



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

**"Caracterización térmica de la
fluorescencia del material EuTTA"**

Presenta:

Lic. en Fís. Mariana Alfaro Gómez

Asesor:

Dr. Gonzalo Páez Padilla

Como requisito para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Óptica)

León, Guanajuato, México, Agosto 2005.

*"El verdadero placer
está en la búsqueda,
más que en la explicación."
I. A.*

A mi padre

A mi hermano

Agradecimientos

A mi familia. A Armando Ruíz Márquez por su ayuda, sus consejos, por su apoyo, y por su paciencia. A mis compañeros Enoch, Toño, Camille, Max, Luis Toledo, Luis Piña y Cristian por ser parte de esta experiencia.

A mi asesor el Dr. Gonzalo Páez Padilla. A la Dra. Marija Strojnik. A Víctor Eduardo López por su invaluable ayuda y por ser un asesor más en el desarrollo de este trabajo.

A todas las personas que colaboraron y apoyaron mi trabajo en algún momento, regalándome un poco de su tiempo y conocimiento.

A CONACYT por su apoyo económico gracias al cual este trabajo pudo realizarse.

	Índice
1. Objetivo	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Introducción	1
1.3 Contenido	3
2. Antecedentes	6
2.1 Introducción	6
2.2 Calor y radiación IR	7
2.3 Detectores de radiación IR	9
2.4 Conversión de Radiación IR a Visible	12
2.5 Aplicaciones	13
2.6 Ejemplos de Conversión óptica	15
2.6.1 "Elemento fotosensible para un convertidor de IR a visible"	15
2.6.2 "Películas de polivinylidene fluoride como material convertidor"	16
2.6.3 "Detector Infrarrojo de Bi-material ópticamente leíble"	18
2.6.4 "Convertidor dinámico de sílica dopada con Er de imagen IR a visible"	19
2.7 Nuestro Trabajo	21
3. Materiales termosensibles	24
3.1 Introducción	24
3.2 Materiales usados en aplicaciones termográficas.	24
3.2.1. Cristales Líquidos	25
3.2.2. Fósforos termográficos	26
3.2.3. Pinturas Termosensibles	27

3.3 Fluorescencia y Fosforescencia	29
3.4 Fluorescencia y Temperatura ("Quenching Térmico")	30
3.5 Europio Tenoyltrifluoroacetato (EUTTA)	34
3.6 Conclusiones	36
4. Caracterización del EuTTA (Parte I)	38
4.1 Introducción	38
4.2 Espectro de absorción	39
4.2.1. Fuentes de bombeo	43
4.3 Caracterización de bases poliméricas	49
4.4. Espectro de emisión	52
4.5 Tiempo de decaimiento	55
4.5.1. Tiempo de decaimiento del sistema LED-detector.	56
4.5.2. Tiempo de decaimiento de la fluorescencia del EuTTA+PE	61
4.6 Conclusiones	64
5. Caracterización del EuTTA (Parte I)	67
5.1 Introducción	67
5.2 Potencia de Fluorescencia vs. Potencia de bombeo	67
5.3 Fluorescencia vs. Temperatura	70
5.3.1 Caracterización del elemento térmico	70
5.4 Arreglo experimental	75
5.5 Análisis	79
5.5.1 Sensibilidad	82
5.5.2 Ruido	86
5.5.3 Resolución	89
5.6 Conclusiones	91
6. Conclusiones Generales	94

OBJETIVO

1.1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la evaluación del desempeño del material EuTTA como convertidor de radiación IR a visible por medio de la caracterización de las distintas propiedades de su fluorescencia.

El funcionamiento de este sistema convertidor estaría basado en la dependencia que tiene la fluorescencia del material EuTTA con la temperatura T . La intensidad de fluorescencia disminuye al aumentar T , por medio del fenómeno conocido como "quenching" térmico. El uso de este principio tendría ventaja sobre el funcionamiento de dispositivos que existen actualmente. La ventaja reside en que es un fenómeno óptico que no requiere componentes electrónicas sofisticadas para su funcionamiento.

1.2. INTRODUCCIÓN

En este trabajo presentamos el estudio de las características principales de la fluorescencia del material EuTTA. La característica principal que presenta

la fluorescencia de este material es su dependencia con la temperatura. Es de interés para nosotros estudiar esta dependencia ya que puede utilizarse para el futuro desarrollo de un sistema convertidor de radiación infrarroja a visible.

El desarrollo de diversos detectores que faciliten el estudio de la radiación infrarroja ha sido el objetivo de múltiples investigaciones. El interés en desarrollar una tecnología accesible que convierta la radiación infrarroja a visible se basa en que la detección de una señal en el visible es relativamente más sencilla que la detección de la señal en infrarrojo. Un ejemplo claro es nuestro detector natural, el ojo, que no es capaz de ver radiación en infrarrojo. Además los sistemas actuales que detectan imágenes térmicas tienen precios muy elevados que pueden ir hasta los 100 000 dólares.

La radiación emitida por los cuerpos esta asociada a su temperatura. A partir de esto nacen diversas aplicaciones en torno a la detección de la radiación en el rango del infrarrojo ($0.78 \mu\text{m}$ hasta $15 \mu\text{m}$). Las aplicaciones mas importantes están en el área médica, militar, de monitoreo y vigilancia.

Actualmente ya existen comercialmente distintos dispositivos que generan imágenes térmicas y termografías. Sin embargo, son sistemas generalmente de precios altos que los hacen inaccesibles para aplicaciones comerciales.

El uso de un fenómeno óptico que de la información de la radiación infrarroja en radiación visible tiene ventajas sobre los fenómenos electrónicos que ya se han utilizado para el mismo fin. La principal justificación para el presente estudio es el desarrollo de una tecnología termográfica alternativa que cumpla con las características de sensibilidad requeridas en cada aplicación y cuyo costo sea más bajo que los sistemas que actualmente existen.

En este trabajo principalmente haremos la caracterización de las distintas propiedades de la fluorescencia del material EuTTA tales como: sus espectros de absorción y emisión, la dependencia de la potencia de fluorescencia con la potencia de bombeo, la constante de tiempo de su decaimiento y principalmente la variación de su fluorescencia con respecto de la temperatura. Los parámetros encontrados nos ayudarán a evaluar el desempeño de este material como sensor de radiación IR.

1.3. CONTENIDO

Dividimos este trabajo en 6 capítulos. En el presente capítulo exponemos el objetivo principal de esta tesis y una breve introducción al trabajo que se pretende desarrollar.

El segundo capítulo habla de los antecedentes que impulsaron a perseguir el desarrollo de una tecnología termográfica que sea más accesible

que las actualmente existentes. Hacemos una breve descripción de los sistemas que se utilizan hoy en día para la detección de radiación infrarroja. Así como algunas aplicaciones en las que se utiliza la termografía. Ya que el fin último de este trabajo es el desarrollo de una tecnología de conversión de radiación infrarroja a visible por medios ópticos y sin componentes sofisticadas, hacemos dentro del capítulo 2 una revisión de las distintas alternativas que se han publicado.

En el capítulo 3 presentamos el trabajo de investigación que realizamos para la elección del material fluorescente EuTTA cuya emisión depende de la temperatura. Presentamos un resumen de los materiales que actualmente son utilizados en aplicaciones termográficas, entre ellos, los cristales líquidos, los fósforos termográficos y las pinturas termosensibles (TSP). A partir de esta investigación hablaremos del material seleccionado EuTTA y explicaremos como su fluorescencia depende de la temperatura por medio del fenómeno "quenching" térmico.

El capítulo 4 incluye parte del trabajo de caracterización que hicimos del EuTTA. La segunda parte de la caracterización está descrita en el capítulo 5. Hacemos para cada sección en ambos capítulos una descripción del arreglo experimental y procedimiento utilizado para la medición de la variable correspondiente a esa sección. Los resultados incluyen los espectros de absorción y emisión del material, el tiempo de decaimiento de la fluorescencia y

la respuesta de la potencia de fluorescencia como función de la potencia de bombeo. La sección más representativa del capítulo 5 es la caracterización térmica de la fluorescencia del EuTTA. En esta misma sección hacemos el análisis de la sensibilidad del material y de la incertidumbre que existe en nuestras mediciones. A partir de esto último determinamos el mínimo cambio de la temperatura que podemos medir con el arreglo que utilizamos en la caracterización.

Por ultimo, en el capítulo 6 damos las conclusiones generales del trabajo desarrollado.

ANTECEDENTES

2.1 INTRODUCCIÓN

En éste capítulo daremos los antecedentes del trabajo ha desarrollar en esta tesis. Explicaremos la relación que existe entre el calor y la radiación infrarroja (IR), y daremos una breve descripción de los detectores que existen actualmente para la medición de estos parámetros. Hablaremos de los sistemas formadores de imagen térmica y algunas de sus principales aplicaciones. La idea principal de este trabajo es sentar las bases para el desarrollo de un convertidor de radiación infrarroja a visible puramente óptico. Por esta razón describimos dentro de este capítulo diversos sistemas convertidores que funcionan bajo distintos principios pero que cumplen la condición de no requerir componentes electrónicos sofisticados o costosos. El principio básico que proponemos para el funcionamiento de nuestro sistema esta basado en que la fluorescencia de cierto material depende de la temperatura. Para esto caracterizaremos a lo largo de este trabajo un material que cumple con dicha condición.

