar espesores e índices de refracción de películas delgadas.

Se tomaron espectros de absorción fotoacústicos en películas delgadas de AlN depositadas

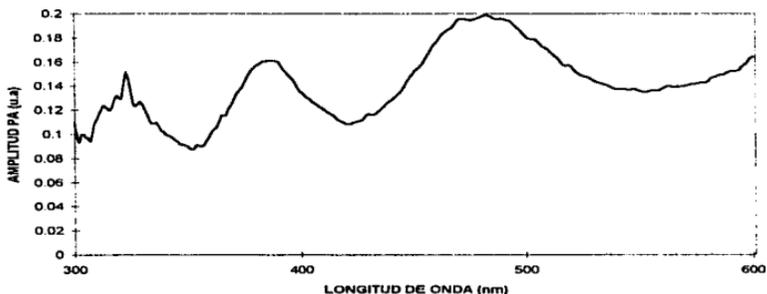


Fig. 4.25 Espectro de absorción fotoacústico para la película delgada de AlN preparadas con mezcla de gases de 90 % de N₂ (muestra opaca), obtenido con celda abierta.

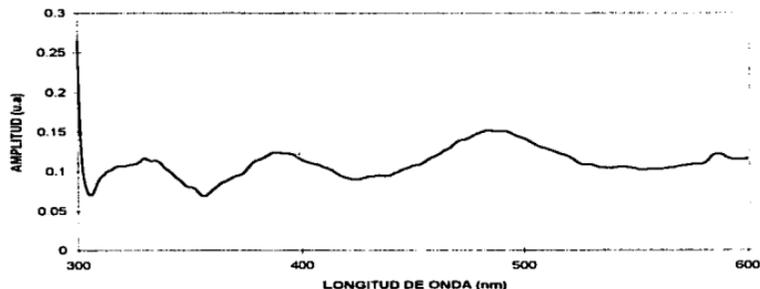


Fig. 4.26 Espectro de absorción obtenido para la película delgada de AlN preparada con mezcla de gases de 90 % N₂ depositadas sobre silicio (muestra opaca), obtenido con celda cerrada.

sobre sustratos de silicio y de cuarzo, producidas mediante erosión catódica por el Grupo de Semiconductores de Brecha Óptica Grande del IIM-UNAM.

En la fig.4.25 y 26 se dan los espectros de absorción fotoacústicos para la película delgada de AIN preparadas con mezcla de gases de 90 % N_2 , obtenido con celda abierta, el cual se normalizó dividiendo el espectro de absorción de la película con el de referencia (espectro de absorción de negro de humo depositado sobre silicio) y el de la celda cerrada, con el espectro fotoacústico del negro de humo depositado sobre el pistón de ésta.

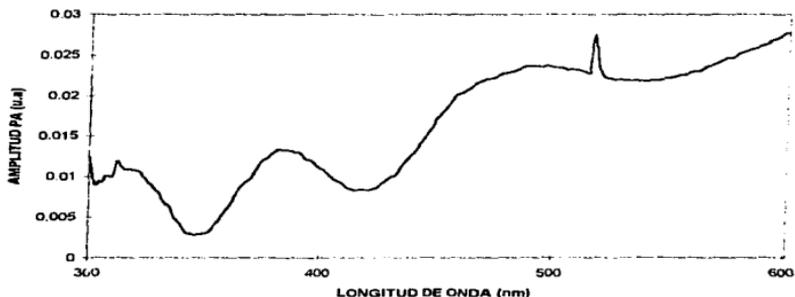


Fig.4.27 Espectro de absorción fotoacústico para la película delgada de AIN preparada con 90 % N_2 y depositadas sobre cuarzo (muestra transparente), empleando celda abierta.

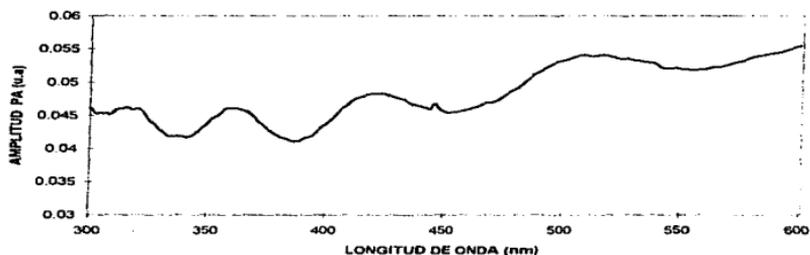


Fig.4.28 Espectro de absorción fotoacústico para la película delgada de AIN preparada con 50 % de N_2 y depositadas sobre cuarzo (muestra transparente), empleando celda abierta.

