



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**Análisis por medio de ondas térmicas de películas poliméricas  
delgadas y determinación de las propiedades ópticas, térmicas y  
eléctricas de óxidos de titanio ( $Ti_2O_3$  y  $TiO_2$ )**

TESIS

Que presenta

**Mareny Guadalupe Fernández Olaya**

Para obtener el grado de

**Doctora en Ciencias**

en

**Fisicoquímica**

Directores de Tesis:

**Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez      Dr. Juan José Alvarado Gil**

Mérida, Yucatán, México

Febrero de 2024

*A mi madre, por un logro más juntas.*

*A mi pequeña, que pudo ver el inicio de este proyecto,*

*pero no el producto final.*

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres, es especial a mi madre, quién siempre ha estado apoyándome en el transcurso de este proceso y en la aventura llamada vida. A mi hermosa Kira, gracias por los grandes momentos compartidos durante más de 16 años, espero que hoy estés corriendo felizmente en el Cielo de los perritos.

A mis directores de tesis, Dr. Juan José Alvarado Gil, Dr. Miguel Ángel Ruiz Gómez, por el tiempo, apoyo y conocimientos brindados a lo largo de mi trabajo de tesis y el programa de doctorado.

De igual manera agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado con CVU: 706871 y al proyecto CB-2017/2018-A1-S-21018.

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriale del Sureste del Cinvestav-Unidad Mérida apoyado por los proyectos: FOMIX Yucatán 2008–108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 188345, 204822, 292692, 294643. Al M.C. Daniel Aguilar Treviño, y Dr. Víctor Rejón, por el apoyo técnico en DRX y SEM. A los auxiliares e ingenieros del CINVESTAV, Mérida porque siempre me brindaron su apoyo de la mejor manera, en especial al M.C. José Bante Guerra.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, a la Dra. Adriana Franco Bacca, al M.C. José Abraham Espinoza Chan y al Dr. Eduardo Flores, por su apoyo en la preparación y caracterización de muestras.

A los doctores Geonel Rodríguez, David Meneses, Luis Díaz y Rubén Medina por su dedicación a la revisión del trabajo presentado.

# RESUMEN

En el ámbito de la ciencia de los materiales, comprender las propiedades térmicas de los componentes de un sistema físico es fundamental para determinar la interacción entre estos y el medio circundante, y definir el funcionamiento del conjunto. Estos conocimientos también permiten seleccionar y optimizar las características físicas de los materiales a fin de mejorar el sistema en general.

Los sistemas formados por una capa delgada sobre un sustrato grueso constituyen la base de diversas aplicaciones tecnológicas, como componentes electrónicos, recubrimientos protectores o activos, generación y almacenamiento de energía, biomedicina, ciencia y tecnología de alimentos, entre muchos otros. Los procesos de transporte de calor que ocurren en estos sistemas involucran una serie de complejos fenómenos físicos a macro, micro y nanoescala que pueden estudiarse con ecuaciones de transporte, y que en el caso de escalas relativamente grandes obedecen modelos simples de difusión térmica. En particular, determinar el papel que juega en el transporte térmico una capa delgada sobre un sustrato presenta desafíos considerables. Esta complejidad surge principalmente por la dificultad de aislar los efectos de transferencia de calor de la película de la influencia inherente del sustrato.

En la primera parte de esta tesis se aborda, desde un punto de vista teórico-experimental, el transporte térmico de una capa delgada sobre un sustrato bajo el esquema de la ecuación de transporte de Fourier. La idea fundamental es establecer una metodología simple que permita determinar las propiedades térmicas de la capa delgada. Los análisis experimentales se realizaron de manera rigurosa a través de la técnica de espectroscopía fotoacústica. Nuestros análisis muestran que se consigue determinar de manera precisa la capacidad calorífica volumétrica intrínseca de las capas delgadas, en particular de películas poliméricas de PEDOT:PSS y biopolímeros en base a almidón, de espesor micrométrico sobre sustratos gruesos. En consecuencia, este trabajo permite explorar de manera integral el alcance, las limitaciones y las perspectivas de emplear la metodología propuesta en diversos sistemas físicos similares.

En la segunda parte del trabajo, se aborda otro tema de gran interés en los avances tecnológicos de este siglo, las propiedades de transporte térmico y eléctrico de óxidos de titanio. En este caso el más utilizado es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que debido a su ancho de banda prohibida y excelente estabilidad química es muy utilizado en celdas solares, fotocatalisis, recubrimientos, catalizador e incluso como pigmento blanco en diferentes productos de la vida cotidiana. Sin embargo, uno de los grandes retos en esta área es determinar las propiedades térmicas de los diferentes tipos de óxidos de titanio. Este problema se abordó comenzando con un precursor de sesquióxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) en forma de polvo e induciendo cambios en las fases cristalinas por medio de tratamientos térmicos. Para realizar los análisis del transporte se utilizaron los métodos de Ångström y Van der Pauw en muestras con forma de pastillas. Nuestros resultados muestran que la difusividad térmica es pequeña para alto contenido de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , aumentando cuando esta fase cristalina disminuye, y a tratamientos térmicos mayores, donde las fases cristalinas de la anatasa y rutilo se han consolidado, la difusividad térmica vuelve a disminuir. En contraste, la resistividad eléctrica es pequeña, prácticamente para todas las fases, alcanzando un máximo al tratamiento de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , donde comienzan a dominar las fases anatasa y rutilo. Un resultado muy interesante es que la difusividad térmica tiende a disminuir al crecer la densidad del material.

# ABSTRACT

In the realm of materials science, understanding the thermal properties of the components in a physical system is essential for determining their interaction with the surrounding environment and defining the overall system's performance. This knowledge also enables the selection and optimization of the physical characteristics of materials to enhance the system in general.

Systems composed of a thin layer on a thick substrate form the basis of various technological applications, such as electronic components, protective or active coatings, energy generation and storage, biomedicine, food science and technology, among many others. Heat transport processes occurring in these systems involve a series of complex physical phenomena at macro, micro, and nanoscale that can be studied using transport equations. For relatively large scales, thermal diffusion models are applicable. Determining the role played by a thin layer on a substrate in thermal transport presents considerable challenges. This complexity arises mainly due to the difficulty of isolating heat transfer effects of the film from those inherent to the substrate.

The first part of this thesis addresses, from a theoretical-experimental perspective, the thermal transport of a thin layer on a substrate under the framework of the Fourier transport equation. The fundamental idea is to establish a simple methodology to determine the thermal properties of the thin layer. Experimental analyses were rigorously conducted using the photoacoustic spectroscopy technique. Our analyses show that it is possible to precisely determine the intrinsic volumetric heat capacity of thin layers, particularly polymeric films of PEDOT:PSS and biopolymers based on starch, with micrometer thickness on thick substrates. Consequently, this work allow a comprehensive exploration of the scope, limitations, and prospects of employing the proposed methodology in various similar physical systems.

In the second part of the work, another topic of great interest in the technological advancements of this century is addressed, the thermal and electrical transport properties of titanium oxides. In this case, the most used is titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), which, due to its wide

band gap and excellent chemical stability, is widely used in solar cells, photocatalysis, coatings, catalysts, and even as a white pigment in various everyday products. However, one of the significant challenges in this area is determining the thermal properties of different types of titanium oxides. This problem was addressed by starting with a titanium sesquioxide ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) precursor in powder form and inducing changes in crystalline phases through heat treatments. Ångström and Van der Pauw methods were used for transport analyses on samples in the form of compacted pellets. Our results show that the thermal diffusivity is small for the highest content of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , which increases when this crystalline phase diminishes, and that for thermal treatments at higher temperatures, in which the anatase and rutile phases become consolidated, the thermal diffusivity diminishes again. In contrast, the electrical resistivity is small for all the crystalline phases, reaching a maximum for the thermal treatment at 500 °C, at which the phases of anatase and rutile dominate. Interestingly the thermal diffusivity tends to decrease when the density of the material grows.

# CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	i
RESUMEN .....	ii
ABSTRACT .....	iv
CONTENIDO .....	vi
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABLAS .....	xiv
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>Capítulo 1. Marco teórico. Técnicas de Espectroscopía Fototérmica</b> .....	<b>3</b>
1.1 Propiedades térmicas .....	6
1.2 Regímenes térmicos .....	10
1.3 Espectroscopía fotoacústica .....	13
1.4 Análisis del transporte de ondas térmicas por el método de Ångström.....	15
1.5 Referencias .....	18
<b>Capítulo 2. Análisis del transporte de ondas térmicas en sistemas de dos capas y el papel de la geometría, el espesor y la interfase</b> .....	<b>20</b>
2.1 Introducción .....	20
2.2 Sistema de dos capas continuas .....	21
2.2.1 Formación de menisco .....	25

2.2.2 Proceso de evaporación del solvente .....	29
2.2.3 Simulaciones para diferentes propiedades térmicas del solvente .....	32
2.2.4 Evaporación de mezcla poliméricas .....	35
2.3 Sistema de dos capas con resistencia térmica ( $R_T$ ) .....	39
2.4 Referencias .....	46
<b>Capítulo 3. Metodología teórica y experimental .....</b>	<b>49</b>
3.1 Metodología para espectroscopía fotoacústica .....	49
3.1.1 Análisis numérico .....	49
3.1.2 Preparación de muestras .....	51
3.1.3 Arreglo experimental .....	51
3.1.4 Caracterización del sustrato .....	53
3.1.5 Determinación de espesores .....	54
3.2 Caracterización de óxidos de titanio .....	54
3.2.1 Polvos de óxidos de titanio .....	55
3.2.1.1 Molienda mecánica .....	55
3.2.1.2 Tratamiento térmico .....	55
3.2.1.3 Caracterización morfológica mediante SEM .....	56
3.2.1.4 Caracterización estructural mediante DRX .....	56
3.2.2 Caracterización óptica, térmica y eléctrica .....	57
3.2.2.1 Fabricación de pastillas .....	57
3.2.2.2 Espectroscopía UV-Vis-NIR .....	59
3.2.2.3 Difusividad térmica medida por el método de Ångström .....	60

3.2.2.4 Resistividad eléctrica por el método Van der Pauw .....	61
3.3 Referencias .....	63
<b>Capítulo 4. Resultados. Análisis por medio de ondas térmicas</b> .....	<b>65</b>
4.1 Caracterización térmica de películas poliméricas delgadas utilizando espectroscopía fotoacústica .....	65
4.1.1 Aproximación lineal .....	66
4.1.2 Resultados experimentales .....	73
4.2 Análisis de transferencia de calor en óxidos de titanio .....	85
4.2.1 Caracterización de los polvos de óxidos de titanio .....	85
4.2.2 Propiedades ópticas .....	93
4.2.3 Resultados de la caracterización térmica y eléctrica .....	97
4.3 Referencias .....	101
<b>Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas .....</b>	<b>105</b>
<b>Apéndice. Eficiencia de conversión no radiativa en perovskitas mixtas de haluro de plomo .....</b>	<b>108</b>
A.1 Metodología y arreglo experimental .....	109
A.1.1 Preparación de las muestras .....	109
A.1.2 Caracterización óptica .....	110
A.1.3 Análisis y esquema de la espectroscopía fotoacústica .....	110
A.2 Resultados .....	113
A.3 Referencias .....	118

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Esquema de diferentes efectos fototérmicos producidos debido a la incidencia de radiación. Imagen adaptada a partir de [6,7].....	5
<b>Figura 1.2.</b> Propiedades térmicas para la determinación de la conducción y almacenamiento de calor en un material.....	10
<b>Figura 1.3.</b> Esquema de los regímenes ópticos y térmicos que influyen en el análisis de las propiedades térmicas. Imagen adaptada a partir de [4,6].....	11
<b>Figura 1.4.</b> Esquema representando: a) las etapas del funcionamiento de la técnica de PAS, y b) estructura general de la celda fotoacústica.....	13
<b>Figura 1.5.</b> Esquema donde se representa la metodología de Ångström. Imagen adaptada a partir de [28].....	16
<b>Figura 2.1.</b> Esquema de análisis para el sistema de dos capas.....	22
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de difusión de calor a través de una muestra de espesor ( $l$ ), generado por un láser modulado a una frecuencia ( $f$ ).....	23
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de la configuración geométrica para el desarrollo del menisco en el proceso de evaporación, a) primera etapa, b) segunda etapa, con el líquido en los extremos del contenedor, donde el área rayada corresponde al volumen $V_r$ .....	27
<b>Figura 2.4.</b> Esquema de la capa efectiva entre el líquido y el aire (área sombreada), en contacto con el sustrato.....	29
<b>Figura 2.5.</b> Comparación de los modelos de evaporación para el sistema de dos capas, donde la segunda capa es una muestra líquida; a) Tasa de evaporación, b) $T_N$ , donde la primera aproximación considera un proceso lineal en ambas etapas; y la segunda aproximación incluye un proceso exponencial en la segunda etapa.....	32
<b>Figura 2.6.</b> Comparación de la amplitud, $T_N$ , de los modelos de evaporación para el sistema de dos capas, a) variación de la difusividad térmica de la segunda capa, como fracción de la difusividad térmica de la primera capa; b) variación de la efusividad térmica de la segunda capa, como fracción de la efusividad térmica de la primera capa.....	33
<b>Figura 2.7.</b> Comparación de los modelos de evaporación, para la temperatura modulada y normalizada $T_N$ , para el sistema de dos capas, con variación de diferentes parámetros, a)	

variación en frecuencia, b) variación en la densidad del solvente, c) variación en el espesor del sustrato..... 35

**Figura 2.8.** Comparación de los modelos de evaporación de una mezcla polímero-solvente, a) espesor final de la segunda capa y b)  $T_N$  para el sistema de dos capas, de acuerdo con el porcentaje de masa de polímero (%  $m_p$ ) utilizado en la mezcla; c)  $T_N$  para el sistema de dos capas en función de la frecuencia utilizada..... 39

**Figura 2.9.** Esquema de análisis para el sistema de dos capas con resistencia térmica..... 40

**Figura 2.10.** Comparación de las señales normalizadas del sistema de dos capas de 100  $\mu m$  para diferentes valores de conductividad térmica de la intercapa con a) capas externas de oro; b) zoom para el sistema de dos capas de oro; c) capas externas de acero 304; d) capas de poliestireno, en este caso todos los perfiles térmicos están sobrepuestos. Las unidades para la resistencia térmica ( $R_T$ ) son  $m^2KW^{-1}$ , mientras que para las conductividades térmicas ( $k_{RT}$ ) son  $Wm^{-1}K^{-1}$ ..... 44

**Figura 2.11.** Comparación de las señales normalizadas del sistema de dos capas con resistencia térmica (considerando una intercapa de 1  $\mu m$  de espesor), para la configuración a) capas de oro de diferentes espesores; b) dos capas de 100  $\mu m$  de diferentes materiales (capa inferior de acero, capa superior de oro)..... 45

**Figura 3.1.** Diagrama esquemático de la celda fotoacústica..... 52

**Figura 3.2.** Esquema del arreglo experimental para el análisis por medio de espectroscopía fotoacústica..... 53

**Figura 3.3.** Esquema de rampa de temperatura utilizada para la oxidación a diferentes temperaturas de los polvos de  $Ti_2O_3$  comercial molido..... 56

**Figura 3.4.** Configuración del arreglo experimental para la caracterización de las pastillas mediante espectroscopía óptica UV-Vis-NIR..... 59

**Figura 3.5.** Arreglo experimental aplicando el método de Ångström para la medición de la difusividad térmica de las pastillas fabricadas..... 61

**Figura 3.6.** Arreglo experimental aplicando el método de Van der Pauw para la medición de resistividad eléctrica de las pastillas fabricadas..... 63

**Figura 4.1.** Temperatura normalizada,  $T_N$ , en función del espesor  $l_2$ , para diferentes tipos de materiales para a) espesores entre 0 a 100  $\mu m$ ; b) acercamiento de 0 a 12  $\mu m$ ..... 67

**Figura 4.2.** Comparación para las diferencias de las temperaturas normalizadas en función del espesor de la segunda capa, entre la solución completa (Ec. 2.8, línea punteada) y la

expresión aproximada a segundo orden (Ec. 4.18, línea continua), para diferentes materiales (ver Tabla 3.1).....	72
<b>Figura 4.3.</b> Señal fotoacústica para la amplitud normalizada en función del tiempo para biopolímero de almidón, PEDOT:PSS diluido en agua al 10%, y PEDOT:PSS diluido en alcohol isopropílico, al 60%.....	74
<b>Figura 4.4.</b> Patrón de difracción de rayos X para el sustrato de acero inoxidable 304 [5]... 76	
<b>Figura 4.5.</b> Imágenes representativas SEM de la sección transversal de la película formada después de la evaporación del solvente para a) 10% PEDOT:PSS diluido en agua, b) 60% PEDOT:PSS y c) 70% PEDOT:PSS ambos diluidos en alcohol, y d) Biopolímero de almidón al 1% de sorbitol.....	78
<b>Figura 4.6.</b> Ajuste de la amplitud normalizada en función del espesor, para a) PEDOT: PSS diluido en agua, b) PEDOT: PSS diluido en alcohol isopropílico y c) Biopolímero de almidón.....	79
<b>Figura 4.7.</b> Comparación entre las amplitudes normalizadas para el PEDOT:PSS y el biopolímero de almidón. La línea punteada representa la simulación numérica utilizando la Ec. 2.8, y las líneas continuas corresponden a la Ec. 4.18.....	82
<b>Figura 4.8.</b> Comparación de la dependencia de los espesores entre la temperatura normalizada simulada para la Ec. 2.8, línea punteada, y la aproximación (Ec. 4.18, línea continua) a diferentes frecuencias de modulación.....	84
<b>Figura 4.9.</b> Imágenes SEM-SEI representativas de la muestra comercial de $Ti_2O_3$ a diferentes magnificaciones a) 2,000X, y b) 10,000X.....	86
<b>Figura 4.10.</b> Imágenes SEM representativas de la muestra comercial de $Ti_2O_3$ molida mecánicamente durante: a y b) 12 horas, c y d) 24 horas, e y f) 36 horas.....	87
<b>Figura 4.11.</b> Patrones de difracción de DRX obtenidos para: a) muestras de $Ti_2O_3$ comercial sin moler ( $P_c$ ) y molido ( $P_m$ ); b) las muestras tratadas a diferentes temperaturas utilizando como precursor $Ti_2O_3$ comercial molido. Para la identificación de las fases cristalinas se consideraron las fichas: 96-900-8083 del $Ti_2O_3$ , 96-231-0726 del $Ti_3O_5$ , 96-900-4145 del $TiO_2$ rutilo y 96-500-0224 $TiO_2$ anatasa [31].....	89
<b>Figura 4.12.</b> Análisis semi-cuantitativo de las fases detectadas por medio del análisis de DRX en los polvos de $Ti_2O_3$ comercial sin moler ( $P_c$ ) y molido ( $P_m$ ) y los polvos obtenidos a diferentes temperaturas utilizando como precursor $Ti_2O_3$ comercial molido.....	90

<b>Figura 4.13.</b> Imágenes SEM representativas de a) polvo comercial $Ti_2O_3$ molido, y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico a b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C, e) 700 °C y f) 800 °C utilizando como precursor $Ti_2O_3$ comercial molido.....	91
<b>Figura 4.14.</b> Porcentaje atómico de titanio (Ti) y oxígeno (O) determinado mediante análisis SEM-EDS del polvo comercial $Ti_2O_3$ molido ( $P_m$ ) y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico de 400 °C a 800 °C utilizando como precursor $Ti_2O_3$ comercial molido.....	93
<b>Figura 4.15.</b> Fotografía de las pastillas preparadas utilizando el polvo comercial $Ti_2O_3$ molido ( $P_m$ ) y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico de 400 °C a 800 °C utilizando como precursor $Ti_2O_3$ comercial molido.....	94
<b>Figura 4.16.</b> a) Espectros de absorción UV-Vis obtenidos para las pastillas preparadas utilizando polvo comercial $Ti_2O_3$ molido ( $P_m$ ) y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico de 400 °C a 800 °C utilizando como precursor $Ti_2O_3$ comercial molido, y b) diagramas de Tauc para la determinación de la $E_g$ .....	96
<b>Figura 4.17.</b> Amplitudes obtenidas para el análisis de muestras por el método de Ångström para a) la muestra $Ti_2O_3$ molida ( $P_m$ ), y las muestras a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C, e) 700 °C, y f) 800 °C; donde la línea negra representa la temperatura de la fuente de calentamiento y la línea roja representa la temperatura superficial de la muestra.....	98
<b>Figura 4.18.</b> a) Difusividad térmica (cuadros negros) la resistividad eléctrica (cuadros azules), en función de temperatura de tratamiento, b) difusividad térmica en función de la densidad de las muestras.....	99
<b>Figura A.1.</b> Configuración experimental a) esquema del sistema de PAS, b) geometría del sistema de dos capas.....	112
<b>Figura A.2.</b> Imagen SEM-SEI de la estructura de la muestra: vidrio, ITO, c- $TiO_2$ , m- $TiO_2$ , perovskita [12].....	114
<b>Figura A.3.</b> Espectros de a) transmitancia, y b) reflectancia óptica para las muestras PV, $TiO_2$ +ITO y carbón negro.....	115
<b>Figura A.4.</b> Señal PAS para a) la fase, b) la amplitud de la muestra PV (celda semicompleta) y carbón negro (referencia) a 700 nm de longitud de onda, en el rango de 10 Hz a 50 Hz.....	115

**Figura A.5.** a) señal PAS de amplitud en función de la longitud de onda, para la muestra PV y el carbón negro a una frecuencia de 17 Hz, b) amplitud normalizada de la muestra PV, utilizando el carbón negro como referencia..... 116

**Figura A.6.** Valores espectrales de la eficiencia de conversión de luz a calor para la muestra PV (celda semicompleta), utilizando la Ec. A5..... 117

# LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Características de los principales métodos de espectroscopía fototérmica. Tabla adaptada a partir de [8].....	5
<b>Tabla 2.1.</b> Condiciones de frontera.....	23
<b>Tabla 2.2.</b> Propiedades térmicas del sustrato y el solvente [20].....	31
<b>Tabla 2.3.</b> Propiedades térmicas del sustrato, polímero y el solvente [20].....	37
<b>Tabla 2.4.</b> Propiedades térmicas del sistema de dos capas con resistencia térmica intermedia [20].....	43
<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades térmicas de la segunda capa, para diferentes materiales utilizados en la simulación [1].....	50
<b>Tabla 3.2.</b> Detalles experimentales usados en la fabricación de pastillas de los diferentes polvos.....	58
<b>Tabla 4.1.</b> Propiedades térmicas para PEDOT: PSS y biopolímeros de almidón, obtenidos a partir del ajuste de los valores experimentales presentados en la Figura 4.6 usando la Ec. 4.21.....	80
<b>Tabla 4.2.</b> Valores de energía ( $E_{gi}$ ) calculados mediante el método de Tauc para las muestras tratadas térmicamente de 500 °C a 800 °C.....	96

# INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el análisis de materiales mediante técnicas no invasivas ha experimentado un gran desarrollo, tanto en investigaciones teóricas como experimentales. Estos avances han permitido evaluar propiedades ópticas, eléctricas y térmicas en materiales de alta complejidad y su participación en diferentes sistemas.

La evaluación de las propiedades de transporte en diversos materiales se ha convertido en un tema de gran interés, debido a su diversidad de aplicaciones. Los fenómenos físicos involucrados se manifiestan a diferentes niveles y escalas espaciales y temporales. Una de las metodologías que permite realizar estudios de transporte de calor en materiales complejos, compuestos e inhomogeneos, con una buena precisión, repetibilidad y confiabilidad consiste en la generación de ondas térmicas y análisis de cómo se transmiten esas ondas en el material bajo estudio.

El objetivo de este trabajo es estudiar los fenomenos de transporte por medio de ondas térmicas en dos tipos de sistemas, el primero es un sistema de capas donde se evalua la capacidad de la técnica de espectroscopía fotoacústica para poder estudiar capas muy delgadas sobre un sustrato grueso; el segundo es el análisis del transporte de ondas térmicas en óxidos de titanio, por el método de Ångström.

En este trabajo se desarrolló el análisis teórico de un sistema de dos capas continuo, donde la segunda capa decrece durante el desarrollo de la película. El análisis se realizó de manera teórica por medio de un modelo de capas basado en la ecuacion de Fourier. Adicionalmente, los estudios experimentales se realizaron mediante espectroscopía fotoacústica en tiempo real durante la formación de la película.

Por otra parte, para estudiar el transporte de calor en muestras compactadas de polvos de óxidos de titanio, el análisis de ondas térmicas se realizó utilizando el método de Ångström, el cual permite medir el desfase entre las ondas térmicas generadas en una cara de la muestra y las ondas térmicas transmitidas en la cara opuesta. Estas mediciones se complementan con

estudios de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales con la finalidad de analizar la evolución de las fases de los óxidos de titanio.

En el capítulo 1, se presenta un resumen de las propiedades térmicas, y los principios de las técnicas utilizadas en este trabajo.

En el capítulo 2, se resuelve la ecuación de difusión del calor de Fourier para un sistema de dos capas, con condiciones de frontera continuas en las interfases de las capas, y también un sistema con resistencia térmica intermedia. Con la finalidad de estudiar la formación de capas, se considera el caso en donde la segunda capa es una solución que se evapora en el tiempo. Se analizaron diferentes escenarios que gobiernan el proceso de evaporación y, mediante simulaciones numéricas se describieron los efectos en las señales de amplitud.

En el capítulo 3, se presenta, detalladamente, la metodología utilizada, tanto para el análisis teórico, como para los esquemas experimentales desarrollados y la caracterización general que se llevó a cabo para el estudio de las películas poliméricas delgadas, mediante la espectroscopía fotoacústica. Adicionalmente se exponen los métodos de Ångström y Van der Pauw para el estudio de los polvos de óxidos de titanio.

Finalmente, se presentan los resultados para ambos tipos de sistemas estudiados. Se muestra el resultado de las señales de amplitud obtenidas mediante espectroscopía fotoacústica de las muestras de PEDOT:PSS y biopolímeros de almidón, los cuales se analizan utilizando la aproximación lineal propuesta en este trabajo, que permite obtener el valor de la capacidad calorífica volumétrica para películas delgadas sobre sustratos gruesos. También se discuten los resultados para los productos del proceso de oxidación del precursor de  $Ti_2O_3$ , y a través de los cambios de fases, se analizan los cambios en el ancho de banda, la variación de la difusividad térmica y la resistividad eléctrica.

# Capítulo 1

## Marco teórico. Técnicas de Espectroscopía Fototérmica

---

La espectroscopía fototérmica incluye un conjunto de metodologías sensibles, no destructivas, que ha mostrado ser muy útil en el estudio de las propiedades ópticas y térmicas de diversos materiales [1-3]. Estas metodologías se basan en el análisis de las variaciones de temperatura generados por el calentamiento del material, que usualmente utilizan una fuente de luz láser modulada o pulsada para excitar la muestra, y se basan en métodos acústicos o térmicos para la detección de los cambios de temperatura [2,4]. Entre las técnicas más conocidas se encuentran las lentes térmicas, radiometría fototérmica, interferometría y espectroscopía fotoacústica, resonador de ondas térmicas, espectroscopía fotopiroeléctrica entre otras [4].

Existen varios fenómenos naturales que se basan en los principios de la espectroscopía fototérmica, por ejemplo, los espejismos en el desierto o patrones de espejo sobre la carretera en días soleados; estos fenómenos se componen de una fuente intensa y regular de luz, en este caso el sol, que incide sobre una muestra (el desierto, la carretera) para poder observar el efecto debido al calentamiento producido por la absorción de la luz, que es la base principal del funcionamiento de estas técnicas [5].

En 1976, A. Rosencwaig y A. Gersho introdujeron el concepto de onda térmica, el cual representa la oscilación espacio temporal de la temperatura generada por una fuente de energía modulada, que es parte de la solución de la ecuación de difusión de calor (Ec. 1.1), que describe la conducción del calor en términos de las propiedades ópticas y térmicas del material [4]:

$$\nabla^2 T(r, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = - \frac{Q(r, t)}{k} \quad (1.1)$$

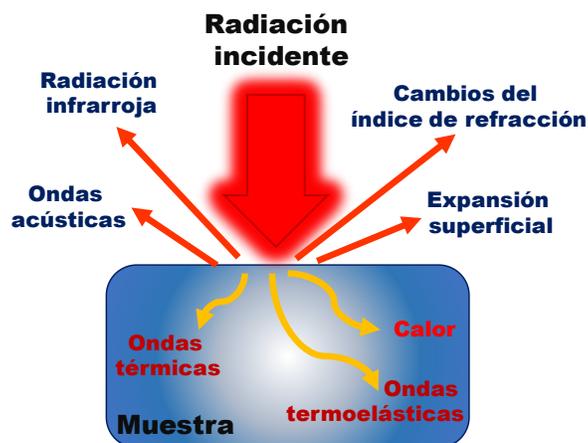
Donde  $k$  es la conductividad térmica en  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , y  $\alpha$  es la difusividad térmica ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ), que establece la velocidad de termalización en un material.  $Q(r, t)$  es la energía de la fuente de calor en  $\text{Wm}^{-2}$  y  $T(r, t)$  es la temperatura modulada en  $K$ , la cual depende de la coordenada espacial,  $r$ , y el tiempo,  $t$ .

La excitación de las moléculas debido a la absorción de radiación electromagnética resulta en varios procesos que se pueden clasificar como radiativos y no radiativos. Los procesos radiativos están directamente considerados en varios métodos espectroscópicos como la espectroscopía de fotoluminiscencia para sondear la estructura electrónica de los materiales. La luz se dirige sobre una muestra, donde es absorbida e imparte exceso de energía al material y las moléculas que lo conforman, de tal forma que este exceso de energía puede ser disipado por la muestra a través de la emisión de luz, o luminiscencia. Los procesos no radiativos son mucho más comunes y se basan en la conversión de la radiación electromagnética absorbida en calor. Es posible también que un mismo proceso tenga una fracción de la energía que se canaliza a través de procesos radiativos y otra parte de no radiativos, tal es el caso de la recombinación de portadores electrón-hueco que ocurre en materiales semiconductores. En este caso una fracción se emite como luminiscencia y otra en forma de calor, esta última contribución se puede medir por medio de una técnica fototérmica [5].

Por lo tanto, cuando se absorbe energía ya sea luminosa o no, pulsada o modulada, esta se disipará total o parcialmente a través de la muestra en forma de calor, lo que provocará diferentes efectos sobre el material y su entorno. Algunos de los efectos se observan en la Figura 1.1, donde muchos de estos cambios son la base del desarrollo de los sistemas de detección fototérmicos [4].

Las señales fototérmicas, no solo dependen de las propiedades térmicas, ópticas, mecánicas, y estructurales de las muestras, sino que además presentan una gran dependencia de la señal con los parámetros geométricos, las fuentes de radiación, las celdas que contienen las muestras, esquemas ópticos utilizados, así como de los detectores utilizados. Por lo tanto, la forma de realizar las mediciones fototérmicas es encontrar la propiedad que se relaciona directamente con los cambios de temperatura inducidos y seleccionar el detector sensible a dichos cambios. Específicamente para los efectos de este trabajo, esta clase de dependencias incluyen restricciones para el análisis de películas delgadas (del orden nanométrico y

micrométrico) en los rangos de frecuencia de modulación que pueden ser controlados o monitoreados con la instrumentación utilizada. La Tabla 1.1 resume algunas características de las técnicas o métodos más utilizados de la espectroscopía fototérmica, donde se observan los elementos de detección, y el tipo de señal monitoreada.



**Figura 1.1.** Esquema de diferentes efectos fototérmicos producidos debido a la incidencia de radiación. Imagen adaptada a partir de [6,7].

**Tabla 1.1.** Características de los principales métodos de espectroscopía fototérmica. Tabla adaptada a partir de [8].

<b>Método</b>	<b>Elementos</b>	<b>Señal</b>	<b>Detector</b>
<b>Espectroscopía de lente térmica</b>	Lente esférico divergente	Cambios en la divergencia del haz de prueba (distancia focal)	Fotodiodo o fotodetector multicanal
<b>Radiometría fototérmica</b>	Fluctuaciones de temperatura en la superficie de la muestra	Radiación térmica superficial	Detector infrarrojo
<b>Espectroscopía de rejilla térmica</b>	Rejilla de difracción espacial	Patrón de difracción en el haz de prueba	Fotodetector
<b>Interferometría fototérmica</b>	Cambios en el índice de refracción	Amplitud y fase del haz de prueba	Interferómetro de Mach-Zehnder o Fabry-Perot
<b>Espectroscopía fotoacústica</b>	Celda fotoacústica	Amplitud y fase de la señal acústica	Micrófono acústico

Una parte de este trabajo se centró en el estudio de películas delgadas por medio de la espectroscopía fotoacústica. Sin embargo, para el estudio de las propiedades térmicas de los óxidos de titanio ( $Ti_2O_3$  y  $TiO_2$ ) se utilizó la técnica conocida como método de Ångström. Esta técnica también se basa en el análisis del transporte de ondas térmicas en el material bajo estudio, lo que cambia es la fuente de calor, en vez de usar una fuente de luz como generador del flujo térmico, como en el caso de las técnicas fototérmicas, se usa una fuente de calor que controla la temperatura en una de las caras de la muestra. Esto permite estudiar materiales con espesores mucho mayores que las técnicas fototérmicas, pues es posible generar ondas térmicas con longitudes de difusión muy grandes.

Uno de los aspectos más importantes en las de técnicas que se han presentado en esta sección es definir qué tipo de propiedades térmicas se pueden caracterizar por estos métodos, así como la importancia de definir los regímenes térmicos para el análisis de los resultados. Esto se presentará en las siguientes secciones de este capítulo.

## **1.1 Propiedades térmicas**

Todo tipo de materiales presenta una respuesta a los estímulos térmicos y puede también sufrir cambios en sus propiedades al ser calentados o enfriados. Estos cambios se deben a la cantidad de energía térmica administrada o removida, que a su vez provoca cambios en la energía interna de los átomos o moléculas, debido a que la temperatura que está directamente relacionada con la energía cinética promedio de las partículas que forman muestra o al modificar la energía de enlace de las partículas, lo que puede provocar cambios de fase.

Las propiedades térmicas miden la respuesta de los materiales en dependencia a la cantidad de calor suministrada, que podría dar lugar a un simple aumento de la temperatura, cambios en el volumen, e inclusive transiciones de fase o reacciones químicas. Adicionalmente, muchas de las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas presentan dependencia con la temperatura en diferentes proporciones, y puede ser incluso que algunos de ellos mantengan sus propiedades físicas solo en rangos específicos de temperatura [8].

En general, las propiedades de transporte térmico, como conductividad y difusividad térmica o calor específico, caracterizan la habilidad del material de conducir, transferir o almacenar el calor. Existen dos propiedades principales asociadas con el transporte de calor en los materiales, estas son la habilidad de almacenar calor y la habilidad de transferir calor por medio de conducción. Si una cantidad específica de calor ( $\Delta Q$ ) se administra a un sistema térmicamente aislado, la relación entre el calor y el incremento de temperatura ( $\Delta T$ ) estará dado por [9]:

$$\Delta Q = mC_p\Delta T \quad (1.2)$$

Donde  $m$  es la masa y  $C_p$  es la capacidad calorífica específica a presión constante, propiedad relacionada con la capacidad del material de almacenar calor. Para comparar dos volúmenes iguales de diferentes materiales, esta capacidad de almacenar calor se describe utilizando el producto de la densidad  $\rho$  y la capacidad calorífica específica. Este producto ( $\rho C_p$ ) es la capacidad calorífica volumétrica, y se utiliza para determinar los procesos de conducción de calor y almacenamiento de calor mediante la ecuación de conducción de calor.

Para gases y líquidos, se presenta una diferencia entre la capacidad calorífica específica a presión constante y a volumen constante ( $C_v$ ), debido a la expansión térmica de estas sustancias; sin embargo, para sólidos esta contribución es generalmente pequeña.

Por otro lado, la conductividad térmica,  $k$ , es una propiedad asociada con la conducción de calor, y se define a partir de la Ley de Fourier, la cual en una dimensión tiene la expresión [10]:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} = -k \frac{\Delta T}{d} = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad (1.3)$$

Donde  $q$  es el flujo de calor, es decir, el calor conducido por unidad de tiempo por unidad de área, impulsado por un gradiente de temperatura,  $\frac{\partial T}{\partial x}$ . En la práctica, para mediciones de conductividad térmica, en régimen estacionario, para un flujo constante, se determina la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ), entre dos superficies opuestas de una muestra con una

separación de  $d$ . El cociente entre la distancia y la conductividad térmica representa la resistencia térmica ( $R_{th}$ ).