2.2 CALOR Y RADIACIÓN IR

Uno de los parámetros físicos que más comúnmente se mide es la temperatura; su medición puede proporcionarnos datos importantes a cerca del funcionamiento del sistema que estamos estudiando. Por ejemplo, cuando medimos la temperatura del cuerpo humano, el valor obtenido nos da información a cerca del estado de salud de la persona; al manejar maquinaria industrial se espera que la temperatura registrada en el sistema de funcionamiento sea uniforme, al detectar un exceso de calor en alguna parte puede llamarse a un estado de alerta ya que incrementos excesivos de temperatura se dan generalmente antes de alguna falla.

Conociendo las consecuencias de que exista una temperatura anormal dentro de un sistema, pueden tomarse las medidas correspondientes y actuar de manera preventiva, evitando así algún daño y ahorrando, en el caso de las industrias, tiempo y dinero.

En realidad, cualquier cuerpo cuya temperatura es mayor al cero absoluto emite radiación. Esta emisión de radiación es una medida de la temperatura a la cual se encuentra el cuerpo. Teóricamente, el espectro de radiación de un cuerpo que no absorbe ni emite radiación en una determinada longitud de onda (λ), llamado "cuerpo negro" puede darse por la siguiente ecuación (Ec. 1.1) llamada "Ley de Planck para la radiación de cuerpo negro":

$$L(\lambda) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (2.1)$$

donde $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J-s es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en m/s, k es la constante de Boltzmann con un valor de 1.38×10^{-23} J/K y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.

Ejemplos de espectros de radiación de un cuerpo en función de su temperatura pueden observarse en la figura 1.1.

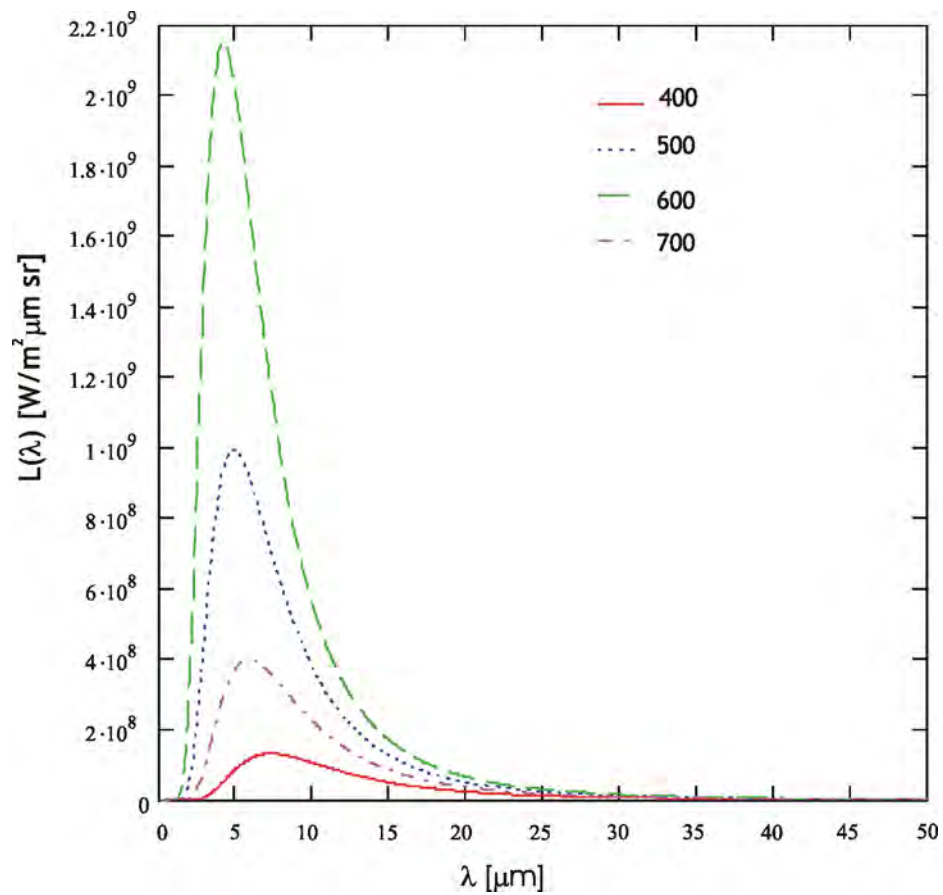


Figura 1.1. Espectros de radiación del cuerpo negro a distintas temperaturas.

Los cuerpos calientes emiten en gran cantidad radiación infrarroja. Muchas moléculas tienen modos de vibración y rotación en esta región del espectro electromagnético, es por esto que son capaces de emitir y absorber este tipo de radiación. De hecho, a menudo se denomina al infrarrojo (IR) como “ondas de calor” o “radiación térmica”.

La radiación IR se extiende desde los 780 nm hasta 15000 nm, subdividiéndose en 3 regiones: IR cercano (780 a 3000 nm), IR medio (3000 a 6000 nm) y el IR lejano (6000 a 15000 nm). Sin embargo, esta división no está bien establecida y no hay universalidad en la nomenclatura.

2.3 DETECTORES DE RADIACIÓN IR

La temperatura local de un cuerpo puede ser medida por sistemas de contacto, tal como el termómetro de mercurio, o el termopar. La energía radiante infrarroja, se mide con dispositivos que responden al calor generado por una superficie debido a la absorción del IR. A estos dispositivos se les conoce también como detectores térmicos¹ y basan su funcionamiento en la dependencia de diversos fenómenos físicos con la temperatura. Entre estos detectores se encuentran por ejemplo, los bolómetros o microbolómetros y los detectores piroeléctricos.

Los bolómetros son dispositivos que utilizan la dependencia de la resistencia eléctrica con el cambio de la temperatura asociado a la absorción de radiación infrarroja. Prácticamente estos dispositivos son una película delgada de algún metal o semiconductor sobre la cual se le deposita una película que absorbe la radiación, esto está usualmente suspendido sobre una cavidad en un sustrato para asegurar aislamiento térmico.

Los detectores piroeléctricos utilizan un fenómeno presente en ciertos materiales ferroeléctricos. Estos materiales tienen una polarización eléctrica espontánea que puede ser medida como una carga eléctrica entre las caras opuestas de un cristal. El material neutraliza la carga superficial por medio de un flujo interno de carga. Si la temperatura del material cambia repentinamente, la carga superficial reaparece para neutralizarse nuevamente por medio de la corriente interna. Si radiación infrarroja modulada se absorbe por el material una corriente alterna fluye por un circuito externo conectado a las caras opuestas del material. La amplitud de la corriente que fluye por el circuito depende de la intensidad y la razón de cambio de la radiación absorbida.

Existen también, para detectar la radiación, los llamados detectores cuánticos¹. En estos, la radiación interactúa directamente con electrones ligados a la estructura cristalina del semiconductor del cual está hecho el detector. Los detectores cuánticos se clasifican en intrínsecos y extrínsecos.

Los intrínsecos a su vez se dividen en detectores fotoconductivos y fotovoltaicos. Los fotoconductivos cambian su conductividad cuando incide radiación IR sobre ellos, estos poseen una alta responsividad. Al contrario, los fotovoltaicos generan una corriente eléctrica, poseen también una alta responsividad y rápida velocidad de respuesta. Los detectores extrínsecos son detectores fotoconductivos. La principal diferencia entre los detectores intrínsecos y extrínsecos es la temperatura en la que pueden ser operados. Ambos detectores requieren de enfriamiento para su correcto funcionamiento.

Existen sistemas de detección en los cuales se forma un “mapa” en dos dimensiones de la temperatura distribuida de un cuerpo (Figura 1.2.). Este mapa puede ser una señal óptica o electrónica. Algunos de estos sistemas cuyo funcionamiento es electrónico y que están disponibles comercialmente, están conformados por arreglos en dos dimensiones de detectores termoelectricos, microbolómetros o detectores cuánticos. Algunos de ellos tienen la desventaja de necesitar, como ya hemos mencionado, un sistema de enfriamiento para poder operar a temperatura ambiente. Además esta tecnología aún es costosa.

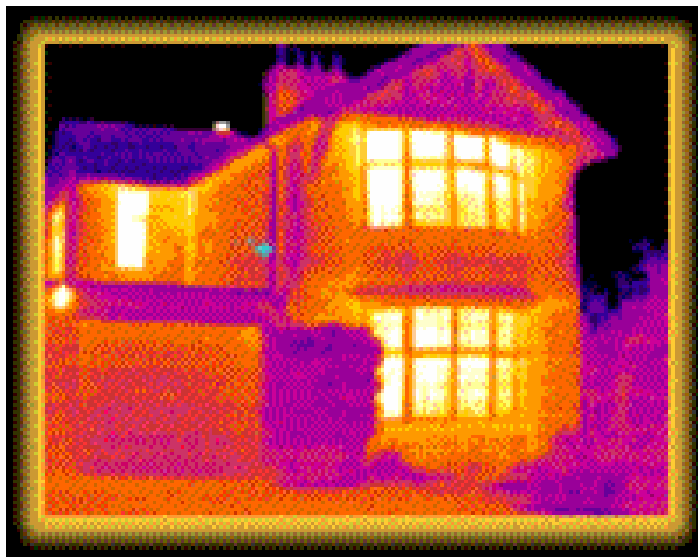


Figura 1.2. Mapa en dos dimensiones o “termografía” de una casa.
(http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect9/Sect9_9.html)

2.4 CONVERSIÓN DE RADIACIÓN IR A VISIBLE

Existen también numerosos estudios que utilizan algún fenómeno puramente óptico para hacer la conversión de la radiación IR a radiación visible. Estos sistemas tienen la ventaja de no requerir enfriamiento como los sistemas electrónicos y de utilizar una tecnología más simplificada que puede representar una disminución en el costo de los aparatos.