Se obtuvo el espectro de absorción de las muestras de AlN preparadas en mezcla de gases de 90 % y 50 % de N₂ depositadas sobre cuarzo, únicamente con la celda abierta puesto que con la celda cerrada el ruido externo era comparable al de la señal PA, éste espectro se muestra en la fig.4.27 y 4.28.

Para la normalización de las muestras transparentes se procedió de acuerdo a la ec.2.27 dada en la capítulo 2, para esto se obtuvo la respuesta de la absorción de la membrana del micrófono de electroto colocándose una placa de cuarzo sobre la superficie del micrófono, con este espectro se normalizaron los demás de acuerdo a la siguiente ecuación

$$V_N = \frac{V_D - V_{OPC}}{V_D} = 1 - \exp(-\beta l) = \alpha \quad 2.27$$

En esta ecuación V_D es la señal de la membrana, V_{OPC} es la señal de la muestra obtenida directamente del micrófono y V_N es la absorción de la muestra.

En los espectros obtenidos se observan patrones de interferencia los cuales son similares a los obtenidos ópticamente para muestras transparentes.

En algunos espectros se observan picos hacia arriba que corresponden a ruido generado por cerrar la puerta bruscamente como anteriormente se vio en la sección 4.2 .

Se tomaron los espectros de absorción ópticamente para las películas delgadas fig.4.29, y se observan los mismos patrones de interferencia que se presentan en los espectros fotoacústicos.

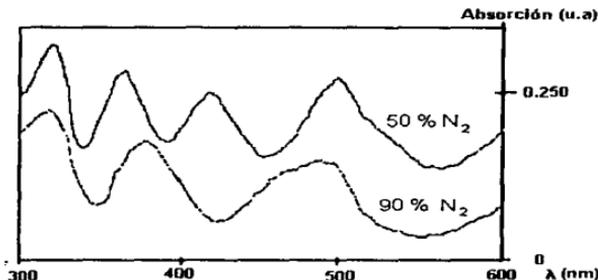


Fig.4.29 Espectros de absorción para las muestras de AlN preparadas con 90% y 50% de N₂ depositadas sobre cuarzo y medidas ópticamente con espectrofotómetro Shimadzu UV260.

Estos resultados que se obtuvieron en películas delgadas, dan la posibilidad de aplicar la técnica fotoacústica con celda abierta para determinar los espesores de éstas, similarmente a como se hace con la óptica convencional [36] por reflexión y transmisión. Si el índice de refracción es conocido el espesor de la película puede ser calculado de un espectro con franjas de interferencia a un ángulo de incidencia θ , como ha sido discutido por numerosos autores

$$d = \frac{\Delta m}{2(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \Delta v_{gr}} \quad 4.4$$

donde $\Delta m = m_i - m_f$ es el número de franjas contadas entre la inicial y final y $\Delta v_{gr} = v_i - v_f$ es la diferencia en el número de onda entre la franja final e inicial.

Cuando el índice de refracción no es conocido entonces puede ser determinado primero midiendo el ancho entre franjas adyacentes Δv_1 y Δv_2 , para dos modelos de franjas de interferencia registradas en dos diferentes ángulos de incidencia, de la ec. anterior se sigue que [36]

$$n = \left[(\sin^2 \theta_1 \Delta v_1^2 - \sin^2 \theta_2 \Delta v_2^2) / (\Delta v_1^2 - \Delta v_2^2) \right]^{1/2} \quad 4.5$$

Las ecuaciones en esta forma son bastante generales para d y n las cuales se aplican a transmisión y reflexión.