La situación más simple de los procesos de conducción de calor, en donde el concepto de conducción térmica ha sido definido, corresponde a un proceso estacionario, es decir que el flujo de calor dentro de los materiales no ocurre en función del tiempo. Sin embargo, en situaciones más realistas, el flujo de calor ocurre simultáneamente con procesos de almacenamiento de calor, lo que se representa a través de la ecuación de conducción de calor transitoria (Ec. 1.1). En este caso hay que tomar en cuenta que la ecuación de Fourier dependiente del tiempo está dada por:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.4)$$

Donde se incluye la difusividad  $\alpha$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y  $\dot{q}$  está determinado por la fuente de calor que genera el flujo térmico en el material.

La difusividad térmica,  $\alpha$ , es considerada como la propiedad térmica determinante en los flujos de calor no estacionarios, y está dada como la razón entre la conductividad térmica y la capacidad calorífica volumétrica. La difusividad térmica está asociada con la velocidad de termalización dentro del material y se puede expresar como [4]:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (1.5)$$

Un parámetro ampliamente relacionado con la difusividad térmica es la longitud de difusión térmica ( $\mu$ ). La onda térmica se comporta como una onda evanescente dentro del material, esto significa que la amplitud de la onda decae exponencialmente de su valor en la superficie donde el cuerpo es calentado periódicamente a una frecuencia,  $f$ , por lo que  $\mu$  indica la distancia a la que se produce una transferencia de energía considerable y está dada por [4]:

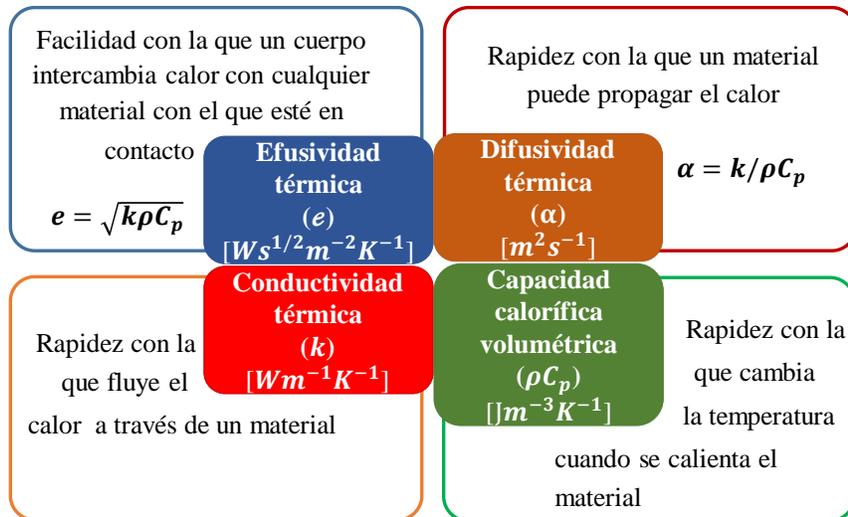
$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (1.6)$$

Otra de las propiedades térmicas importantes es la efusividad térmica,  $e$ , que es una medida de la habilidad del material para intercambiar calor con el medio ambiente, y se define como [4]:

$$e = \sqrt{k\rho C_p} \quad (1.7)$$

Un resumen de estas propiedades, así como las unidades en el sistema internacional de unidades (SI), se puede observar en la Figura 1.2. Basadas en las leyes fundamentales de la conducción y almacenamiento del calor, se tienen tres formas de determinar estas propiedades, ya que conociendo dos de las cuatro propiedades térmicas mencionadas, las restantes pueden ser calculadas. El primero es el enfoque de estado estacionario (Ec. 1.3) para la conductividad térmica, donde la temperatura en cada punto de la muestra debe ser constante en función del tiempo. Por lo que la estimación de la  $k$  se basa en la diferencia de temperatura entre superficies opuestas de la muestra, debido al flujo de calor y gradientes de temperatura.

Por otro lado, se puede determinar el calor específico, mediante un método calorimétrico donde se midan los cambios de temperatura del material debidos al calor suministrado a la muestra aislada de acuerdo con la Ec. 1.2. Por último, se pueden determinar simultáneamente ambas propiedades,  $\alpha$  y  $C_p$ , mediante una técnica transitoria, en dependencia de las numerosas soluciones halladas de la Ec. 1.1, basadas en la dimensión, del tipo de geometría y las condiciones de frontera establecidas.



**Figura 1.2.** Propiedades térmicas para la determinación de la conducción y almacenamiento de calor en un material.

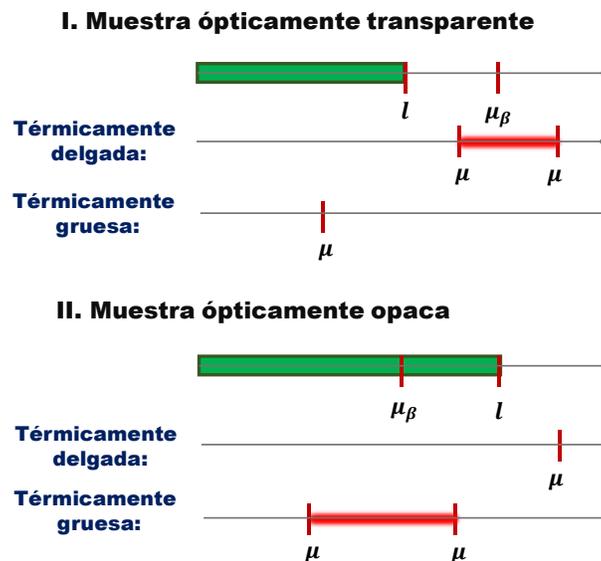
Como se mencionó al inicio de esta sección, varias propiedades son afectadas al agregar calor a los materiales, por lo que la dependencia de estas propiedades con la temperatura requiere de diferentes análisis térmicos y el conocimiento de los métodos de caracterización para poder determinar las diversas aplicaciones en las áreas de Ciencia e Ingeniería, como las técnicas que se mencionaron en páginas anteriores (Tabla 1.1), utilizadas para la determinación de diversas propiedades térmicas, ya que la instrumentación y diseño están restringidas a las características de los materiales o los rangos de temperatura de trabajo [11].

## 1.2 Regímenes térmicos

Hasta este punto se ha especificado que la energía incidente, debida a una fuente luminosa, es absorbida por la superficie de la muestra, sin embargo, el porcentaje de absorción se verá influenciado por los coeficientes de absorción ( $\beta$ ) y reflexión ( $R$ ) del material con respecto a la energía de los fotones incidentes, e incluso con la eficiencia de conversión de luz a calor ( $\eta$ ) [4,6].

En dependencia del método de detección, la distribución de temperaturas en diferentes regiones debe ser analizada resolviendo la ecuación de difusión de calor (Ec. 1.1) con las condiciones de frontera y continuidad de flujo o temperatura adecuadas. De acuerdo con Rosencwaig y Gersho [12], se pueden analizar diferentes casos límites en función de las tres longitudes características principales involucradas en el análisis de los sistemas: el espesor de la muestra ( $l$ ), la longitud de difusión térmica ( $\mu$ ) y la longitud de penetración de la luz ( $\mu_\beta = 1/\beta$ ).

Por lo que las muestras se pueden clasificar en muestras ópticamente transparentes ( $\mu_\beta \gg l$ ) u opacas ( $\mu_\beta \ll l$ ), y a su vez en térmicamente gruesas ( $\mu \ll l$ ) o térmicamente delgadas ( $\mu \gg l$ ), como se observa en la Figura 1.3. Para muestras ópticamente transparentes, la señal dependerá del producto  $\beta l$  cuando la muestra sea térmicamente delgada y de  $\beta \mu$  si esta es térmicamente gruesa. Estos productos determinan las distancias desde las cuales se puede obtener información útil para las técnicas de espectroscopía fototérmica. En el caso de las muestras opacas, sólo la luz que es absorbida dentro de la longitud de difusión térmica contribuye a la señal.



**Figura 1.3.** Esquema de los regímenes ópticos y térmicos que influyen en el análisis de las propiedades térmicas. Imagen adaptada a partir de [4,6].

Los experimentos en películas delgadas están limitados debido a las restricciones establecidas por la longitud de difusión térmica. Para muestras transparentes y térmicamente delgadas, depositadas sobre un sustrato, la efusividad térmica de éste puede influenciar los resultados, mientras que, para películas térmicamente gruesas, la señal dependerá tanto de la difusividad como la efusividad térmica de la muestra.

Por el contrario, para muestras opacas, la señal fototérmica depende tanto por las propiedades térmicas del sustrato como las de la muestra, en dependencia de la configuración establecida. La amplitud y fase de la onda térmica generada por una fuente de energía óptica o térmica en la superficie de un material opaco se puede detectar en modo de retrodispersión o de transmisión dependiendo de la instrumentación y los sensores utilizados. Incluso en materiales no homogéneos, ambas señales de ondas térmicas pueden proporcionar información sobre cualquier interrupción o cambio en el transporte de calor debajo de la superficie, que debe interpretarse con modelos apropiados para producir reconstrucciones confiables de la difusividad térmica espacial en la muestra [7,13].

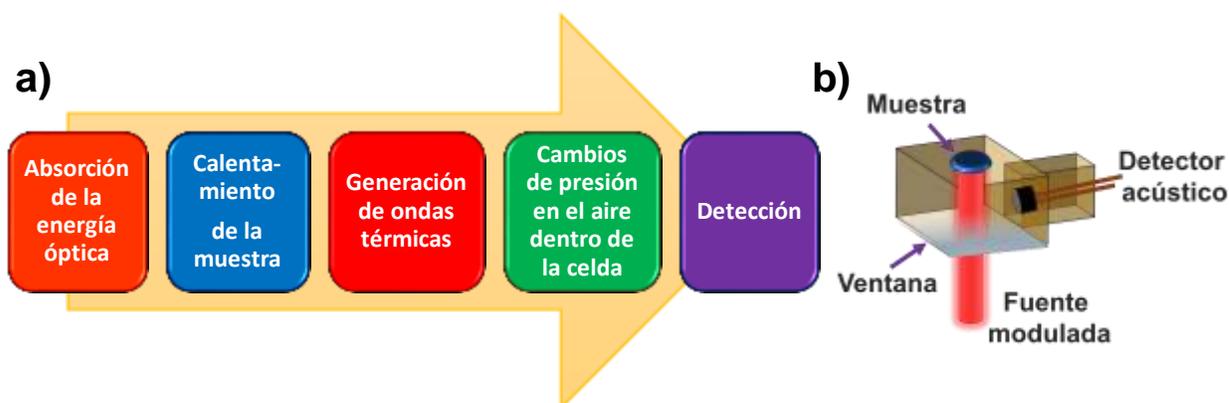
En el caso particular en que la muestra sea térmicamente gruesa, sólo se podrían realizar mediciones de espectroscopía en el caso de que la longitud de difusión térmica sea menor que la longitud de penetración óptica ( $\mu < \mu_\beta < l$ ), debido a que se necesita la absorción de energía en un rango mayor a donde se observarán los fenómenos térmicos. Estas consideraciones son importantes al momento de seleccionar los sistemas de detección.

Finalmente, es importante hacer notar que la longitud de penetración óptica puede variar cambiando la longitud de onda de la fuente de excitación ( $\mu_\beta(\lambda)$ ), y la longitud de difusión térmica puede ser controlada variando la frecuencia de modulación ( $\mu(\omega)$ ) mientras que el arreglo experimental lo permita. Por lo tanto, la aplicación de técnicas de espectroscopía fototérmica tanto para muestras opacas como transparentes es posible [14].

### 1.3 Espectroscopía fotoacústica

El efecto fotoacústico fue descubierto en 1890 por Alexander Graham Bell, pero en el campo moderno fue dado a conocer en el área experimental, alrededor de los años setenta, gracias a los trabajos de Kreuzer, por la obtención del espectro de absorción de bajas concentraciones de impurezas en gases a partir del monitoreo de los cambios de presión debido al calentamiento en el gas [15], y de Rosencwaig, por su trabajo sobre la aplicación de la espectroscopía fotoacústica en diversos materiales [16,17].

El principio de la espectroscopía fotoacústica (PAS, por sus siglas en inglés) es el calentamiento de la muestra debido a la absorción de la energía del haz de luz incidente a frecuencia modulada (ver Figura 1.4). El calentamiento de la muestra y como se difunde el calor a través de ella dependerá además de las propiedades del haz incidente, del coeficiente de absorción óptica del material, y por consiguiente de la eficacia de conversión de luz en calor a la longitud de onda utilizada.



**Figura 1.4.** Esquema representando: a) las etapas del funcionamiento de la técnica de PAS, y b) estructura general de la celda fotoacústica.

Para monitorear los efectos del calentamiento de la muestra, se utiliza un dispositivo llamado celda fotoacústica, donde la muestra se encierra herméticamente dentro de una cámara que contiene aire a condiciones ambientales. El calentamiento periódico de la muestra debido a

la luz incidente resulta en cambios en la presión dentro de la celda, que pueden monitorearse utilizando un micrófono sensible acoplado a la cámara (Figura 1.4b).

La PAS actualmente se utiliza en muchas áreas como la química, biología, medicina e ingeniería, relacionadas con detección de propiedades térmicas, ópticas y acústicas, además de haber demostrado ser una técnica valiosa para estudiar la evolución temporal de las propiedades físicas de diversos sistemas, incluyendo polimerización, sedimentación, difusión, emisión de gases, entre otras [18-20]. Esta diversidad de aplicaciones se basa en las grandes ventajas que presenta la técnica, como gran adaptabilidad, facilidad de instrumentación y alta definición de los resultados. Además de ser una técnica no destructiva, se puede aplicar a sólidos, líquidos, polvos, películas, materiales biológicos, e incluso muestras desde muy opacas hasta muy transparentes [21].

En el caso de las metodologías que involucran fuentes de luz modulada, la resolución espacial del campo de temperatura es del orden de la longitud de difusión térmica ( $\mu$ ) [4]. En particular, el uso de espectroscopía fotoacústica, en la que los cambios de temperatura son monitoreados por micrófonos acústicos [3], se ha utilizado para analizar películas delgadas de baja difusividad térmica con espesores micrométricos y submicrométricos, utilizando frecuencias de hasta algunas decenas de KHz [22-24]. Si bien las metodologías de alta frecuencia pueden producir resultados valiosos, es importante incorporar la rugosidad y las propiedades ópticas correspondientes en el análisis, así como realizar un tratamiento adecuado y sofisticado de la respuesta señal a ruido.

En el caso de las películas de SiO<sub>2</sub>, Wang et al. reportaron que se puede determinar la conductividad térmica con un error máximo del 15 %, en el cual las barras de error crecen cuando el espesor de la película disminuye [22]. Para películas poliméricas, Hermann et al. realizaron un análisis cuidadoso de la sensibilidad de la técnica PA, los cuales encontraron que las incertidumbres asociadas a la conductividad térmica están en el rango del 6 al 10 % [23,24]. De manera similar, utilizando radiometría fototérmica para monitorear los efectos de las ondas térmicas debido a la radiación emitida, se ha demostrado que es posible determinar las propiedades térmicas de películas poliméricas submicrométricas con

frecuencias de modulación similares, a las reportadas por Hermann et al., con incertidumbres del 16 % [25].

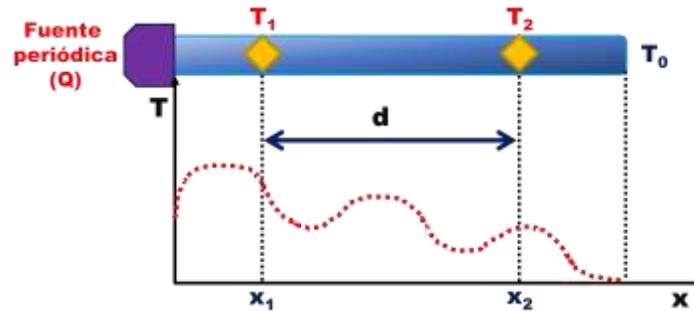
Con base en los hallazgos informados anteriormente, sería deseable tener a mano metodologías simples, útiles en el régimen de baja frecuencia de modulación, que puedan proporcionar análisis térmico de las películas y que no impliquen la iluminación directa de la película, para no involucrar los efectos de rugosidad, ni las propiedades ópticas de la película. La idea central de la primera parte de este trabajo es desarrollar una técnica con características que tenga las ventajas antes mencionadas.

#### **1.4 Análisis del transporte de ondas térmicas por el método de Ångström**

En 1863, Anders J. Ångström publicó una nueva metodología para determinar la difusividad térmica de los sólidos mediante una técnica no estacionaria, en breves periodo de tiempo. La metodología consiste en utilizar barras largas de pequeña sección transversal que se someten a cambios periódicos de temperatura en uno de los extremos, calentándose por vapor y enfriándose por la circulación de agua fría durante intervalos de tiempos iguales para obtener una oscilación en la temperatura de la barra [26,27].

Cuando esta oscilación se realiza durante un periodo de tiempo de manera constante, la temperatura de la varilla alcanzará un estado periódico de tal forma que la onda de temperatura en cualquier punto a lo largo de la barra mantendrá el mismo periodo del ciclo de calentamiento. De manera que Ångström pudo demostrar que, a partir de las mediciones de las características de la onda térmica en dos puntos diferentes de la barra, se podía determinar la difusividad térmica del material mediante una fórmula sencilla, que establece que el plano de la sección transversal (perpendicular al flujo de calor) sea pequeño para considerarlo isotérmico, y la longitud de la barra debe ser tal que el extremo opuesto resulte lo menos afectado posible por la amplitud de las oscilaciones impuestas en el origen (Q). Esto indica que deben utilizarse periodos de medición cortos para que la onda térmica se atenúe y no se refleje en el otro extremo de la barra, como se observa en el esquema de la

Figura 1.5. Incluso se puede poner el extremo opuesto en contacto con un sumidero térmico para mantener la temperatura constante ( $T_0$ ), y evitar reflexiones de onda [28].



**Figura 1.5.** Esquema donde se representa la metodología de Ångström. Imagen adaptada a partir de [28].

Es importante hacer notar que para materiales con buena conductividad térmica la longitud de la muestra debe ser de gran tamaño, en comparación con los materiales con baja conductividad térmica, o bien utilizar periodos más cortos para muestras de menor tamaño. Por otro lado, las partes laterales de la muestra no se encuentran aisladas, de tal forma que pueden transferir calor hacia el entorno, sin embargo, para el análisis de los datos, sólo es necesario conocer la amplitud y la fase en dos puntos de la barra ( $T_1$  y  $T_2$ ), y aplicarlos en la solución de Fourier (onda térmica), mientras que las condiciones exteriores como el coeficiente de transferencia de calor o la temperatura ambiente no son necesarias, siempre que sean las mismas en ambos puntos.

En el desarrollo experimental se utilizan termopares con respuesta lineal a la temperatura, resultando ser un método muy sencillo para obtener la difusividad térmica, relacionándola, de acuerdo con sus unidades ( $m^2s^{-1}$ ) con el cuadrado del espesor de la muestra y el periodo de calentamiento o perturbación, además de un parámetro adimensional calculado a partir de las características de la onda de temperatura observada.

En el desarrollo de este trabajo, se utilizó un arreglo experimental basado en el método de Ångström, donde la temperatura a lo largo de la muestra puede ser medida con un termistor

o un termopar. Dado que la fuente de calentamiento es periódica en el tiempo, la onda térmica se propaga a través de la muestra, y se monitorea la amplitud del perfil de temperatura y la fase en dos puntos predeterminados de la muestra.

La medición de amplitudes absolutas requiere que los sensores de temperatura tengan las mismas sensibilidades efectivas para proporcionar mediciones de alta calidad, por lo que es más conveniente basar el análisis de los datos experimentales en el desfase del perfil de temperatura [29,30]. La dependencia del desfase con respecto a la distancia recorrida por la onda térmica en la muestra se relaciona con la difusividad térmica mediante la Ec. 1.8:

$$\alpha = \pi f \left( \frac{d}{\Delta\phi} \right)^2 \quad (1.8)$$

Donde  $d$  es la distancia entre los dos sensores de temperatura,  $\Delta\phi$  es el desfase entre ambas señales,  $f$  es la frecuencia de modulación de la fuente de calentamiento. Para aplicar correctamente la Ec. 1.7 se deben considerar las siguientes afirmaciones [29,31]:

- La conductividad térmica y el calor específico deben ser independiente de la temperatura en el rango de estudio.
- El flujo de calor debe ser paralelo al eje de la muestra.

## 1.5 Referencias

- [1] Bialkowski, S. E., Astrath, N. G., & Proskurnin, M. A. (2019). *Photothermal spectroscopy methods*. John Wiley & Sons.
- [2] Bertolotti, M., & Li Voti, R. (2020). A note on the history of photoacoustic, thermal lensing, and photothermal deflection techniques. *Journal of Applied Physics*, 128(23).
- [3] Vargas, H., & Miranda, L. C. M. (2003). Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Review of scientific instruments*, 74(1), 794-799
- [4] Almond, D. P., & Patel, P. (1996). *Photothermal science and techniques* (Vol. 10). Springer Science & Business Media.
- [5] Proskurnin, M. A. (2014). Photothermal spectroscopy. In *Laser spectroscopy for sensing* (pp. 313-361). Woodhead Publishing.
- [6] Marín, E. (2013). Basic principles of thermal wave physics and related techniques. *Thermal Wave Physics and Related Photothermal Techniques: Basic Principles and Recent Developments*, Transworld Research Network.
- [7] Mandelis, A., Funak, F., & Munidasa, M. (1996). Generalized methodology for thermal diffusivity depth profile reconstruction in semi-infinite and finitely thick inhomogeneous solids. *Journal of Applied Physics*, 80(10), 5570-5578.
- [8] Proskurnin, M. A., & Kononets, M. Y. (2004). Modern analytical thermo-optical spectroscopy. *Russian Chemical Reviews*, 73(12), 1143-1172.
- [9] Tari, A. (2003). *The specific heat of matter at low temperatures*. World Scientific.
- [10] Czichos, H., Saito, T., & Smith, L. E. (Eds.). (2011). *Springer handbook of metrology and testing*. Springer Science & Business Media.
- [11] Cezairliyan, A. (1984). *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Volume 1: Survey of Measurement Techniques*. K. D. Maglic, & V. E. Peletsky (Eds.). Springer-Verlag Inc., New York, USA.
- [12] Rosencwaig, A., & Gersho, A. (1976). Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, 47(1), 64-69.
- [13] Martinez-Torres P., Mandelis A. & Alvarado-Gil J.J. (2010) Optical and thermal profile reconstruction of inhomogeneous photopolymerization in dental resins using photothermal waves. *Journal of Applied Physics* 108, 5, 054902, 1-10pp.
- [14] Chirtoc, M., Chirtoc, I., Bicanic, D. and Pelzl, J. (1995) *Ferroelectrics*, 165, 27.
- [15] Kreuzer, L. B. (1971). Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 42(7), 2934-2943.
- [16] Rosencwaig, A. (1973). Photoacoustic spectroscopy of biological materials. *Science*, 181(4100), 657-658.
- [17] Rosencwaig, A. (1990). *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. R.E. Krieger Publishing Company.

- [18] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2011). Photoacoustic monitoring of thermal wave interference effects during the formation of polymeric thin films from solutions. *Applied Physics A*, 105, 975-986.
- [19] Pech-May, N. W., & Alvarado-Gil, J. J. (2013). Photoacoustic monitoring of sedimentation of micro-particles in low viscosity fluids. *Review of Scientific Instruments*, 84(8).
- [20] May-Crespo, J., Martínez-Torres, P., Alvarado-Gil, J. J., Quintana, P., & Ordonez-Miranda, J. (2010). Water transport monitoring in calcium carbonate stones by photoacoustic spectroscopy. *International Journal of Thermophysics*, 31, 1027-1036.
- [21] Gómez, R. C. G. (2004). Espectroscopia Fotoacústica: Una teoría antigua con nuevas aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*, (24), 2.
- [22] Wang, X., Hu, H., Xu, X. (2001) *Trans. ASME*, 123, 138.
- [23] Herrmann, K., Pech-May, N. W., & Retsch, M. (2021). Photoacoustic thermal characterization of low thermal diffusivity thin films. *Photoacoustics*, 22, 100246.
- [24] Herrmann, K., Freund, S., Eller, F., Rößler, T., Papastavrou, G., Herzig, E. M., & Retsch, M. (2022). Microstructural and Thermal Transport Properties of Regioregular Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) Thin Films. *Materials*, 15(21), 7700.
- [25] Trefon-Radziejewska, D., Hamaoui, G., Chirtoc, M., Horny, N., Smokal, V., Biitseva, A & Derkowska-Zielinska, B. (2019). Thermophysical properties of methacrylic polymer films with guest-host and side-chain azobenzene. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 700-707.
- [26] Angström, A. J. (1863). XVII. New method of determining the thermal conductivity of bodies. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 25(166), 130-142.
- [27] Jaccottet, N. M., Sein, T. H., Allred, D. D., & Trefny, J. U. (1984). Thermal diffusivity by the modified Ångström technique. In *Proc. of the 5th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion* (pp. 116-119).
- [28] Baeza, E. L. (1986). Determinación experimental de la difusividad térmica por el método de Angström: Extensión de dicho método a muestras de longitud finita mediante un modelo de simulación analógica y digital. Universitat de Valencia (Spain).
- [29] Cervantes-Alvarez, F., Macias, J. D., & Alvarado-Gil, J. J. (2018). Heat transport in electrically aligned multiwalled carbon nanotubes dispersed in water. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(6), 065302.
- [30] Bodzenta, J., Burak, B., Nowak, M., Pyka, M., Szałajko, M., & Tanasiewicz, M. (2006). Measurement of the thermal diffusivity of dental filling materials using modified Ångström's method. *Dental Materials*, 22(7), 617-621.
- [31] dos Santos, W. N., dos Santos, J. N., Mummery, P., & Wallwork, A. (2010). Thermal diffusivity of polymers by modified angström method. *Polymer Testing*, 29(1), 107-112.

# Capítulo 2

## Análisis del transporte de ondas térmicas en sistemas de dos capas y el papel de la geometría, el espesor y la interfase

---

En este presente capítulo se presentan estudios de transporte de calor en sistemas de multicapas. Iniciaremos con el análisis de un sistema de dos capas, se continuará con el estudio del caso en el que una de las capas disminuye de espesor, considerando continuidad de la temperatura y el flujo de calor en la interfase entre ambas capas. Se analizará, en particular, el desarrollo de capas por medio de procesos de evaporación de un solvente contenido sobre un sustrato plano, y en especial, el fenómeno de formación de meniscos. Posteriormente, se procederá a realizar el análisis de un sistema de dos capas, considerando una resistencia térmica ( $R_T$ ) entre las capas adyacentes. Las simulaciones, que sustentan el análisis teórico, se realizaron considerando un sustrato metálico opaco, iluminando con un láser modulado, suponiendo que la detección del calor se realiza del mismo lado donde incide la luz.

### 2.1 Introducción

El estudio de sistemas dinámicos, donde la frecuencia del experimento se mantiene constante, y la señal se monitorea en el tiempo, es un método muy utilizado como parte de las técnicas fototérmicas, para determinar la evolución de las propiedades térmicas en diferentes sistemas, como se discutió en el capítulo 1 [1,2].

La formación de películas a partir de la evaporación de una solución, emulsión o suspensión coloidal es un proceso común en la vida diaria, por ejemplo, en el uso de pegamentos o

pintura vinílica, y también en la industria, en la aplicación de diferentes tipos de recubrimientos [3,4]. En aplicaciones tecnológicas, es de gran importancia controlar el proceso de secado durante la formación de la película, así como determinar las propiedades térmicas de los materiales, que pueden variar considerablemente en composición y cambios de microestructura durante su proceso de producción [5].

El estudio de los procesos dinámicos que ocurren en los fluidos ha sido de gran interés no sólo por su diversidad de aplicaciones en la industria, sino también por su analogía con diversos procesos biológicos y aplicaciones en medicina, como el monitoreo en tiempo real de la sedimentación de la sangre [6].

Sin embargo, el análisis del proceso dinámico de la evaporación de un solvente sobre un sustrato, considerando los principios de las técnicas fototérmicas, es un desarrollo complejo, donde el sistema pasa de un régimen térmicamente grueso, debido a que inicialmente la longitud de difusión térmica es mucho menor que el espesor de la muestra; hasta un régimen térmicamente delgado, debido a la continua evaporación del solvente, donde el espesor de la muestra líquida va disminuyendo hasta ser comparable con la longitud de difusión térmica o mucho menor que esta. Este comportamiento establece la dependencia dominante de la frecuencia de modulación durante el análisis del experimento, y el cambio relativo de las propiedades térmicas [3,7].

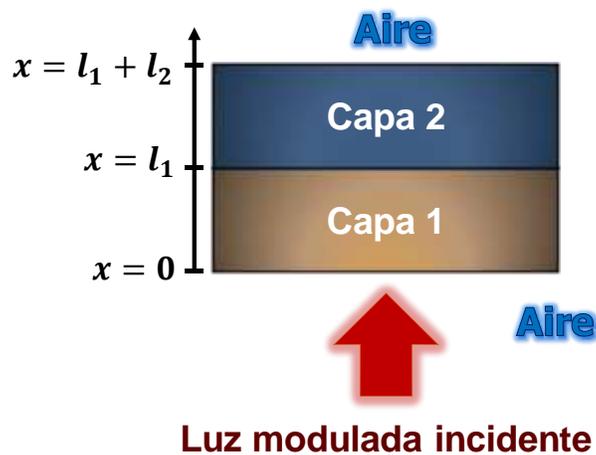
Otro trabajo reportado sobre la dinámica de evaporación de fluidos fue reportado por L.C.M. Miranda y N. Cella, los cuales emplearon la técnica de espectroscopía fotoacústica (PAS) para monitorear la evaporación y contracción de una gota depositada sobre una superficie. Los resultados fueron analizados en términos de un modelo térmico efectivo, considerando un modelo hidrodinámico de la gota [8].

## **2.2 Sistema de dos capas continuas**

El sistema de interés considera el desarrollo de la evaporación de un solvente sobre un sustrato, a través de la respuesta en amplitud, por lo que el modelo de estudio se basa en la

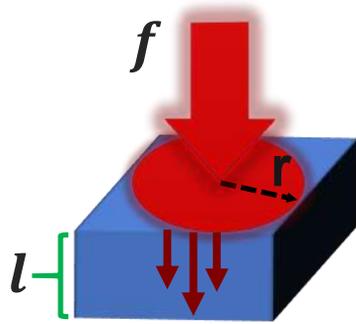
solución de la ecuación de Fourier para un sistema de dos capas rodeadas de aire, donde la primera capa, a la que también referiremos como sustrato, tiene un espesor,  $l_1$ , y la capa superior (segunda capa) tiene un espesor,  $l_2$ .

Se considera que el sustrato es uniformemente iluminado, con una fuente de luz armónica, de amplitud  $I$  y frecuencia  $f$ , tal como se muestra en la Figura 2.1. El calentamiento inducido sobre la superficie de la primera capa se transporta mediante ondas térmicas al sistema completo.



**Figura 2.1.** Esquema de análisis para el sistema de dos capas.

Para muestras suficientemente delgadas, se puede suponer que las ondas térmicas viajan sólo a través del espesor de la muestra (ver Figura 2.2), cuando la frecuencia ( $f$ ) de modulación del láser, el espesor de la muestra ( $l$ ) y la difusividad térmica ( $\alpha$ ), satisfacen la condición  $10 \leq l/\mu$ , donde  $\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$ , es la longitud de difusión térmica. De acuerdo con lo anterior, para materiales de alta difusividad térmica, la propagación lateral del calor puede evitarse si la frecuencia de modulación es suficientemente grande [9,10]. En resumen, si el área transversal del haz de la luz incidente es suficientemente grande, el transporte de calor en el sistema de capas se puede suponer que se comporta de manera unidimensional (1D) [11,12].



**Figura 2.2.** Esquema de difusión de calor a través de una muestra de espesor ( $l$ ), generado por un láser modulado a una frecuencia ( $f$ ).

En el sistema de estudio, supondremos que el sustrato es opaco a la frecuencia de la luz incidente, y se consideran materiales con efusividad térmica mucho mayor que la del aire, por lo cual se desprecia su efusividad térmica. La temperatura en la capa 1, sobre el lado de la luz incidente ( $x = 0$ ) puede ser determinada resolviendo la ecuación de difusión de calor:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde  $\dot{q}$  está determinada por la fuente de calor que genera el flujo térmico en el material.

Las condiciones de frontera que se utilizan para el análisis térmico de un sistema de dos capas con flujo de calor y temperatura continuos se resumen en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Condiciones de frontera.

Condición	Ecuación
Flujo de calor sobre la cara iluminada	$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big _{x=0} = I$ (2.2)
Continuidad de temperatura entre ambas capas	$T_1(x) = T_2(x)$ (2.3)
Continuidad de flujo de calor entre capas	$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big _{x=l_1} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big _{x=l_2}$ (2.4)
Flujo de calor adiabático sobre la superficie de la segunda capa	$k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big _{x=l_1+l_2} = 0$ (2.5)

La solución al sistema está dada por la Ec. 2.6 [3,13]:

$$T_{21}(x = 0, l_2, f) = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \frac{1 + R_S \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - R_S \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \quad (2.6)$$

Con

$$R_S = \frac{R_{21} + \exp(-2\sigma_2 l_2)}{1 + R_{21} \cdot \exp(-2\sigma_2 l_2)}, \quad R_{21} = \frac{1 - e_2/e_1}{1 + e_2/e_1}, \quad \text{y } \sigma_m = (1 + i) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_m}}$$

Donde  $k_1$  es la difusividad térmica de la capa 1,  $e_m, \alpha_m$ , ( $m = 1, 2$ ) son las efusividades y difusividades térmicas de las capas 1 y 2 respectivamente, con  $i = \sqrt{-1}$ .

En la metodología propuesta por Martínez Torres et al. [3], la capa 1 hace referencia al sustrato sin recubrimiento, con un espesor fijo  $l_1$ , mientras que el espesor de la segunda capa,  $l_2$ , cambia en función del tiempo, debido al proceso de evaporación del solvente, lo que resulta en la formación de una película.

La temperatura del sistema completo (Ec. 2.6), se normaliza utilizando como referencia la temperatura del sustrato solo (Ec. 2.7):

$$T_{ref}(x = 0, f) = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \frac{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, la temperatura normalizada en la superficie iluminada se expresa como:

$$T_N(x = 0, l_2, f) = \frac{T_{21}}{T_{ref}} = \left[ \frac{1 + R_S \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - R_S \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \cdot \left[ \frac{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \quad (2.8)$$

### 2.2.1 Formación de menisco

Los líquidos tienden generalmente a formar meniscos por el contacto con las superficies sólidas que los contienen. Y debido a que los desarrollos experimentales que se presentarán se realizaron dentro de un contenedor cilíndrico sin tapa y cerrado en el fondo por un sustrato con una base muy grande, es pertinente desarrollar el estudio de la formación de un menisco debido al contacto del líquido con la superficie de las paredes del contenedor. Por esta razón se analizó el proceso de evaporación de un solvente considerando el efecto de la formación de un menisco convexo, donde el líquido se adhiere a la superficie de la pared del cilindro. Haremos la suposición que la superficie del líquido toma la forma de una sección esférica. Esto lo modelaremos utilizando una esfera de aire homogénea, de radio  $R$ , que simula el efecto del menisco. Se considerará que la superficie del líquido es uniforme tanto en la parte esférica (sobre el menisco) como sobre la superficie del contenedor. Inicialmente la muestra líquida (solvente), está colocada de tal forma que el líquido tiene una altura,  $h_1$ , medida desde la base del sustrato (fondo del cilindro), hasta la intersección de la esfera con las paredes del

contenedor cilíndrico. Este tiene un volumen,  $V_c$ , que representa la cantidad de líquido contenido; el radio  $R$  debe ser mayor o igual al radio,  $l$ , del cilindro.

La dinámica del proceso de evaporación se simuló considerando un movimiento descendente de la esfera. La primera etapa del proceso corresponde al descenso hasta que la superficie de la esfera toca el fondo del cilindro (Figura 2.3a). La segunda etapa considera la continuación del descenso de la esfera, por debajo del nivel del fondo del sustrato (Figura 2.3b), que representa el líquido adherido sobre las paredes del contenedor.