El interés por el desarrollo de dicha tecnología se basa en las diversas aplicaciones de los sistemas formadores de imágenes térmicas. Los sistemas formadores de imágenes térmicas amplían la visión más allá del rango visible (aproximadamente de 400 a 800 nm) que la naturaleza de nuestro ojo nos permite ver. Algunas de las aplicaciones se dan en áreas como la industrial, médica, ambiental, de seguridad y militar.

2.5 APLICACIONES

En el área industrial estos sistemas pueden utilizarse para mantenimiento preventivo y predictivo de maquinarias y pruebas no destructivas. Se ha reportado por ejemplo, el uso de termografías para el análisis del funcionamiento de las plantas eléctricas de plataformas petroleras². El análisis se hace identificando anomalías térmicas en las componentes del sistema, generalmente un incremento en la temperatura. Detectando este aumento de la temperatura puede determinarse que componente necesita ser reemplazada, evitando que exista una falla mayor, a la cual tomaría más tiempo repararla. Con este método de inspección se tiene además la ventaja que no hay necesidad de interrumpir el funcionamiento de la planta, ahorrando grandes cantidades de dinero y de tiempo.

En el área médica y biológica las termografías son de gran importancia. Su utilidad va desde el mapeo de la distribución de temperatura en la producción de plantas de invernadero³, hasta la detección de anomalías en la circulación sanguínea del ser humano (Figura 1.3) y la presencia de tumores cancerígenos.

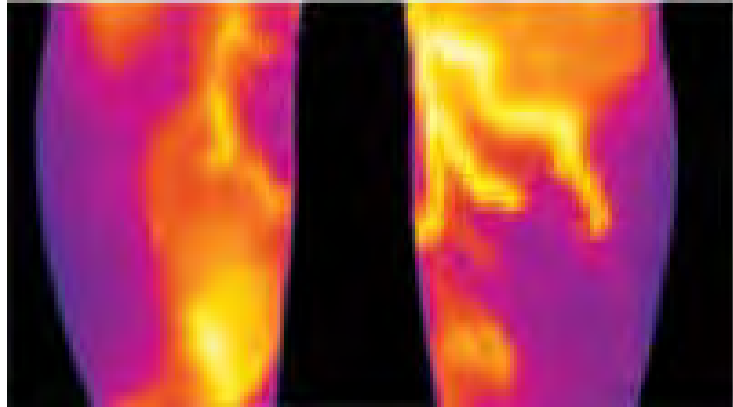


Figura 1.3. Termografía que muestra una deficiencia en la circulación sanguínea de las piernas de la persona. Bajo este estudio se puede ayudar a prevenir una trombosis en el paciente.

(http://www.austinfrared.com.au/app_rnd.asp)

El uso de imágenes visibles del IR es útil también como sistema de vigilancia, en donde una mala o nula iluminación puede imposibilitar a la gente a detectar alguna situación de alerta. El uso de una cámara de infrarrojo sería suficiente para identificar la presencia de cualquier delincuente. Se usan también termografías para el análisis del deterioro de edificios y el monitoreo de la construcción de infraestructura como carreteras y calles⁴.

Además de las áreas ya mencionadas pueden enumerarse una gran cantidad de aplicaciones de la termografía. Es por esto que se está persiguiendo el desarrollo de una tecnología que permita el análisis de imágenes térmicas de una manera simple, confiable y accesible.

2.6 EJEMPLOS DE CONVERSIÓN ÓPTICA

Algunos de los fenómenos ópticos que se han utilizado para este fin se describen a continuación:

2.6.1 "Elemento fotosensible para un convertidor de IR a visible" ⁵

Se propone el uso de un tipo de gel a base de poliacrylamida en el cual se graban imágenes en IR (10.6 μm) y después se recuperan con luz visible. La interacción del gel con la radiación infrarroja provoca que el área irradiada aumente su volumen formando una imagen en relieve de la distribución de la radiación. La imagen se recupera iluminando la película de gel con luz blanca.

En la figura 1.4 mostramos un esquema del sistema implementado en este trabajo. En el arreglo se incluye una configuración interferométrica para cuantificar la profundidad de los relieves obtenidos en el medio fotosensible. Además se incluye la iluminación con luz blanca para la recuperación de las imágenes en el visible

Las imágenes pueden ser borradas para reutilizar el gel, el tiempo de vida de la grabación depende del tiempo de exposición a la radiación infrarroja. El material debe absorber un cierto umbral de energía para calentarse y entonces inducir la respuesta a la radiación incidente, así mismo, después de que se ha

apagado el estímulo, la modulación espacial obtenida no desaparece inmediatamente.

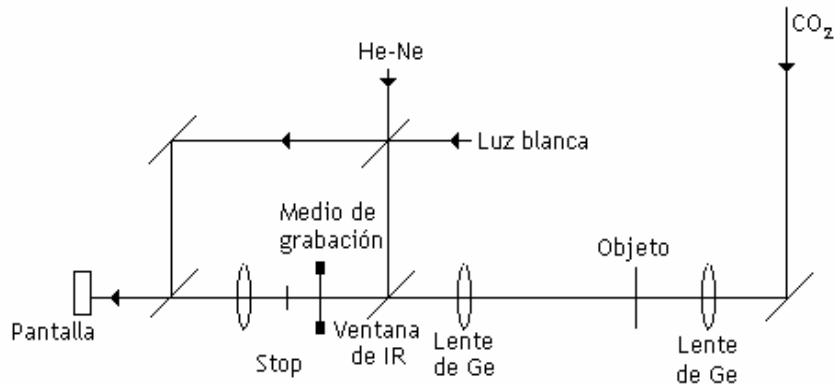


Figura 1.4. Arreglo propuesto para la grabación y recuperación de imágenes de IR en el visible por medio de la película polimérica.

La resolución máxima alcanzada fue de 2 líneas/mm, mientras que la respuesta temporal más rápida obtenida fue entre 1 y 2 segundos. La característica más importante de este sistema es que no requiere partes eléctricas ni electrónicas, siendo un convertidor puramente óptico. Así mismo, no requiere enfriamiento y podría representar un sistema más simple y barato que los dispositivos convertidores electrónicos existentes en el mercado.

2.6.2 "Películas de polivinyldene fluoride como material convertidor de IR a visible" ⁶

En este estudio se propone el uso de películas de polyvinyldene fluoride (PVDF) como elemento principal en el diseño de un convertidor IR a visible. Este material tiene la característica de ser birrefringente. Al exponerse

simultáneamente a la radiación IR y aun haz de un láser He-Ne en 633 nm, se registra una variación de la intensidad transmitida en el visible, dicha variación es proporcional a la radiación infrarroja incidente.

El haz de IR (10.6 μm) produce un calentamiento local de la película, induciendo una relajación parcial de la birrefringencia del polímero. El haz de luz visible utilizado está polarizado y la película de PVDF se coloca entre polarizadores, de modo que el cambio en la birrefringencia provocado por el cambio de temperatura, induce un cambio en la polarización del haz visible. Este cambio se verá reflejado como un cambio en la intensidad de la luz transmitida.

La máxima variación obtenida a partir del 100% de la intensidad transmitida fue del 65%. La variación más pequeña de intensidad detectable fue alrededor de 10 mW/cm^2 .

En la figura 1.5, D representa el fotodetector, A el sistema de polarizadores cruzados, P la película de PVDF, y $\lambda/4$ una placa de cuarto de onda utilizada como atenuador de la radiación IR.

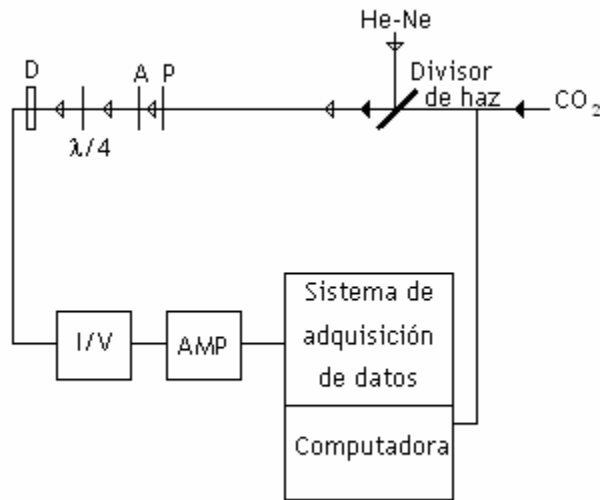


Figura 1.5. Arreglo esquemático para el estudio de la respuesta de la birrefringencia en la película de PVDF excitando con un láser de CO₂.

2.6.3 "Detector Infrarrojo de Bi-material ópticamente leíble" ⁷

Los autores utilizan un "Bi-Material" (BM) como base del detector. Un BM es una unión de dos materiales con coeficientes térmicos de expansión distintos. Esto ocasiona que al incidir radiación térmica sobre el BM se provoque una deformación del material. Pequeños reflectores son colocados en la superficie posterior del BM, estos cambian su posición angular debido a la deformación del BM inducida por la radiación IR.

La cara opuesta del dispositivo a la que incide la luz IR es iluminada por luz visible (un LED). En esta cara es donde se encuentran los reflectores. Cada reflector cambiara su posición angular en distinta magnitud dependiendo de la temperatura local detectada por cada elemento de BM. La luz visible reflejada

por cada elemento detector dependerá de la posición angular de su respectivo reflector que a su vez depende de la temperatura sensada.