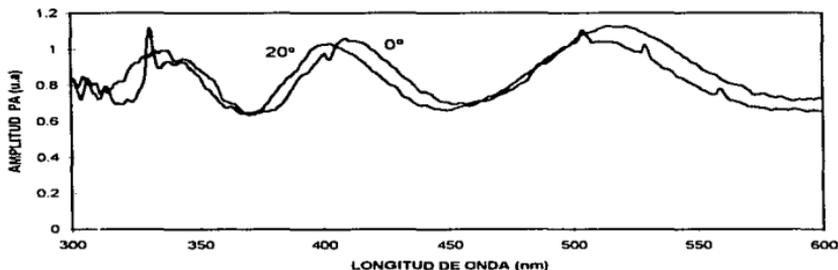


Fig.4.30 Espectros fotoacústicos donde se muestran patrones de interferencia en la película delgada de AlN preparada con 90% de N₂ y depositada sobre silicio a dos ángulos diferentes

En la fig.4.30 se muestra dos espectros fotoacústicos obtenidos para una película delgada de AlN dopada con 90% de N₂ depositada sobre sustrato de Si (Muestra opaca) a dos ángulos de incidencia uno perpendicular y el otro a 20° de la perpendicular del eje de incidencia. Los picos que se presentan en éstos espectros son generados por ruido externo. Se observa que los patrones de interferencia (máximos y mínimos) se desplazan una cierta distancia, por lo que es posible aplicar la técnica descrita anteriormente para determinar el espesor en éste tipo de películas.

Para determinar mejor el índice de refracción y el espesor de la película se tomó los espectros de absorción a dos ángulos con mayor diferencia (0° y 50°) y a un mayor intervalo de longitudes de onda para tener más franjas de interferencia. En la fig.4.31 se muestran los espectros de absorción para una película delgada de AlN preparada con 50% de N₂ y depositada sobre silicio. Claramente se observa un corrimiento de los máximos y mínimos,

entre mayor sea la diferencia entre los ángulos de incidencia es más claro el espaciamiento entre picos consecutivos.

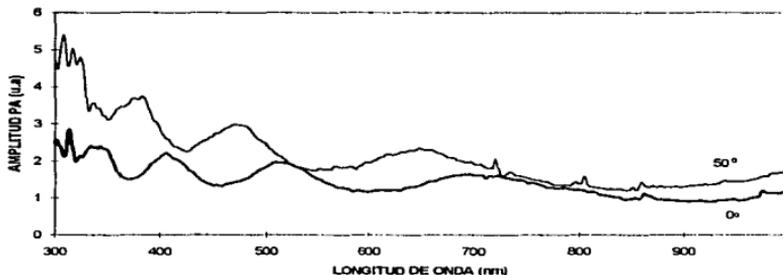


Fig. 4.31 Espectros fotoacústicos a distintos ángulos de incidencia para la película delgada de AlN preparada con 50% de N_2 y depositada sobre silicio.

Para determinar el espesor de la película delgada es necesario conocer primero el índice de refracción, esto lo podemos deducir de la ec.4.5 empleando los máximos que se encuentran en la región del espectro acústico comprendido entre 350 nm y 550 nm. Con el índice de refracción obtenido calculamos el espesor de la película delgada empleando la ec.4.4 y un solo espectro a cualquiera de los dos ángulos.

| Índice de refracción | Espesor (nm) |
|----------------------|--------------|
| 1.89 | 506 |

El mismo procedimiento se siguió para determinar el índice de refracción y espesor de la película delgada pero en la región del espectro comprendido entre 550 y 900 nm.

| Índice de refracción | Espesor (nm) |
|----------------------|--------------|
| 1.58 | 619 |

De los datos se observa que el índice de refracción no es constante en toda la región del espectro medido, lo cual se esperaba, ya que si fuera constante el espaciamiento entre máximos debería ser el mismo en cualquier región del espectro tomado. Aquí aunque el espesor debe ser razonablemente el mismo varía ligeramente y puede deberse a un corrimiento de alguno de los máximos por ruido.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Las técnicas fotoacústicas con celda abierta y celda cerrada son empleadas como técnica alternativa no destructiva para resolver problemas de caracterización térmica, difíciles o imposibles de resolver por las técnicas convencionales.

Una de estas técnicas con celda abierta (OPC), permitió el empleo de una celda fotoacústica de volumen mínimo para determinar la difusividad térmica en materiales sólidos opacos, aunque también es posible en polímeros [28], biopolímeros[20] y semiconductores. La difusividad térmica puede obtenerse a partir del ajuste de los datos experimentales de la fase de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación o de la amplitud de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación.