En la primera etapa, el volumen del líquido dentro del cilindro se calcula restando a  $V_c$ , el volumen del casquete esférico ( $V_s$ ) de altura  $d$ , de tal forma que:

$$V_1(t) = V_c - V_s$$

$$V_1(t) = \pi l^2 h_1(t) - \frac{\pi}{3} (R - D)^2 (2R + D) \quad (2.9)$$

Considerando que el volumen del solvente es  $V_1(t) = m(t)/\rho_s$ , donde  $\rho_s$  es la densidad del solvente, y  $m(t)$  es la masa del líquido depositado sobre el sustrato. De la Ec. 2.9 podemos despejar la altura,  $h_1(t)$ , a la cual la capa de líquido decrece:

$$h_1(t) = \frac{1}{\pi l^2} \left[ \frac{m(t)}{\rho_s} + \frac{\pi}{3} (R - D)^2 (2R + D) \right] \quad (2.10)$$

Para la segunda etapa, el volumen del líquido corresponde al volumen del cilindro,  $V_b$ , de altura  $h_2$  menos el volumen comprendido,  $V_{r1}$  (ver Figura 2.3b), de tal forma que:

$$V_2(t) = V_b - V_{r1} = V_b - (V_r - V_{r2})$$

$$V_2(t) = \pi l^2 h_2(t) - \frac{\pi}{3} (h_2(t) + a)^2 (3R - (h_2(t) + a)) + \frac{\pi}{3} a^2 (3R - a) \quad (2.11)$$



del recipiente, por lo que el modelo efectivo permitirá considerar una capa uniforme entre el líquido y el aire.

En el caso más simple de un modelo efectivo térmico lineal, la conductividad térmica y el calor específico volumétrico efectivos, se pueden definir para la interacción solvente (s)- aire (a) como [14,15]:

$$k_{ef}(t) = \frac{A_a}{A_0} k_a + \frac{A_s}{A_0} k_s = k_a \varphi(t) + k_s (1 - \varphi(t)) \quad (2.13)$$

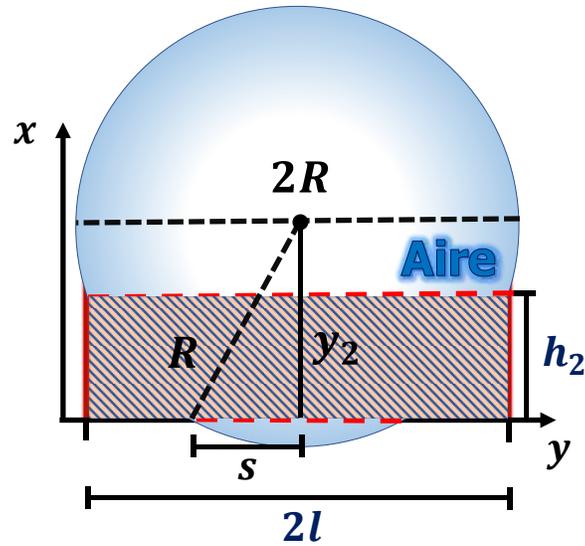
$$(\rho C)_{ef}(t) = \frac{A_a}{A_0} (\rho C)_a + \frac{A_s}{A_0} (\rho C)_s = (\rho C)_a \varphi(t) + (\rho C)_s (1 - \varphi(t)) \quad (2.14)$$

Donde  $A_0$  representa el área total del sustrato,  $A_s$  y  $A_a$  son el área del sustrato en contacto con el solvente y el aire, respectivamente;  $k_i$  y  $(\rho C)_i$  representan las conductividades térmicas y los calores específicos volumétricos de cada sustancia. La fracción del sustrato en contacto térmico con el aire en el instante  $t$ , se simboliza con el parámetro  $\varphi$ , de tal manera que (ver Figura 2.4):

$$\varphi(t) = \frac{A_a}{A_0} = \left( \frac{s(t)}{l} \right)^2 = \frac{R^2 - y_2(t)^2}{l^2} = \frac{R^2 - (h_2(t) + D)^2}{l^2} \quad (2.15)$$

Finalmente, la difusividad y la efusividad térmicas efectivas pueden ser obtenidas como [9]:

$$\alpha_{ef}(t) = \frac{k_{ef}(t)}{(\rho C)_{ef}(t)} \quad \text{y} \quad e_{ef}(t) = \sqrt{k_{ef}(t)(\rho C)_{ef}(t)} \quad (2.16)$$



**Figura 2.4.** Esquema de la capa efectiva entre el líquido y el aire (área sombreada), en contacto con el sustrato.

Para obtener una expresión de los perfiles de las ondas térmicas con respecto al proceso de evaporación, las ecuaciones para las propiedades efectivas (Ec. 2.16), así como las expresiones para el cambio de altura o espesor de cada etapa (Ecs. 2.10 y 2.12), deben sustituirse en la ecuación 2.8 para la amplitud de la temperatura normalizada del sistema de dos capas.

### 2.2.2 Proceso de evaporación del solvente

Para las simulaciones del proceso de evaporación del solvente (disminución de espesor de la segunda capa), es importante establecer la tasa de evaporación, por lo que en esta sección se analizarán dos tipos de fenómenos para el comportamiento de la amplitud de la señal del proceso, en función de la tasa de decremento.

En la primera aproximación se considera que el solvente se evapora linealmente, siguiendo la relación [8,16]:

$$m(t) = m_0 - b(t - t_0) \quad (2.17)$$

Donde  $m_0$  es la masa inicial de solvente depositado,  $b$  es la tasa de evaporación y  $t_0$  es el tiempo inicial.

La sección transversal cambia de acuerdo con la consideración de formación del menisco y la evolución de los espesores en las dos etapas mencionadas en la sección 2.2.1. Inicialmente se consideró una evaporación lineal del solvente, donde la primera etapa, antes de que la esfera de aire toque la base del cilindro, se rige por la Ec. 2.10, para un intervalo de tiempo,  $t_0 < t < t_c$ ; en esta etapa no se toma en cuenta el modelo térmico efectivo, y la difusividad y efusividad térmicas toman simplemente los valores de las propiedades del líquido. En la segunda etapa, el cambio de espesor  $h_2$  se rige por la Ec. 2.12, para el intervalo entre  $t_c < t < t_f$  y se considera el modelo térmico efectivo aire-solvente, Ec. 2.16, para la difusividad y la efusividad térmicas, ya que la esfera se encuentra en contacto con el sustrato.

En una segunda aproximación, se considera que el proceso de evaporación incluye dos cinéticas diferentes, donde la primera parte se mantiene lineal, para el cambio de espesor  $h_1$ , pero la segunda parte del proceso, correspondiente al cambio de espesor  $h_2$ , es exponencial. Este comportamiento se ha reportado en diversos trabajos de investigación, donde a través de mediciones experimentales, utilizando una balanza digital, se monitorea el proceso de evaporación de muestras líquidas, resultando que, durante casi todo el proceso, la tasa de evaporación se mantiene lineal, mientras que al final, la tasa disminuye siguiendo un comportamiento exponencial [3,17-19].

De acuerdo con las consideraciones de este trabajo, mientras desciende la esfera de aire en el intervalo  $t_0 < t < t_c$ , la ecuación 2.17 es válida. Nuevamente, no se consideran los modelos efectivos, ya que el líquido aún cubre completamente el sustrato o fondo del cilindro.

En la segunda etapa, para el intervalo después de que la esfera toca la base del cilindro,  $t_c < t < t_f$ , se consideran los modelos térmicos efectivos (Ec. 2.16) y el decremento,  $h_2(t)$ ; la tasa de evaporación sigue la siguiente relación:

$$m_2(t) = A - B e^{-t/\tau} \quad (2.18)$$

Donde A y B son constantes de continuidad en un  $t_c$  para  $m(t)$ , Ec. 2.17, y  $m_2(t)$ , Ec. 2.18, y  $\tau$  es una constante de ajuste.

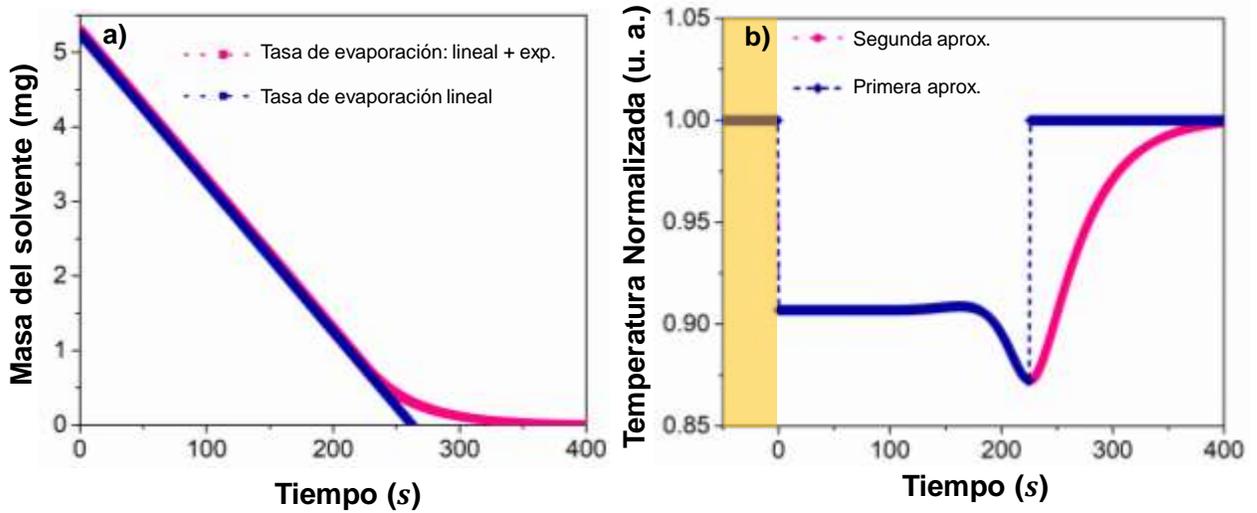
Ambos modelos se simularon para observar las diferencias, las propiedades térmicas se resumen en la Tabla 2.2. Los valores de la tasa de evaporación para la relación lineal fueron  $m_0 = 5.25$  mg, para la masa inicial, y  $b = 2 \times 10^{-2}$  mgs<sup>-1</sup>, para la tasa de evaporación. El radio del contenedor fue de 0.25 cm, el radio de la esfera,  $R = 3.8$  cm; mientras que el tiempo crítico corresponde a la posición donde se produce el mínimo.

Las propiedades térmicas utilizadas se resumen en la Tabla 2.2. Para la primera capa se fijó un espesor de 100  $\mu$ m. En la Figura 2.5, podemos observar las diferencias entre los procesos de evaporación de etanol, para la amplitud normalizada de la temperatura del sistema de dos capas, considerando las diferentes tasas de evaporación discutidas previamente.

En ambos casos, mostrados en la Figura 2.5, se tomó en cuenta la formación del menisco, y el modelo térmico efectivo para la segunda etapa del proceso, cuando el área superficial del sustrato se encuentra en contacto térmico tanto con el líquido, que se adhiere a las paredes, como con el volumen de aire, por lo que, mediante la consideración de las propiedades efectivas del sistema solvente-aire, se puede seguir considerando la segunda capa de comportamiento uniforme.

**Tabla 2.2.** Propiedades térmicas del sustrato y el solvente [20].

	$\rho$ (Kgm <sup>-3</sup> )	$C_p \times 10^3$ (JKg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$k$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\alpha \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$e$ (Ws <sup>1/2</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Acero 304</b>	7920	0.502	14.6	3.68	7631
<b>Etanol (298 K)</b>	785	2.43	0.16	0.09	48
<b>Aire</b>	1.29	1	0.02	19.4	6



**Figura 2.5.** Comparación de los modelos de evaporación para el sistema de dos capas, donde la segunda capa es una muestra líquida; a) Tasa de evaporación, b)  $T_N$ , donde la primera aproximación considera un proceso lineal en ambas etapas; y la segunda aproximación incluye un proceso exponencial en la segunda etapa; la parte sombreada indica el periodo antes del depósito del líquido.

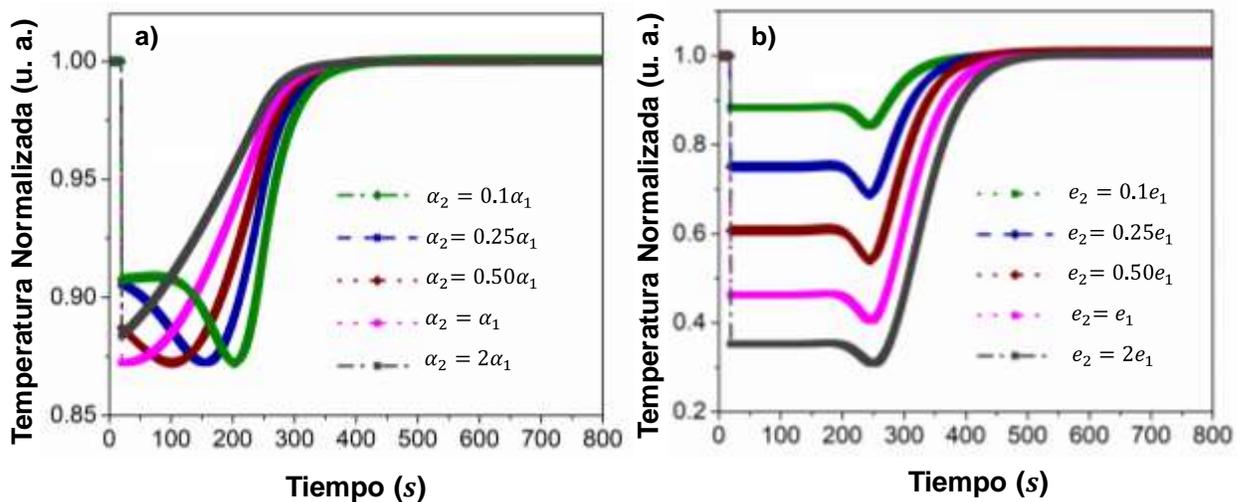
Se observa que, al momento de depositar la muestra líquida, la señal cae abruptamente, y se mantiene constante hasta la aparición de un mínimo. Después de este momento, la temperatura normalizada crece nuevamente, aunque ligeramente suavizada cuando la tasa de evaporación es exponencial.

### 2.2.3 Simulaciones para diferentes propiedades térmicas del solvente

La contribución de los diferentes factores físicos y térmicos del sistema de dos capas, entre las propiedades del solvente y el sustrato, para la señal de la amplitud normalizada (Ec. 2.8), fueron estudiados a partir de simulaciones numéricas. Las características y propiedades del sustrato se mantuvieron constantes (ver Tabla 2.2). En la Figura 2.6 se observan los cambios en la señal de la amplitud de  $T_N$ , en la cual se varían las propiedades de la segunda capa, con respecto a valores fraccionarios de las de la primera capa.

La razón o proporción entre la difusividad térmica de la segunda capa y la del sustrato, también induce cambios en el comportamiento de la temperatura en función del tiempo. En particular la curvatura del mínimo crece a medida que  $\alpha_2$  se hace más pequeña con respecto a  $\alpha_1$ . Desde el punto de vista experimental sería más fácil observar un mínimo que muestre un cambio notable. Esto significaría que, si se pretende observar los efectos de la segunda capa en la dependencia temporal de la temperatura modulada, sería conveniente que la primera capa fuera un buen conductor térmico y que la segunda tenga una difusividad térmica mucho menor.

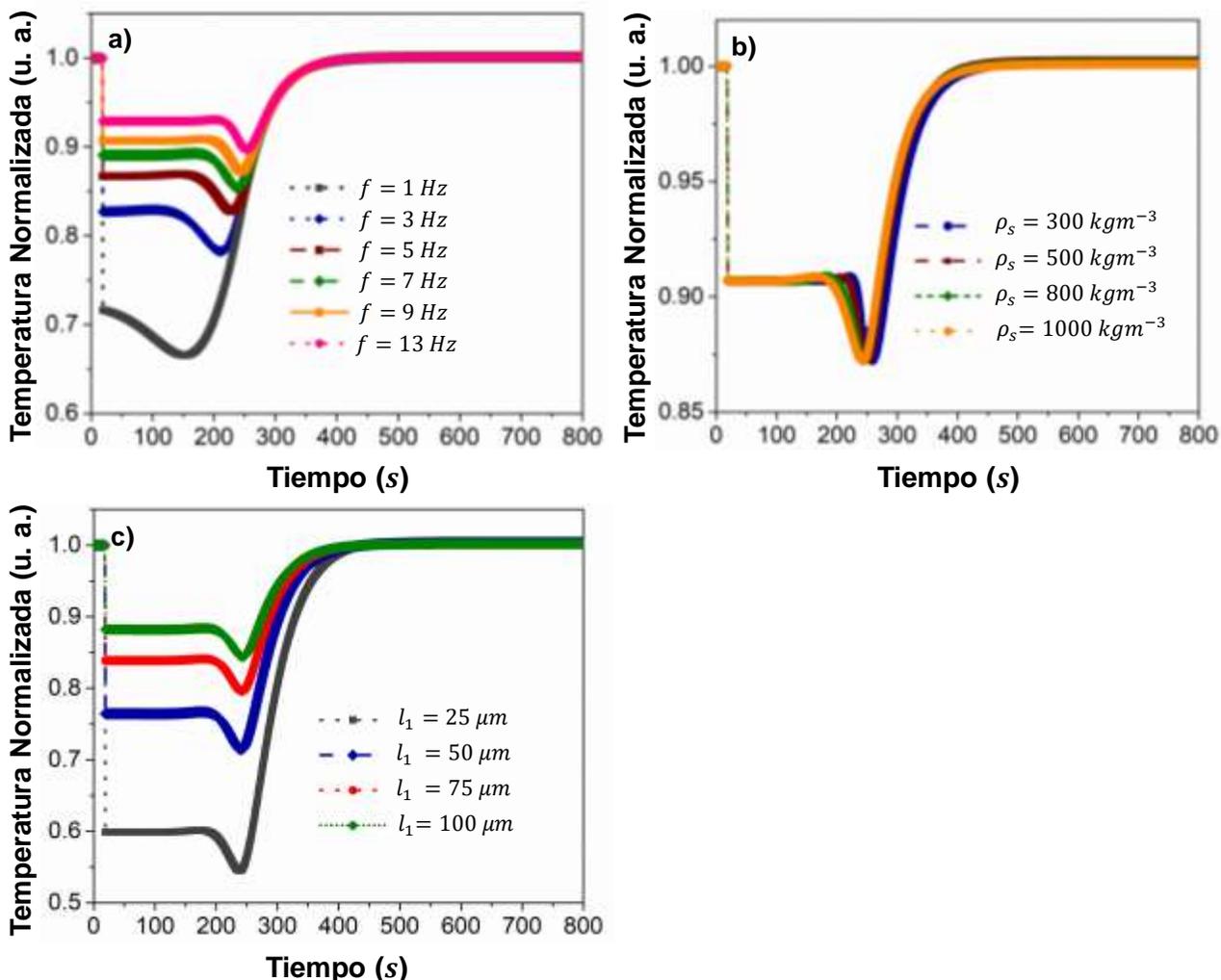
Por otro lado, la mayor influencia en la relación para las efusividades térmicas se observa en el tamaño del salto al momento de depositar la muestra, donde a mayor efusividad, la temperatura superficial del sistema variará más con respecto a la temperatura inicial del sustrato (Figura 2.6b).



**Figura 2.6.** Comparación de la amplitud,  $T_N$ , de los modelos de evaporación para el sistema de dos capas, a) variación de la difusividad térmica de la segunda capa, como fracción de la difusividad térmica de la primera capa; b) variación de la efusividad térmica de la segunda capa, como fracción de la efusividad térmica de la primera capa.

La Figura 2.7 presenta una comparación entre diversas propiedades del sistema, como la frecuencia o la densidad ( $\rho_s$ ) del solvente, además de la influencia del espesor del sustrato. Frecuencias menores, resultan en un mayor salto en la señal inicial, pero contrario al efecto de la efusividad térmica, en este caso, la definición del mínimo se ve afectada; de acuerdo con la relación para la longitud de difusión térmica,  $\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$ , a mayores frecuencias, el valor de  $\mu$  disminuye, por lo que los efectos de interferencia, cuando el espesor de la segunda capa alcanza el valor de la longitud de difusión térmica, se presentan a tiempos mayores.

El aumento en la densidad del solvente muestra efectos en la tasa de evaporación lineal, tal como se muestra en la Figura 2.7b, donde se observan pequeños desplazamientos hacia la izquierda (tiempos menores). Finalmente, para la influencia del espesor del sustrato, dejando todas las demás propiedades fijas, se observa que para menores espesores (Figura 2.7c), la señal sólo se desplaza en amplitud, pero no tiene mayores efectos en el comportamiento general; sin embargo, menores espesores permitirían observar más claramente los efectos de la segunda capa.



**Figura 2.7.** Comparación de los modelos de evaporación, para la temperatura modulada y normalizada  $T_N$ , para el sistema de dos capas, con variación de diferentes parámetros, a) variación en frecuencia, b) variación en la densidad del solvente, c) variación en el espesor del sustrato.

## 2.2.4 Evaporación de mezclas poliméricas

En el caso de sustancias poliméricas, el monitoreo de la señal fotoacústica ha sido reportada para estudiar la evolución de la difusividad térmica durante procesos de curado y evaporación o deshidratación [21-24]; sin embargo, un análisis completo incluye un complejo proceso dinámico, por lo que en esta sección se presentará un análisis sencillo sobre la formación de una película polimérica micrométrica, a partir de una mezcla polímero-solvente, donde el

solvente se evapora en el tiempo. Las condiciones generales, incluidas las propiedades del sustrato y la ecuación para la temperatura normalizada ( $T_N$ ), Ec. 2.8, se mantienen, mientras que, la segunda capa ahora consistirá en una mezcla de soluto-solvente, donde el soluto es un polímero.

La evolución de la fracción volumétrica entre la cantidad de polímero y solvente presente en la mezcla durante el proceso de evaporación se define como [25]:

$$\varphi(t) = \frac{m_p \rho_{sol}}{m_p \rho_{sol} + m(t) \rho_p} \quad (2.19)$$

Donde  $m_p$ , es la masa del polímero presente en la mezcla,  $\rho_{sol}$  y  $\rho_{sol}$ , son las densidades del polímero y el solvente, respectivamente. Mientras que la masa del solvente,  $m(t)$ , varía con el tiempo, de tal forma que:

$$m(t) = \begin{cases} m_0 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) & t \leq t_c \\ D + B \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) & t > t_c \end{cases} \quad (2.20)$$

Donde  $m_0$  es la masa inicial depositada, D y B son constantes de continuidad que corresponden al tiempo en el cual ambas funciones tienen el mismo valor ( $t = t_c$ ), y deben seleccionarse alrededor de la etapa en la cual ocurren los efectos de interferencia;  $T_1$  y  $T_2$  son parámetros de ajuste.

Se supone que el solvente presente en la mezcla se evapora en el transcurso del tiempo, dejando una capa homogénea de polímero sobre el sustrato de acero. La variación del espesor de la segunda capa se toma como:

$$l_2(t) = \frac{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m(t)}{\rho_{sol}}}{A} \quad (2.21)$$

Donde,  $A$  es el área del sustrato. La capacidad calorífica volumétrica efectiva,  $\rho C_{ef}$ , así como la conductividad térmica efectiva,  $k_{ef}$ , se definen ahora como:

$$\rho C_{ef} = \rho C_p \varphi(t) + \rho C_{sol}(1 - \varphi(t)) \quad (2.22)$$

$$k_{ef} = k_p \varphi(t) + k_{sol}(1 - \varphi(t)) \quad (2.23)$$

**Tabla 2.3.** Propiedades térmicas del sustrato, polímero y el solvente [20].

	$\rho$ (Kgm <sup>-3</sup> )	$C_p \times 10^3$ (JKg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$k$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\alpha \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$e$ (Ws <sup>1/2</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Acero 304</b>	7920	0.502	14.600	3.68	7631
<b>Poliestireno</b>	1080	1.340	0.084	0.06	348
<b>Etanol (298 K)</b>	785	2.430	0.160	0.09	48

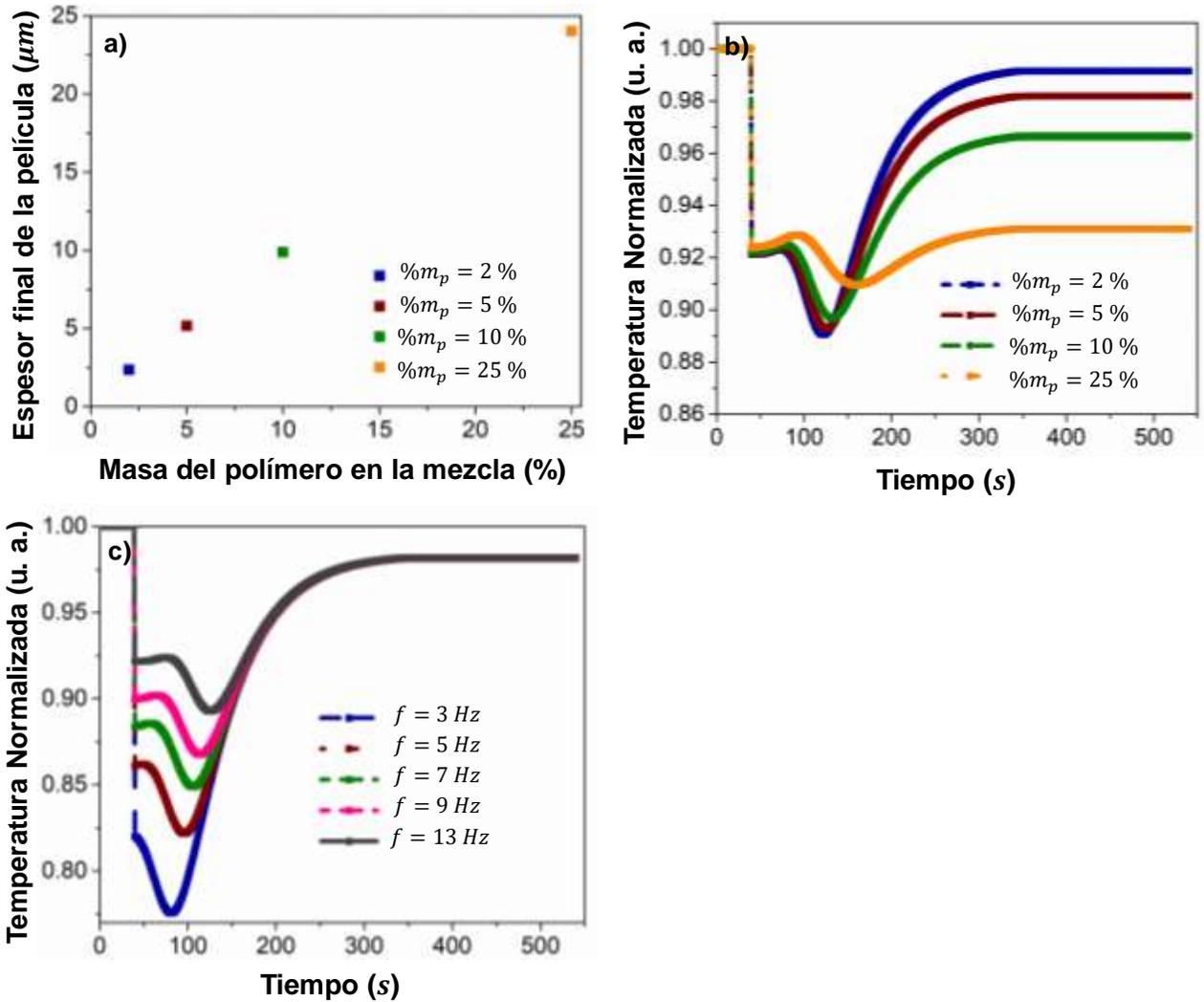
El proceso de evaporación y formación de la película se simuló para una frecuencia fija,  $f = 13$  Hz. La masa inicial de la mezcla fue  $m_0 = 20$  mg, con  $T_1 = 50$  s,  $T_2 = 30$  s. Los valores para el sustrato, el polímero y el solvente utilizados en las simulaciones se pueden observar en la Tabla 2.3.

En las Figuras 2.8a y 2.8b, se observa la variación del espesor final de la película formada en la segunda capa, cuando el solvente se ha evaporado por completo, así como la variación de la señal, respectivamente, de acuerdo con el porcentaje de masa del polímero (%  $m_p$ ) contenido en la masa inicial de la mezcla,  $m_0$ , depositada.

En las gráficas se observa que, al aumentar la cantidad de polímero añadido a la muestra, aumenta el espesor final obtenido, y también se presentan cambios en la señal normalizada,

como un ligero desplazamiento del mínimo, y el máximo incremento final de la señal, que alcanza niveles más bajos cuando el porcentaje de la masa del polímero ( $\% m_p$ ) aumenta.

Los cambios en la frecuencia utilizada durante las simulaciones no repercuten en la intensidad final de la señal, para un porcentaje de masa de polímero fija, por lo que tampoco se esperan cambios en el espesor de la capa 2; sin embargo el mínimo se desplaza considerablemente hacia la derecha, a medida que la frecuencia aumenta, lo que se relaciona con los efectos de interferencia cercanos a la longitud de difusión térmica,  $\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$ .



**Figura 2.8.** Comparación de los modelos de evaporación de una mezcla polímero-solvente, a) espesor final de la segunda capa y b)  $T_N$  para el sistema de dos capas, de acuerdo con el porcentaje de masa de polímero ( $\% m_p$ ) utilizado en la mezcla; c)  $T_N$  para el sistema de dos capas en función de la frecuencia utilizada.

### 2.3 Sistema de dos capas con resistencia térmica ( $R_T$ )

El estudio de los efectos de interferencia de sistemas multicapas, es un aspecto bien desarrollado dentro de las técnicas fototérmicas. Las mediciones de resistencia térmica entre capas son de interés en áreas como daño estructural [26], espacios de aire [27], recubrimientos [28], entre otros.

Los efectos de la interfase entre sistemas de bicapas han sido estudiados considerando el concepto de interferencia de onda térmica, aplicando el coeficiente de reflexión térmica,

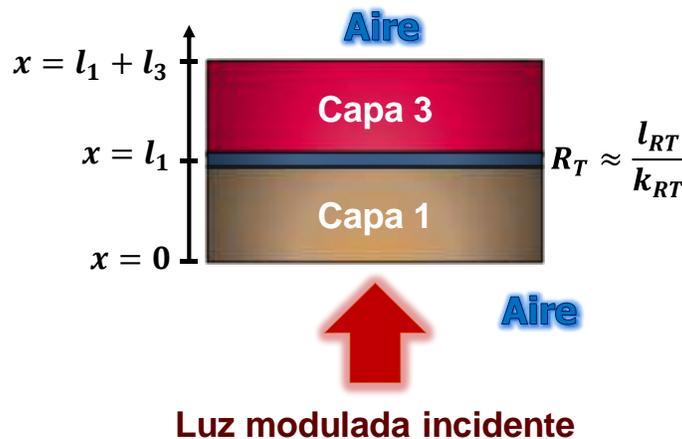
$$R_{nm} = \frac{1 - e_n/e_m}{1 + e_n/e_m} = \frac{e_m - e_n}{e_m + e_n}. \text{ Sin embargo, para el caso de la resistencia térmica de la interfase,}$$

$\Omega$ , el coeficiente se considera como [29]:

$$R_{nm} = \frac{Z_n - Z_m + \Omega}{Z_n + Z_m + \Omega} \quad (2.24)$$

Con  $Z_{n,m} = (-i/2\pi f)^{-1/2} / e_{n,m}$ , donde se observa que el coeficiente de reflexión es dependiente complejo de la frecuencia, lo que complica la evaluación de la resistencia. Sin embargo, Pichardo et al. [30] mostraron que es posible realizar una aproximación sin tener que considerar el efecto de la resistencia térmica en el coeficiente de reflexión, donde los cambios en la señal se observarán en función del espesor de la capa que genera la resistencia térmica para diferentes frecuencias de modulación.

El sistema de estudio se muestra en la Figura 2.9, que es similar al presentado en la Figura 2.1, aunque en este caso, la capa dos queda confinada entre dos capas (capa 1 y capa 3) actuando como resistencia térmica, en la frontera donde  $x = l_1$ .



**Figura 2.9.** Esquema de análisis para el sistema de dos capas con resistencia térmica.

Nuevamente se resuelve la ecuación de difusión de calor (Ec. 2.1), y se considera la condición de frontera mostrada en la Tabla 2.1 para el flujo de calor sobre la cara iluminada (Ec. 2.2), mientras que el flujo de calor adiabático sobre la superficie de la tercera capa queda como:

$$k_3 \left. \frac{\partial T_3}{\partial x} \right|_{x=l_1+l_3} = 0 \quad (2.25)$$

La capa intermedia, considerada como la causante de la resistencia térmica ( $R_T$ ), implica una discontinuidad en la temperatura entre las capas 1 y 3, dado por:

$$T_1(x) - T_3(x) = -R_T k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \quad (2.26)$$

La conductividad de la capa intermedia se calcula como:  $k_{RT} = l_{RT}/R_T$  donde  $l_{RT}$  es el espesor de la capa de resistencia. Por otro lado, la continuidad del flujo de calor en la frontera se mantiene:

$$k_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x=l_1} = k_3 \left. \frac{\partial T_3}{\partial x} \right|_{x=l_3} \quad (2.27)$$

Realizando el algebra necesaria, y considerando que la solución propuesta a la temperatura en la capa 1 es,

$$T_1(x) = Ae^{\sigma_1 x} + Be^{\sigma_1 x} \quad (2.28)$$

la temperatura en en  $x = 0$  está determinada por:

$$T_1(x=0) = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \left[ \frac{1 + R_{S3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1) + \frac{1}{2} \gamma (1 - R_{S3}) (1 + \exp(-2\sigma_1 l_1))}{1 - R_{S3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1) + \frac{1}{2} \gamma (1 - R_{S3}) (1 - \exp(-2\sigma_1 l_1))} \right] \quad (2.29)$$

Donde  $R_{S3} = \frac{R_{31} + \exp(-2\sigma_3 l_3)}{1 + R_{31} \cdot \exp(-2\sigma_2 l_3)}$ ,  $R_{31} = \frac{1 - e_3/e_1}{1 + e_3/e_1}$ , y  $\gamma = R_T k_1 \sigma_1$ .

Factorizando  $\frac{1+R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}$ , la Ec. 2.29 queda:

$$T_1(x=0) = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \frac{1+R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \left[ \frac{1 + \frac{\frac{1}{2}\gamma(1-R_{s3})(1+\exp(-2\sigma_1 l_1))}{1+R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}}{1 + \frac{\frac{1}{2}\gamma(1-R_{s3})(1-\exp(-2\sigma_1 l_1))}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}} \right] \quad (2.30)$$

Aplicando la aproximación de Maclaurin hasta primer orden  $\left(\frac{1}{1+z} \sim 1-z\right)$  al denominador del segundo término de la Ec. 2.30, para  $R_T$  pequeñas se obtiene:

$$\left[ 1 + \frac{\frac{1}{2}\gamma(1-R_{s3})(1-\exp(-2\sigma_1 l_1))}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right]^{-1} = 1 - \frac{\frac{1}{2}\gamma(1-R_{s3})(1-\exp(-2\sigma_1 l_1))}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \quad (2.31)$$

Sustituyendo en la Ec. 2.31, con  $T_{3s} = \frac{1+R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}$ :

$$T_1(x=0) = \frac{I}{k_1 \sigma_1} T_{3s} \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2}\gamma(1-R_{s3})(1+\exp(-2\sigma_1 l_1))}{1+R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] * \left[ 1 - \frac{\frac{1}{2}\gamma(1-R_{s3})(1-\exp(-2\sigma_1 l_1))}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \quad (2.32)$$

Realizando las multiplicaciones y omitiendo los términos mayores al primer orden en  $\gamma$ , se obtiene:

$$T_1(x=0) = \frac{I}{k_1 \sigma_1} T_{3s} \left[ 1 + \frac{R_T k_1 \sigma_1 \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)(1-R_{s3})^2}{1-R_{s3}^2 \cdot \exp(-4\sigma_1 l_1)} \right] \quad (2.33)$$

Con  $T_{31} = \frac{l}{k_1 \sigma_1} \frac{1+R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1-R_{s3} \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}$ , que sería la solución del sistema de dos capas continuas, sin resistencia térmica entre ellas, por lo que la expresión normalizada para la amplitud sería:

$$T_{1N}(x = 0) = \frac{T_{31}}{T_{ref}} \left[ 1 + \frac{R_T k_1 \sigma_1 \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1) (1 - R_{s3})^2}{1 - R_{s3}^2 \cdot \exp(-4\sigma_1 l_1)} \right] \quad (2.34)$$

Para evaluar el comportamiento de la temperatura con los cambios de la resistencia térmica se realizaron simulaciones de la Ec. 2.34 en función de la frecuencia de modulación, para diferentes materiales de las capas externas (capa 1 y capa 3). Los resultados se muestran en la Figura 2.10, utilizando la densidad y los valores de las propiedades térmicas presentadas en la Tabla 2.4.