La figura 1.6 muestra un esquema del sistema implementado. Los autores lograron formar la imagen de una persona incluyendo algo de procesamiento en la imagen registrada. La resolución de la imagen depende del número de elementos detectores que se coloquen en el arreglo completo y del tamaño de cada elemento individual.

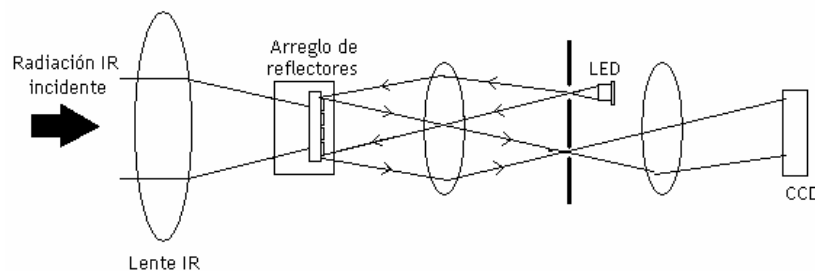


Figura 1.6. Esquema del sistema de microreflectores utilizados en este trabajo para producir una imagen térmica.

2.6.4 "Convertidor dinámico de sílica dopada con Er de imagen IR a visible" ⁸

El principio de operación de este convertidor se basa en el fenómeno de "up-conversion" que tiene lugar en el sistema de niveles de energía del Erblio (Er) al bombarse con luz infrarroja alrededor de los 800 nm.

Los autores utilizan una fibra de sílica dopada con Er, que al bombarse en 800 nm produce radiación visible en verde (en 520 y en 550 nm). Al aumentar la temperatura de la fibra la potencia emitida en banda centrada en 520 nm se incrementa mientras que la potencia emitida en la banda de 550 nm decrece. La razón de ambas potencias es proporcional a la temperatura.

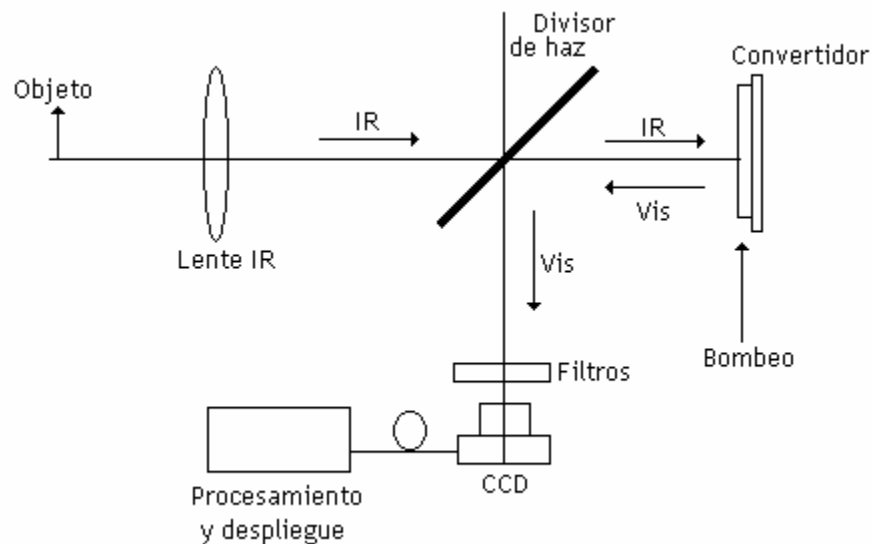


Figura 1.7. Arreglo esquemático del convertidor IR a Visible propuesto. Este convertidor se basa en el fenómeno de up-conversión que tiene lugar al bombear una fibra de sílica dopada con Er.

En este caso utilizan la fluorescencia lateral de la fibra para la conversión de la energía infrarroja al visible. Con este sistema se pudieron medir aumentos en la temperatura de 0.5 °C. La resolución espacial reportada se relaciona con el diámetro de la fibra. Así mismo, se da la posibilidad de aplicaciones de video a 30 cuadros por segundo incluyendo en el dispositivo un sumidero de calor para una eficiente disipación de la energía absorbida por la fibra. El esquema del arreglo implementado puede verse en la figura 1.7.

2.7 NUESTRO TRABAJO

El principio básico del funcionamiento del último trabajo que describimos se basa en que la fluorescencia de cierto material depende de la temperatura. En el presente trabajo desarrollamos un estudio bajo el mismo principio de funcionamiento. La diferencia principal es utilizar un nuevo material disuelto en un polímero y depositado en forma de película sobre algún dispositivo.

En los últimos años se ha reportado el uso de fluorocromos en la detección de fallas en circuitos integrados⁹, entre otras aplicaciones. Su fluorescencia depende de la temperatura. El material reportado en esta aplicación es el tenoyltrifluoroacetato de europio (EuTTA), y este será el material a caracterizar en el presente trabajo.

El EuTTA tiene una emisión en 615 nm al excitarse con UV (365 nm), la intensidad de fluorescencia depende inversamente de la temperatura por medio del fenómeno conocido como "quenching" térmico. Este fenómeno está relacionado con los estados vibracionales que adquieren las moléculas con el aumento de la temperatura y que convierten el proceso de emisión de la energía en un proceso no-radiativo, disminuyendo la intensidad de la fluorescencia con el aumento de la temperatura.

En el presente trabajo caracterizaremos el comportamiento térmico del material. Encontraremos la sensibilidad del material, su resolución térmica y el ruido introducido en el arreglo que implementamos. También determinaremos el tiempo de decaimiento de su fluorescencia con el propósito de comprobar si puede ser posible una aplicación de video con el material utilizado. Verificaremos también la relación entre la potencia de bombeo y la potencia de fluorescencia.

-
- ¹ J. Wilson, J. Hawkes. OPTOELECTRONICS An Introduction, Prentice Hall Europe, 1998.
- ² E.A.Verdini, A.B.Veratti. "Infrared inspection applied to offshore platforms: Petrobras experience al Campos Basin". Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 4710, 333 (2002).
- ³ S.A.Ljungberg, O. Jonsson. "Infrared thermography: a tool to map temperature anomalies of plants in a greenhouse heated by gas fired infrared heaters". Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 4710, 399 (2002).
- ⁴ Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 4710, Session 4, (2002).
- ⁵ S. Calixto, M. Salazar, M. Servín. "Photosensitive element for an infrared-to-visible image converter". Appl. Opt. 34 (19), 3589-3594 (1995).
- ⁶ R. Beaulieu, R.A. Lessard, S.L. Chin. "Polyvinylidene fluoride films as infrared to visible converter material". J. Appl. Phys. 79 (10), 8038-8041 (1996)
- ⁷ T. Ishizuya, J. Suzuki, K.Akagawa, T. Kazama. "Optically readable Bi-material infrared detector". Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 4369, 342 (2001)
- ⁸ J. Sandoval, G. Páez, M. Strojnik. "Er-doped silica dynamic IR-to-visible image converter" *Infr. Phys. & Tech.* 46, 141-145 (2004).
- ⁹ F. Altmann, Th. Riediger, O. Breitenstein, J.P. Rakotoniaina. "Fault localization of ICs by Lock-in fluorescent microthermal imaging (Lock-in FMI)". 7th Int. Conf. on Quantitative IR Thermography, B.1.1, July 5-8 (2004).

Capítulo 3

MATERIALES TERMOSENSIBLES

3.1 INTRODUCCIÓN

Para escoger un material con las características deseadas para nuestra aplicación, realizamos una investigación sobre materiales usados como sensores de temperatura. Damos a continuación una breve explicación sobre el uso de fósforos termográficos, cristales líquidos y pinturas termosensibles. El material que caracterizamos en este trabajo es ya utilizado en aplicaciones de pinturas termosensibles (TSP). Explicamos dentro de este capítulo la forma de emisión de nuestro material y su dependencia con la temperatura a través de un fenómeno conocido como "quenching" térmico. Por último mencionamos algunas de las características del material ya reportadas en la literatura.

3.2 MATERIALES USADOS EN APLICACIONES TERMOGRÁFICAS.

Se han utilizado distintos materiales para aplicaciones de medición de temperatura de superficie, entre ellos podemos mencionar los fósforos termográficos y los cristales líquidos termocrómicos^{1,2}. Los cristales líquidos (CL) basan su dependencia con la temperatura en el cambio de tonalidad que

ocurre en la reflexión de la luz incidente sobre el CL. Esta tonalidad cambia conforme la temperatura de la superficie sobre la cual están aplicados aumenta. Una característica de estos cristales es su rango de trabajo relativamente estrecho que va tan solo de 25 a 45 °C. Se han utilizado para mediciones de transferencia de calor en superficies estáticas y en movimiento así como en estudios térmicos de mecánica de fluidos. Su aplicación provee medidas instantáneas de la temperatura.

Los fósforos termográficos basan su funcionamiento en la dependencia de la luminiscencia con la temperatura. Se aplican a una superficie en forma de polvo o cristal insoluble y existe una gran variedad con distintos intervalos de temperaturas a los que son sensibles. Haciendo uso de todos ellos, pueden medirse temperaturas desde los 293 K y hasta los 1600 K¹. Para el bombeo de estos fósforos se utilizan diversas fuentes, desde haces de electrones hasta fuentes de rayos gamma, de neutrones y hasta las más convencionales fuentes de luz UV y en algunos casos visible.