Las lámparas de arco empleadas en la excitación aumentan considerablemente la señal acústica en comparación con los láseres de baja potencia, esto tiene que ver con el hecho de que entre más potencia de excitación se tenga, mayor será la señal fotoacústica, ya que para este tipo de estudio la monocromaticidad de la luz de excitación no es necesaria. Es posible también usar láseres de mayor potencia.

Los resultados experimentales obtenidos con esta técnica, para la muestra de Al de 434 μm de espesor, son congruentes con los reportados en la literatura [5]. Las principales fuentes de la señal fotoacústica son la difusión térmica y la expansión termoelástica de la muestra, las regiones en las que una es más importante que la otra, tiene que ver con el espesor y la difusividad térmica del material, puesto que existe una frecuencia crítica en donde se da una transición entre un régimen y otro. Como un caso particular cuando la muestra es una placa sólida gruesa, ésta cae en el régimen térmicamente denso y la expansión termoelástica es la principal fuente que genera la señal fotoacústica y mediante un ajuste de los datos experimentales es posible deducir la difusividad térmica, como se obtuvo con la placa de Al. El comportamiento experimental de la amplitud de la señal PA y de la fase con la frecuencia de modulación aseguró que la expansión termoelástica es la responsable de la señal PA.

Una segunda técnica de espectroscopia fotoacústica fue aplicada para obtener espectros de absorción similares a los ópticos, determinándose la sensibilidad de dos diferentes tipos de celda, la convencional (celda cerrada) y la celda abierta OPC. Esta técnica permitió medir absorción en polvos, donde los métodos ópticos presenta dificultades.

Se empleó una celda cerrada construida en los talleres del CIUNAM (diseño proporcionado por el Dr. H. Vargas del CINVESTAV); con la cual se pudo obtener espectros de absorción en sólidos y especialmente en polvos, aunque se encontró una mayor señal acústica en materiales sólidos cuando se utilizó la celda abierta.

Así, se demostró que empleando materiales de fácil acceso, es posible tener una celda cerrada de bajo costo (\approx \$ 200) y de alta sensibilidad, el dispositivo es de fácil reproducción de acuerdo al diseño planteado.

Con la celda cerrada se lograron obtener espectros de absorción de polvos en estado puro, para el CdS los espectros son similares a los reportados [25, p. 171] y permiten determinar el salto de banda (2.48 eV). Para los colorantes disueltos en distintos solventes, los espectros reportados son obtenidos ópticamente (espectrofotómetro), pero no es posible obtenerlos por éste método en estado puro, es decir, como polvos.

Se obtuvieron espectros de absorción de muestras sólidas transparentes con celda cerrada y con celda abierta. Estos son idénticos a los obtenidos por técnicas ópticas y como resultado más importante, se encontró que la sensibilidad de la celda abierta (OPC) es un orden de magnitud mayor que la de la celda cerrada, además de que es mucho menor el ruido que llega a detectarse.

Por lo tanto, las ventajas de la espectroscopia fotoacústica sobre las técnicas ópticas convencionales son que es posible tomar espectros de absorción en materiales opacos y en polvos en estado puro, como lo demuestran los resultados experimentales.

Los arreglos experimentales empleados en estas técnicas fotoacústicas tienen la ventaja de ser simples y confiables. Las celdas PAS (abierta y cerrada) son económicas y fáciles de reproducir, puesto que los materiales empleados en su fabricación son accesibles, como el micrófono de electrete empleado como detector, ya que tiene un precio comercial de \$ 15.0, y presenta una sensibilidad comparable a los detectores fotoacústicos comerciales.

Los estudios realizados sobre absorción fotoacústica en películas delgadas de AIN mostraron patrones de interferencia similares a los que se obtienen ópticamente, lo cual nos da una posibilidad para emplear la técnica fotoacústica para medir espesores e índices de refracción de películas delgadas depositadas sobre sustratos opacos en trabajos futuros.