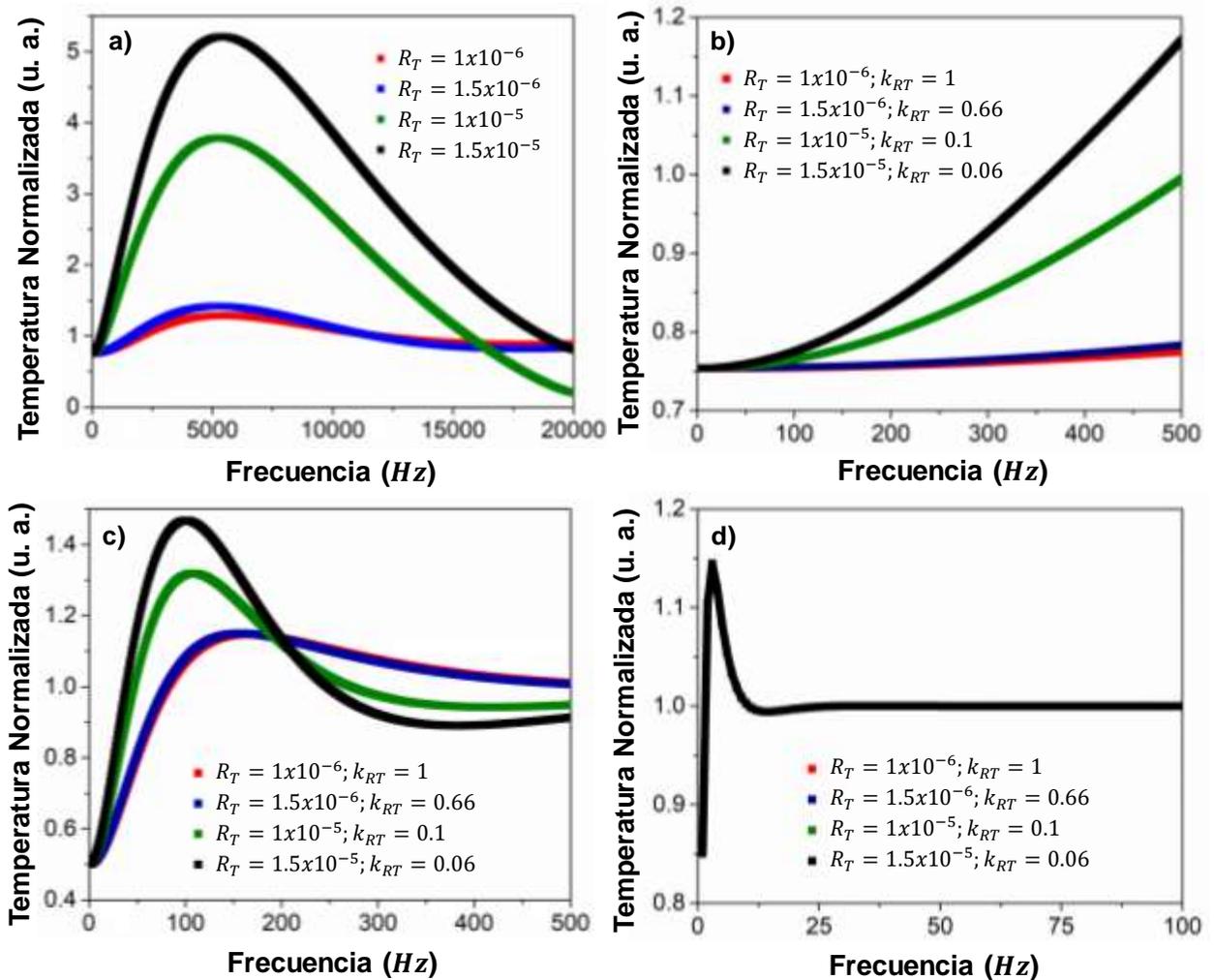
**Tabla 2.4.** Propiedades térmicas del sistema de dos capas con resistencia térmica intermedia [20].

	$\rho$ (Kgm <sup>-3</sup> )	$C_p \times 10^3$ (JKg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$k$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\alpha \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$e$ (Ws <sup>1/2</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Acero 304</b>	7,920	0.502	14.60	3.68	7631
<b>Poliestireno</b>	1,080	1.340	0.084	0.06	348
<b>Oro</b>	19,300	0.120	317.98	129.00	28,027

Las curvas de la Figura 2.10, muestran que, para valores pequeños de la conductividad térmica para la capa que produce la resistencia térmica, es posible observar diferencias significativas en las señales para frecuencias del orden de 100 a 150 Hz, aún cuando el espesor atribuido a la resistencia térmica ( $R_T = l_{RT}/k_{RT}$ ) se considere para el caso límite de 1 µm de espesor; mientras que, cuando la conductividad térmica aumenta, manteniendo el mismo espesor, se espera que el comportamiento en la distribución de temperatura sea similar

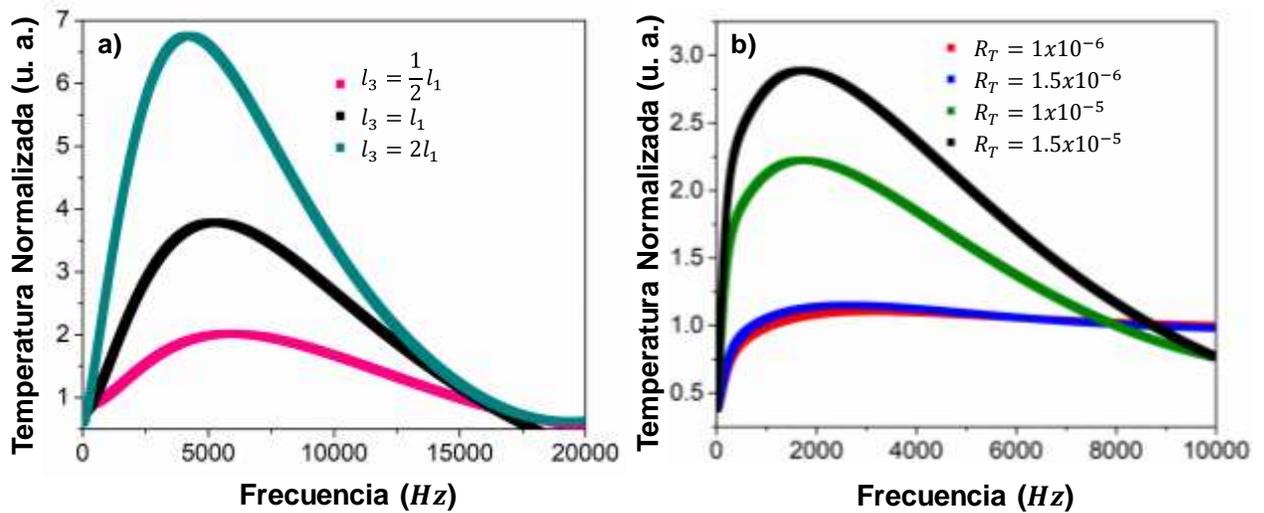
a un sistema de dos capas continuo. En el caso de la Figura 2.10d, donde ambas capas son de poliestireno, no se presentan cambios significativos entre las señales, para los diferentes valores de  $k_{RT}$  y  $R_T$ , y el sistema se comporta como una sola capa continua.

Considerando el sistema donde la capa 1 y la capa 3 son excelentes conductores térmicos (láminas de oro), Figuras 2.10a y 2.10b, se observó la influencia de los espesores en la señal, para  $k_{RT} \leq 0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .



**Figura 2.10.** Comparación de las señales normalizadas del sistema de dos capas de  $100 \mu\text{m}$  para diferentes valores de conductividad térmica de la intercapa con a) capas externas de oro; b) zoom para el sistema de dos capas de oro; c) capas externas de acero 304; d) capas de poliestireno, en este caso todos los perfiles térmicos están sobrepuestos. Las unidades para la resistencia térmica ( $R_T$ ) son  $\text{m}^2\text{KW}^{-1}$ , mientras que para las conductividades térmicas ( $k_{RT}$ ) son  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Otro punto interesante es la aparición de máximos en la señal de amplitud, independientemente del tipo de material para las capas externas; sin embargo, para capas más conductoras, el máximo de resonancia se presenta a mayores frecuencias, ya que la onda térmica no encuentra resistencia térmica entre los extremos conductores. Mientras que para el caso en que ambas capas son polímeros, el máximo ocurre a frecuencias menores, siendo para poliestireno 100 Hz.



**Figura 2.11.** Comparación de las señales normalizadas del sistema de dos capas con resistencia térmica (considerando una intercapa de  $1 \mu\text{m}$  de espesor), para la configuración a) capas de oro de diferentes espesores; b) dos capas de  $100 \mu\text{m}$  de diferentes materiales (capa inferior de acero, capa superior de oro).

La Figura 2.11a muestra que, si la capa superior es más gruesa que la primera capa, la señal crece abruptamente para frecuencias menores a 200 Hz, ya que presenta fenómenos de interferencia. Mientras que la configuración óptima para observar el efecto de la resistencia térmica, en un sistema en que la capa uno y la capa tres son de diferentes tipos de materiales, sería aquella en la que la primera capa sea de algún material conductor, como se había mencionado previamente, ya que este actuaría como un difusor del calor y se termalizaría como medio de calentamiento para las siguientes capas.

Este resultado es interesante debido a que las diferencias entre las resistencias térmicas pueden observarse a bajas frecuencias. Esto es muy contrastante con los resultados para sistemas similares reportados por Li y Zhang [31], los cuales consideraron una configuración donde la detección del incremento de la temperatura se realiza sobre la capa externa (capa 3). En este caso es necesario utilizar frecuencias de modulación muy altas para detectar en la señal fototérmica modulada los efectos de una resistencia térmica baja.

## 2.4 Referencias

- [1] May-Crespo, J., Ortega-Morales, B. O., Camacho-Chab, J. C., Quintana, P., Alvarado-Gil, J. J., Gonzalez-García, G. & Chan-Bacab, M. J. (2016). Photoacoustic monitoring of water transport process in calcareous stone coated with biopolymers. *Applied Physics A*, 122, 1-10.
- [2] Demetriou, C., Nestoros, M., & Christofides, C. (2008). Photothermal hydrogen sensor: the technique, experimental process, and physicochemical analysis. *Applied Physics A*, 92, 651-658.
- [3] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2011). Photoacoustic monitoring of thermal wave interference effects during the formation of polymeric thin films from solutions. *Applied Physics A*, 105, 975-986.
- [4] Guttoff, E. B., & Cohen, E. D. (2006). Coating and drying defects: troubleshooting operating problems. *John Wiley & Sons*.
- [5] Hua, Z., Schley, R., & Hurley, D. (2022). Local measurement of bulk thermal diffusivity using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 93(4).
- [6] Mandelis, A. (2013). Green Functions of One-Dimensional Thermal-Wave Fields. In *Diffusion-wave fields: mathematical methods and Green functions*. Springer Science & Business Media.
- [7] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2007). Monitoring the formation of thin films by photothermal technique. *International Journal of Thermophysics*, 28, 996-1003.
- [8] Miranda, L. C. M., & Cella, N. (1993). Evaporation and contraction of a droplet that wets a surface monitored by photoacoustic detection. *Physical Review B*, 47(7), 3896.
- [9] Almond, D. P., & Patel, P. (1996). Photothermal science and techniques. *Springer Science & Business Media*. Vol. 10

- [10] Ramírez-Rincón, J. A., Ares-Muzio, O., Macías, J. D., Estrella-Gutiérrez, M. A., Lizama-Tzec, F. I., Oskam, G., & Alvarado-Gil, J. J. (2018). On the use of photothermal techniques for the characterization of solar-selective coatings. *Applied Physics A*, 124(3), 252.
- [11] Paoloni, S., & Walther, H. G. (1997). Photothermal radiometry of infrared translucent materials. *Journal of Applied Physics*, 82(1), 101-106.
- [12] Fernández-Olaya, M. G., Franco-Bacca, A. P., Martínez-Torres, P., Ruiz-Gómez, M. A., Meneses-Rodríguez, D., Voti, R. L., & Alvarado-Gil, J. J. (2023). Thermal characterization of micrometric polymeric thin films by photoacoustic spectroscopy. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*.
- [13] Fan, X., Nie, W., Tsai, H., Wang, N., Huang, H., Cheng, Y., & Xia, Y. (2019). PEDOT: PSS for flexible and stretchable electronics: modifications, strategies, and applications. *Advanced Science*, 6(19), 1900813.
- [14] Mansanares, A. M., Bento, A. C., Vargas, H., Leite, N. F., & Miranda, L. C. M. (1990). Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. *Physical Review B*, 42(7), 4477.
- [15] Mo, J., & Ban, H. (2017). Measurements and theoretical modeling of effective thermal conductivity of particle beds under compression in air and vacuum. *Case Studies in thermal engineering*, 10, 423-433.
- [16] Krank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford.
- [17] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2008). Study of the evaporation of thin layers of liquids by photothermal techniques. *The European Physical Journal Special Topics*, 153(1), 65-67.
- [18] Roura, P. (2007). Contact angle in thick capillaries: a derivation based on energy balance. *European Journal of Physics*, 28(4), L27.
- [19] Carberry, J. J. (1955). *Chemical process principles-part 1, Material and Energy Balances*. OA Hougen, KM Watson, and RA Ragatz. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York (1954). 525 pages. \$8.50.
- [20] Thermtest Inc. Materials Thermal Properties Database. <https://thermtest.com/thermal-resources/materials-database>
- [21] Torres-Filho, A., Perondi, L. F., & Miranda, L. C. M. (1988). Photoacoustic monitoring of adhesive curing. *Journal of Applied Polymer Science*, 35(1), 103-114.
- [22] Aguirre, G., Arriola, G., Gómez-Hernández, J., López, T., Picquart, M., Aguilar, D. H., & Alvarado-Gil, J. J. (2004). Thermal characterization during dehydration of nitrifying and denitrifying microbiological mud encapsulated in silica gel. *Thermochimica Acta*, 421(1-2), 211-215.
- [23] Zambrano-Arjona, M. A., Medina-Esquivel, R., & Alvarado-Gil, J. J. (2007). Photothermal radiometry monitoring of light curing in resins. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(19), 6098.
- [24] Vargas-Luna, M., Gutiérrez-Juárez, G., Rodríguez-Vizcaíno, J. M., Varela-Nájera, J. B., Rodríguez-Palencia, J. M., Bernal-Alvarado, J., & Alvarado-Gil, J. J. (2002). Photoacoustic monitoring of inhomogeneous curing processes in polystyrene emulsions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(13), 1532.
- [25] Ortiz-Salazar, M., Martínez-Torres, P., Medina-Esquivel, R., Zambrano-Arjona, M., Quintana, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2012). Photothermal Study of the Formation Dynamics of Fumed Silica Thin Films. *International Journal of Thermophysics*, 33, 80-90.

- [26] Peng, C., & Wu, Z. (2008). In situ measuring and evaluating the thermal resistance of building construction. *Energy and Buildings*, 40(11), 2076-2082.
- [27] Wang, X., Kong, L., Du, F., Yao, M., Zhang, X., Ma, H., & Wang, Z. (2016). Mathematical modeling of thermal resistances of mold flux and air gap in continuous casting mold based on an inverse problem. *ISIJ International*, 56(5), 803-811.
- [28] Kang, T. J., Kim, T., Seo, S. M., Park, Y. J., & Kim, Y. H. (2011). Thickness-dependent thermal resistance of a transparent glass heater with a single-walled carbon nanotube coating. *Carbon*, 49(4), 1087-1093.
- [29] Busse G., & Walther H. G., *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*. Elsevier, New York, 1992, Vol. 1, Chap. 5.
- [30] Pichardo, J. L., & Alvarado-Gil, J. J. (2001). Open photoacoustic cell determination of the thermal interface resistance in two-layer systems. *Journal of Applied Physics*, 89(7), 4070-4075.
- [31] Li, B. C., & Zhang, S. Y. (1997). The effect of interface resistances on thermal wave propagation in multi-layered samples. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(10), 1447.

# Capítulo 3

## Metodología teórica y experimental

---

En la realización de este trabajo de investigación, se han aplicado diversas técnicas de caracterización para determinar las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, térmicas y eléctricas de los materiales sintetizados. En el presente capítulo se describirán la preparación de las muestras, así como los procedimientos teóricos y experimentales que permitieron caracterizar tanto las películas poliméricas delgadas, como los polvos de sesquióxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) comercial, sin moler y molido mecánicamente, y de los polvos obtenidos de la reacción de oxidación térmica del  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C.

### 3.1 Metodología para espectroscopía fotoacústica

#### 3.1.1 Análisis numérico

La amplitud de la temperatura normalizada presentada en el capítulo anterior (Ec. 2.8) se simuló numéricamente, en función del espesor de la segunda capa,  $l_2$ , utilizando diferentes materiales poliméricos de difusividad térmica baja, los cuales fueron comparados con el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que presenta una difusividad térmica comparativamente alta (ver Tabla 3.1). Para la primera capa se fijó un espesor de 100  $\mu\text{m}$ , y se tomaron las propiedades térmicas del acero inoxidable 304 ( $\alpha = 3.68 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $e = 7631 \text{Ws}^{1/2} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) [1]. Esto es la base del trabajo que se desarrollará en el siguiente capítulo con respecto a la dependencia de las propiedades térmicas, basados en una aproximación de la expresión para la temperatura normalizada, considerando espesores muy pequeños, para películas poliméricas.

Para la parte experimental, el crecimiento de dos tipos de películas poliméricas por medio de evaporación simple fue monitoreado utilizando el método desarrollado por Martínez-Torres et al. [2].

**Tabla 3.1.** Propiedades térmicas de la segunda capa, para diferentes materiales utilizados en la simulación [1].

<b>Material</b>	<b><math>\alpha</math></b> <b>(<math>\times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\rho C</math></b> <b>(<math>\times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}</math>)</b>	<b><math>e</math></b> <b>(<math>\text{W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}</math>)</b>
<b>Etilen vinil acetato (EVA)</b>	0.03	2.76	478
<b>Poliestireno</b>	0.06	1.45	355
<b>Caucho natural</b>	0.07	1.95	516
<b>Resina de alilo fundida</b>	0.07	3.05	807
<b>Baquelita</b>	0.11	2.00	663
<b>Poli metacrilato de metilo (PMMA)</b>	0.12	1.72	596
<b>Polietileno de densidad media</b>	0.19	2.15	937
<b>Resina de poliamida</b>	0.25	0.85	425
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	10.30	1.70	5456

### **3.1.2 Preparación de muestras**

Se prepararon diferentes soluciones de biopolímero de almidón de papa. La solución fue preparada diluyendo 0.24 g de almidón de papa (Sigma-Aldrich) en 30 mL de agua destilada. Tres diferentes proporciones de sorbitol (98%, Sigma-Aldrich) fueron mezcladas con la solución de almidón para actuar como plastificante, facilitando el entrecruzamiento entre las principales cadenas poliméricas del material [3]. Las fracciones volumétricas porcentuales (%vf) probadas fueron 0.6 %, 0.8 % y 1 %. Las mezclas fueron calentadas a 40 °C bajo agitación a 400 rpm durante 10 minutos para homogeneizarlas. Posteriormente, la temperatura se aumentó a razón de 5°C/min hasta alcanzar 80 °C que es la temperatura del punto de gelificación del almidón [4].

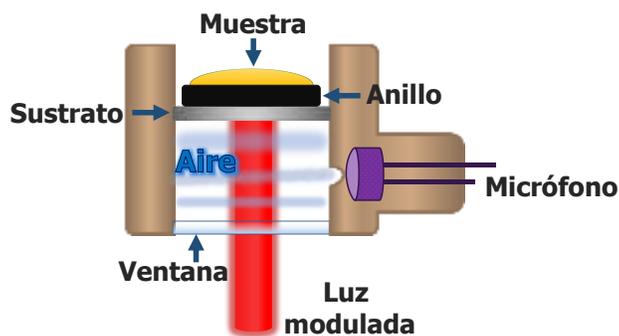
La dispersión en agua, al 1.3%, del poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), conocido como PEDOT:PSS, se adquirió en Sigma-Aldrich, y usando dicha dispersión se probaron varias proporciones utilizando diferentes solventes. La dispersión se diluyó adicionalmente en agua destilada en %vf de 10 %, 33 % y 50 %. EL PEDOT:PSS también se diluyó en alcohol isopropílico ( $\geq 99.9\%$ , Fermont) para fracciones volumétricas de 70 %, 80 % y 90 %.

### **3.1.3 Arreglo experimental**

Una lámina de acero inoxidable 304, de 100  $\mu\text{m}$  de espesor y dimensiones de 1.5 cm x 1.5 cm se cubrió previamente por una de las caras, para garantizar una buena absorción de la luz incidente, con 10  $\mu\text{m}$  de pintura aerosol de grafito (Ted Pella Inc.) y después fue colocada sobre la parte superior de la celda con la cara pintada hacia el interior de la cámara, para sellarla y usarla como sustrato de crecimiento.

El sustrato fue calentado periódicamente utilizando un láser con un haz de diámetro de 7.6 mm, que atraviesa una ventana de vidrio de 1 mm de espesor, y que a su vez cierra la celda fotoacústica por el otro lado. Los cambios de presión en el aire dentro de la cámara de la celda fotoacústica son detectados por un micrófono tipo electreto.

Sobre el sustrato de acero se coloca a presión un anillo de plástico de 7.5 mm de diámetro interior y 1 mm de espesor, que servirá para contener la muestra líquida mientras se evapora el solvente y se forma la película polimérica sobre la primera capa (ver la Figura 3.1).

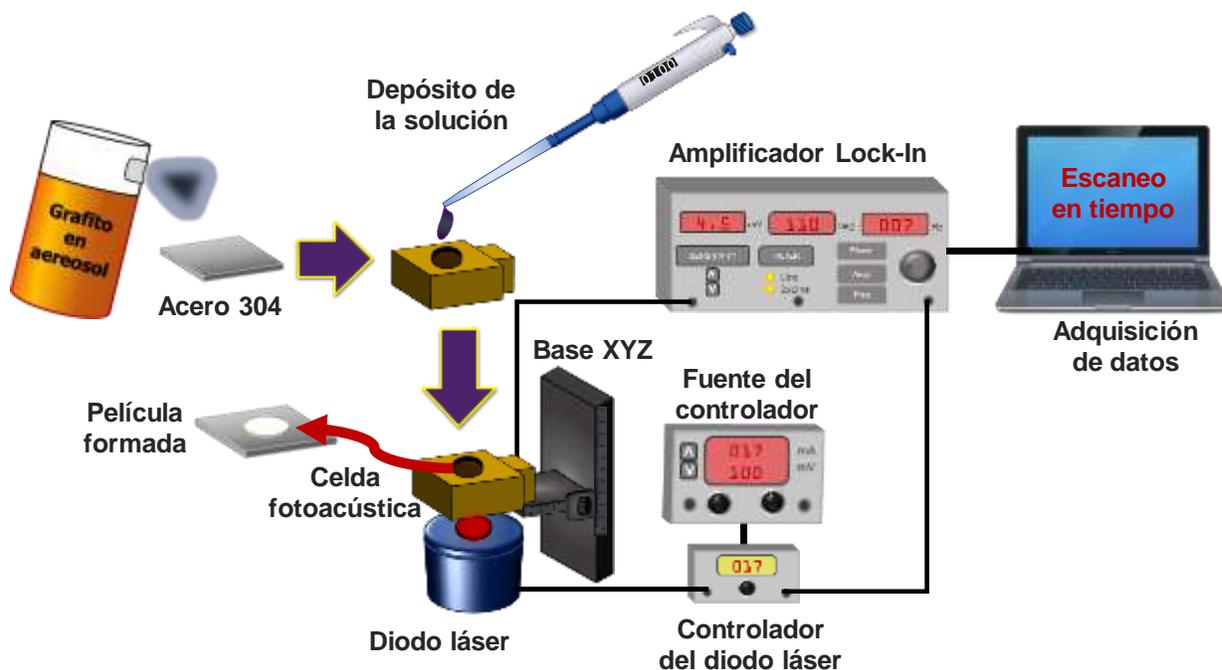


**Figura 3.1.** Diagrama esquemático de la celda fotoacústica.

En la Figura 3.2 se presenta un esquema general del arreglo experimental desarrollado para el análisis de las propiedades térmicas de las películas poliméricas delgadas. La celda fotoacústica se colocó sobre una plataforma manual de traslación lineal en tres ejes, para alinear la muestra sobre el diodo láser de iluminación (HL63163DG, 100 mW a  $\lambda = 633$  nm), modulado a una frecuencia fija de 7 Hz, a través de una señal senoidal generada por un amplificador Lock-in SR830 DSP. La señal de salida del micrófono de la celda se envía al Lock-in, y la adquisición de datos se automatiza utilizando un programa de LabVIEW™.

La señal se monitorea en el tiempo, primero sólo colocando la celda con el sustrato, y se espera que esta se estabilice. Posteriormente, se coloca la solución sobre el sustrato y dentro del anillo de plástico, mientras la señal sigue siendo monitoreada.

Para las soluciones de almidón de papa se colocaron 40  $\mu$ L utilizando una micropipeta graduada, y para las soluciones de PEDOT:PSS se colocaron 50  $\mu$ L. En ambos casos, se dejó evaporar los solventes durante varias horas, bajo condiciones de temperatura y presión atmosféricas, hasta obtener una película sólida.



**Figura 3.2.** Esquema del arreglo experimental para el análisis por medio de espectroscopía fotoacústica.

### 3.1.4 Caracterización del sustrato

El sustrato que se utilizó en la celda fotoacústica fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX). La DRX es una técnica de caracterización estructural ampliamente utilizada, cuyo fundamento general se basa en la interacción de un haz de rayos X con las familias de planos cristalográficos paralelos que conforman la estructura cristalina del material a analizar, siguiendo la ley de Bragg [5,6].

La caracterización del sustrato mediante DRX se realizó con la finalidad de confirmar su estructura cristalina y de esta manera al analizar los datos experimentales tener la certeza de usar la información correcta de las propiedades físicas del material reportadas en la bibliografía. El análisis se llevó a cabo con un difractómetro Bruker D-8 Advance con condiciones de operación de 40 kV, 30 mA, radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , con un tiempo de paso de 0.5 segundos y tamaño de paso 0.02 grados, en un rango de 10 a 90 grados en  $2\theta$ .

### **3.1.5 Determinación de espesores**

Todos los experimentos de crecimiento de películas poliméricas, tanto de PEDOT:PSS como de los biopolímeros, se desarrollaron sobre sustrato de acero 304 para monitorear la señal siguiendo el esquema de la Figura 3.2, y sobre vidrio portaobjetos convencional de 1 mm de espesor como sustrato, para determinar los espesores de las películas poliméricas. Sobre las películas formadas se depositó un recubrimiento de 170 nm de plata (99.9%, Sigma-Aldrich), utilizando una evaporadora de metales (Tecuum AG VCM600 V1), esto para evitar que el polímero se despegara del sustrato al momento de cortar las muestras.

Los espesores de las películas poliméricas formadas se determinaron mediante la observación directa usando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Esta técnica de caracterización es muy importante en la ciencia e ingeniería de materiales, y de manera general, se basa en la interacción de un haz de electrones con el material a analizar, donde el resultado de dicha interacción permite producir imágenes con alta resolución de la superficie de los materiales a diferentes magnificaciones.

Para la medición de los espesores, cada una de las muestras se cortaron de manera transversal y posteriormente fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca JEOL modelo 7600F. Durante al análisis se definieron las magnificaciones más adecuadas para la observación, se trabajó en modo de electrones retrodispersados (detector LABE) y un voltaje de operación de 10 kV.

### **3.2 Caracterización de óxidos de titanio**

En esta sección se describe el desarrollo experimental referente a la caracterización morfológica, estructural, composicional, óptica, térmica y eléctrica tanto del polvo de sesquióxido de titanio ( $Ti_2O_3$ ) comercial, sin moler y molido mecánicamente, utilizado como precursor, así como de los respectivos polvos que se obtuvieron por medio de la reacción de oxidación térmica del  $Ti_2O_3$  comercial a temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C.

### **3.2.1 Polvos de óxidos de titanio**

El  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial (Sigma-Aldrich, 99.9 %, tamaño de malla 100,  $< 149 \mu\text{m}$ ) fue procesado mediante molienda mecánica. El  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial, sin moler y molido mecánicamente, así como los respectivos polvos obtenidos del tratamiento térmico realizado entre  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  fueron caracterizados por distintas técnicas de análisis y en algunos casos que se indicará fue necesario la preparación de pastillas. A continuación, se describen la parte experimental realizada.

#### **3.2.1.1 Molienda mecánica**

Inicialmente se llevó a cabo la molienda mecánica del  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial para obtener polvos con tamaño de partícula menor y más homogéneo. Para esto, se colocaron 10 gramos del polvo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial en un contenedor de 100 mL y se utilizaron 10 esferas de 10 mm de diámetro; tanto el contenedor como las esferas son de óxido de circonio estabilizado con itrio. Se utilizó un molino de bolas planetario (modelo PQ-N04, Across International) a una velocidad de 2000 rpm considerando tres tiempos de molienda (12 horas, 24 horas y 36 horas) en cada caso se obtuvo una muestra de polvo representativa para determinar la morfología y tamaño de partícula mediante el análisis por de microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### **3.2.1.2 Tratamiento térmico**

El polvo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  que presentó menor tamaño de partícula fue sometido a tratamiento térmico para llevar a cabo su oxidación térmica. Para cada una de las temperaturas de tratamiento ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se colocaron de manera separada 2 gramos del polvo precursor de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molido en un crisol y se siguió la rampa de temperatura presentada en la Figura 3.3. Una vez terminado el tratamiento térmico, los polvos obtenidos fueron molidos en un mortero de ágata y almacenados para su posterior caracterización fisicoquímica.



**Figura 3.3.** Esquema de rampa de temperatura utilizada para la oxidación a diferentes temperaturas de los polvos de  $Ti_2O_3$  comercial molido.

### 3.2.1.3 Caracterización morfológica mediante SEM

Como se mencionó previamente la técnica de SEM es muy importante para la caracterización de materiales, por ello, se utilizó para el análisis de los polvos de  $Ti_2O_3$  comercial, sin moler y molido, a diferentes tiempos, así como los polvos obtenidos del tratamiento térmico a las diferentes temperaturas.

Durante la caracterización, una pequeña muestra representativa de cada material se colocó directamente sobre cinta de carbono y posteriormente se sometió a recubrimiento de oro-paladio. El análisis se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL-7600F, las micrografías se obtuvieron a diferentes magnificaciones en el modo de electrones secundarios y aplicando un voltaje de 10 kV.

El análisis de la composición química se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) con un detector modelo X-Max Oxford Instruments, acoplado al microscopio. Las micrografías de las zonas de interés se obtuvieron a 5,000 aumentos en el modo de electrones secundarios y aplicando un voltaje de 15 kV.

### 3.2.1.4 Caracterización estructural mediante DRX

La técnica de DRX, es una herramienta de análisis estructural muy importante como se mencionó previamente. En ese sentido, dicha técnica se utilizó para la caracterización de los polvos de  $Ti_2O_3$  comercial, sin moler y molido mecánicamente, así como los polvos obtenidos del tratamiento térmico a las diferentes temperaturas.

Este análisis se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D-8 Advance, con condiciones de operación de 40 kV, 30 mA, radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , con un tiempo de paso de 0.3 segundos y tamaño de paso 0.02 grados, en un rango de 10 a 90 grados en  $2\theta$ . La identificación de las fases cristalinas detectadas se realizó mediante el software Match! - Phase Analysis [7,8]. Una vez identificadas las fases se realizó el análisis semi-cuantitativo para cada una de las muestras. Asimismo, se realizó el análisis del tamaño de cristalito para las muestras de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial, sin moler y molido mecánicamente, utilizando la ecuación de Scherrer [9]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde  $\beta$  es el tamaño promedio del cristalito, K es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristalito (usualmente se considera 0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda, L corresponde al valor de la anchura (en radianes) a la mitad del pico de intensidad máxima y  $\theta$  es el ángulo de Bragg (en radianes).

### **3.2.2 Caracterización óptica, térmica y eléctrica**

En el caso particular de la caracterización óptica, térmica y eléctrica de los polvos de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido y de los polvos obtenidos del tratamiento térmico a las diferentes temperaturas, fue necesario la fabricación de las respectivas pastillas, esto se hizo siguiendo el proceso experimental que se detalla a continuación.

#### **3.2.2.1 Fabricación de pastillas**

Para realizar el proceso de fabricación de las pastillas que se utilizaron en la caracterización óptica y eléctrica, se utilizaron aproximadamente 600 mg de polvo de cada uno de los materiales (polvo de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido por 36 horas y los polvos obtenidos de cada uno de los diferentes tratamientos térmicos en el rango de 400 °C a 800 °C). Cabe mencionar que dependiendo del material se utilizó (o no) una cantidad específica de agua que ayudó en la formación de la pastilla, ver Tabla 3.2. Posteriormente, se realizó el proceso de

encapsulado usando una prensa hidráulica manual, Chemplex manual 12 toneladas (Force SpectroPress) y un dado de acero inoxidable de 13 milímetros de diámetro, aplicando una fuerza de 8 toneladas durante 10 minutos, sin la necesidad de utilizar un aglutinante. Finalmente, las pastillas obtenidas para cada polvo presentaron un espesor aproximado de 2 milímetros; algunas de ellas se sometieron a un proceso de secado a 110 °C en un horno de calentamiento para proceder con la eliminación del agua utilizada, ver Tabla 3.2. Todas las pastillas fabricadas fueron almacenadas adecuadamente para su posterior caracterización.

**Tabla 3.2.** Detalles experimentales usados en la fabricación de pastillas de los diferentes polvos.

<b>Muestras</b>	<b>Cantidad de agua (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Tiempo de secado (h)</b>
<b>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial molido por 36 horas</b>	No aplica	No aplica
<b>400 °C – 500° C</b>	50	1
<b>600 °C – 800° C</b>	100	2

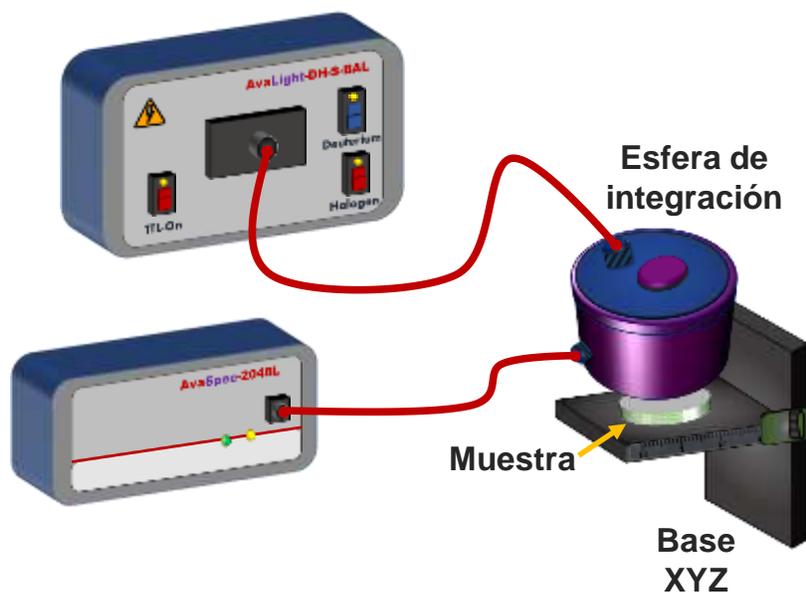
En el caso específico para la caracterización térmica se fabricó otro conjunto de pastillas para todos los polvos, tomando en consideración que los espesores fueran de entre 2.3 milímetros y 3.7 milímetros. Este requerimiento del espesor está relacionado con la longitud de difusión térmica de las muestras, tal como se especificó en la sección 1.4. Para la fabricación de las pastillas se utilizó una prensa rápida portátil (International Crystal Laboratories) con un dado de 7 milímetros de diámetro, utilizando únicamente una presión firme durante 10 minutos. Cabe mencionar que en este procedimiento no se utilizó agua ni algún otro aglutinante, por lo que tampoco fue necesario efectuar el proceso de secado a las pastillas.

### 3.2.2.2 Espectroscopía UV-Vis-NIR

La espectroscopía óptica es una técnica de caracterización que nos permite obtener el espectro de absorción óptica de un material. Para este análisis se utilizaron las pastillas fabricadas (espesor de 2 milímetros y 13 milímetros de diámetro) usando los polvos de  $Ti_2O_3$  comercial molido por 36 horas y los polvos obtenidos de los diferentes tratamientos térmicos.

Para el análisis se utilizó un espectrómetro UV-Vis (AVANTES modelo AVASpec 2048L) con rango espectral de  $0.3 \mu m$  a  $1.1 \mu m$ , y una fuente de luz de deuterio-halógeno (AVANTES, AvaLight-DH-S-BAL) con amplio espectro ( $0.2 \mu m$  a  $2.5 \mu m$ ), ambos acoplados a una esfera de integración (Ocean Optics, modelo ISP-50-8-R-GT) de rango de  $0.2 \mu m$  a  $2.5 \mu m$ , utilizando fibras ópticas (AVANTES FC-UV600-2).