3.2.1 Cristales Líquidos

Los cristales líquidos son fluidos anisotrópicos que existen entre la frontera de la fase sólida y la fase líquida isotrópica. Su capacidad de reflejar colores definidos a temperaturas y ángulos específicos es lo que da la medición de temperatura por medio de estos cristales. El color que reflejan cambia de ser

transparente a temperatura ambiente a un color rojo conforme la temperatura aumenta y después hacia el amarillo, verde, azul y violeta volviéndose nuevamente transparente a temperaturas más altas. Su tiempo de respuesta es de aproximadamente 10 ms, que para nuestra aplicación podría considerarse lento. La principal desventaja de utilizar CL reside en que estos materiales también absorben radiación en el visible. Esto representa una disminución en la eficiencia ya que cuando lo que buscamos es recuperar información precisamente en el visible. Además de esta desventaja, su uso en este trabajo no es adecuado debido a que funcionan bajo un principio diferente al perseguido por medio de nuestra técnica, es decir que no presentan una fluorescencia al bombarse con una fuente externa independiente del cambio térmico².

3.2.2 Fósforos termográficos

La dependencia térmica de la fluorescencia de estos fósforos se utiliza para obtener una técnica alternativa puramente óptica a sistemas convencionales como son los termopares y termistores³. Su uso se reporta en aplicaciones de mediciones remotas de temperatura para superficies estáticas y en movimiento. En general, esta técnica ofrece una sensibilidad de aproximadamente 0.05 °C y estabilidad suficiente al usarse en ambientes agresivos¹.

Para la fabricación de estos fósforos se utilizan ampliamente tierras raras trivalentes como el Eu^{3+} , el Tb^{3+} y Dy^{3+} en una gran variedad de materiales base. Su proceso de fluorescencia es bien entendido⁴ y sabemos que existe un cambio en la distribución de intensidades, incluyendo anchura y posición de las líneas espectrales, como resultado del cambio con la temperatura.

Sin embargo, existen referencias de que muchos factores afectan el proceso de fluorescencia del material. Entre estos factores se encuentran la concentración del dopante, efectos de saturación del bombeo, e impurezas del material entre otros. La elección de un fósforo para cierta aplicación depende ampliamente del intervalo de temperatura de interés, así como también de la compatibilidad química entre el fósforo, el sustrato y en medio ambiente con el que se va a trabajar. Como uno de los objetivos del presente trabajo es desarrollar un sistema simple y confiable, decidimos utilizar un material alternativo a los fósforos termográficos para simplificar el número de consideraciones que deben tenerse alrededor de la medición.

3.2.3 Pinturas Termosensibles

Actualmente existen también las conocidas como “Pinturas Termosensibles” (TSP por sus siglas en inglés), estas son principalmente utilizadas en mediciones cuantitativas de pequeños cambios de temperatura en túneles de viento y superficies de modelos aerodinámicos⁵. Estas TSP son

capaces de medir una distribución de temperaturas con una resolución espacial alta comparada con la de los sensores de temperatura convencionales.

Las TSP son generalmente materiales luminiscentes disueltos en una base polimérica. Entre los materiales luminiscentes utilizados se encuentran por ejemplo la rodamina B, y el EuTTA, ambos colorantes luminiscentes con intervalos sensibles de temperatura de 0 a 80°C y de -20 a 80°C respectivamente⁶. En la gráfica 3.1 mostramos la dependencia térmica de ambos materiales.

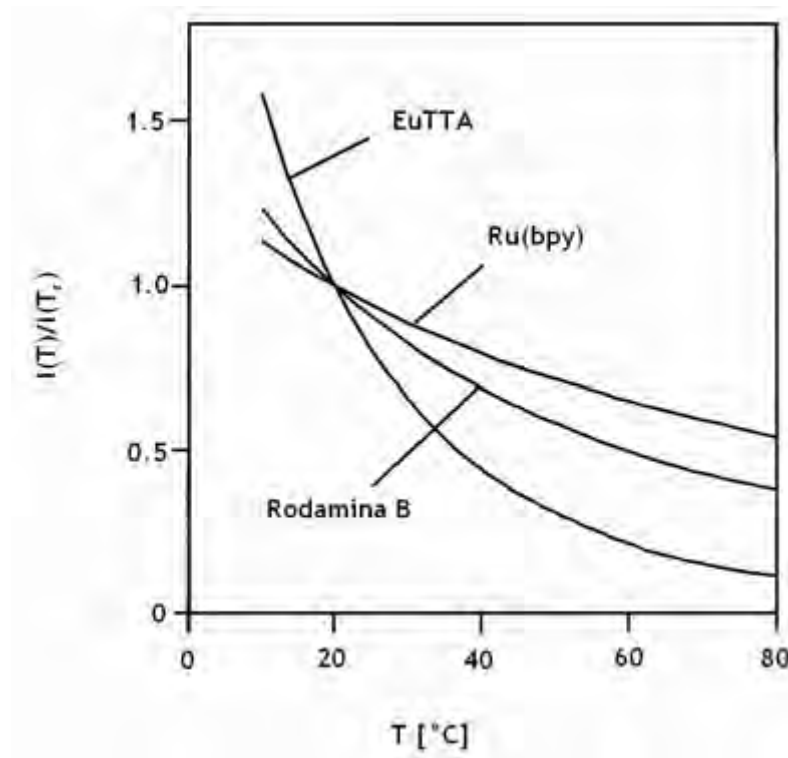


Figura 3.1. Dependencias térmicas de la intensidad luminiscente para 3 TSP.

El fenómeno en que estos materiales basan su dependencia con la temperatura es conocido como "quenching" térmico. Las moléculas

luminiscentes son excitadas con una longitud de onda (generalmente UV) y emiten luz con una longitud de onda mayor cuya intensidad depende de la temperatura de la superficie. A medida que la temperatura aumenta, la energía térmica de la molécula fluorescente excitada también aumenta disminuyendo la intensidad de la emisión. La película sensible esta compuesta por las moléculas luminiscentes disueltas en un polímero. Un esquema general del modo de uso de las TSP se muestra en la figura 3.2.

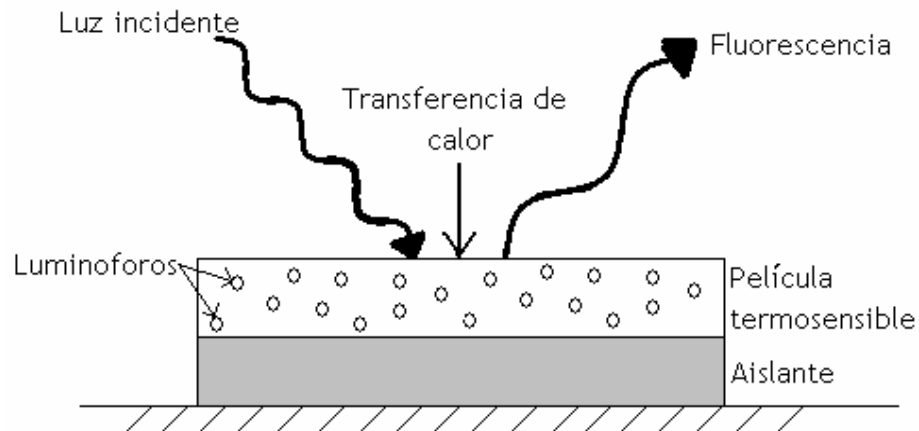


Figura 3.2. Modo de uso de las TSP.

3.3 FLUORESCENCIA Y FOSFORESCENCIA

Los diferentes niveles de energía y procesos físicos de la luminiscencia en los materiales usados para TSP pueden representarse por un diagrama general de niveles de energía de Jablonski (Figura 3.3).

Los dos procesos de luminiscencia principales son: fluorescencia y fosforescencia. La diferencia entre ellos se basa en los niveles de energía asociados a sus transiciones. En la fluorescencia se involucran transiciones entre estados simples (S_1 y S_2 decayendo a S_0), i.e. estados en que los electrones excitados tienen un spin contrario a los electrones en estado base por lo que puede existir un decaimiento sin problemas de enfrentamiento de spin. El tiempo de vida de la fluorescencia va del orden de 10^{-10} y hasta 10^{-6} segundos. En la fosforescencia las transiciones son entre estados que tienen electrones con spin igual a los del estado base (T_1 decayendo a S_0). Esto requiere que haya un cambio en el spin de un electrón base para que pueda existir el decaimiento. Por lo tanto los tiempos de vida son más largos, del orden de 10^{-4} a 10^4 segundos. El proceso dependiente de la temperatura que se tiene en el material utilizado en este trabajo es básicamente fluorescencia.

3.4 FLUORESCENCIA Y TEMPERATURA ("QUENCHING TÉRMICO")

Basados en la figura 3.3 podemos explicar el proceso por el cual la fluorescencia depende de la temperatura.

Al excitarse un material con una radiación de cierta longitud de onda, los electrones del estado base S_0 son elevados a niveles de energía más altos S_1 , S_2 . El sistema debe regresar a su estado de menor energía a través de procesos que pueden ser 1) no-radiativos: en los que el exceso se pierde a

través de la transferencia de energía hacia el entorno y 2) radiativos: en los que el exceso de energía se emite como radiación luminosa.