REFERENCIAS

- 1.- Bell, A. G. (1880) Am. J. Sci. 20, 305.
- 2.- Bell A. G. (1881). Philos. Mag. 11, (5) 510.
- 3.- Gorelik, G. (1946). Dokl. Akad. Nauk SSSR 54, 779.
- 4.- Luft, K. F. (1943). Z Tech. Phys. 24, 97.
- 5.- Mercadier, M. E. (1881). C. R. Hebd. Serv. Acad. Sci. 92, 409.
- 6.- Pfund, A. H. (1939). Science 90, 326.
- 7.- Preece, W. H. (1881). Proc. R. Soc. Lond. 31, 506.
- 8.- Rayleigh (Lord) (1881). Nature (Lond). 23, 274.
- 9.- Roentgen, W. C. (1881). Philos. Mag. 11, (5) 308.
- 10.- Slodobskaya, P. V. (1948). Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 12, 656.
- 11.- Tyndall, J.(1881). Proc. R. Soc. Lond. 31, 307.
- 12.- Viengerov, M. L. (1938). Dokl. Akad. Nauk SSSR 19, 687.
- 13.- Viengerov, M. L. (1945). Dokl. Akad. Nauk SSSR 19, 182.
- 14.- Parker, J. G. (1973), Appl. Opt. 12, 2974.
- 15.- A. Rosencwaig and Gersho A. (1975). Science 190, 556.
- 16.- A. Rosencwaig and Gersho A. (1976) *Theory of the photoacoustic effect* J.Appl.Phys.47 64-9.
- 17.- Bennett, H. S. and Forman, R. A. (1976). Appl. Opt. 15, 2405.
- 18.- Aamodt, L. C., Murphy, J.C., and Parker, J. G. (1977), J. Appl. Phys. 48, 927.
- 19.- Wetsel, G. C., Jr., and McDonald, F. A. (1977a). Appl. Phys. Lett., 30, 252.
- 20.- Mario Rodriguez Garcia. Aplicaciones de la Espectroscopia fotoacústica al estado de propiedades térmicas y estructurales de biopolímeros y semiconductores. Tesis doctoral CINVESTAV (Octubre, 1995).

- 21.- Marquezini and Vargas H, Miranda L.C.M 1990 *Open photoacoustic cell spectroscopy* Meas Sci. Technol. 2.
- 22.- Morese P.M. 1948 *Vibrations and sound* (New York McGraw-Hill) p. 193.
- 23.- G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand (1983), J. Appl. Phys. 54, 2383.
- 24.- Wetsel, G. C., Jr., and McDonald, F. A. (1978), J. Appl. Phys. 49, 2313.
- 25.- A. Rosencwaig 1980 *Photoacoustic Spectroscopy* (New-York Wiley).
- 26.- Vargas H and Miranda L. C.M. 1988 *Photoacoustic and related photothermal techniques* Phys.Rev. 161 45-101.
- 27.- Perondi L. F and Miranda L.C.M 1987 *Minimal-volumen photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity, effect of the thermoelastic sample bending* J. Appl. Phys. 62 2955-9.
- 28.- Leite N.F Cella N, Vargas H and Miranda LCM 1987 *Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils* J. Appl. Physic. 61.
- 29.- Pereira C.A and Vargas H 1992 *OPC technique in vivo studies in plant photosynthesis research* Meas Sci Technol.3.
- 30.- Mansanares A.M and Vargas H 1990 *Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems* Phy. Rev. V 42 N 7.
- 31.- Mansanares A.M and Vargas H 1991 *Photoacoustic characterization of a two-layer system* J. Appl. Phys. 70 (11).
- 32.- Bento A.C and Vargas H. 1989 *Open Photoacoustic Cell X-Ray Detection*, Appl. Phys. B 48.
- 33.- Charpentier P and Lepoutre F. 1982 *Photoacoustic measurement of thermal diffusivity description of the drum effect* J. Appl. Phys 53.
- 34.- Villagrán, C, García S. C. *Photoacoustic analysis of simulated emission in pulsed dye laser*. Appl. Phys. B, vol 61, pag.361-366, 1995.
- 35.- Villagrán, C, García S. C. *Photoacoustic method for real-time measurement of laser beam diameter and position to facilitate laser cavity alignment*. Rev. Sci. Instrum, vol 66, No.6, pag. 3500-3506, 1995.
- 36.- Harrik N. J. *Determination of refractive index and film thickness from interference fringes*. Applied Optics. Vol 10, No. 10, 1971.