Las fibras ópticas se unen a la esfera de integración para iluminar y recoger la luz reflejada por la muestra, que se coloca en la parte inferior, sobre un portamuestras, ver detalles del arreglo experimental en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Configuración del arreglo experimental para la caracterización de las pastillas mediante espectroscopía óptica UV-Vis-NIR.

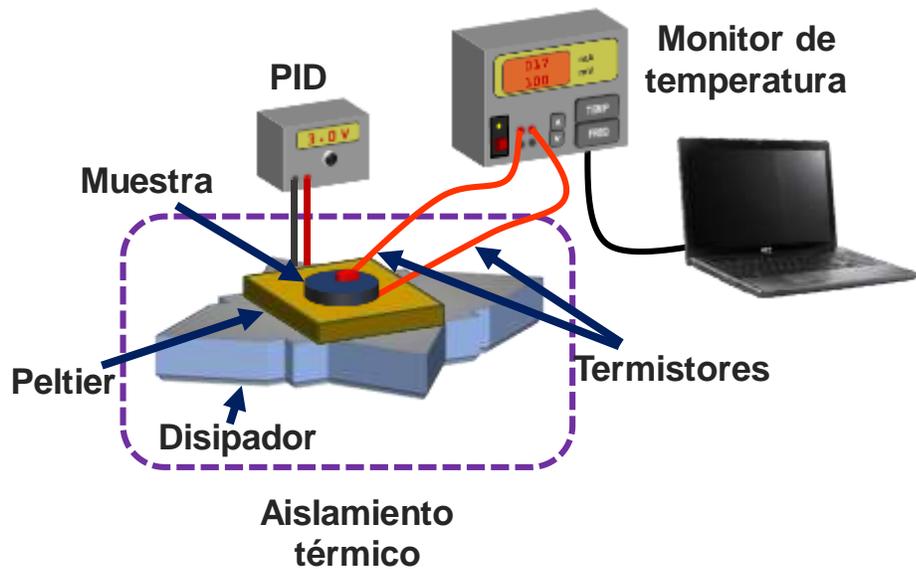
### 3.2.2.3 Difusividad térmica medida por el método de Ångström

La técnica utilizada se conoce como método de Ångström o análisis de ondas térmicas [10], donde se aplica una carga de calor periódica en un extremo de la muestra, mientras que el otro extremo se encuentra expuesto a temperatura ambiente, de tal forma que se propague la onda de temperatura. Los datos recolectados son la modulación de la temperatura y la variación de temperatura detectada en el extremo opuesto, ambas en función del tiempo. La dependencia del desfase de las señales entre ambos sensores y la distancia recorrida por la onda térmica a través del material se pueden utilizar para determinar la difusividad térmica ( $\alpha$ ) siguiendo la ecuación [11]:

$$\alpha = \pi f \left( \frac{d}{\Delta\phi} \right)^2 \quad (3.2)$$

Donde  $d$  es la distancia entre los dos sensores de temperatura,  $\Delta\phi$  es el desfase entre ambas señales,  $f$  es la frecuencia de modulación de la fuente de calentamiento.

La Figura 3.5 muestra el esquema general del sistema Ångström utilizado para la determinación de la difusividad térmica para cada una de las pastillas fabricadas (espesor de entre 2.3 milímetros y 3.7 milímetros, y 7 milímetros de diámetro). Durante el análisis, uno de los lados de la pastilla se calentó periódicamente a 0.02 Hz con una amplitud de 3 V, utilizando una celda Peltier de 4 centímetros por lado, la cual está conectada a un controlador/termostato PID (SRS-PTC10); mientras que, el otro extremo de la pastilla se mantiene expuesto a condiciones de temperatura ambiente. Asimismo, para monitorear las temperaturas en cada uno de los lados de las pastillas a analizar, se utilizaron dos termistores (44006RC, Measurement Spacialties). Los datos obtenidos de cada uno de los experimentos fueron registrados utilizando un monitor de temperatura (KEITHLEY-2000) conectado a una computadora portátil.



**Figura 3.5.** Arreglo experimental aplicando el método de Ångström para la medición de la difusividad térmica de las pastillas fabricadas.

### 3.2.2.4 Resistividad eléctrica por el método Van der Pauw

Para complementar el estudio de las muestras, se llevaron a cabo mediciones de resistividad eléctrica, estas se caracterizan por ser dependientes de la geometría y sensibles a las condiciones del entorno, por lo que se deben considerar algunos factores de corrección, sin embargo, el método de cuatro puntas utilizado en el desarrollo de este trabajo ha demostrado ser uno de los métodos más convenientes para llevar a cabo las mediciones de resistividad eléctrica [12,13] donde los factores de corrección han sido previamente sugeridos por Van der Pauw a través de una gráfica semilogarítmica de funciones de corrección para diferentes geometrías.

El método de Van der Pauw es utilizado para medir la resistividad,  $\rho$ , de una muestra plana, sin huecos y con espesor homogéneo, aunque la forma puede ser arbitraria. Una de las ventajas del método es que la configuración de puntas o contactos no tiene que ser lineal, siendo el rectangular el arreglo más comúnmente utilizado. Colocando los cuatro contactos arbitrariamente sobre la muestra, la resistividad puede obtenerse como [14]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left( \frac{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}}{2} \right) F \quad (3.3)$$

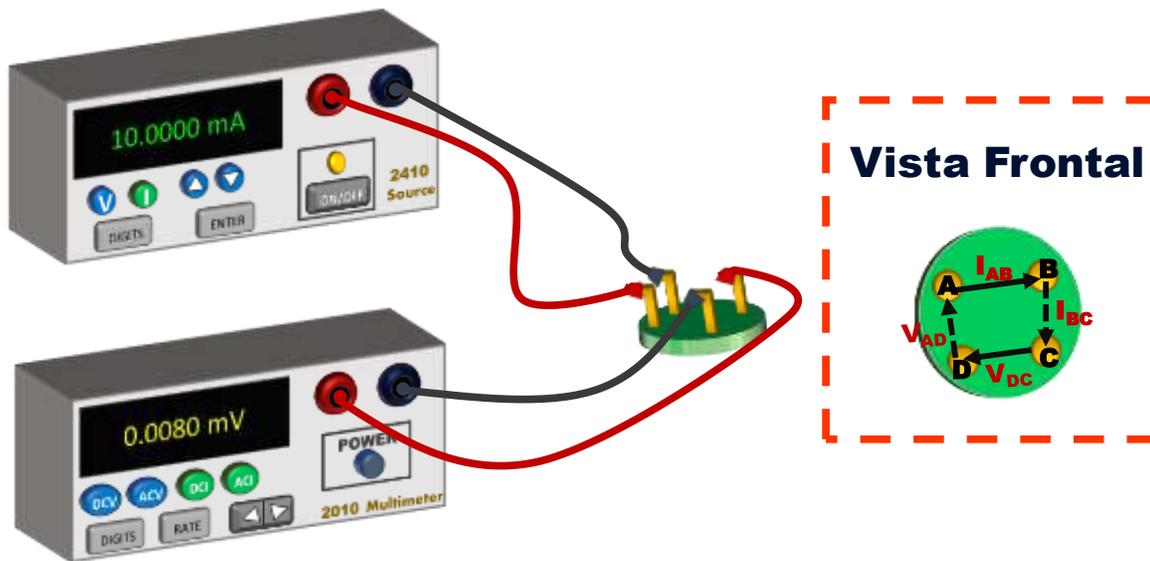
Donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $F$ , es el factor de corrección que depende del cociente entre las resistencias  $R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}}$  y  $R_{BC,AD} = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}$ , que se calculan a partir de las caídas de voltaje e intensidades de los pares de puntas, de acuerdo con el esquema frontal que se observa en la Figura 3.6. La función  $F$  depende de la razón  $\frac{R_{AB,DC}}{R_{BC,AD}}$ , obteniendo la función:

$$\frac{R_{AB,DC} - R_{BC,AD}}{R_{AB,DC} + R_{BC,AD}} = F * \operatorname{arccosh} \left( \frac{\exp \left( \frac{\ln 2}{F} \right)}{2} \right) \quad (3.4)$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $F$ , es el factor de corrección que depende del cociente entre las resistencias  $R_{AB,DC} = \frac{V_{DC}}{I_{AB}}$  y  $R_{BC,AD} = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}$ , que se calculan a partir de las caídas de voltaje e intensidades, de acuerdo con el esquema frontal que se observa en la Figura 3.6.

La solución numérica de la Ec. 3.4 nos permitió hallar el factor de corrección para determinar la resistividad eléctrica a partir de la Ec. 3.3, donde se estima que la incertidumbre en las medidas de resistividad es de alrededor del 10 %.

Para este análisis, se utilizaron las pastillas fabricadas con un espesor de 2 milímetros y 13 milímetros de diámetro, a las cuales se les colocó 4 contactos de cobre en la superficie. Una vez realizadas las conexiones necesarias, se reguló la intensidad de la corriente mediante una fuente (Keithley 2410, 1100V, SourceMeter), mientras que los cambios de voltaje fueron registrados mediante un multímetro digital (Keithley 2010). En la Figura 3.6 se presenta un diagrama del arreglo experimental utilizado para el análisis.



**Figura 3.6.** Arreglo experimental aplicando el método de Van der Pauw para la medición de resistividad eléctrica de las pastillas fabricadas.

### 3.3 Referencias

- [1] Thermtest Inc. Materials Thermal Properties Database. <https://thermtest.com/thermal-resources/materials-database>
- [2] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2011). Photoacoustic monitoring of thermal wave interference effects during the formation of polymeric thin films from solutions. *Applied Physics A*, 105, 975-986.
- [3] Özeren, H. D., Guivier, M., Olsson, R. T., Nilsson, F., & Hedenqvist, M. S. (2020). Ranking plasticizers for polymers with atomistic simulations: PVT, mechanical properties, and the role of hydrogen bonding in thermoplastic starch. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(5), 2016-2026.
- [4] Franco-Bacca, A. P., Cervantes-Alvarez, F., Macías, J. D., Castro-Betancur, J. A., Pérez-Blanco, R. J., Giraldo Osorio, O. H., & Alvarado-Gil, J. J. (2021). Heat transfer in cassava starch biopolymers: effect of the addition of borax. *Polymers*, 13(23), 4106.
- [5] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid-State Physics* (Brooks Cole, Belmont, CA).
- [6] Azaroff, L. V. (1968). *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill Inc.
- [7] Crystallography Open Database (COD, <http://www.crystallography.net>)

- [8] Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, Version 3.x, Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match>.
- [9] Bokuniaeva, A. O., & Vorokh, A. S. (2019). Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO<sub>2</sub> powder. *Journal of Physics: Conference series*, 1410, (1), 012057.
- [10] Prasad, A., & Ambirajan, A. (2018). Criteria for accurate measurement of thermal diffusivity of solids using the Ångström method. *International Journal of Thermal Sciences*, 134, 216-223.
- [11] Cervantes-Alvarez, F., Macias, J. D., & Alvarado-Gil, J. J. (2018). Heat transport in electrically aligned multiwalled carbon nanotubes dispersed in water. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(6), 065302.
- [12] Runyan, W. R. (1975). *Semiconductor Measurements and Instrumentation* McGraw-Hill Co.
- [13] Ramadan, A. A., Gould, R. D., & Ashour, A. (1994). On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films*, 239(2), 272-275.
- [14] Der Pauw, V. (1958). A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.*, 20, 220.

# Capítulo 4

## Resultados. Análisis por medio de ondas térmicas

---

En este capítulo se presentan los resultados teóricos y experimentales obtenidos a través de la aplicación de diferentes técnicas de caracterización, divididos en dos secciones, de acuerdo con el enfoque de estudio.

La primera sección se enfoca en el desarrollo de un modelo simple para el transporte de calor en un sistema de dos capas, y su aplicación en la caracterización térmica de la capacidad calorífica volumétrica,  $\rho C$ , durante la formación de películas poliméricas micrométricas sobre un sustrato de acero, utilizando la técnica de espectroscopía fotoacústica.

En la segunda sección, se presentan los resultados de la caracterización, óptica y térmica que ocurren durante los cambios de fase desde el precursor  $Ti_2O_3$  hasta la obtención del  $TiO_2$ , debido a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico aplicadas.

### 4.1 Caracterización térmica de películas poliméricas delgadas utilizando espectroscopía fotoacústica

En este capítulo se continuará con el análisis presentado en el Capítulo 2, sobre un sistema de dos capas continuas, bajo un enfoque de transporte de calor unidimensional garantizado haciendo incidir un spot del láser con un gran radio, en comparación con el área de la muestra, para que la difusión térmica se simplifique de 3D a 1D [1].

La solución conocida (Ec. 2.8), se aproximará linealmente mediante una expansión en serie de Maclaurin. Los perfiles térmicos de ambas soluciones se compararán para mostrar los límites del modelo lineal.

La metodología experimental, mostrada en el capítulo anterior, nos permitirá calcular la capacidad calorífica volumétrica de la segunda capa, evaluando el desarrollo de la Temperatura Normalizada,  $T_N$ , en función del tiempo de evaporación.

#### 4.1.1 Aproximación lineal

Este estudio se centró en encontrar la solución a la ecuación de transporte de calor de Fourier para un sistema de dos capas delgadas rodeadas de aire, donde la primera capa, o sustrato, tiene un espesor constante,  $l_1$ , y es uniformemente iluminado con un haz modulado a una frecuencia,  $f$ , como se mencionó en el segundo capítulo. El espesor de la segunda capa, definido como  $l_2$ , es variable durante el proceso de formación de la película.

El calentamiento periódico inducido sobre la superficie de la primera capa genera un tren de ondas térmicas, el cual se transporta al sistema completo. La idea del trabajo desarrollado en esta sección es analizar los aspectos de dependencia de las propiedades térmicas, explorando la capacidad de la espectroscopía fotoacústica en el régimen de baja frecuencia para medir las propiedades térmicas de una capa de unas cuantas micras depositada sobre un sustrato. Nuestros estudios están basados en una aproximación de la expresión completa de la solución de la ecuación de Fourier para la temperatura normalizada, considerando espesores muy pequeños para la segunda capa.

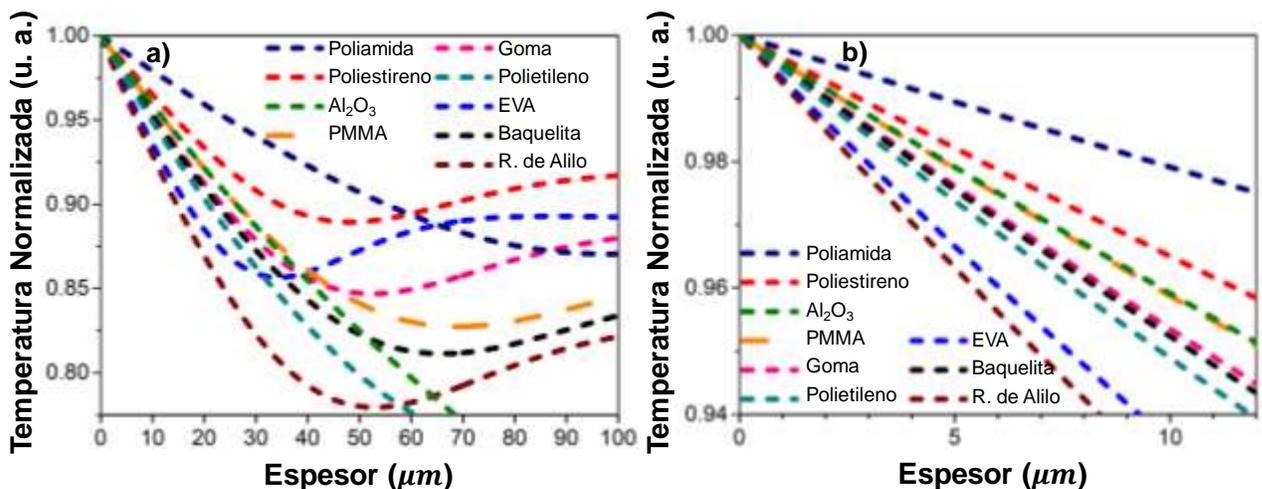
Para determinar las condiciones tanto teóricas como experimentales que nos permitirán obtener información sobre el comportamiento térmico del sistema, se realizaron simulaciones de la Ec. 2.8 (Capítulo 2) en función del espesor de la segunda capa, para diferentes materiales poliméricos (ver Sección 3.1.1, Tabla 3.1),

Las simulaciones numéricas se pueden observar en la Figura 4.1. La temperatura normalizada no sigue un comportamiento simple en función de una sola de las propiedades térmicas fundamentales. Las curvas con mayores valores absolutos de pendiente corresponden a la resina de poliamida, seguida del poliestireno, el PMMA y el  $Al_2O_3$ . Incluso considerando que la difusividad térmica del  $Al_2O_3$  es mucho mayor que la de los polímeros, se puede

observar que no hay grandes diferencias entre las curvas de temperatura del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y las de los tres polímeros mencionados. Por el contrario, cuando varía la capacidad calorífica volumétrica ( $\rho C$ ), se observan diferencias notables entre las curvas de temperatura.

Sin embargo, en este punto, no es fácil señalar la dependencia del conjunto completo de propiedades térmicas. Para explorar estos aspectos se realizó un análisis basado en una aproximación para espesores muy pequeños, de la expresión de la temperatura normalizada.

La Figura 4.1b presenta un acercamiento a las gráficas de la temperatura normalizada, donde se observa la dependencia para espesores pequeños de la capa superior (capa 2). Las curvas que están más cerca tienen valores similares para la capacidad calorífica volumétrica, concluyendo que, para capas más delgadas,  $\rho C$  es el parámetro dominante y exhibe un comportamiento casi lineal.



**Figura 4.1.** Temperatura normalizada,  $T_N$ , en función del espesor  $l_2$ , para diferentes tipos de materiales para a) espesores entre 0 a 100  $\mu\text{m}$ ; b) acercamiento de 0 a 12  $\mu\text{m}$ .

La solución presentada en la Ec. 2.8 incluye diversos parámetros que pueden encontrarse por medio de un ajuste, usando datos experimentales, o bien conocerse previamente tanto para el sustrato (capa 1) como para la película formada (capa 2). En este trabajo se busca establecer un método simple para la caracterización térmica de películas con espesores de unas micras,

depositadas sobre sustratos gruesos. Con este objetivo se exploró una aproximación para dicha función en un modelo, considerando analizar el caso en el que la segunda capa es térmicamente delgada, utilizando una expansión en serie de Maclaurin, truncada hasta segundo orden, como se presenta a continuación:

$$\exp(-2\sigma_2 l_2) \sim 1 - 2\sigma_2 l_2 + 2\sigma_2^2 l_2^2 + \dots \quad (4.1)$$

La expansión a segundo orden se realizó en la parte exponencial del coeficiente  $R_s$ , como sigue:

$$R_s = \frac{R_{21} + 1 - 2\sigma_2 l_2 + 2\sigma_2^2 l_2^2}{1 + R_{21} - 2\sigma_2 l_2 R_{21} + 2\sigma_2^2 l_2^2 R_{21}} \quad (4.2)$$

$$R_s = \left( \frac{1 + R_{21} - 2\sigma_2 l_2 + 2\sigma_2^2 l_2^2}{1 + R_{21}} \right) \left[ \frac{1}{1 - \frac{R_{21}}{1 + R_{21}} (2\sigma_2 l_2 - 2\sigma_2^2 l_2^2)} \right] \quad (4.3)$$

Aplicando la aproximación de Maclaurin hasta segundo orden, para el segundo factor en la Ec. 4.3, tal que  $\frac{1}{1-z} \sim 1 + z + z^2$ , se obtiene:

$$R_s = \left( 1 - \frac{2\sigma_2 l_2 - 2\sigma_2^2 l_2^2}{1 + R_{21}} \right) \left[ 1 + \frac{R_{21}}{1 + R_{21}} (2\sigma_2 l_2 - 2\sigma_2^2 l_2^2) + \left( \frac{R_{21}}{1 + R_{21}} \right)^2 (2\sigma_2 l_2 - 2\sigma_2^2 l_2^2)^2 \right] \quad (4.4)$$

Desarrollando las operaciones algebraicas y manteniendo los términos para  $\sigma_2 l_2$  hasta segundo orden, se puede reordenar la expresión anterior como:

$$R_s = \left\{ 1 - \frac{1 - R_{21}}{1 + R_{21}} (2\sigma_2 l_2 - 2\sigma_2^2 l_2^2) + \left[ -\frac{R_{21}}{(1 + R_{21})^2} + \left( \frac{R_{21}}{1 + R_{21}} \right)^2 \right] 4\sigma_2^2 l_2^2 \right\} \quad (4.5)$$

Considerando términos semejantes en la expresión anterior (Ec. 4.5), se simplifica como se muestra en la Ec. 4.6:

$$R_s = \left[ 1 - 2 \frac{1 - R_{21}}{1 + R_{21}} \sigma_2 l_2 + 2 \left( \frac{1 - R_{21}}{1 + R_{21}} \right)^2 \sigma_2^2 l_2^2 \right] = 1 - 2y + 2y^2 \quad (4.6)$$

Donde  $y = \frac{1 - R_{21}}{1 + R_{21}} \sigma_2 l_2 = \frac{e_2}{e_1} \sigma_2 l_2$

La Ec. 4.6 puede sustituirse en la Ec. 2.6 (Capítulo 2), tal como se presenta a continuación:

$$T_{21} = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \left[ \frac{1 + (1 - 2y + 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - (1 - 2y + 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right]$$

$$T_{21} = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \left[ \frac{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1) - (2y - 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1) + (2y - 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \quad (4.7)$$

Después de realizar más pasos algebraicos, se obtiene la Ec. 4.8, donde se muestra un término similar a la temperatura de referencia (Ec 2.7, Capítulo 2), por lo que podemos reescribir la Ec. 4.9 como:

$$T_{21} = \frac{I}{k_1 \sigma_1} \left[ \frac{\frac{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1) - (2y - 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}}{\frac{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1) + (2y - 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}} \right]$$

$$* \left[ \frac{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \quad (4.8)$$

$$T_{21} = \left[ \frac{\frac{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1) - (2y - 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}}{\frac{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1) + (2y - 2y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}} \right] \cdot T_{ref} \quad (4.9)$$

Donde la temperatura normalizada se puede expresar según la Ec. 4.10:

$$T_N = \frac{1 - 2(y - y^2) \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}}{1 + 2(y - y^2) \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)}} \quad (4.10)$$

$$T_N = \left( 1 - 2(y - y^2) \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right) \left[ \frac{1}{1 + 2(y - y^2) \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)}} \right] \quad (4.11)$$

Considerando nuevamente la aproximación de Maclaurin hasta segundo orden, para el segundo factor en la Ec. 2.9 (Capítulo 2), tal que  $\frac{1}{1+z} \sim 1 - z + z^2$ , para  $z \ll 1$ :

$$T_N = \left[ 1 - 2(y - y^2) \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \left\{ 1 - 2(y - y^2) \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)} + 4(y - y^2)^2 \cdot \left[ \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right]^2 \right\} \quad (4.12)$$

Realizando algunas operaciones algebraicas, considerando términos semejantes y truncando la expresión hasta segundo orden, se obtiene:

$$T_N = 1 + \frac{-4(y - y^2) \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1) + 4y^2 \cdot \exp(-4\sigma_1 l_1)}{[1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)][1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)]} + 4y^2 \left[ \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right]^2 \quad (4.13)$$

La expresión anterior se puede simplificar aún más como sigue:

$$T_N = 1 - y \frac{4 \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} + y^2 \frac{4 \cdot \exp(-2\sigma_1 l_1)}{[1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)]^2} \quad (4.14)$$

Y recordando que  $y = \sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1}$ , finalmente se obtiene la Ec. 4.15

$$T_N = 1 - 4\sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1} \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} + 4\sigma_2^2 l_2^2 \frac{e_2^2}{e_1^2} \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{[1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)]^2} \quad (4.15)$$

La ecuación anterior puede ser reescrita en términos de la variación de temperatura  $\Delta T_N = 1 - T_N$ , como sigue:

$$\Delta T_N = 4\sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1} \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} \left[ 1 - \sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1} \cdot \frac{1 + \exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-2\sigma_1 l_1)} \right] \quad (4.16)$$

En términos de cotangente hiperbólica:

$$\Delta T_N = 4\sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1} \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} \left[ 1 - \sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1} \cdot \coth(\sigma_1 l_1) \right] \quad (4.17)$$

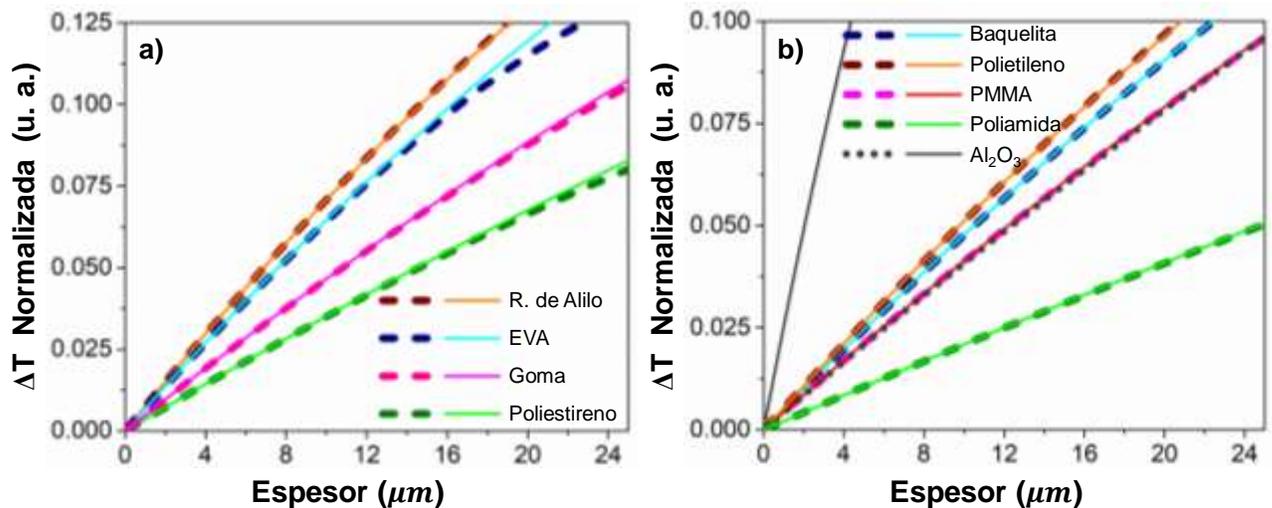
A partir de la Ec. 4.17 se puede definir la amplitud de la diferencia de la temperatura normalizada entre el sistema de dos capas y la de la referencia (temperatura normalizada del sustrato), cuando el sistema se ilumina sobre la primera capa:

$$\begin{aligned} abs(\Delta T_N) &= 4(1 + i)\sqrt{\pi f} \rho_2 C_2 \frac{l_2}{e_1} \\ &\cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} \left[ 1 - (1 + i)\sqrt{\pi f} \rho_2 C_2 \frac{l_2}{e_1} \cdot \coth(\sigma_1 l_1) \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

Se realizaron simulaciones numéricas para comparar la precisión de la aproximación (Ec. 4.18) y la ecuación exacta reportada (Ec. 2.8, con  $\Delta T_N = 1 - T_N$ ), para los materiales presentados en la Tabla 3.1. Los resultados se presentan en la Figura 4.2, donde se muestra una buena concordancia entre ambas expresiones, para espesores menores a 25  $\mu\text{m}$ , para

materiales con difusividades térmicas menores a  $0.25 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Sin embargo, para materiales con mayor longitud de difusión térmica, como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para los cuales  $\alpha = 10.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , la desviación es notable, y nuestra expresión aproximada no es válida.

A partir de esta idea, se procedió a realizar la caracterización térmica de películas poliméricas de espesor micrométrico, producidas por evaporación simple, demostrando que el uso de una celda fotoacústica convencional permite determinar de manera muy precisa la capacidad calorífica volumétrica de una película delgada, en la configuración experimental en la que se ilumina a baja frecuencia de modulación una cara del sustrato, mientras la película polimérica se deposita en la superficie opuesta, y el calor y la detección se realizan a través de la transmisión de ondas térmicas en el sistema de dos capas.



**Figura 4.2.** Comparación para las diferencias de las temperaturas normalizadas en función del espesor de la segunda capa, entre la solución completa (Ec. 2.8, línea punteada) y la expresión aproximada a segundo orden (Ec. 4.18, línea continua), para diferentes materiales (ver Tabla 3.1).

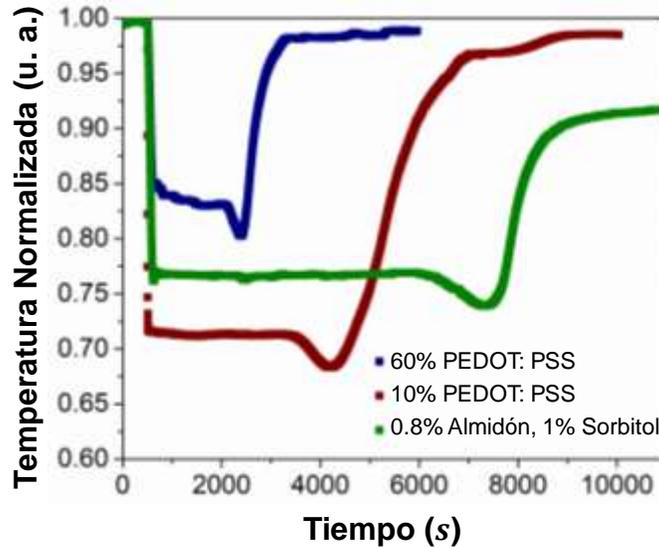
### 4.1.2 Resultados experimentales

En la Figura 4.3 se muestran señales de amplitud típicas obtenidas a partir de las mediciones del sistema fotoacústico, para la formación de una película polimérica, desarrollada a partir de la evaporación simple de cada uno de los tres tipos de soluciones preparadas (ver sección 3.1.2). La frecuencia se mantuvo a 7 Hz y la amplitud se graficó en función del tiempo.

La amplitud de la señal de fotoacústica del sistema de estudio fue normalizada dividiendo la señal registrada entre la señal del sustrato, sin muestra, que se registra en los primeros 400 s. Se observa que la señal inicial es estable ( $T_i$ ), hasta que se deposita la solución, donde se presenta una caída abrupta en la amplitud, seguida nuevamente de una etapa donde la amplitud es constante, que dependerá de la tasa de evaporación del solvente.

El estudio de la dinámica de evolución del sistema puede ser complicada, pero dependerá principalmente de la tasa de evaporación y de la concentración del polímero en la solución, como se ha mostrado en la Sección 2.2.4. Adicionalmente, durante el monitoreo de la formación de la película se pueden formar meniscos y aglomerados durante la solidificación de la muestra polimérica. En este trabajo se monitoreó principalmente la parte central de la película en forma de círculo, lejos de los bordes del anillo que contiene al polímero en solución, por lo cual podemos considerar que en el centro de esa película el espesor de la capa es prácticamente uniforme. En los casos en los cuales los efectos de interacción con el anillo contenedor sean notables se deberá usar un enfoque considerando la formación del menisco.

Después del intervalo de tiempo en el que la amplitud se mantiene casi constante, a partir del momento en que la muestra líquida se ha depositado, aparece un mínimo en la señal PA, seguido de un rápido incremento de la amplitud, que nuevamente alcanza un nivel estable ( $T_f$ ) hacia el final del proceso de evaporación. Reportes experimentales presentados por Martínez-Torres et al. [2] basados en una configuración experimental afín, para el caso de un sistema de soluto/solvente, donde al ser evaporado el solvente se forma una película delgada sobre el sustrato, encuentran datos experimentales con comportamiento similar al mostrado en este trabajo.



**Figura 4.3.** Señal fotoacústica para la amplitud normalizada en función del tiempo para biopolímero de almidón, PEDOT:PSS diluido en agua al 10%, y PEDOT:PSS diluido en alcohol isopropílico, al 60%.

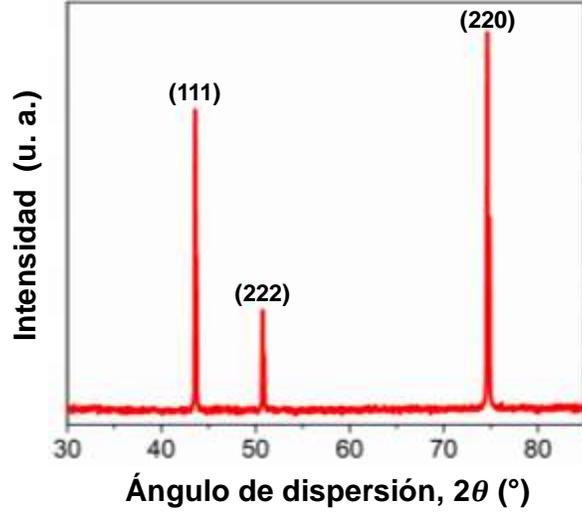
En el caso del PEDOT:PSS al 60% en alcohol, el incremento en la temperatura es más rápido, lo que sugiere que la tasa de evaporación del solvente es mayor al ser un compuesto más volátil, en contraste con la solución al 10%, donde la menor concentración del polímero aumenta el porcentaje del solvente utilizado, en este caso agua, con una menor tasa de evaporación en condiciones ambientales. En el caso de los biopolímeros, se espera que la formación de la película tome más tiempo, debido a que la matriz principal es agua, por lo que se colocó una menor cantidad de solución.

El mínimo que se presenta se relaciona con los efectos de interferencia de ondas térmicas, donde la temperatura del sustrato que fluctúa periódicamente, a la frecuencia de modulación del láser incidente, produce ondas térmicas que se propagan de arriba hacia abajo del sistema de dos capas, mientras el solvente es evaporado y el espesor de la segunda capa (muestra líquida) disminuye. El mínimo en la señal aparecerá en el instante que la longitud de difusión térmica sea comparable con el espesor de la capa 2, es decir cuando  $l_2(t) \approx \mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$ , por lo que este fenómeno será definido por la difusividad térmica del sistema polímero-solvente [3,4].

De acuerdo con nuestro enfoque, para determinar las propiedades térmicas de las películas de polímero formadas después de la evaporación del solvente, es necesario considerar la diferencia en la señal,  $\Delta T_N$ , entre la amplitud final ( $T_f$ ), cuando la película se encuentra completamente desarrollada, y la amplitud inicial ( $T_i$ ) del sustrato sin muestra líquida, tal que  $\Delta T_N = T_f - T_i$ .

Es importante mencionar que los procesos de evaporación mostrados en la Figura 4.3, tomaron varios miles de segundos, por lo tanto, permite lograr la termalización de la celda con la temperatura ambiente y, en consecuencia, la temperatura no modulada del sistema puede mantenerse casi constante. De hecho, realizar experimentos con disolventes que presentan velocidades de evaporación rápidas genera efectos observables como incrementos repentinos en la señal de la celda PA.

En la Ec. 4.18 se observa que la dependencia de parámetros o propiedades de la segunda capa son la capacidad calorífica volumétrica ( $\rho_2 C_2$ ) y el espesor final de la película ( $l_2$ ), mientras que la dependencia de parámetros de la primera capa incluye más factores, por lo que fue necesario caracterizar el sustrato utilizando difracción de rayos X para confirmar la estructura cristalina del material (Figura 4.4) que corresponde a acero inoxidable 304 ( $\text{Fe}_{0.49}\text{Cr}_{0.29}\text{Ni}_{0.16}\text{C}_{0.06}$ ; PDF 00-033-0397) [5] con los picos característicos a los ángulos  $2\theta = 43.59^\circ, 50.75^\circ, 74.63^\circ$ . Las propiedades térmicas de este material son bien conocidas y fueron tomadas del sitio web de Material Thermal Properties Database [6], donde  $\alpha_1 = 3.68 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $e_1 = 7631 \text{ Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ .