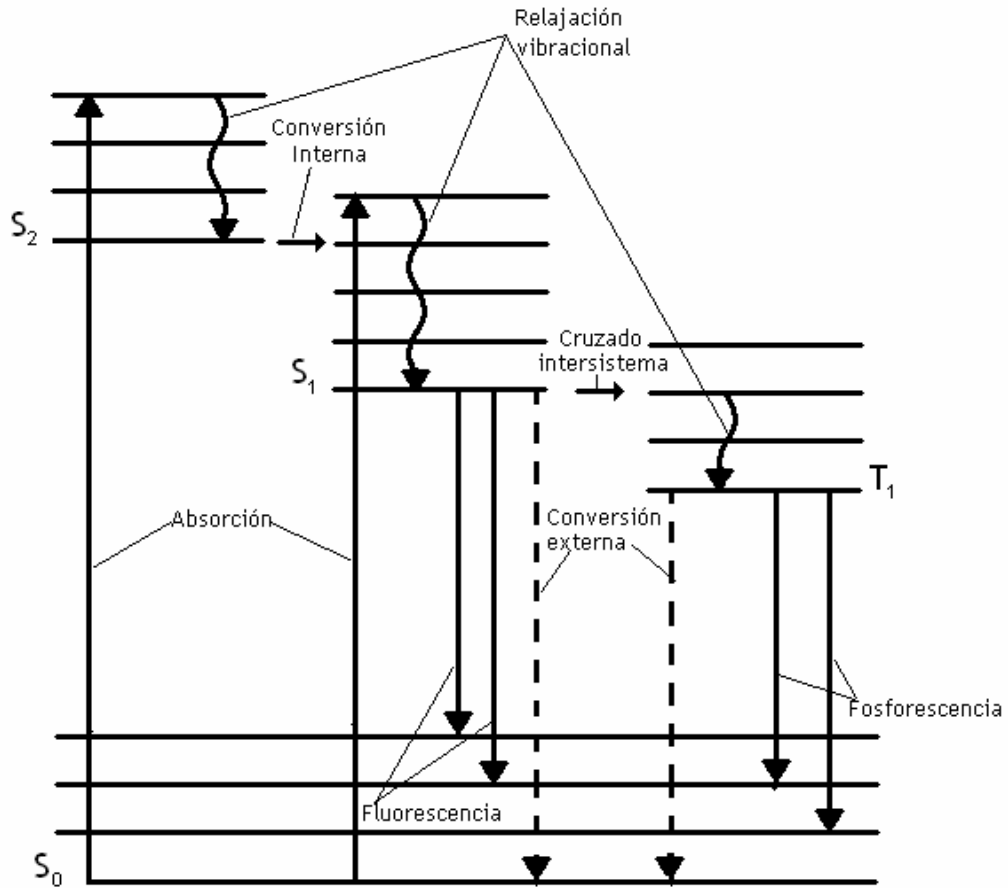


Figura 3.3. Diagrama general de niveles de energía de Jablonski

Para cada nivel electrónico de energía existen múltiples niveles vibracionales. Después de la absorción de la energía de excitación, la molécula se relaja al nivel vibracional de menor energía dentro del nivel electrónico excitado (S_1 o S_2). En esta relajación el exceso de energía vibracional asociada con el luminóforo es transferida al movimiento térmico del entorno. La relajación

vibracional del nivel más alto S_2 es seguida de la conversión interna a un nivel electrónico más bajo S_1 . A través de esta secuencia de procesos no-radiativos la molécula rápidamente se relaja al nivel vibracional más bajo del nivel electrónico S_1 .

En este nivel pueden existir otra serie de diferentes procesos. El decaimiento por fluorescencia es un proceso radiativo durante el cual el exceso de energía es emitido como fotones llevando a la molécula nuevamente a su estado base. Otro proceso es la conversión externa (o “quenching” dinámico), el cual es un proceso no-radiativo que compite con la fluorescencia para el decaimiento del nivel excitado S_1 . Específicamente, el “quenching” dinámico es la pérdida de la energía de un estado excitado por la interacción con otras moléculas del sistema. Estos procesos bimoleculares incluyen el “quenching” colisional, el “quenching” por concentración, el “quenching” por oxígeno y el “quenching” por transferencia de energía.

En el “quenching” térmico, que es el proceso en el que estamos interesados, la eficiencia cuántica de la luminiscencia decrece con el incremento de la temperatura. La temperatura incrementa el número de colisiones con entre las moléculas del sistema aumentando la probabilidad del decaimiento por procesos de conversión externa. Con eso, los procesos radiativos disminuyen su probabilidad con la misma proporción y macroscópicamente observamos una disminución en la intensidad de fluorescencia del material.

El material utilizado debe disolverse en una base polimérica para poder aplicarse fácilmente sobre la superficie a analizar. Debe de procurarse que ésta base polimérica sea impermeable al oxígeno, ya que algunos de los materiales utilizados en las TSP también presentan dependencia con la presión. En el caso de nuestro material se utilizaran barnices a base de poliéster y poliuretano los cuales presentan permeabilidad con el oxígeno suficientemente baja para no afectar las mediciones respecto de la temperatura.

Cada material presenta un cierto rango en el que su dependencia de la temperatura puede describirse en términos de la intensidad de luminiscencia y la temperatura absoluta como sigue⁶:

$$\ln \frac{I(T)}{I(T_{ref})} = \frac{E_{nr}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (3.1)$$

Esta ecuación es conocida como la fórmula de Arrhenius, donde E_{nr} es la energía de activación para los procesos no-radiativos, T_{ref} es la temperatura de referencia en grados K, I la intensidad de luminiscencia y $R = 8.314 \text{ J/K mol}$ es la constante universal de los gases.

En la figura 3.4 se muestran gráficas de Arrhenius para 3 diferentes TSP.

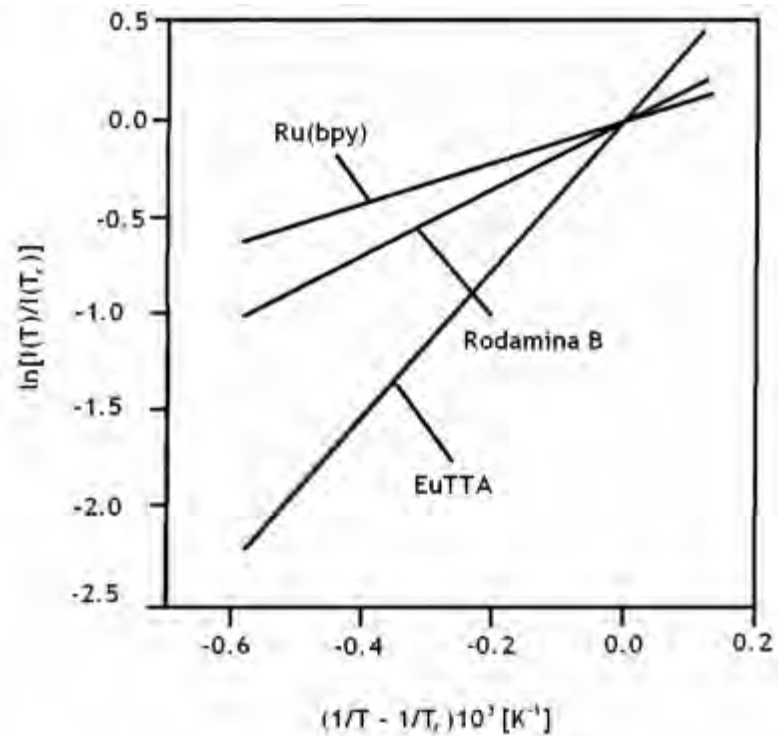


Figura 3.4. Gráficas de Arrhenius para los materiales EuTTA, Rodamina B y Ru(bpy).

3.5 EUROPIO TENOYLTRIFLUOROACETONATO (EuTTA).

Dentro de la variedad de materiales estudiados decidimos utilizar en el presente trabajo el EuTTA. Este es un material usado en las TSP con características importantes para nuestro trabajo⁷ y del cual han reportado diversas aplicaciones, entre ellas su uso para el análisis del funcionamiento de circuitos electrónicos⁸. Como puede observarse en la gráfica 3.1 la pendiente de la curva de dependencia del EuTTA con respecto a las otras TSP mostradas en la gráfica es más pronunciada. Esto significa que será más fácil resolver un cambio más pequeño de temperatura con este material.

Este material presenta una dependencia con la temperatura con una resolución reportada de hasta 0.01 °C y un coeficiente de temperatura de -0.05/°C ± 10%, i.e. la pendiente logarítmica con la que la intensidad decrece al aumentar T. Su fluorescencia esta basada en el decaimiento del estado excitado 5D_0 al 7F_2 del Europio (Eu). La presencia del “ligand” TTA facilita la absorción de la energía de excitación volviendo el proceso de fluorescencia más eficiente⁹. La eficiencia reportada de la fluorescencia a temperatura ambiente es aproximadamente de 60%.

El procedimiento para caracterizar el material fue el siguiente. Primeramente encontramos los espectros de absorción de material con diferentes longitudes de onda de referencia. A partir de estos espectros pudimos determinar la fuente mas indicada para el bombeo del material. Encontramos los espectros de absorción en el UV de 3 diferentes bases poliméricas en las cuales el material se disuelve para su aplicación en forma de película. Escogimos a partir de estos espectros la base polimérica que mostró menor absorción en el UV de forma que el material tuviera menor degradación y el proceso de absorción del material fuera más eficiente.

Encontramos entonces el espectro de emisión del material disuelto en el polímero seleccionado. Con respecto a la fluorescencia del EuTTA determinamos su tiempo de decaimiento y su dependencia con la potencia de bombeo.

Montamos un arreglo experimental para encontrar la sensibilidad del material con respecto al cambio de temperatura. En este arreglo utilizamos filtros para registrar únicamente el espectro de fluorescencia de la muestra. Los espectros de transmisión de los filtros utilizados también fueron registrados.

Determinamos la incertidumbre existente en el sistema que implementamos para la caracterización térmica del EuTTA. A partir de la sensibilidad encontrada y el ruido de nuestro sistema encontramos la mínima diferencia de temperatura que podemos registrar con nuestro sistema.

Describiremos los detalles del procedimiento experimental en el siguiente capítulo.

3.6 CONCLUSIONES

En este capítulo hicimos la descripción de diferentes materiales usados para aplicaciones termográficas.

Entre los materiales descritos elegimos un material con características deseables para nuestra aplicación. Este material es el EuTTA con resolución reportada⁸ de 0.01 °C. Describimos el proceso de fluorescencia del material a caracterizar (EuTTA) y la manera en que depende de la temperatura.

-
- ¹ S.W. Allison, G.T. Gillies "Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications". Rev. Sci. Instrum. 68(7), 2615-2650 (1997)
- ² J.A. Stasiek, T.A. Kowalewski. "Thermochromic liquid crystals in heat transfer research". Proc. SPIE. Int. Soc. Opt. Eng. 4759, 374-383 (2001)
- ³ K. Wickersheim and R. Alves, Ind. Res. Dev. 21, 82 (1979)
- ⁴ G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Appl. Opt. 2, 675 (1963)
- ⁵ B.T. Campbell, T.Liu, J.P Sullivan "Temperature Sensitive Fluorescent Paints Systems". AIAA Paper 94-2483 (1994)
- ⁶ T. Liu, J.P. Sullivan, PRESSURE ND TEMPERATURE SENSITIVE PAINTS, Ed. Springer. Germany (2005)
- ⁷ M.L. Bhaumik, "Quenching and Temperature Dependence of Fluorescence in Rare-Earth Chelates". J. Chem. Phys 40 (12), 3711-3715 (1964)
- ⁸ P. Kolodner, J.A. Tyson, "Microscopic fluorescent imaging of surface temperature profiles with 0.01° C resolution". Appl. Phys. Lett. 40(9), 782-784 (1982)
- ⁹ W.R. Dawson, J.L. Kropp, M.W. Windsor, "Internal Energy-Transfer Efficiencies in Eu³⁺ and Tb³⁺ Chelates Using Excitation to Selected Ion Levels". J. Chem. Phys. 45(7), 2410-2418 (1966).

CARACTERIZACIÓN DEL EUTTA

(Parte I)

4.1 INTRODUCCIÓN

En esta primera parte de la caracterización de la fluorescencia del EuTTA encontraremos su espectro de emisión y su espectro de absorción. Determinamos también el tiempo de decaimiento de su fluorescencia y caracterizamos la absorción de distintos polímeros para utilizar el más indicado como base para disolver el EuTTA y aplicarlo en forma de película para su estudio.

Justificamos, a partir de los resultados mostrados en este capítulo, el uso de algunas de las componentes del arreglo experimental utilizado en el próximo capítulo para la caracterización de la fluorescencia del EuTTA como función de la temperatura. Por ejemplo, el espectro de absorción del material nos ayuda a decidir la longitud de onda de bombeo y la fuente más indicada para nuestro arreglo. Así mismo, el espectro de emisión es la base para poder escoger un filtro apropiado que obstruya el bombeo de nuestras mediciones de fluorescencia.

4.2 ESPECTRO DE ABSORCIÓN

El espectrómetro utilizado como detector de fluorescencia es un espectrómetro de fibra óptica marca Ocean Optics, modelo SD2000. El rango de medición del espectrómetro va de 350 a 1000 nm. Su modo de funcionamiento esta basado en la recolección de la señal por medio de una fibra óptica que dirige la luz hacia un conjunto de rejillas de difracción. Estas rejillas dispersan la luz para ser colectada por un arreglo CCD de detectores. La sensibilidad del espectrómetro es de 86 fotones/unidad y cuenta con una resolución desde 0.3 hasta 10 nm en FWHM dependiendo de la rejilla y del tamaño de la apertura de entrada. La fibra que utilizamos en este arreglo tiene una apertura numérica de 0.22 y un diámetro de 1 mm.

El espectrómetro se maneja con el software OOIBase32. Este software puede utilizarse para hacer mediciones de transmisión y absorción. Estas mediciones son hechas con respecto a una referencia grabada por el usuario antes de registrar los espectros de absorción y transmisión.

Los espectros de absorción medidos en el espectrómetro son calculados bajo la siguiente relación:

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{R_{\lambda} - D_{\lambda}}\right) \quad (4.1)$$

A_λ es la absorbancia relativa de la muestra contra el espectro de referencia en λ . Como puede verse de la fórmula anterior A_λ se refiere al logaritmo del cociente entre la intensidad de referencia y la intensidad registrada a través de la muestra a analizar. Esta operación se hace automáticamente a través del software que utiliza el espectrómetro.

Por los espectros del material EuTTA reportados en la literatura¹, sabemos que su principal banda de absorción, la cual es la responsable de la fluorescencia, está alrededor de 350 nm

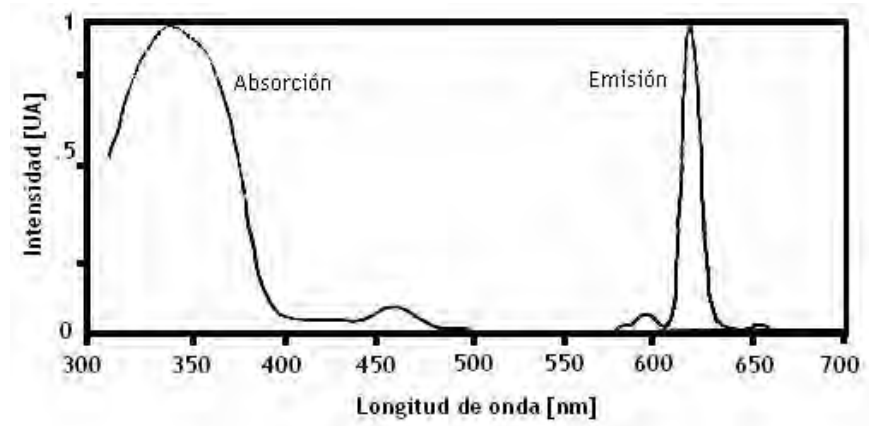


Figura 4.1. Espectros de absorción y emisión del EuTTA¹.

Nosotros medimos el espectro de absorción de nuestro material por medio del siguiente arreglo.

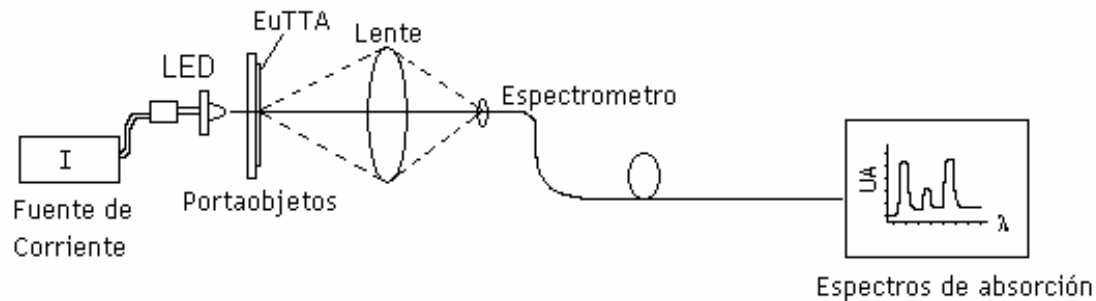


Figura 4.2. Arreglo experimental para el registro del espectro de absorción del EuTTA utilizando distintas fuentes de bombeo.

Básicamente, tenemos la fuente de referencia (LED) que ilumina una muestra de EuTTA aplicada sobre un portaobjetos. Una lente de distancia focal $f = 5 \text{ cm}$ y $f/\# = 1.4$ enfoca la radiación del LED que ha pasado a través de la muestra en el espectrómetro.

Antes de colocar la muestra grabamos como referencia en el espectrómetro el espectro de emisión de la fuente utilizada. Después de grabar la referencia colocamos la muestra delante del detector y entonces encontramos el espectro de absorción.

Al cambiar de fuente se vuelve a grabar el espectro de referencia antes de colocar la muestra y medir el espectro de absorción. Para hacer la medición de estos espectros utilizamos distintas fuentes con emisiones alrededor de la longitud de onda de absorción del material. Los espectros de referencia utilizados en cada medición con λ pico en 365, 370 y 385 nm se muestran en la siguiente figura.

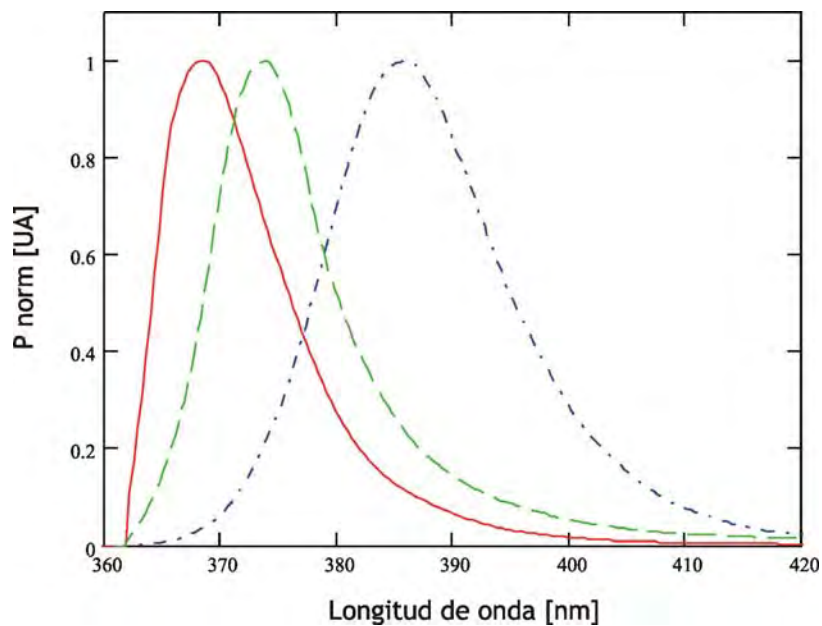


Figura 4.3. Espectros normalizados de las fuentes usadas como referencia para los espectros de absorción del EuTTA-