**Figura 4.4.** Patrón de difracción de rayos X para el sustrato de acero inoxidable 304 [5].

De acuerdo con la Ec. 4.17,  $\Delta T_N$  muestra un comportamiento cuadrático con respecto al espesor y al  $\rho_2 C_2$ , sin embargo, el término no lineal puede ser despreciado si

$$\left| \sigma_2 l_2 \frac{e_2}{e_1} \cdot \coth(\sigma_1 l_1) \right| \ll 1 \quad (4.19)$$

Si la capa 1 es térmicamente delgada en consecuencia  $\coth(\sigma_1 l_1) \sim 1/\sigma_1 l_1$ . Para hallar un espesor máximo  $l_2$  que garantice la linealidad de la expresión, la Ec. 4.19 debe sustituirse por:

$$\frac{\sigma_2 l_2 e_2}{\sigma_1 l_1 e_1} = \frac{\rho_2 C_2 l_2}{\rho_1 C_1 l_1} \ll 1 \quad (4.20)$$

En nuestros experimentos, dado que para el acero inoxidable  $\rho_1 C_1 \sim 4 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$  y las capacidades caloríficas volumétricas de los materiales poliméricos se esperan en el rango de  $10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ , de la Ec. 4.20, se puede concluir que los efectos no lineales se pueden despreciar si  $l_2 < l_1$ . Por lo tanto, la Ec. 4.17 puede ser truncada a primer orden:

$$\text{abs}(\Delta T_N) \approx 4(1+i)\sqrt{\pi f} \rho_2 C_2 \frac{l_2}{e_1} \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} \quad (4.21)$$

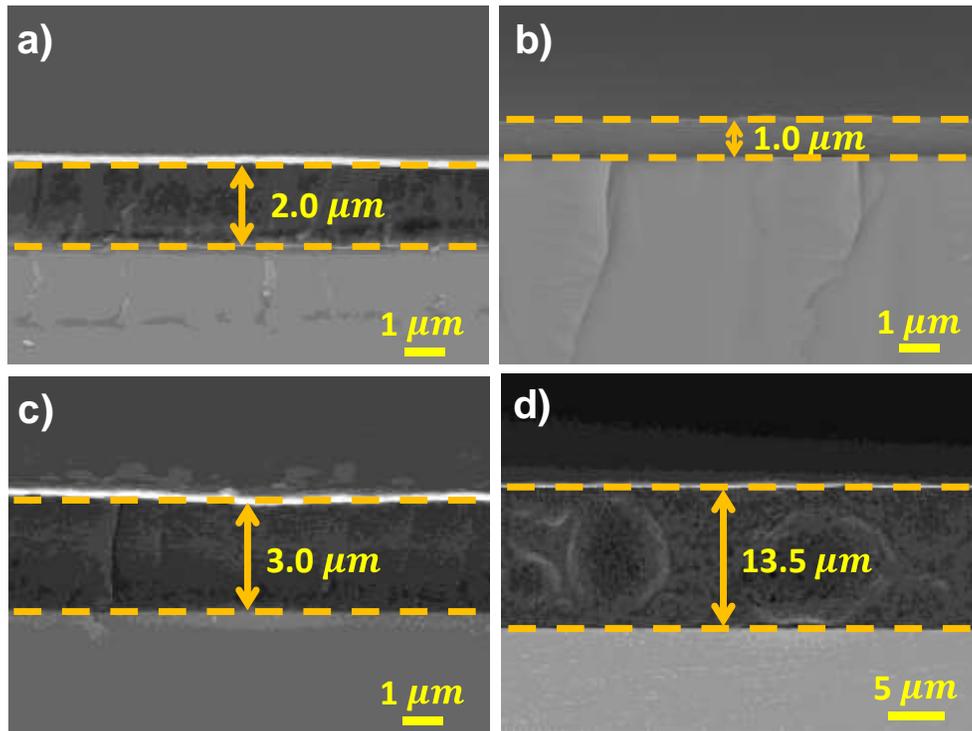
Esta primera aproximación a la Ec. 4.18 con respecto a espesores muy delgados de la capa 2, muestra que el valor absoluto de la diferencia de la temperatura depende linealmente de la capacidad calorífica volumétrica de la película formada (Ec. 4.21).

De acuerdo con los valores mencionados para el sustrato, el factor constante de la ecuación anterior, que depende sólo de sus propiedades térmicas, toma el siguiente valor:

$$\begin{aligned} \text{abs} \left( \frac{4}{e_1} \cdot \frac{\exp(-2\sigma_1 l_1)}{1 - \exp(-4\sigma_1 l_1)} \right) &= \text{abs} \left( \frac{4}{e_1} \cdot \frac{\exp\left(-2(1+i)\frac{l_1}{\mu_1}\right)}{1 - \exp\left(-4(1+i)\frac{l_1}{\mu_1}\right)} \right) \\ &= 3.80 \times 10^{-4} \text{ Wm}^2 \text{Ks}^{-1/2} \end{aligned} \quad (4.22)$$

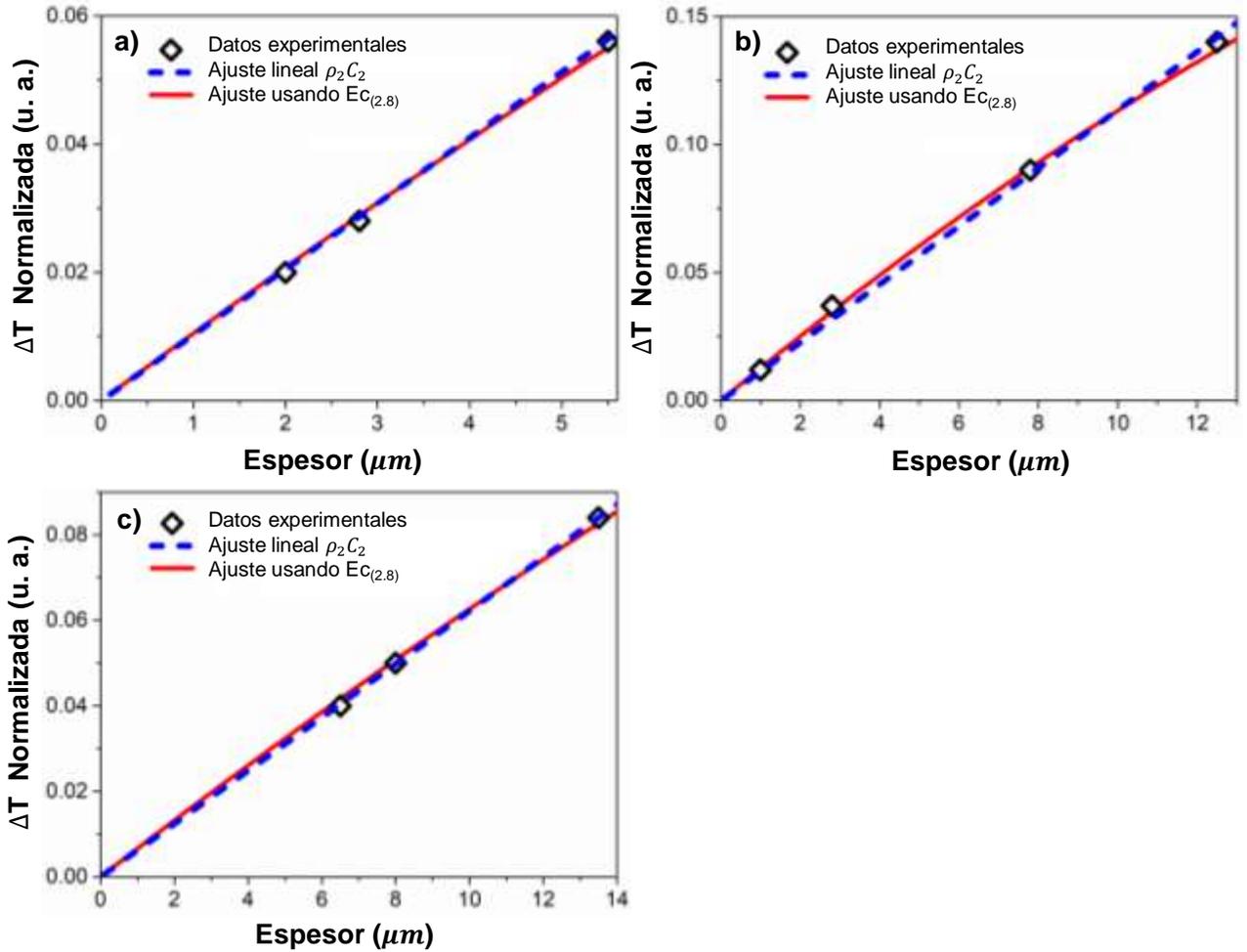
Para poder determinar las propiedades térmicas de las películas formadas, el espesor final debe ser conocido, por lo que se analizó la sección transversal del sistema muestra-sustrato utilizando FESEM. La Figura 4.5 muestra imágenes SEM representativas de las películas formadas. Los espesores son del orden de algunas micras, con una incertidumbre de alrededor de  $\pm 0.1 \mu\text{m}$ . Los resultados reflejan la disminución de las películas de PEDOT: PSS diluidas en alcohol, con respecto a la disminución de la concentración del polímero.

Es importante mencionar que, si bien la expansión térmica puede inducir cambios en el espesor de la película formada, para el sistema de estudio de dos capas (sustrato de acero y polímero), el coeficiente de expansión estimado es de alrededor de  $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [7]. Durante el desarrollo de los experimentos de fotoacústica el incremento en la temperatura inducido por el calentamiento de la luz láser es de sólo unos pocos grados centígrados, por lo que los cambios en los espesores de las películas serán mucho menores que las variaciones en los espesores finales ( $\pm 0.1 \mu\text{m}$ ) y no tendrían un efecto significativo en las mediciones. Adicionalmente, se puede inferir que, experimentalmente, las películas de espesores menores a  $1 \mu\text{m}$  difícilmente mostrarían cambios observables en el  $\Delta T_N$ .



**Figura 4.5.** Imágenes representativas SEM de la sección transversal de la película formada después de la evaporación del solvente para a) 10% PEDOT:PSS diluido en agua, b) 60% PEDOT:PSS y c) 70% PEDOT:PSS ambos diluidos en alcohol, y d) Biopolímero de almidón al 1% de sorbitol.

La Figura 4.6 incluye los resultados obtenidos para cada conjunto de muestras, relacionandos con el espesor final de las películas, con el correspondiente  $\Delta T_N$ . Se puede observar un excelente ajuste de la aproximación lineal (Ec. 4.21) con los datos experimentales, aunque se esperaría una desviación para espesores mayores. Este ajuste permite calcular la capacidad calorífica volumétrica de las películas de PEDOT:PSS y biopolímeros de almidón, valores que pueden observarse en la Tabla 4.1



**Figura 4.6.** Ajuste de la amplitud normalizada en función del espesor, para a) PEDOT: PSS diluido en agua, b) PEDOT: PSS diluido en alcohol isopropílico y c) Biopolímero de almidón.

Los datos muestran que para películas más delgadas se producen menores cambios en la diferencia de temperaturas. Como se observa en la Tabla 4.1, el ajuste lineal es adecuado para el rango de espesores obtenidos y los valores presentados en la cuarta columna están en concordancia con los valores reportados en la literatura [6,8]. Las películas de PEDOT:PSS que utilizaron alcohol como solvente presentan valores relativamente mayores para la capacidad calorífica volumétrica que las obtenidas utilizando agua. Este comportamiento puede relacionarse con cambios microestructurales generados por las diferencias en el desarrollo de la muestra al evaporarse más rápido el solvente, lo que modifica la manera en que la película de PEDOT:PSS almacena calor [9-12].

**Tabla 4.1.** Propiedades térmicas para PEDOT: PSS y biopolímeros de almidón, obtenidos a partir del ajuste de los valores experimentales presentados en la Figura 4.6 usando la Ec. 4.21.

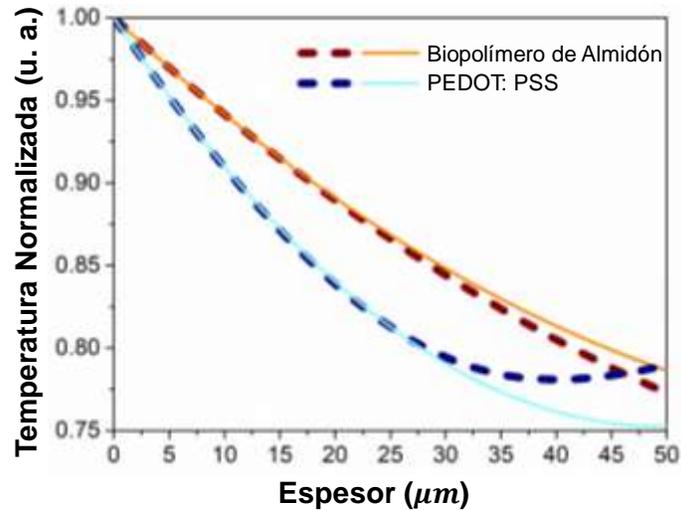
Concentración del polímero (%)	$\Delta T_N$ ( $\pm 0.001$ )	$l_2$ ( $\pm 0.5 \times 10^{-6}$ m)	$\rho_2 C_2$ ( $\times 10^6$ Jm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	$e_2$ (Ws <sup>1/2</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>PEDOT: PSS diluido en agua</b>				
<b>10</b>	0.020	2.0	4.10 $\pm$ 0.38	900 $\pm$ 40
<b>33.3</b>	0.028	3.0		
<b>50</b>	0.056	5.5		
<b>PEDOT: PSS diluido en alcohol isopropílico</b>				
<b>60</b>	0.012	1.0	4.54 $\pm$ 0.41	900 $\pm$ 90
<b>70</b>	0.037	3.0		
<b>80</b>	0.090	8.0		
<b>90</b>	0.14	12.5		
<b>Biopolímero basado en almidón</b>				
<b>0.8% 0.6%</b>	0.040	6.5	2.49 0. $\pm$ 46	1100 $\pm$ 100
<b>0.8%, 0.8%</b>	0.050	8.0		
<b>0.8%, 1.0%</b>	0.084	13.5		

Aunque el ajuste de la Ec. 4.21 es casi perfecto, se exploró la viabilidad de obtener información adicional a partir de las mediciones, por lo que se usó la Ec. 2.8 para ajustar los datos experimentales tomando la efusividad térmica como parámetro libre y restringiendo la difusividad térmica en el orden de  $1 \times 10^{-7}$  m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. De acuerdo con la Figura 4.6, el ajuste con dicha ecuación también es razonable para la efusividad térmica (Tabla 4.1). Sin embargo, el rango de espesores de las muestras estudiadas no es suficiente para determinar la influencia de la difusividad térmica, ya que la longitud de difusión térmica puede ser mayor que el espesor de las películas.

Los resultados obtenidos sugieren que el transporte de calor para películas delgadas es un fenómeno dominado por el contacto térmico entre el sustrato y la película superior. La diferencia de temperatura,  $\Delta T_N$ , está estrechamente ligada con la capacidad calorífica volumétrica y en menor dependencia con la efusividad térmica.

Para analizar la convergencia de la aproximación de la expansión en serie no lineal (Ec. 4.18) con respecto a la solución exacta (Ec. 2.8), se simuló el comportamiento de ambas expresiones para ambos tipos de polímeros estudiados. Debido a que se utiliza la aproximación a segundo orden, se puede obtener una mejor concordancia entre éstas. La diferencia entre las temperaturas normalizadas con respecto a los espesores, simuladas con ambas relaciones, se observa en la Figura 4.7. Los valores utilizados para el PEDOT:PSS son  $\alpha_{PEDOT:PSS} = 4 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  y  $(\rho C)_{PEDOT:PSS} = 4 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ , mientras que para el biopolímero de almidón fueron  $\alpha_{biopolímero} = 20.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  y  $(\rho C)_{biopolímero} = 2.5 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ .

La diferencia entre las curvas es notable para espesores mayores a los 30  $\mu\text{m}$ , por lo que la aproximación se puede aplicar bien para películas muy delgadas, pero la ecuación completa ajusta mejor los datos experimentales cuando el espesor aumenta, esto se debe a la lenta convergencia de la expansión en serie. El rango de espesores para la aplicación de la aproximación a segundo orden es más amplio para el biopolímero que para el PEDOT:PSS, como se observa en la Figura 4.7, pues una desviación de aproximadamente el 10 % entre ambas curvas para el PEDOT:PSS ocurre alrededor de los 30  $\mu\text{m}$ , mientras que para el almidón se observa a los 50  $\mu\text{m}$ . Lo anterior está relacionado con el hecho de que la difusividad térmica es 4 veces mayor en el biopolímero que en el PEDOT:PSS.



**Figura 4.7.** Comparación entre las amplitudes normalizadas para el PEDOT:PSS y el biopolímero de almidón. La línea punteada representa la simulación numérica utilizando la Ec. 2.8, y las líneas continuas corresponden a la Ec. 4.18.

Otro aspecto remarcable de esta metodología es el uso de frecuencias de modulación bajas durante el desarrollo de los experimentos, lo que garantiza trabajar en el régimen térmicamente delgado. La Figura 4.8 muestra la comparación de la temperatura normalizada utilizando la Ec. 2.8 y la aproximación (Ec. 4.18) para diferentes valores de frecuencia de modulación. Para el desarrollo de las simulaciones, se consideró que la difusividad térmica de un polímero es típicamente alrededor de  $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , mientras que la efusividad térmica del orden de  $1000 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^2\text{K}^{-1}$ . Para el sustrato se utilizaron nuevamente los valores térmicos reportados para el acero inoxidable 304 [6]. Se puede observar que la aproximación ajusta muy bien para bajas frecuencias para espesores de algunas décimas de micras, pero para frecuencias mayores a 19 Hz, el desvío es evidente para espesores de  $10 \mu\text{m}$ . Lo que indica que para materiales de gran longitud de difusión térmica se tendrán mejores ajustes a frecuencias bajas. Adicionalmente, cuando la frecuencia se incrementa, la diferencia de temperatura ( $\Delta T_N$ ) puede ser muy pequeña y difícil de observar. Por lo tanto, para estudiar un gran rango de espesores y apreciar los cambios en la temperatura, sería más conveniente trabajar a bajas frecuencias de modulación.

Este comportamiento es muy singular, debido a que a frecuencias de entre 7 Hz a 10 Hz, la longitud de difusión térmica es de alrededor de 90  $\mu\text{m}$ , sin embargo, el enfoque de este trabajo muestra que se puede detectar propiedades térmicas de películas de algunas cuantas micras. Por el contrario, tampoco se puede disminuir la frecuencia de modulación tanto como se desee, ya que nuestro desarrollo se basa en que la propagación del calor es unidimensional, por lo que disminuir drásticamente la frecuencia implicaría efectos 3D [13,14]. En este sentido, el límite de la frecuencia utilizada puede ser obtenido del criterio dado por:

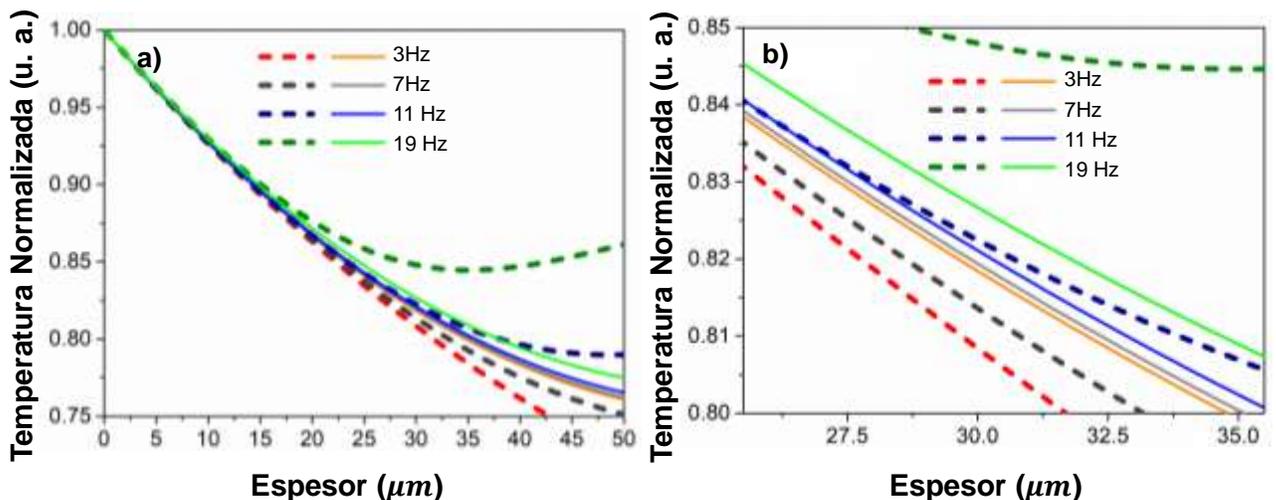
$$d \geq 10 * \mu \quad (4.23)$$

Donde  $d$  es el diámetro del haz del láser y  $\mu$  es la longitud de difusión térmica. Para las condiciones experimentales utilizadas, el diámetro del haz fue de 7.6 mm, mientras que, de acuerdo con el orden de la difusividad térmica esperada de los materiales poliméricos, la  $\mu$  sería de alrededor de 100  $\mu\text{m}$ . Por lo que  $10 * 100 \mu\text{m} = 1 \text{ mm}$  y el criterio se satisface. Sin embargo, para frecuencias menores a 0.5 Hz, manteniendo las demás condiciones experimentales, el criterio ya no se cumple [8,12].

Finalmente, es importante recordar que, para la metodología propuesta, se obtiene como principal resultado la capacidad calorífica volumétrica de películas delgadas, sin embargo, el arreglo experimental no es sensible a la difusividad o conductividad térmicas. Por lo tanto, la técnica puede ser utilizada incluso para monitorear películas micrométricas de alta conductividad térmica como metales. En contraste, las técnicas convencionales de caracterización de películas de alta conductividad térmica donde la iluminación sería sobre el lado de la muestra implican la utilización de alta frecuencia, del orden de los MHz, con las implicaciones del arreglo experimental y mayor proporción de ruido en las mediciones, se dificulta el análisis de datos [13-15]. Adicionalmente, con la metodología propuesta no se requiere conocimiento previo de las propiedades ópticas de las películas e incluso la superficie puede ser rugosa, ya que se ilumina del lado del sustrato. Los aspectos antes mencionados refuerzan la idea de que la metodología desarrollada es mucho más simple, sin complicaciones experimentales ni en el análisis de datos, además de poder aplicarse en un amplio rango de conductividades o difusividades térmicas; aunque para determinar la

difusividad térmica de las películas se necesitaría incrementar el espesor de las películas hasta que sea comparable con la longitud de difusión térmica.

Otros aspectos que se podrían mejorar serían obtener películas con menor rugosidad para ser capaces de disminuir el  $\Delta l_2$  de los espesores finales, lo que resultaría en valores más exactos para la capacidad calorífica volumétrica. Como segunda posibilidad se podría conseguir incrementar la sensibilidad de la técnica a la presencia de la capa polimérica formada, introduciendo otro tipo de gas dentro de la cámara PA, lo que podría permitir mediciones más exactas del  $\Delta T_N$  y calcular la capacidad calorífica volumétrica de películas más delgadas [16,17]. También sería interesante desarrollar el análisis experimental de la transferencia de calor para sistemas multicapas o para el sistema de dos capas con resistencia térmica presentado en el capítulo 2.



**Figura 4.8.** Comparación de la dependencia de los espesores entre la temperatura normalizada simulada para la Ec. 2.8, línea punteada, y la aproximación (Ec. 4.18, línea continua) a diferentes frecuencias de modulación.

## 4.2 Análisis de transferencia de calor en óxidos de titanio

Los óxidos de titanio son una familia de compuestos muy abundantes en la superficie terrestre, debido a las múltiples valencias posibles para el titanio (Ti) al reaccionar con el oxígeno, formando diferentes estructuras cristalinas en dependencia de la estequiometría entre estos elementos [18-21]. También son compuestos de gran interés gracias a sus excelentes propiedades para las aplicaciones de ingeniería y ciencia. Entre los óxidos de titanio, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es tal vez el más conocido de todos debido a su importancia y utilización en diferentes áreas como la tecnología ambiental, componente de celdas solares [22,23] y fotocatalisis [24,25], siendo además de bajo costo y gran estabilidad [26,27].

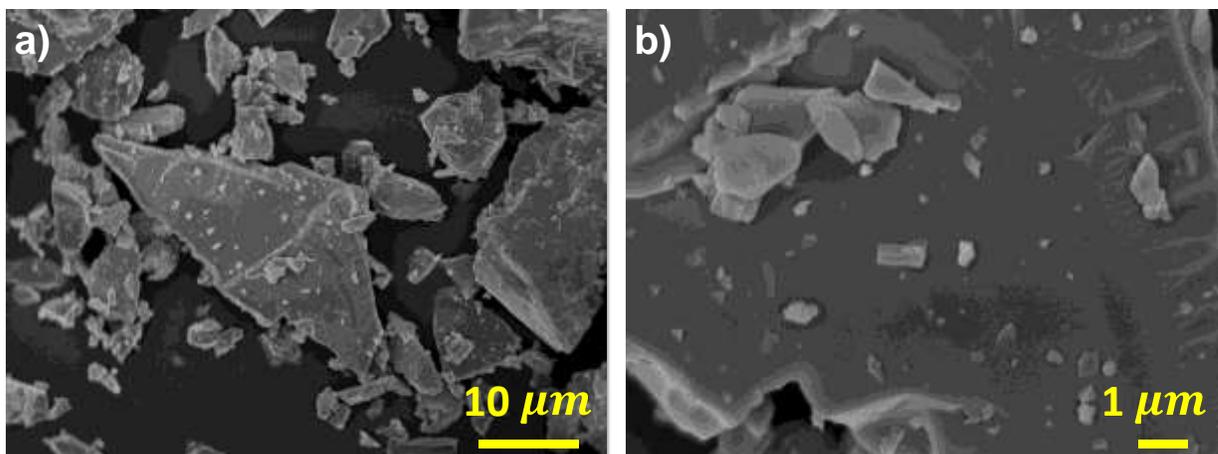
El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor cuya energía de banda prohibida ( $E_g$ ) es de  $\sim 3$  eV [21,26], mientras que, el sesquióxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) probablemente tiene la  $E_g$  más pequeña ( $\sim 0.1$  eV) [28,29] de la familia, y aunque aún no es un compuesto tan estudiado como el  $\text{TiO}_2$ , se ha utilizado para la fotodetección en el infrarrojo medio [18] así como en catálisis [30].

En esta sección se presentan los resultados de la evolución de la estructura y su relación con las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas, derivado del proceso de oxidación del titanio desde el precursor  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (que contiene  $\text{Ti}^{3+}$ ) hasta la formación de  $\text{TiO}_2$  (que contiene  $\text{Ti}^{4+}$ ) a través de tratamiento térmico controlado.

### 4.2.1 Caracterización de los polvos de óxido de titanio

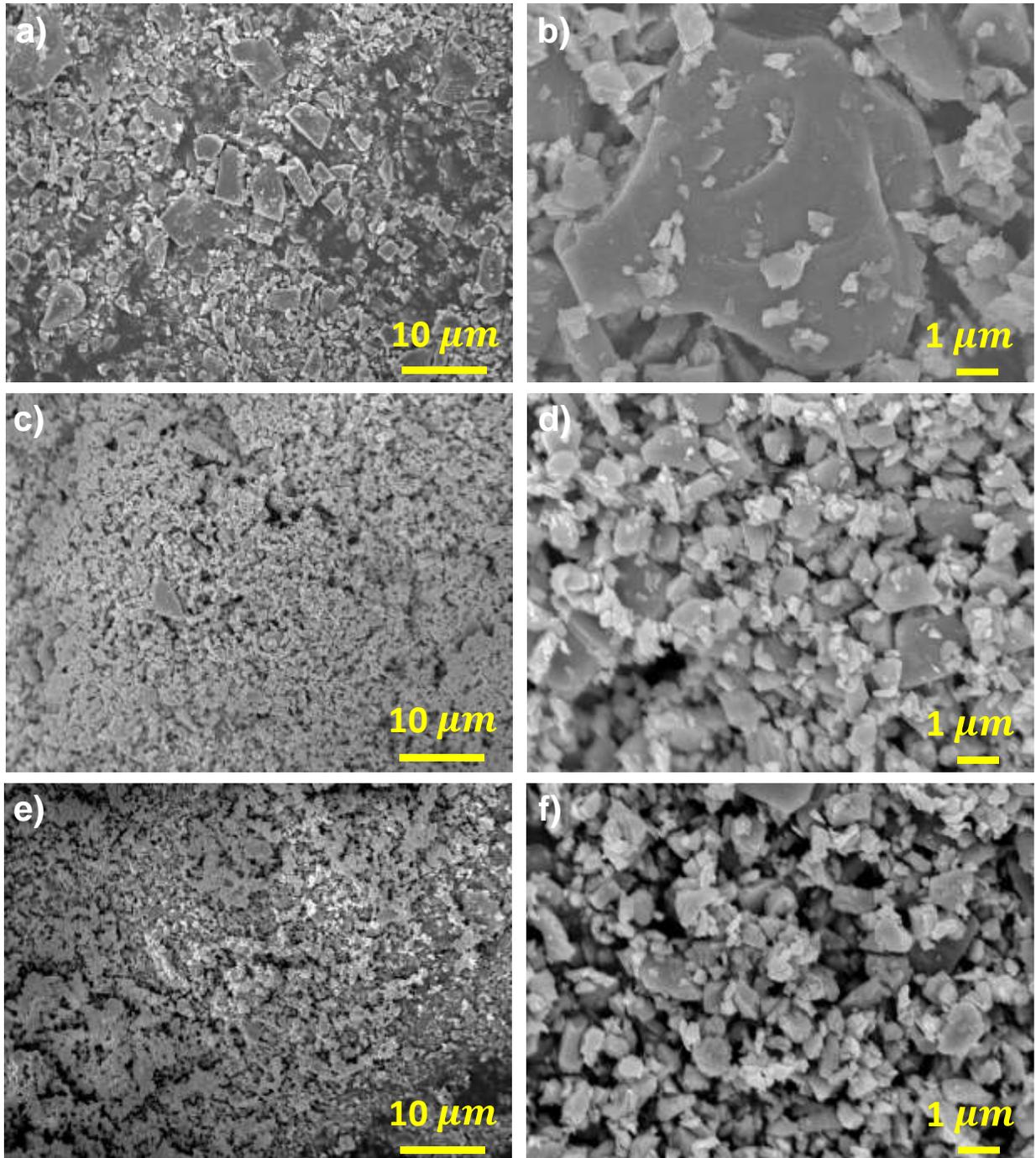
La muestra de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial ( $P_c$ ) está conformada básicamente por partículas micrométricas de diferentes tamaños, ver Figura 4.9, que va de acuerdo con las especificaciones del proveedor (número de malla 100,  $< 149 \mu\text{m}$ ). Por lo cual, antes de realizar los tratamientos térmicos, se llevó a cabo un proceso de molienda mecánica a los polvos de la muestra  $P_c$  para contar con un tamaño de partícula más homogéneo y garantizar que las propiedades medidas a lo largo de este trabajo reflejen de manera más uniforme el comportamiento físico de los materiales y que no dependan de la sección de la muestra donde

se realiza la medida. También se espera una proporción más homogénea entre las diferentes fases que se formaran durante cada etapa de la oxidación debido al tratamiento térmico, ya que Li et al. [18] reportaron que la transformación de  $Ti_2O_3$  a  $TiO_2$ , inicia en la superficie de las partículas del  $Ti_2O_3$  y que evoluciona a mayor temperatura y tiempo de tratamiento térmico hacia estructuras tipo núcleo/coraza de  $Ti_2O_3/TiO_2$ .



**Figura 4.9.** Imágenes SEM-SEI representativas de la muestra comercial de  $Ti_2O_3$  a diferentes magnificaciones a) 2,000X, y b) 10,000X.

Se realizaron moliendas en intervalos de 12 horas, y nuevamente se analizaron los tamaños de partícula mediante microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 4.10a y 4.10b revelan que después de las primeras 12 horas aún se observa mucha dispersión en tamaño entre los distintos granos. La muestra tomada a 24 horas presenta una menor dispersión de tamaños (Figura 4.10c), y a mayor magnificación (Figura 4.10d) se puede observar que las partículas más grandes son de alrededor de  $2 \mu m$ . Mientras que, después de 36 horas de molienda se observó que el tamaño de las partículas es más homogéneo, Figuras 4.10e y 4.10f.



**Figura 4.10.** Imágenes SEM representativas de la muestra comercial de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molida mecánicamente durante: a y b) 12 horas, c y d) 24 horas, e y f) 36 horas.

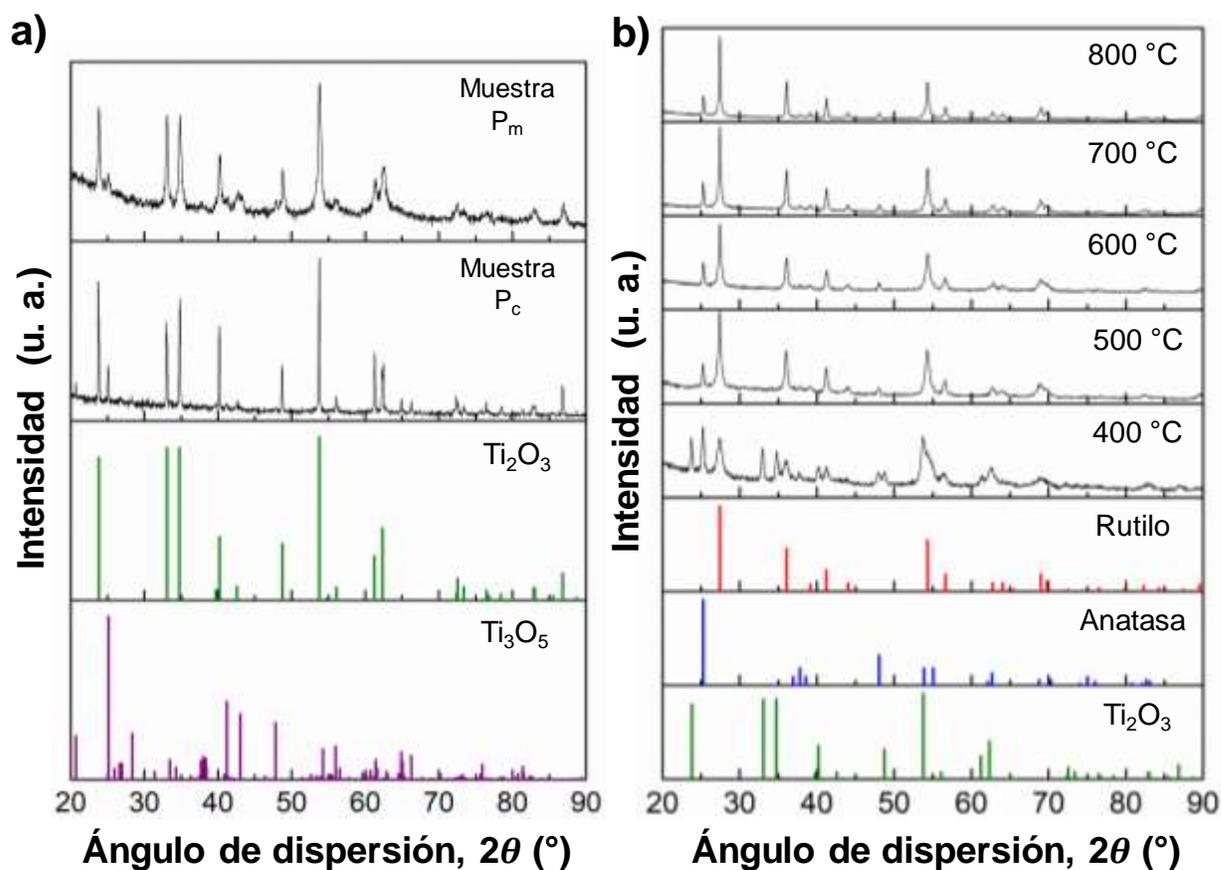
Una vez que se eligió 36 horas como tiempo de molienda, se realizó este proceso con nuevamente 10 g de polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , posteriormente fue tratado térmicamente con diferentes rampas controladas y los polvos resultantes se caracterizaron fisicoquímicamente, como se mencionó en la sección de la metodología.

Se inició con el análisis de DRX para determinar la evolución de las fases cristalinas tanto del polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  como de los polvos tratados térmicamente. En la Figura 4.11a se presentan los patrones obtenidos para el polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  sin moler ( $P_c$ ) y molido ( $P_m$ ), en ambas muestras se detectó como fase principal al  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  con trazas del  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (nótese que en este compuesto ya coexiste  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , en proporción 2 a 1). Asimismo, se observa que los picos de difracción de la muestra  $P_m$  son más anchos que los de la muestra  $P_c$ , indicando una disminución del tamaño de cristal relacionado con el proceso de molienda mecánica realizado a la muestra  $P_m$ . Aplicando la ecuación de Scherrer se estimó que el tamaño de cristalito fue de  $50 \pm 10$  nm para la muestra  $P_c$  y de  $20 \pm 5$  nm para la muestra  $P_m$ . Esta aproximación de tamaños no sería un modelo exacto aplicable, debido a la variedad de fases y estructuras que presentan cada muestra, sin embargo, da una idea aproximada sobre los cambios estructurales que sufre el  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  al ser molido mecánicamente.

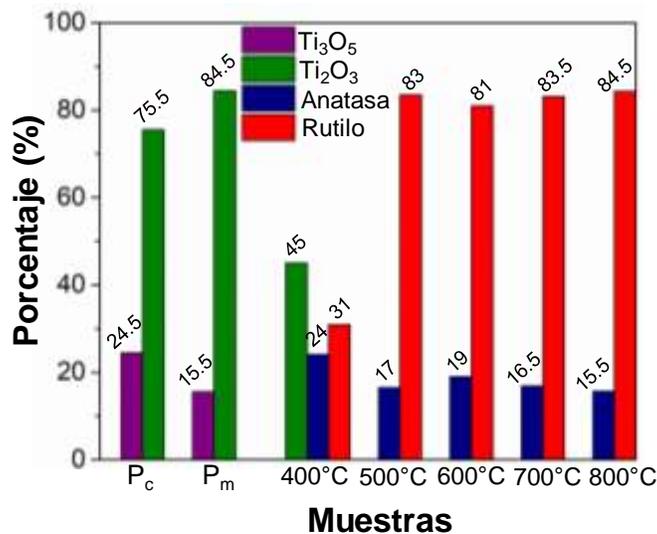
Por otro lado, en la Figura 4.11b se presentan los patrones obtenidos de los polvos tratados térmicamente de 400 °C a 800 °C. En el caso de la muestra tratada a 400 °C se detectó la presencia de las fases  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  así como la mezcla de fases anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ . A partir de 500 °C todos los polvos presentan la mezcla de fases anatasa y rutilo, siendo el rutilo la fase mayoritaria y conforme aumenta la temperatura de tratamiento los polvos presentan un aumento en su cristalinidad.

De acuerdo con los resultados del análisis semi-cuantitativo que se presentan en la Figura 4.12, la muestra  $P_c$  está constituida por 75.5 % de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y 24.5 % de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , mientras que la muestra  $P_m$  presenta una composición de 84.5 % de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y 15.5 % de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Este cambio en la proporción de las fases está relacionado con el proceso de molienda realizado y su efecto en la cristalinidad (intensidad y anchura de picos) de la muestra  $P_m$ . Por otro lado, la muestra tratada a 400 °C presenta 45 % de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 31 % de rutilo y 24 % de anatasa; y en el caso de los polvos obtenidos entre 500 °C y 800°C, la proporción de rutilo es mayor que la de anatasa, y se muestran ligeros incrementos en esta relación a medida que la temperatura aumenta, por

lo que el incremento de la temperatura favorece la cristalización del rutilo, obteniendo hasta una composición de 84.5 % de rutilo para la muestra tratada a 800 °C.

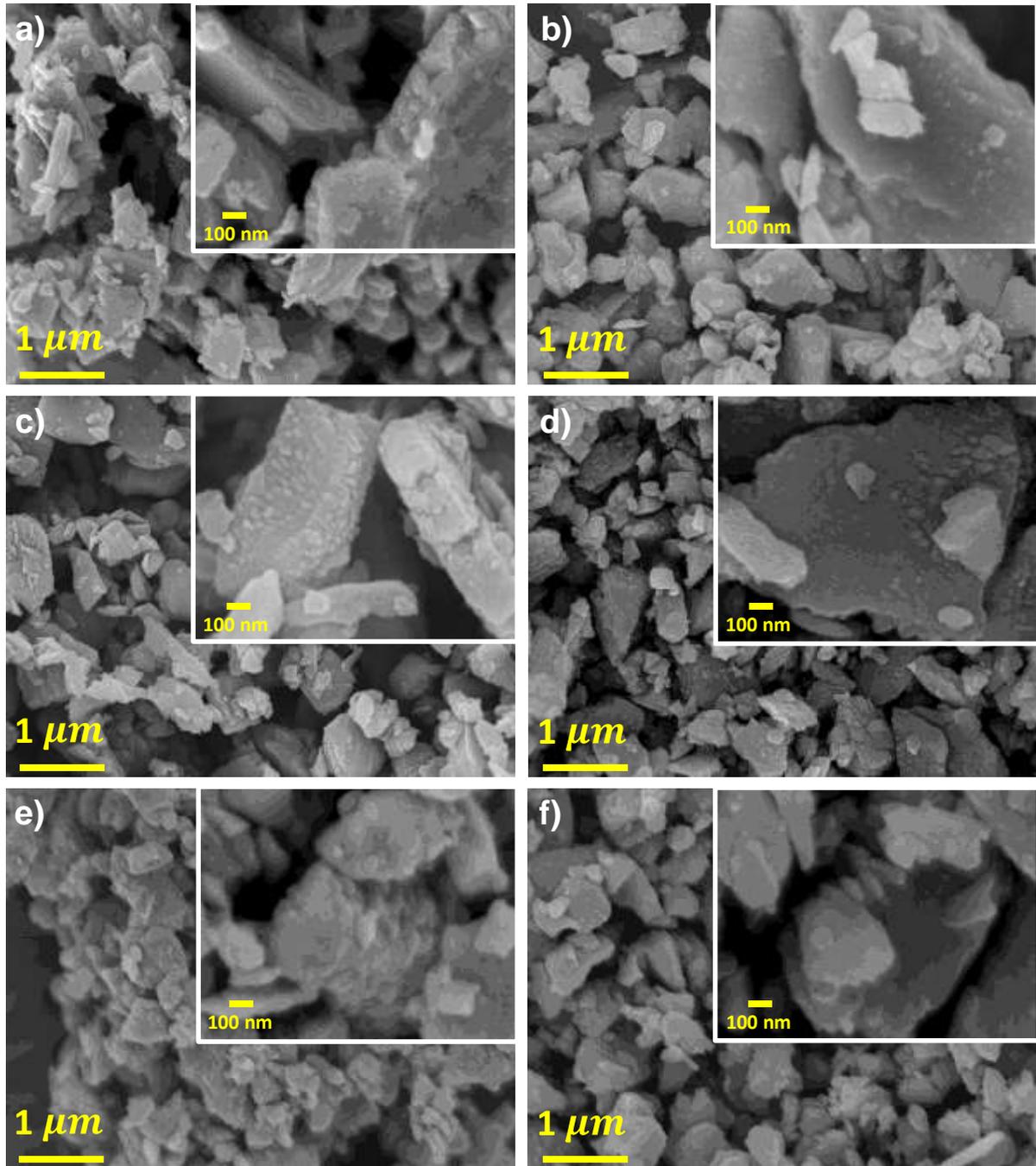


**Figura 4.11.** Patrones de difracción de DRX obtenidos para: a) muestras de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial sin moler ( $P_c$ ) y molido ( $P_m$ ); b) las muestras tratadas a diferentes temperaturas utilizando como precursor  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido. Para la identificación de las fases cristalinas se consideraron las fichas: 96-900-8083 del  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 96-231-0726 del  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , 96-900-4145 del  $\text{TiO}_2$  rutilo y 96-500-0224  $\text{TiO}_2$  anatasa [31].



**Figura 4.12.** Análisis semi-cuantitativo de las fases detectadas por medio del análisis de DRX en los polvos de  $Ti_2O_3$  comercial sin moler ( $P_c$ ) y molido ( $P_m$ ) y los polvos obtenidos a diferentes temperaturas utilizando como precursor  $Ti_2O_3$  comercial molido.

Asimismo, se realizaron análisis SEM-EDS para observar los cambios en la morfología de los polvos y determinar el porcentaje atómico de la proporción Ti/O. De acuerdo con la figura 4.13, no se observan cambios significativos en los tamaños de partícula de los polvos después de los tratamientos térmicos, manteniendo su tamaño en  $\sim 2 \mu m$ . Sin embargo, se observa que la superficie de las partículas de la muestra  $P_m$  es menos rugosa en comparación con las muestras tratadas térmicamente, es decir, en las muestras tratadas de  $400 \text{ }^\circ C$  a  $800 \text{ }^\circ C$  la superficie de las partículas se aprecia más rugosa, con la presencia de partículas nanométricas en la superficie. Esta observación está relacionada con la cristalización de las fases del  $TiO_2$  al realizar los tratamientos térmicos a la muestra precursora  $P_m$ , tal como se discutió en los resultados de DRX, y que es derivado de la oxidación térmica del  $Ti_2O_3$ .



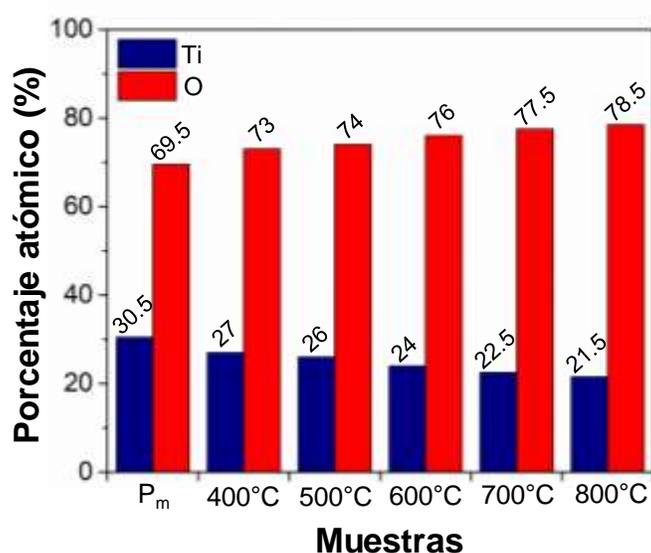
**Figura 4.13.** Imágenes SEM representativas de a) polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molido, y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico a b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C, e) 700 °C y f) 800 °C utilizando como precursor  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido.

La Figura 4.14 presenta los porcentajes atómicos obtenidos del análisis de SEM-EDS donde se aprecia claramente el progreso de la proporción de Ti/O en función de los tratamientos térmicos. El mayor porcentaje atómico de titanio (30.5 %) se presenta en la muestra  $P_m$ , y va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de tratamiento hasta llegar a un mínimo de titanio de 21.5 % para la muestra tratada a 800 °C. En contraste, el porcentaje de oxígeno aumenta debido al proceso de oxidación térmica realizado al polvo comercial  $Ti_2O_3$  molido ( $P_m$ ), siendo de 69.5% para esta muestra y alcanzando un porcentaje de oxígeno de 78.5 % para la muestra tratada a 800 °C. Cabe mencionar que estos resultados presentan una variación importante comparados con los valores esperados, para cada polvo, tomando en consideración las fases cristalinas presentes detectadas por DRX y la estequiometría de dichas fases ( $Ti_2O_3$ : 40 % de Ti y 60 % de O;  $Ti_3O_5$ : 37.5 % de Ti y 62.5 % de O;  $TiO_2$ : 33.3 % de Ti y 66.7 % de O). Sin embargo, si en lugar de comparar los valores de los porcentajes atómicos analizamos las variaciones en composición que hay entre cada material tenemos lo siguiente:

- a) La muestra  $P_m$  presenta 84.5 % de la fase  $Ti_2O_3$  y 15.5 % de la fase  $Ti_3O_5$ , y considerando la estequiometría de cada fase, teóricamente se tiene 39.6 % de Ti y 60.4 % de O.
- b) La muestra obtenida a 400 °C presenta 45.0 % de la fase  $Ti_2O_3$ , 24.0 % de  $TiO_2$  anatasa y 31.0 % de  $TiO_2$  rutilo, por lo que, considerando la estequiometría de cada fase, teóricamente se tiene 36.3 % de Ti y 63.7 % de O.
- c) Para las muestras obtenidas entre 500 °C y 800 °C la proporción de las fases anatasa y rutilo varía, pero la composición es  $TiO_2$ , así que tenemos 33.3 % de Ti y 66.7 % de O.

Del análisis anterior se observa que la proporción teórica atómica del titanio va de 39.6 % (muestra  $P_m$ ) al 36.3 % (muestra 400 °C) y al 33.3 % (muestras 500 °C – 800 °C). Es decir una diferencia de 3.3 % entre la muestra  $P_m$  y 400 °C y de 3.0 % entre la muestra de 400 °C y las muestras 500 °C – 800 °C, mientras que en los resultados de EDS la diferencia entre la muestra  $P_m$  y 400 °C es de 3.5 %, un valor relativamente cercano al teórico de 3.3 %, sin embargo para el resto de las muestras (500 °C – 800 °C) es un poco

más complicado ver la tendencia, esto podría deberse a que para dichas muestras estamos asumiendo la estequiometría del  $\text{TiO}_2$  (polvo blanco), pero realmente las muestras presentan una coloración muy marcada (ver Figura 4.15) por lo que podemos asumir la presencia de centros de color asociados con el catión  $\text{Ti}^{3+}$ , y esto provoca una variación en la estequiometría real de las muestras.



**Figura 4.14.** Porcentaje atómico de titanio (Ti) y oxígeno (O) determinado mediante análisis SEM-EDS del polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molido ( $\text{P}_m$ ) y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico de 400 °C a 800 °C utilizando como precursor  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido.

#### 4.2.2 Propiedades ópticas

Para llevar a cabo la caracterización óptica, así como las medidas termoeléctricas, se prepararon pastillas de cada una de las muestras. En la fotografía de la Figura 4.15 se presentan las pastillas obtenidas, apreciándose claramente la gama de colores de los polvos. Se observan cambios significativos en la coloración negra del polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molido ( $\text{P}_m$ ) en comparación con la muestra tratada a 400 °C que exhibe un color gris verdoso. Las muestras tratadas a 500 °C y 600 °C presentan una coloración amarilla, mientras que a mayor temperatura las muestras exhiben una coloración blanca con tono muy ligero de amarillo;

mientras que es bien conocido que el  $\text{TiO}_2$  comercial con mezcla de fases anatasa y rutilo presenta un color blanco.



**Figura 4.15.** Fotografía de las pastillas preparadas utilizando el polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molido ( $\text{P}_m$ ) y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico de 400 °C a 800 °C utilizando como precursor  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido.

Las propiedades ópticas fueron evaluadas en el rango de 300 nm – 800 nm, como se presenta en el espectro de absorción UV-Vis de la Figura 4.16a. Como se puede observar, la muestra  $\text{P}_m$  y la muestra tratada a 400 °C presentan gran absorción a lo largo del rango visible, lo que se espera debido a sus característicos colores oscuros, y en concordancia con los resultados de DRX donde la composición principal de ambas muestras es la fase de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , la cual presenta una  $E_g$  de aproximadamente 0.1 eV [18,28]. También es posible observar que la capacidad de absorción de las muestras disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento, lo cual está relacionado con la transformación estructural hacia las fases rutilo y anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

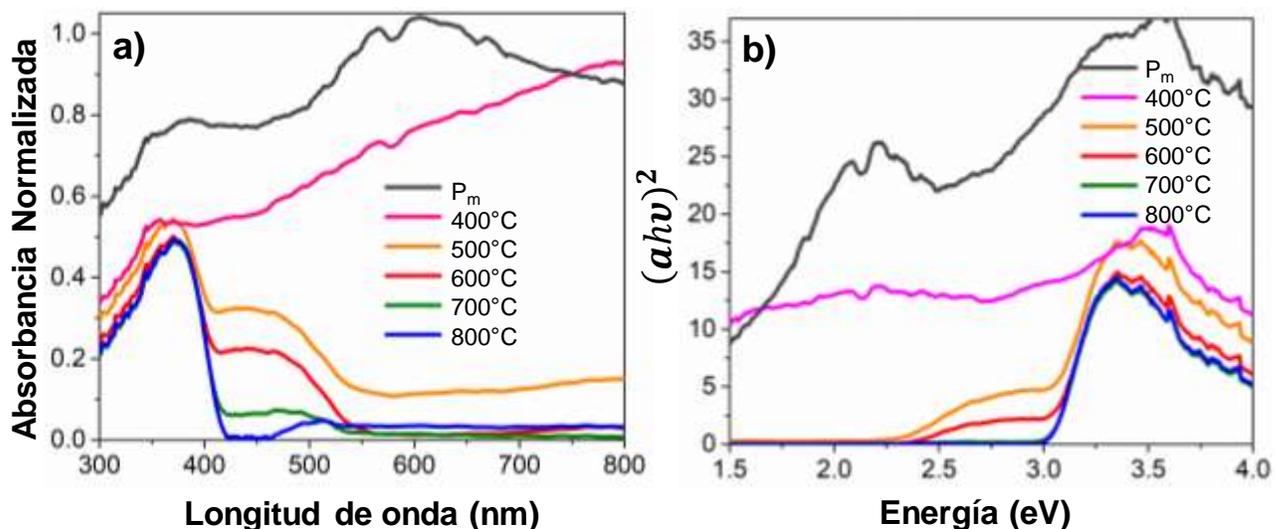
Asimismo, se aprecia claramente que en el caso de las muestras tratadas de 500 °C a 800 °C se presentan dos transiciones (bordes de absorción), la primera en 370 nm, mientras que la segunda es mucho más evidente en las muestras tratadas a 500 °C (447 nm) y 600 °C (442 nm).

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) que describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es crucial para determinar las potenciales aplicaciones fotoelectrónicas y fotocatalíticas de los semiconductores. Esta energía se calculó

utilizando el método propuesto por Tauc que relaciona el coeficiente de absorción con la diferencia entre la energía del fotón y la  $E_g$  del material.

El cálculo de la  $E_g$  se efectuó para las muestras tratadas de 500 °C a 800 °C, para ello se empleó el método de Tauc que consiste en graficar el parámetro  $(ah\nu)^{1/\gamma}$  respecto a la energía del fotón,  $h\nu$ . El valor de la  $E_g$  es estimado a través de la extrapolación al eje x del segmento lineal que presente la curva [32]. Para el cálculo se considera  $\gamma = \frac{1}{2}$  que corresponde a transiciones directas permitidas, la cual es característica del TiO<sub>2</sub>. Las gráficas de Tauc obtenidas se presentan en la Figura 4.16b, donde el cambio más importante al comparar con la gráfica de absorción se observa para las muestras tratadas a 700 °C y 800 °C, ya que éstas ya no presentan las dos transiciones, las cuales si se mantienen para las muestras tratadas a 500 °C y 600 °C.

Los valores de la  $E_g$  calculados para las muestras tratadas de 500 °C a 800 °C a partir de la Figura 4.16b, se presentan en la Tabla 4.2, donde en general se observa un ligero incremento en los valores de  $E_g$  conforme las muestras fueron tratadas a mayor temperatura. En particular, se obtuvieron valores de  $E_g$  de 2.30 eV y 2.90 eV para la muestra tratada a 500 °C y de 2.40 eV y 3.02 eV para la muestra tratada a 600 °C, esto debido a la presencia de las dos transiciones ya mencionadas anteriormente. Mientras que el valor de  $E_g$  fue de 3.04 eV y 3.05 eV para las muestras tratadas a 700 °C y 800 °C, respectivamente. En el caso de los valores de  $E_g$  de 2.30 eV y 2.40 eV calculados en las muestras tratadas a 500 °C y 600 °C, respectivamente, podrían estar asociados con transiciones de estados intermedios derivadas de la presencia de impurezas de Ti<sup>3+</sup> en la estructura dado la coloración que se observa en dichas muestras. Por su parte, los valores de  $E_g$  de 2.90 eV a 3.05 eV calculados en las muestras tratadas de 500 °C a 800 °C están relacionados con la transición que presenta la fase rutilo del TiO<sub>2</sub>, cuyo  $E_g$  intrínseco reportado es de ~ 3.0 eV, ya que es la fase cristalina mayoritaria en la composición de estas muestras.



**Figura 4.16.** a) Espectros de absorción UV-Vis obtenidos para las pastillas preparadas utilizando polvo comercial  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molido ( $P_m$ ) y los polvos obtenidos después del tratamiento térmico de 400 °C a 800 °C utilizando como precursor  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  comercial molido, y b) diagramas de Tauc para la determinación de la  $E_g$ .

**Tabla 4.2.** Valores de energía ( $E_{gi}$ ) calculados mediante el método de Tauc para las muestras tratadas térmicamente de 500 °C a 800 °C.

Muestra	Energía (eV)	
	$E_{g1}$	$E_{g2}$
500°C	2.90	2.30
600°C	3.02	2.40
700°C	3.04	No calculado*
800°C	3.05	No calculado*

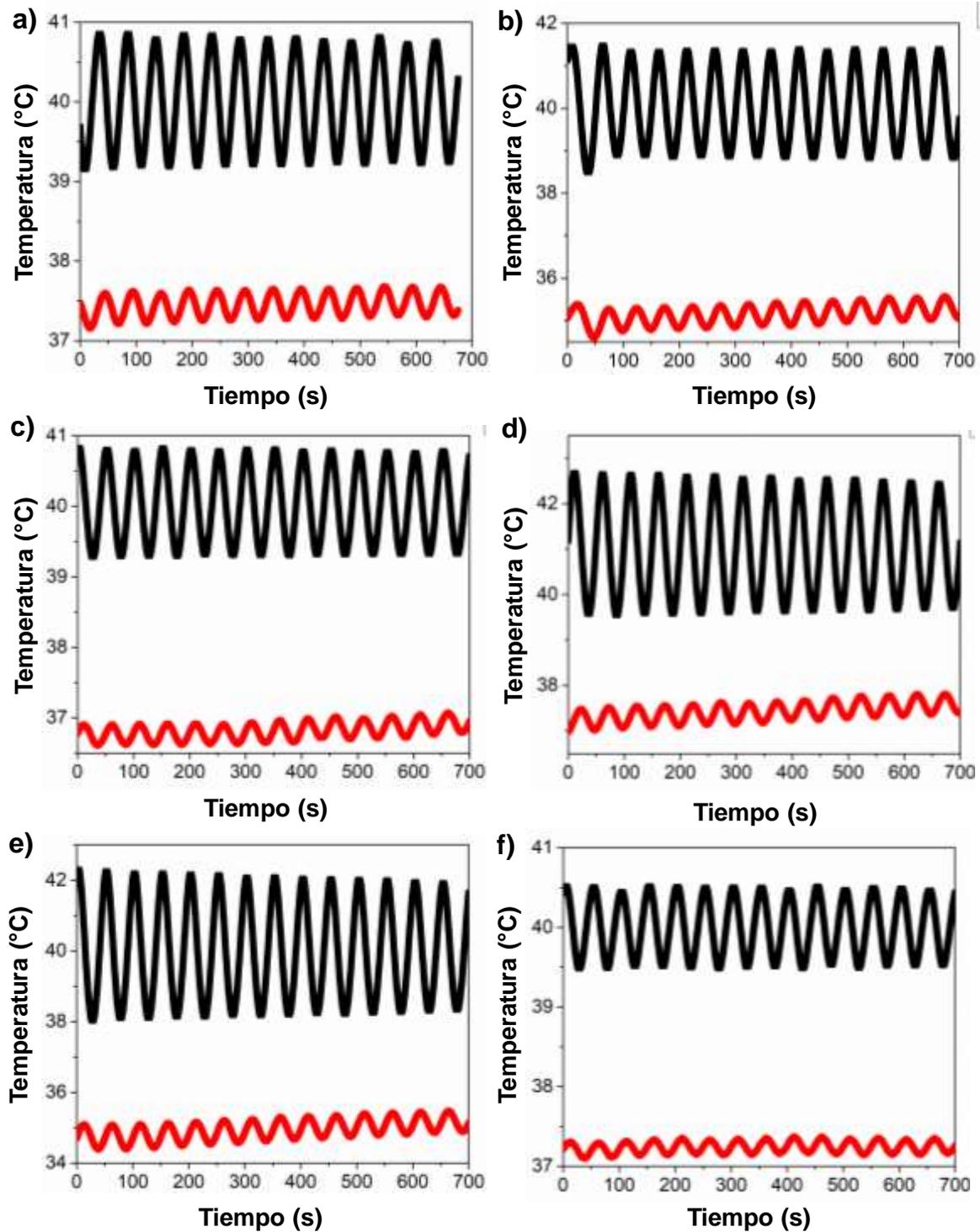
\*Con el método de Tauc sólo fue posible determinar una energía de ancho de banda para las muestras tratadas a 700 °C y 800 °C.

### **4.2.3 Resultados de la caracterización térmica y eléctrica**

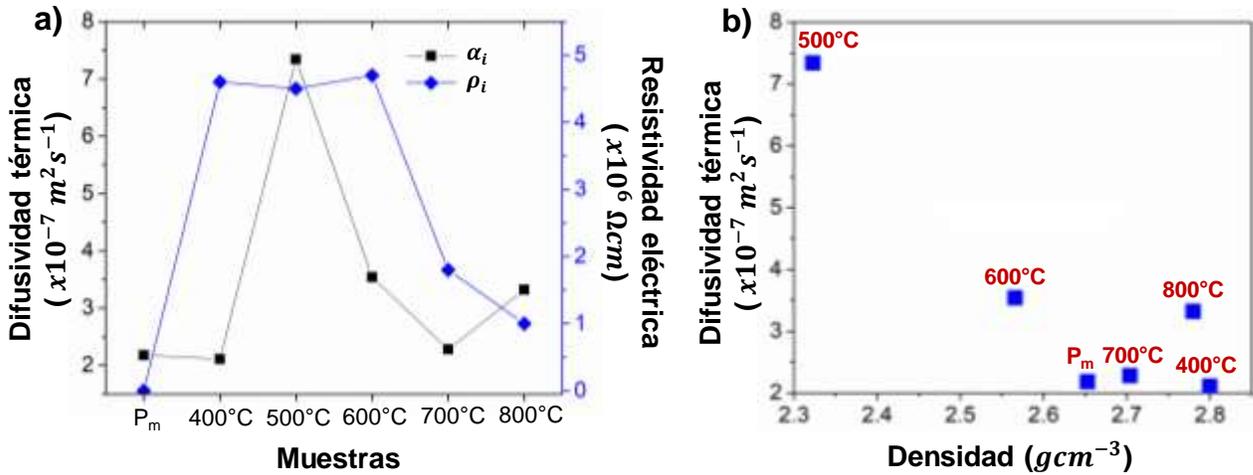
La caracterización térmica que se presenta en esta sección nos permite conocer los cambios en la difusividad térmica de los polvos a base de los óxidos de titanio a través del proceso oxidativo debido a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Las señales de ambos detectores, tanto para el sensor de la fuente de calentamiento como para el detector del lado opuesto de la muestra, se presentan en la Figura 4.17, donde se pueden apreciar los desfases que se utilizaron para calcular la difusividad térmica a través de la Ec. 3.2, Capítulo 2, y que se resumen en la Figura 4.18.

Es importante mencionar que las pastillas tuvieron que volver a realizarse con espesores variables, en función de la longitud de difusión térmica estimada, para garantizar el análisis de más de un ciclo de la onda térmica incidente a través de las muestras.



**Figura 4.17.** Amplitudes obtenidas para el análisis de nuestras por el método de Ångström para a) la muestra  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molida ( $P_m$ ), y las muestras a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico b) 400 °C, c) 500 °C, d) 600 °C, e) 700 °C, y f) 800 °C; donde la línea negra representa la temperatura de la fuente de calentamiento y la línea roja representa la temperatura superficial de la muestra.



**Figura 4.18.** a) Difusividad térmica (cuadros negros) la resistividad eléctrica (cuadros azules), en función de temperatura de tratamiento, b) difusividad térmica en función de la densidad de las muestras.

El comportamiento de los valores para las difusividades térmicas se muestra parcialmente estable alrededor de  $2 \text{ a } 3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . La difusividad térmica es pequeña para alto contenido de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y aumenta cuando esta fase cristalina disminuye, mientras que, a tratamientos térmicos mayores, donde las fases cristalinas de la anatasa y rutilo se han consolidado la difusividad térmica vuelve a disminuir, siendo la muestra de  $500^\circ\text{C}$ , la que presenta la mayor difusividad térmica, además de una gran resistividad térmica. Un resultado interesante es que la difusividad térmica tiende a disminuir al crecer la densidad del material.

La difusividad térmica en volumen del  $\text{TiO}_2$  que se encuentra en la literatura es de  $3.17 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [33], mientras que para películas delgadas, se ha reportado entre el rango de  $1.35 \text{ a } 3.52 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [34], donde la diferencia se ha atribuido a los cambios en la estructura interior, que puede afectar el transporte térmico, así como la incertidumbre de la medición.

Feng et al. [34] reportaron que la difusividad térmica efectiva de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , cambia con respecto a la densidad de las muestras, donde un aumento en la densidad ocasiona una disminución en el valor de la difusividad térmica de hasta  $1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , para densidades de  $0.4 \text{ g cm}^{-3}$ . De acuerdo con su interpretación, una mayor densidad, aumenta

la capacidad de la muestra para conducir el calor (lo que se reflejaría en la conductividad térmica); mientras que una estructura más densa, también refuerza aún más la capacidad de almacenar el calor, lo que resultaría en una disminución de la difusividad térmica ( $\alpha = k/\rho C$ ).

En la Figura 4.18b, se presenta la variación de la difusividad térmica en función de la densidad de las pastillas, para las muestras que contienen sólo fases de anatasa y rutilo, de acuerdo con los difractogramas de DRX (Figura 4.12), la tendencia de la difusividad térmica es decrecer conforme aumenta la densidad, iniciando con una difusividad de  $7.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para la muestra de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , y después mantenerse alrededor de los  $2$  a  $3.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Las variaciones en el comportamiento pueden ser atribuido a variaciones en la morfología o incluso a la reflexión de fonones debido a los poros entre los polvos o incluso a los dominios cristalinos de tamaño nanométrico.

También se observa que las muestras  $P_m$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  que contienen la fase  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  presentan las menores difusividades térmicas, en concordancia con un estudio teórico realizado por Tang et al. [35], donde la difusividad térmica de los óxidos puros de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  se encuentra en el rango de  $6$  a  $7 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , reportando conductividades entre  $1.8$  a  $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , calor específico de alrededor de  $90 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  y densidad de  $4.54 \text{ gcm}^{-3}$ .

Por lo que, para un completo análisis de los datos, sería conveniente determinar la conductividad térmica de las muestras de óxidos de titanio, que se podría calcular conociendo el calor específico. Martan et al. [36] determinaron, usando radiometría fototérmica, que la conductividad térmica de la fase anatasa es mayor que la del rutilo o las demás fases amorfas de  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, la conductividad térmica efectiva de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  poroso puede incluso ser de un orden de magnitud menos que en volumen [37], por lo que la morfología y estructura del material de estudio, tienen grandes repercusiones en las propiedades térmicas de los materiales.

En cuanto a las resistividades eléctricas para el  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , se reporta gran dependencia con la temperatura de medición, y alrededor de la temperatura ambiente es de  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$  [38], lo que se encuentra poco más de un orden de magnitud por debajo de lo obtenido para la muestra  $P_m$  de  $0.7 \Omega\text{cm}$ .

Por el contrario, para TiO<sub>2</sub> puro, las resistividades reportadas son altas, aunque presentan un amplio rango, desde  $\sim 10^4 \Omega\text{cm}$  [39,40] hasta  $\sim 10^8 \Omega\text{cm}$  [41], que incluye el rango obtenido para las muestras obtenidas entre 400 °C y 800 °C ( $1$  a  $5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ ). Sin embargo, en las pastillas de los polvos obtenidos a 700 °C y 800 °C se presenta un descenso gradual en la resistividad (Figura 4.18a).

De acuerdo con Zeribi et al. [42] el aumento de la resistividad eléctrica puede atribuirse a defectos inherentes en las películas de TiO<sub>2</sub>, como los intersticiales de Ti y/o las vacancias de O, estos defectos se comportan como aceptores, que pueden jugar un papel importante en la reducción de la concentración de electrones libres y, en consecuencia, la resistividad de las películas aumenta. Es interesante notar que la muestra de 500 °C presenta la mayor difusividad térmica, además de una gran resistividad eléctrica, siendo la primera muestra tratada que contiene sólo las fases TiO<sub>2</sub> rutilo y anatasa y presentan una coloración amarilla intensa.

### 4.3 Referencias

- [1] Li, B. C., & Zhang, S. Y. (1997). The effect of interface resistances on thermal wave propagation in multi-layered samples. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(10), 1447.
- [2] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2007). Monitoring the formation of thin films by photothermal technique. *International Journal of Thermophysics*, 28, 996-1003.
- [3] Mandelis, A. (1984). Frequency-domain photopyroelectric spectroscopy of condensed phases (PPES): A new, simple and powerful spectroscopic technique. *Chemical Physics Letters*, 108(4), 388-392.
- [4] Landa, A., Alvarado-Gil, J. J., Gutiérrez-Juárez, G., & Vargas-Luna, M. (2003). Photoacoustic monitoring of real time blood and hemolymph sedimentation. *Review of Scientific Instruments*, 74(1), 377-379.
- [5] The International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (PDF) Search. <https://www.icdd.com/pdfsearch/>
- [6] Thermtest Inc. Materials Thermal Properties Database. <https://thermtest.com/thermal-resources/materials-database>

- [7] Kasap, S., & Tonchev, D. (2007). Thermal properties and thermal analysis. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 385.
- [8] Martínez-Torres, P., & Alvarado-Gil, J. J. (2011). Photoacoustic monitoring of thermal wave interference effects during the formation of polymeric thin films from solutions. *Applied Physics A*, 105, 975-986.
- [9] Hua, Z., Schley, R., & Hurley, D. (2022). Local measurement of bulk thermal diffusivity using photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 93(4).
- [10] Malyshkina, O. V., Movchikova, A. A., Kalugina, O. N., & Daineko, A. V. (2011). Determination of thermal diffusivity coefficient of thin films by thermal square wave method. *Ferroelectrics*, 424(1), 28-35.
- [11] Zhang, X., & Grigoropoulos, C. P. (1995). Thermal conductivity and diffusivity of free-standing silicon nitride thin films. *Review of Scientific Instruments*, 66(2), 1115-1120.
- [12] Yamane, T., Mori, Y., Katayama, S. I., & Todoki, M. (1997). Measurement of thermal diffusivities of thin metallic films using the ac calorimetric method. *Journal of Applied Physics*, 82(3), 1153-1156.
- [13] Ramírez-Rincón, J. A., Ares-Muzio, O., Macias, J. D., Estrella-Gutiérrez, M. A., Lizama-Tzec, F. I., Oskam, G., & Alvarado-Gil, J. J. (2018). On the use of photothermal techniques for the characterization of solar-selective coatings. *Applied Physics A*, 124, 1-9.
- [14] Hamaoui, G., Horny, N., Gomez-Heredia, C. L., Ramirez-Rincon, J. A., Ordonez-Miranda, J., Champeaux, C., ... & Chirtoc, M. (2019). Thermophysical characterisation of VO<sub>2</sub> thin films hysteresis and its application in thermal rectification. *Scientific Reports*, 9(1), 8728.
- [15] Horny, N., Chirtoc, M., Fleming, A., Hamaoui, G., & Ban, H. (2016). Kapitza thermal resistance studied by high-frequency photothermal radiometry. *Applied Physics Letters*, 109(3).
- [16] Herrmann, K., Pech-May, N. W., & Retsch, M. (2021). Photoacoustic thermal characterization of low thermal diffusivity thin films. *Photoacoustics*, 22, 100246.
- [17] Herrmann, K., Freund, S., Eller, F., Rößler, T., Papastavrou, G., Herzig, E. M., & Retsch, M. (2022). Microstructural and Thermal Transport Properties of Regioregular Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) Thin Films. *Materials*, 15(21), 7700.
- [18] Li, Y., Yang, Y., Shu, X., Wan, D., Wei, N., Yu, X., & Chen, J. (2018). From titanium sesquioxide to titanium dioxide: oxidation-induced structural, phase, and property evolution. *Chemistry of Materials*, 30(13), 4383-4392.
- [19] Mooradian, A.; Raccach, P. M. Raman study of the semiconductor-metal transition in Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 1971, 3, 4253-4256.
- [20] Keys, L. K., & Mulay, L. N. (1967). Magnetic susceptibility measurements of rutile and the magnéli phases of the Ti-O system. *Physical Review*, 154(2), 453.
- [21] Chen, X.; Mao, S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2891-2959.
- [22] Pu, X., Cao, Q., Su, J., Yang, J., Wang, T., Zhang, Y., ... & Li, X. (2023). One-Step Construction of a Perovskite/TiO<sub>2</sub> Heterojunction toward Highly Stable Inverted All-Layer-Inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells with 17.1% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 13(36), 2301607.

- [23] Huang, H., Cui, P., Chen, Y., Yan, L., Yue, X., Qu, S., ... & Li, M. (2022). 24.8%-efficient planar perovskite solar cells via ligand-engineered TiO<sub>2</sub> deposition. *Joule*, 6(9), 2186-2202.
- [24] Pan, X., Yang, M. Q., Fu, X., Zhang, N., & Xu, Y. J. (2013). Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601-3614.
- [25] Yan, X., Li, Y., & Xia, T. (2017). Black titanium dioxide nanomaterials in photocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 2017.
- [26] Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M., & Sokol, A. A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Nature Materials*, 12(9), 798-801
- [27] Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 253–278.
- [28] Nakatsugawa, H., & Iguchi, E. (1997). Transition phenomenon in Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using the discrete variational X  $\alpha$  cluster method and periodic shell model. *Physical Review B*, 56(20), 12931.
- [29] Li, Y., Weng, Y., Yin, X., Yu, X., Kumar, S. S., Wehbe, N., ... & Wu, T. (2018). Orthorhombic Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Polymorph-Dependent Narrow-Bandgap Ferromagnetic Oxide. *Advanced Functional Materials*, 28(7), 1705657.
- [30] Jayashree, S., & Ashokkumar, M. (2018). Switchable intrinsic defect chemistry of titania for catalytic applications. *Catalysts*, 8(12), 601.
- [31] Crystallography Open Database (COD, <http://www.crystallography.net>)
- [32] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814-6817.
- [33] Anthony, J. W. (1997). *Handbook of mineralogy. Vol. 3: Halides, hydroxides and oxides*. Mineral Data Pub.
- [34] Feng, X., Wang, X., Chen, X., & Yue, Y. (2011). Thermo-physical properties of thin films composed of anatase TiO<sub>2</sub> nanofibers. *Acta Materialia*, 59(5), 1934-1944.
- [35] Tang, S. L., Li, Y. F., Wang, Y. R., Gao, Y. M., Zheng, Q. L., & Yi, D. W. (2018). Theoretical study of mechanical and thermodynamic properties of titanium oxides Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 538-547.
- [36] Martan, J., Herve, O., & Lang, V. (2007). Two-detector measurement system of pulse photothermal radiometry for the investigation of the thermal properties of thin films. *Journal of Applied Physics*, 102(6).
- [37] Fang, J., Reitz, C., Brezesinski, T., Nemanick, E. J., Kang, C. B., Tolbert, S. H., & Pilon, L. (2011). Thermal conductivity of highly-ordered mesoporous titania thin films from 30 to 320 K. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30), 14606-14614.
- [38] Veremchuk, I., Antonyshyn, I., Candolfi, C., Feng, X., Burkhardt, U., Baitinger, M., ... & Grin, Y. (2013). Diffusion-controlled formation of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during spark-plasma synthesis. *Inorganic Chemistry*, 52(8), 4458-4463.

- [39] Senain, I., Nayan, N., & Saim, H. (2010). Structural and electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin film derived from sol-gel method using titanium (IV) butoxide. *International Journal of Integrated Engineering*, 2(3).
- [40] Valour, A., Higueta, M. A. U., Guillonneau, G., Crespo-Monteiro, N., Jamon, D., Hochedel, M., ... & Jourlin, Y. (2021). Optical, electrical and mechanical properties of TiN thin film obtained from a TiO<sub>2</sub> sol-gel coating and rapid thermal nitridation. *Surface and Coatings Technology*, 413, 127089.
- [41] Muaz, A. K. M., Hashim, U., Ibrahim, F., Thong, K. L., Mohktar, M. S., & Liu, W. W. (2016). Effect of annealing temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films synthesized by the sol-gel method and deposited on Al/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si. *Microsystem Technologies*, 22, 871-881.
- [42] Zeribi, F., Attaf, A., Derbali, A., Saidi, H., Benmebrouk, L., Aida, M. S., & Ezzaouia, H. (2022). Dependence of the physical properties of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin films grown by sol-gel (spin-coating) process on thickness. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 11(2), 023003.

# Capítulo 5

## Conclusiones y perspectivas

---

La transferencia de calor de películas micrométricas de PEDOT:PSS y biopolímeros basados en almidón, crecidos sobre sustratos de acero, fue monitoreada utilizando la técnica de espectroscopía fotoacústica.

Los resultados teóricos y experimentales demuestran que la amplitud de la señal correspondiente a la temperatura modulada, cuando la película se ha formado, presenta una dependencia lineal con el espesor final, siempre que el espesor se encuentre en un rango menor a los 10  $\mu\text{m}$ , para materiales de difusividades térmicas del orden de  $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  a  $4 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

Esta dependencia permite determinar la capacidad calorífica volumétrica, al ser el parámetro dominante en este rango de espesores, utilizando la aproximación lineal de la temperatura modulada, propuesta en este trabajo.

De acuerdo con nuestros análisis, la frecuencia de modulación óptima es de alrededor de unos cuantos Hz, para el análisis unidimensional, y los límites inferiores de la frecuencia, para evitar los efectos 3D, deben considerar que el diámetro del haz de laser sea mayor a 10 veces la longitud de difusión térmica. Mientras que las frecuencias mayores, no permitirían observar las diferencias entre las temperaturas ( $\Delta T_N$ ), cuando la película se ha formado y la temperatura inicial del sustrato, antes del depósito.

El análisis de la propagación de ondas térmicas en un sistema de dos capas discontinuo, con resistencia térmica ( $R_T = l_{RT}/k_{RT}$ ) puede expresarse en términos de la solución para un sistema de dos capas continuas, más un factor relacionado con el valor de dicha resistencia, por lo que sería posible determinar la conductividad térmica de una capa intermedia, siempre que se conozcan las propiedades térmicas de las capas externas (sustrato y capa superior).

Las simulaciones numéricas realizadas, demuestran que es posible determinar conductividades térmicas relativamente bajas (del orden de  $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) para espesores de hasta  $1 \mu\text{m}$ , utilizando espectroscopía fotoacústica, a barridos de frecuencias menores a  $100 \text{ Hz}$ , siempre que las capas externas sean buenos conductores térmicos. Sin embargo, el trabajo podría continuarse mediante el desarrollo experimental del modelo propuesto para la caracterización de la conductividad térmica de capas internas en medios conductores.

Se realizó la oxidación de polvos molidos de sesquióxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) mediante tratamiento térmico controlado, hasta su conversión en  $\text{TiO}_2$ . Las etapas de este proceso fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis-NIR, método de Angstrom para el análisis de ondas térmicas, y método de Van der Pauw para la caracterización eléctrica.

De acuerdo con la caracterización óptica, la muestra comercial de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  molida, y la muestra tratada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  presentan gran absorción en el visible, por lo que no fue posible calcular la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Las muestras tratadas desde  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en adelante presentan una máxima absorción alrededor de los  $370 \text{ nm}$  y una segunda banda alrededor de los  $440 \text{ nm}$ . Las muestras de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  presentan dos bandas de energía y se observó un ligero incremento en los valores de  $E_g$  conforme aumentó la temperatura de tratamiento térmico, manteniéndose la banda alrededor de  $3.04 \text{ eV}$  para las muestras tratadas a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , valor relacionado con la transición que presenta la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ , cuyo  $E_g$  intrínseco reportado es de  $\sim 3.0 \text{ eV}$ .

Los resultados obtenidos utilizando el método de Ångström, muestran que la difusividad térmica es pequeña para muestras con alto contenido de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , aumentando cuando esta fase cristalina disminuye; sin embargo, a tratamientos térmicos mayores, donde las fases cristalinas de la anatasa y rutilo se han consolidado, la difusividad térmica vuelve a disminuir. En muestras con solamente presencia de fases de  $\text{TiO}_2$  (anatasa y rutilo), la difusividad térmica tiende a disminuir al crecer la densidad del material.

La muestra comercial molida de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  presenta una resistividad eléctrica mucho menor ( $0.7 \Omega\text{cm}$ ) que los polvos tratados térmicamente, con resistividad del orden de  $\sim 10^6 \Omega\text{cm}$ . La muestra tratada a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  presenta la mayor resistividad ( $54.5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ ) y la mayor difusividad térmica ( $7.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ), siendo la primera muestra tratada donde comienza

a dominar las fases anatasa y rutilo, de acuerdo con los espectros de DRX obtenidos, y presenta una coloración amarilla intensa que podría estar asociada con transiciones de estados intermedios derivadas de la presencia de impurezas de  $Ti^{3+}$  en la estructura.

Para un completo análisis de los datos y la caracterización del proceso de oxidación de los polvos molidos de  $Ti_2O_3$ , y el porqué del comportamiento de la muestra tratada a  $500\text{ }^{\circ}C$ , sería conveniente determinar la conductividad térmica y/ el calor específico de las muestras de óxidos de titanio, así como complementar las medidas termoeléctrica, por ejemplo, mediante el análisis del efecto Seebeck, a fin de lograr proponer aplicaciones en base a las propiedades ópticas, térmicas y eléctricas reportadas en este trabajo.

# Apéndice

## **Eficiencia de conversión no radiativa en perovskitas mixtas de haluro de plomo**

---

Este anexo está relacionado con un proyecto de colaboración que realicé como parte de mi formación durante el desarrollo de mi tesis doctoral. Los resultados obtenidos fueron publicados en el artículo: Determination of the nonradiative conversion efficiency of lead mixed-halide perovskites using optical and photothermal spectroscopy. Ramirez-Rincon, J.A., Castro-Chong, A.M., Forero-Sandoval, I.Y., Gomez-Heredia, C.L., Peralta-Dominguez, D., Fernandez-Olaya, M.G., Becerril-Gonzalez, J.J., Oskam, G., & Alvarado-Gil, J.J. Applied Optics, 2020, 59(13), D201-D209.

---

Las perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas de haluros mixtos se consideran materiales prometedores en el desarrollo de celdas solares con alta eficiencia de conversión, debido a los grandes coeficientes de absorción óptica y la larga longitud de difusión de los portadores de carga [1-3]. Por esta razón, el estudio de los procesos de recombinación radiativos que determinan el tiempo de vida medio de los portadores de carga, ha sido objeto de gran atención.

Sin embargo, los estudios actuales no exploran detalladamente los mecanismos de conversión de energía no radiativos, ampliamente relacionados con defectos y trampas en el material, como dislocaciones, fronteras de grano e impurezas [4]. Tress et al. desarrollaron cálculos indirectos a partir de mediciones de fotoluminiscencia relacionando la recombinación no radiativa con la eficiencia de conversión de energía de luz en calor ( $\eta_{NR}$ ) y demostraron que la reducción de estas recombinaciones aumenta la eficiencia de las celdas solares [5].

La técnica de espectroscopía fotoacústica (PAS), muy utilizada para el estudio de películas delgadas, se ha utilizado también para la determinación de la eficiencia de conversión de energía de luz en calor ( $\eta_{NR}$ ), o eficiencia cuántica no radiativa, de varios recubrimientos solares selectivos depositados sobre sustratos metálicos [6,7].

En este anexo se presentan los resultados de la determinación de la eficiencia de conversión de luz en calor, en el rango del espectro visible, de una celda solar semicompleta de perovskita híbrida mesoscópica n-i-p de haluros mixtos a base de plomo, mediante el uso de espectroscopía óptica y fotoacústica.

## **A.1 Metodología y arreglo experimental**

La celda semicompleta de perovskita híbrida fue caracterizada usando una combinación de espectroscopía óptica y fotoacústica en el espectro visible, para determinar la eficiencia de conversión de energía de luz en calor ( $\eta_{NR}$ ), como se presenta en los siguientes apartados.

### **A.1.1 Preparación de las muestras**

Se utilizó un sustrato de vidrio (1.1 mm de espesor) con una capa conductora transparente de 135 nm de óxido de indio dopado con estaño (ITO, XOP glass). Se realizaron dos muestras compuestas de varias capas, la primera es una capa compacta portadora de electrones de 30 nm (c-TiO<sub>2</sub>), depositada por la técnica de deposición de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) utilizando como precursor el reactivo tetrakis(dimetilamido) titanio (IV) (99.999%, Sigma-Aldrich). La segunda capa es una estructura mesoporosa de transporte de electrones (m-TiO<sub>2</sub>), de 120 nm de espesor, depositada por la técnica de spin-coating, utilizando una pasta comercial de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (18NR-T-TiO<sub>2</sub>, GreatCell Solar) a la cual se le realizó un tratamiento térmico a 500 °C por 30 minutos. Finalmente, sólo en una de las muestras se depositó por spin-coating una capa final de 390 nm de perovskita FA<sub>0.71</sub>MA<sub>0.29</sub>PbI<sub>2.9</sub>Br<sub>0.1</sub>, similar a la composición óptima reportada [8,9]. La capa orgánica conductora de huecos y el contacto eléctrico no fueron depositados.

La sección transversal de las capas formadas fue observada utilizando un microscopio electrónico de barrido (FESEM-JEOL-7600F), con un detector de electrones secundarios (SEM-SEI).

### **A.1.2 Caracterización óptica**

La absorción óptica ( $a(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ ) fue determinada mediante los espectros de transmitancia y reflectancia óptica, utilizando un espectrómetro Avantes AVASpec 2048, y una lámpara de deuterio-halógeno (Avantes, AvaLight-DH-S-BAL), acoplados a través de fibras ópticas (Avantes FC-UV600-2).

La configuración para el espectro de reflectancia óptica incluye una esfera de integración (Ocean Optics ISP-50-8-R-GT; rango espectral de 200 nm a 2500 nm) la cual cuenta con una trampa óptica que permitió obtener los espectros de reflectancia total y difusa por separado. Las fibras ópticas están conectadas a la esfera de integración para iluminar y recoger la luz reflejada por la muestra, que se coloca en la parte inferior de esta, mientras que, para la configuración de transmitancia, las fibras ópticas se colocaron encontradas, a ambos lados de la muestra.

### **A.1.3 Análisis y esquema de la espectroscopía fotoacústica**

La Figura A.1 muestra el esquema general del sistema de PAS utilizado, el cual es similar al presentado en el capítulo 3. Como se discutió anteriormente, el fenómeno fotoacústico se genera al iluminar la muestra con una fuente de luz. Para estudiar la respuesta espectral óptica en el rango visible, se utilizó una lámpara de xenón (Oriel SP66071-1526) como fuente de luz. Las longitudes de onda fueron seleccionadas con un monocromador (SP-150) y dos filtros de corte bajo/alto (Schott N-WG 295/OG 550). La frecuencia de modulación variable se controló mediante un chopper mecánico, controlado por un driver SR540. En la configuración utilizada, se iluminó directamente la muestra sobre la película de perovskita,

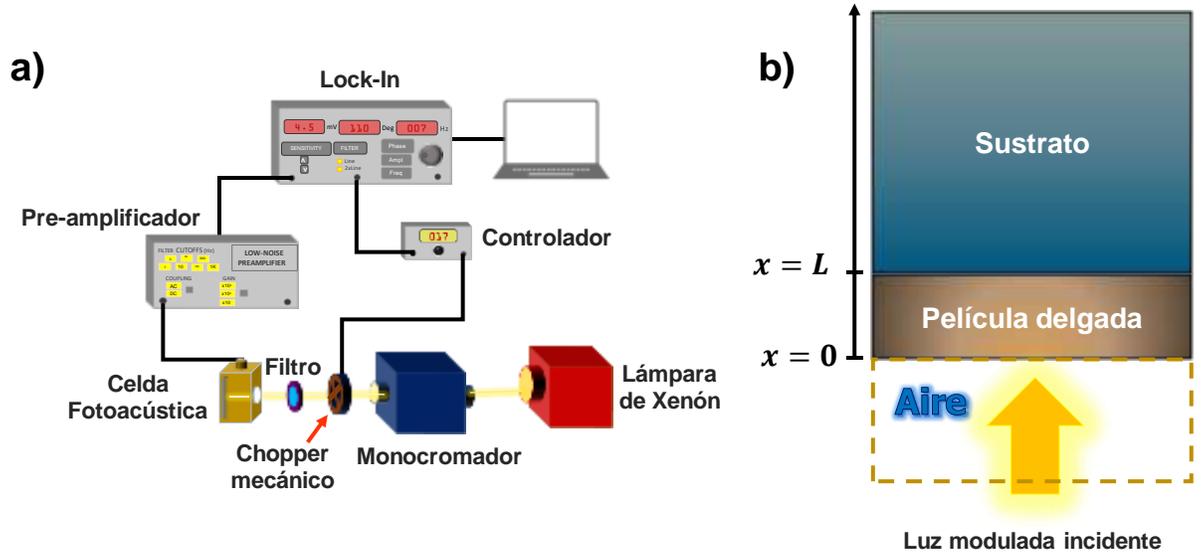
encerrada en la celda fotoacústica (configuración de reflexión, Figura A.1a), considerando para el análisis un sistema de dos capas.

Los efectos de cambio de presión se detectaron utilizando un micrófono de electreto. La señal de voltaje fue preamplificada (Stanford Research Systems SR-560) antes de ser enviada al amplificador lock-in (Stanford Research Systems SR-830 DSP) y ser interpretada en la computadora por un programa de Labview<sup>TM</sup>. El diámetro del haz de luz fue de 8 mm y el barrido de frecuencias fue de 10 Hz a 50 Hz.

Las señales obtenidas se analizaron utilizando la Ec. A1 [10,11]:

$$\Delta P(x, t) = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_{air}} \mu_{air} \frac{T_{ac}(x)}{T_{amb} + T_{dc}} e^{i\omega t} \quad (A1)$$

Donde  $\Delta P$  es la variación de presión dentro de la celda fotoacústica,  $\gamma$  es la razón del calor específico del aire,  $P_0$  es la presión dentro de la celda fotoacústica,  $T_{dc}$  es el incremento de temperatura (aprox. 2 °C),  $T_{amb}$  corresponde a la temperatura ambiente y  $T_{ac}$  a la temperatura periódica de la superficie calentada. Además,  $l_{air}$  es el espesor de la capa de aire contenida dentro de la celda,  $\mu_{air}$  es la longitud de difusión térmica del aire y  $\omega = 2\pi f$ , es la frecuencia de modulación.



**Figura A.1.** Configuración experimental a) esquema del sistema de PAS, b) geometría del sistema de dos capas.

La temperatura  $T_{ac}$  fue modelada considerando la geometría del sistema de dos capas (Figura A1b), donde la primera capa de espesor  $L$ , difusividad térmica  $\alpha_1$  y conductividad térmica  $k_1$ , está en contacto térmico con una segunda capa (sustrato), semi-infinita, con propiedades térmicas  $\alpha_2$  y  $k_2$  [12]:

$$T_{ac}(x, f, \lambda) = \frac{I_0(\lambda) a(\lambda) \eta_{NR}(\lambda)}{k_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1 - b_{21})e^{\sigma_1(x-L)} + (1 + b_{21})e^{-\sigma_1(x-L)}}{(1 + b_{21})e^{\sigma_1 L} - (1 - b_{21})e^{-\sigma_1 L}} \right] \quad (A2)$$

Donde  $b_{21} = e_2/e_1$  son las efusividades térmicas de la película delgada ( $e_1$ ) y el sustrato de vidrio ( $e_2$ ),  $\sigma_1 = (1 + i)/\mu_1$ , con  $\mu_1$  como la longitud de difusión térmica de la película delgada,  $I_0(\lambda)$  es la intensidad de iluminación de la luz a una frecuencia  $f$ ,  $a(\lambda)$  es la absorción óptica, y  $\eta$  es la eficiencia de conversión de luz a calor de la superficie iluminada.

Debido a las condiciones experimentales y a que la difusividad térmica del sustrato es de  $5.05 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ , se pueden considerar las siguientes aproximaciones [6,13,14]:

1. El sistema de dos capas puede reducirse a una sola capa semi-infinita, ya que la película delgada satisface el régimen térmicamente delgado ( $L_1 \ll \mu_1$ ).
2. La propagación del calor dentro de la muestra (sustrato + película) puede ser considerado unidimensional.

Por lo tanto, el modelo que describe la evolución de la componente oscilatoria de la temperatura en  $x = 0$  queda como [R]:

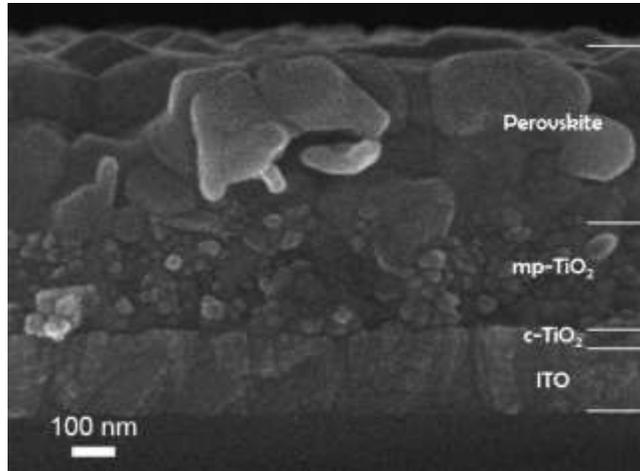
$$T_{ac}(f, \lambda) = I_0(\lambda) a(\lambda) \eta_{NR}(\lambda) \frac{\sqrt{\pi f}}{e_2} (1 - i) \quad (\text{A3})$$

Finalmente, las propiedades ópticas de las muestras fueron obtenidas de la amplitud de la señal fotoacústica, combinando las Ecs. A1 y A3 mediante un proceso de normalización, donde se utilizó un sustrato similar como referencia, de esta forma se obtiene la amplitud normalizada [6]:

$$|\Delta(\lambda)|_{norm} = \frac{A_{muestra}(\lambda)}{A_{ref}(\lambda)} = \frac{\alpha_{muestra}(\lambda) \eta_{NRmuestra}(\lambda)}{\alpha_{ref}(\lambda) \eta_{NRref}(\lambda)} \quad (\text{A4})$$

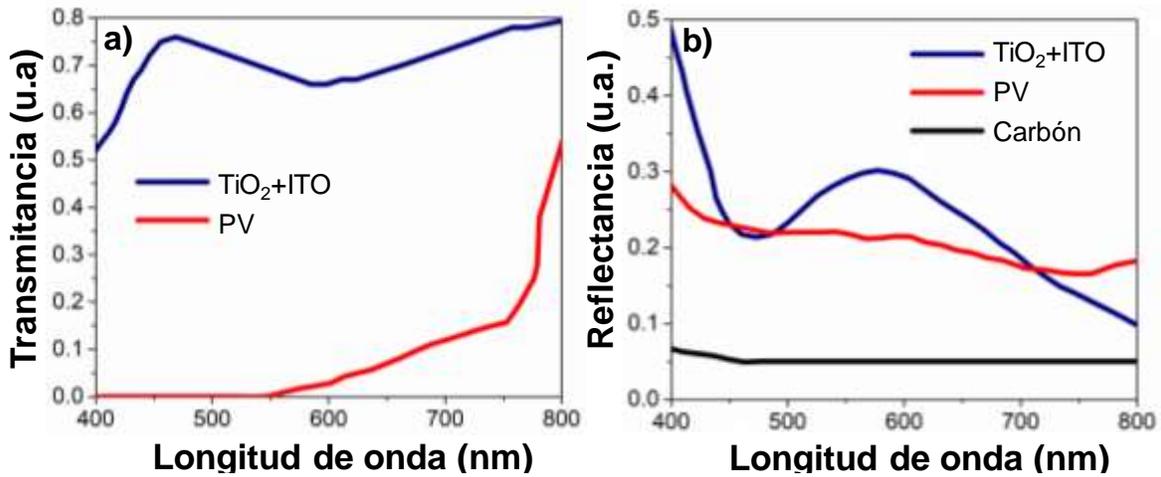
## A.2 Resultados

En la Figura A.2 se presentan una micrografía SEM representativa de la película sintetizada, donde se aprecian claramente las diversas capas que conforman el sistema semicompleto de la celda de perovskita híbrida (PV). Un segundo sistema que consiste en solamente los depósitos de las capas del dióxido de titanio (c-TiO<sub>2</sub> y m-TiO<sub>2</sub>) sobre ITO (TiO<sub>2</sub>+ITO), es decir, sin la presencia de la capa absorbadora de perovskita, también fue analizado para comparar los efectos ópticos.



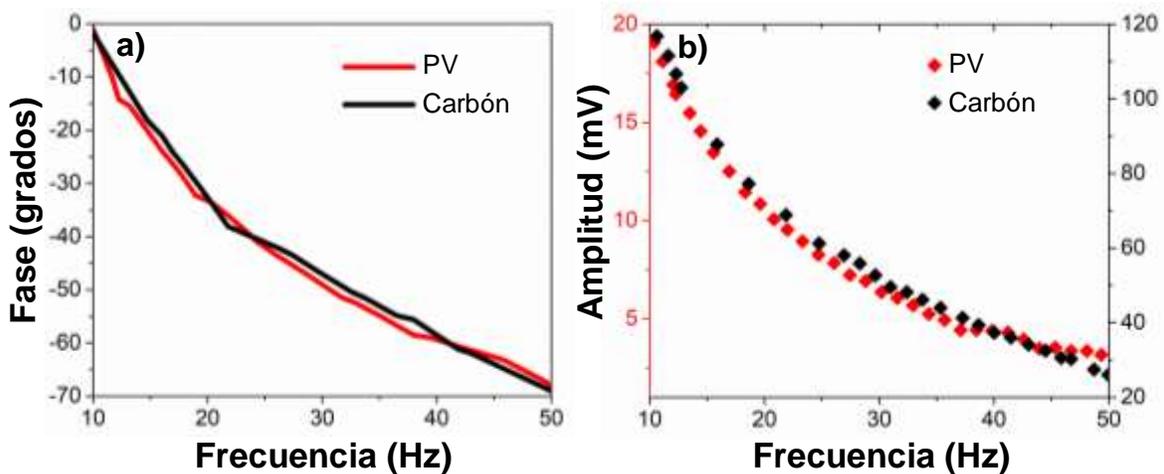
**Figura A.2.** Imagen SEM-SEI de la estructura de la muestra: vidrio, ITO, c-TiO<sub>2</sub>, m-TiO<sub>2</sub>, perovskita [12].

La transmitancia y reflectancia óptica en el espectro visible (400-800 nm) de las muestras PV y TiO<sub>2</sub>+ITO, se comparan con el carbón negro como referencia en la Figura A.3. Para longitudes menores a 550 nm, la muestra PV presenta una reflectancia menor al 30 % y una reflectancia cercana a cero, por lo que la perovskita puede ser considerada como una capa opaca en este rango, con una absorción óptica de aproximadamente 70 %. A partir de los 550 nm, la transmitancia empieza a crecer, con un incremento abrupto alrededor de los 750 nm, por lo que la perovskita es transparente a partir de estas longitudes de onda [1,15], y se alcanzan valores similares a los registrados para la muestra TiO<sub>2</sub>+ITO, que presenta una transmitancia de alrededor del 70 % en todo el espectro visible, por lo que la película de perovskita resalta sus características ópticas en la celda semicompleta para valores menores a los 750 nm. Mientras que la muestra de carbón negro tendría un coeficiente de absorción alto ( $\sim 0.95$ ), de acuerdo con los espectros observados en la Figura A.3, que resulta en una alta eficiencia de conversión de luz a calor, principalmente debido a sus propiedades de cuerpo negro.



**Figura A.3.** Espectros de a) transmitancia, y b) reflectancia óptica para las muestras PV,  $\text{TiO}_2\text{+ITO}$  y carbón negro.

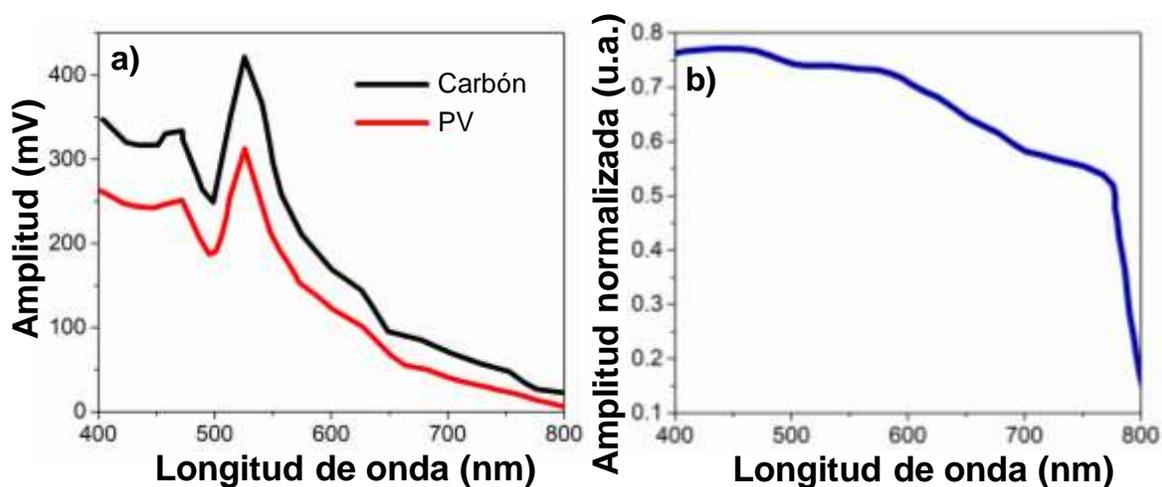
Para la caracterización fototérmica, se determinó la dependencia de la temperatura  $T_{ac}$  (Ec. A.2) con las propiedades ópticas y térmicas. Esto se desarrolló a través de los perfiles de fase y amplitud obtenidos por PAS, para la muestra PV y el carbón de referencia, a  $\lambda = 700 \text{ nm}$  (Figura A.4).



**Figura A.4.** Señal PAS para a) la fase, b) la amplitud de la muestra PV (celda semicompleta) y carbón negro (referencia) a 700 nm de longitud de onda, en el rango de 10 Hz a 50 Hz.

La fase de la Figura A.4a muestra un comportamiento similar tanto para la muestra PV como para la referencia, lo que significa que la información de las señales obtenidas depende sólo de las propiedades térmicas del sustrato, vidrio en ambos casos, como se observa en la Ec. A3 [6,13]. En cambio, las señales de la Figura A.4b, muestran un comportamiento similar en dependencia con la frecuencia, con una notable diferencia en la amplitud de las señales. De acuerdo con la Ec. A3, estas diferencias se atribuyen a las propiedades ópticas de la superficie de las muestras, películas depositadas.

El comportamiento espectral de la amplitud se presenta en la Figura A.5a, para una frecuencia fija de 17 Hz. La señal del carbón es mayor que la muestra PV debido a su alta absorción óptica. El valor máximo de la amplitud se presenta en 525 nm para ambos casos, lo que se relaciona con el espectro de la lámpara de xenón que tiene un máximo alrededor de este valor.

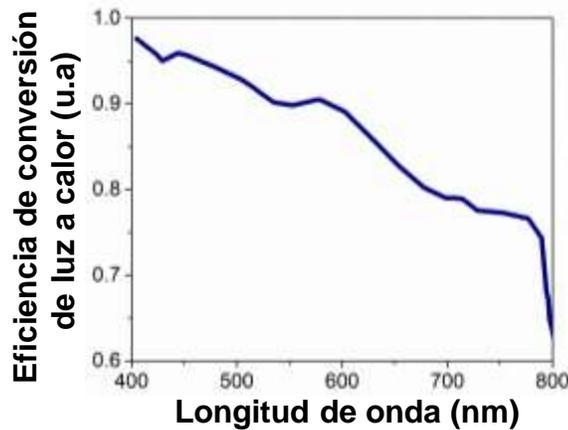


**Figura A.5.** a) señal PAS de amplitud en función de la longitud de onda, para la muestra PV y el carbón negro a una frecuencia de 17 Hz, b) amplitud normalizada de la muestra PV, utilizando el carbón negro como referencia.

La amplitud de la señal de la muestra PV se normalizó,  $A_N = \frac{A_{muestra}(\lambda)}{A_{ref}(\lambda)}$ , con respecto al carbón negro (Figura A5.b), lo que muestra una tendencia a decrecer conforme la longitud de onda aumenta, con una caída abrupta alrededor de 750 nm, en congruencia con el espectro de transmitancia. La expresión para obtener la eficiencia de conversión de luz a calor utilizando la amplitud normalizada queda como [12]:

$$\eta_{NR}(\lambda) = A_N(f, \lambda) \frac{\alpha_{ref}(\lambda)}{\alpha_{muestra}(\lambda) \eta_{NR-ref}(\lambda)} \quad (A5)$$

Donde  $\alpha_{ref}(\lambda)$  y  $\alpha_{muestra}(\lambda)$  se obtuvieron de los espectros de transmitancia y reflectancia, y se consideró  $\eta_{NR-ref}(\lambda) = 1$  para el carbón negro. La Figura A6 muestra los resultados de la eficiencia de conversión,  $\eta_{NR}$ , de la celda semicompleta, con valores mayores al 90 % donde la muestra presentó mayores valores de absorción ( $\lambda < 550$  nm), con tendencia a disminuir a medida que la perovskita se vuelve ópticamente transparente, por lo que los valores de  $\eta_{NR} \sim 0.6$ , para longitudes mayores a 750 nm, se pueden asociar solamente a la configuración TiO<sub>2</sub>+ITO.



**Figura A.6.** Valores espectrales de la eficiencia de conversión de luz a calor para la muestra PV (celda semicompleta), utilizando la Ec. A5.

En general, se concluye que la eficiencia de conversión de luz a calor de la celda de perovskita semicompleta, en el rango espectral de 400 nm a 750 nm, puede ser mayor al 87 %, y que este alto valor se debe a la cantidad de energía absorbida por la muestra que no genera separación de cargas y recombinaciones no radiativas. Sin embargo, este valor sólo puede ser interpretado como un valor máximo de  $\eta_{NR}$ , debido a que el sistema no se está operando

bajo un régimen que involucra extracción de carga, por lo que se espera un valor significativamente menor para una celda completa en funcionamiento.

### A.3 Referencias

- [1] Jiang, Y., Green, M. A., Sheng, R., & Ho-Baillie, A. (2015). Room temperature optical properties of organic–inorganic lead halide perovskites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *137*, 253-257.
- [2] Della Gaspera, E., Peng, Y., Hou, Q., Spiccia, L., Bach, U., Jasieniak, J. J., & Cheng, Y. B. (2015). Ultra-thin high efficiency semitransparent perovskite solar cells. *Nano Energy*, *13*, 249-257.
- [3] Löper, P., Moon, S. J., De Nicolas, S. M., Niesen, B., Ledinsky, M., Nicolay, S., Bailat J., Yum, J. H., De Wolf, S., & Ballif, C. (2015). Organic–inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*(3), 1619-1629.
- [4] Würfel, P. (2007). Photovoltaic principles and organic solar cells. *Chimia*, *61*(12), 770-770.
- [5] Tress, W., Marinova, N., Inganäs, O., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., & Graetzel, M. (2015). Predicting the open-circuit voltage of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells using electroluminescence and photovoltaic quantum efficiency spectra: the role of radiative and non-radiative recombination. *Advanced Energy Materials*, *5*(3), 1400812.
- [6] Ramírez-Rincón, J. A., Ares-Muzio, O., Macias, J. D., Estrella-Gutiérrez, M. A., Lizama-Tzec, F. I., Oskam, G., & Alvarado-Gil, J. J. (2018). On the use of photothermal techniques for the characterization of solar-selective coatings. *Applied Physics A*, *124*, 1-9.
- [7] Pawlak, M., Gibkes, J., Fotsing, J. L., Zakrzewski, J., Malinski, M., Bein, B. K., ... & Marasek, A. (2004, October). Study of optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Be<sub>x</sub>Te mixed crystals by means of combined modulated IR radiometry and photoacoustics. In *Journal de Physique IV (Proceedings)* (Vol. 117, pp. 47-56). EDP sciences.
- [8] Jacobsson, T. J., Correa-Baena, J. P., Pazoki, M., Saliba, M., Schenk, K., Grätzel, M., & Hagfeldt, A. (2016). Exploration of the compositional space for mixed lead halogen perovskites for high efficiency solar cells. *Energy & Environmental Science*, *9*(5), 1706-1724.
- [9] Qiu, W., Bastos, J. P., Dasgupta, S., Merckx, T., Cardinaletti, I., Jenart, M. V. C., ... & Cheyng, D. (2017). Highly efficient perovskite solar cells with crosslinked PCBM interlayers. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(6), 2466-2472.
- [10] Rosencwaig, A., & Gersho, A. (1975). Photoacoustic effect with solids: a theoretical treatment. *Science*, *190*(4214), 556-557.
- [11] Rosencwaig, A., & Gersho, A. (1976). Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, *47*(1), 64-69.

- [12] Ramirez-Rincon, J. A., Castro-Chong, A. M., Forero-Sandoval, I. Y., Gomez-Heredia, C. L., Peralta-Dominguez, D., Fernandez-Olaya, M. G., Becerril-Gonzalez, J. J., Oskam, G., & Alvarado-Gil, J. J. (2020). Determination of the nonradiative conversion efficiency of lead mixed-halide perovskites using optical and photothermal spectroscopy. *Applied Optics*, 59(13), D201-D209.
- [13] Mandelis, A. (2001). *Diffusion-wave fields: mathematical methods and Green functions*. Springer Science & Business Media.
- [14] Paoloni, S., & Walther, H. G. (1997). Photothermal radiometry of infrared translucent materials. *Journal of applied physics*, 82(1), 101-106.
- [15] Jiang, Y., Almansouri, I., Huang, S., Young, T., Li, Y., Peng, Y., & Ho-Baillie, A. (2016). Optical analysis of perovskite/silicon tandem solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(24), 5679-5689.