Con lo anterior, el espectro de absorción del material EuTTA encontrado es el siguiente:

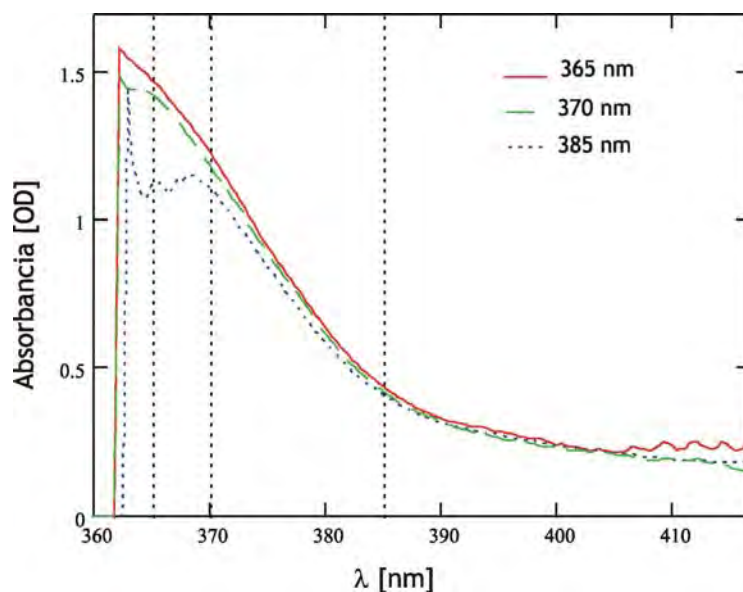


Figura 4.4 Espectro de absorción del material EuTTA con distintas referencias de longitud de onda. Las líneas punteadas indican la posición del máximo de emisión de la referencia en 365, 370 y 385 nm.

De la figura anterior podemos observar que existe mayor absorción alrededor de 365 nm. Del espectro de absorción de la figura 4.1 observamos que la principal banda de absorción esta alrededor de 350 nm. Poder trabajar con longitudes de onda más cercanas a la a región del visible tiene ventajas por ejemplo para la salud humana. Esto representaría tener menos precauciones en el uso del sistema implementado. Es por esto que buscamos utilizar fuentes con longitudes de onda lo más cercanas posible al visible pero a las cuales el EuTTA todavía presente una cantidad de absorción suficiente para obtener una potencia de fluorescencia fácilmente detectable.

4.2.1. Fuentes de bombeo

A partir de los espectros de absorción encontrados determinamos la fuente que podemos utilizar para un bombeo eficiente del material. Con bombeo eficiente nos referimos a que la mayor parte de la radiación incidente pueda ser absorbida por nuestra muestra. En particular, consideramos para nuestro arreglo una fuente de Hg, una lámpara fluorescente de las comúnmente conocidas como lámparas de "luz negra" y distintos LEDs.

Mostramos el espectro de la lámpara de Hg en la figura 4.5. Como podemos observar esta lámpara tiene una emisión en 365 nm que podría ser útil para el bombeo del EuTTA. Además los picos de emisión de esta lámpara tienen la ventaja de tener anchos de banda angostos. El uso de un filtro pasabanda y

probablemente un monocromador para eliminar todos los demás picos de emisión de la lámpara sería necesario.

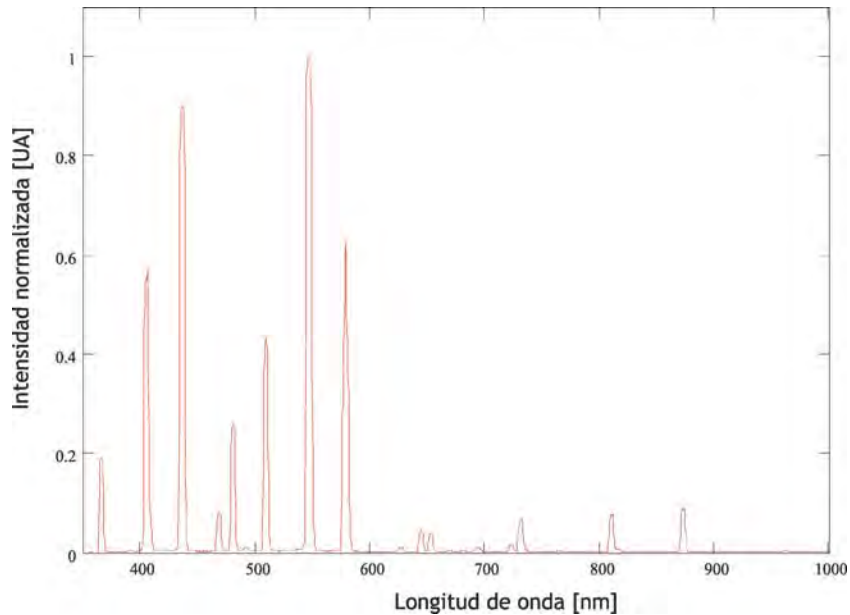


Figura 4.5. Espectro de emisión de la lámpara de Hg.

Del espectro de emisión de la fuente fluorescente conocida comunmente como "luz negra" (Figura 4.6) podemos observar que la emisión en UV está centrada en 370 nm y su ancho de banda es de aproximadamente 30 nm que es mayor que el ancho de aproximadamente 4 nm de la emisión en UV de la lámpara de mercurio.

Como podemos ver en el espectro de emisión, el uso de un filtro que elimine la emisión de la lámpara entre 700 y 800 nm sería necesario si queremos asegurar que el bombeo del material sea exclusivamente en su banda de absorción.

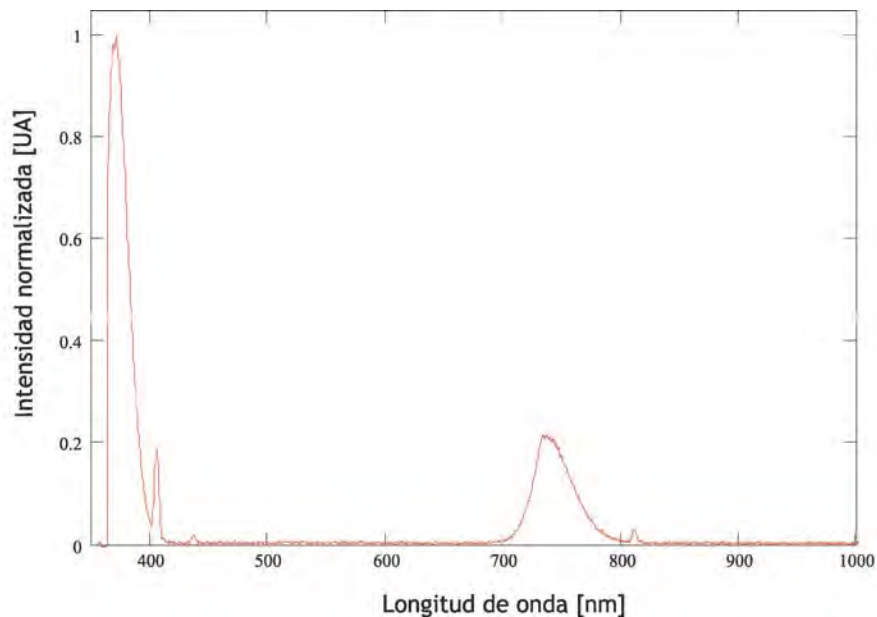


Figura 4.6. Espectro de emisión de la lámpara Fluorescente, comúnmente conocida como "luz negra".

Una desventaja de utilizar las lámparas descritas anteriormente es la oscilación de sus emisiones debido a que son alimentadas con corriente alterna. Esta variación podría compensarse promediando el número de mediciones hechas dentro de un periodo de la oscilación, o aumentando el tiempo de integración del espectrómetro, la desventaja de este último procedimiento sería el aumento del ruido en las mediciones.

Finalmente consideramos el uso de LEDs como fuentes de bombeo. Los espectros de los LEDs con emisiones principales en 365, 370 y 385 nm se muestran en la figura 4.7.

Comparando las características de los LEDs con las de las lámparas anteriores, consideramos más adecuado su uso en nuestra aplicación por distintas razones. Entre ellas, la posibilidad de variar la potencia de la emisión por medio de la corriente suministrada al LED, obteniendo así mayor potencia de bombeo en caso de necesitarlo. Las características físicas de los LEDs, como fuentes más manejables que las lámparas dan la posibilidad de hacer arreglos con varios de ellos para obtener un patrón de iluminación uniforme y con mayor potencia que la que entrega un solo LED. Las características de su emisión son comparables con las emisiones de la lámpara de Hg y la lámpara fluorescente. El ancho de banda de la emisión en UV es de aproximadamente 12 nm y el uso de filtros para eliminar la emisión entre 700 y 800 nm también sería necesario para asegurar que toda la radiación con que excitamos el material sea absorbida. Una característica importante de los LEDs es que son alimentados por una fuente de corriente continua, mientras que las otras lámparas utilizan corriente alterna. El uso de corriente continua da mayor estabilidad en la emisión de la fuente comparada con la emisión de las fuentes alimentadas con corriente alterna. Esto también es una ventaja de los LEDs sobre las lámparas de Hg y de luz negra.

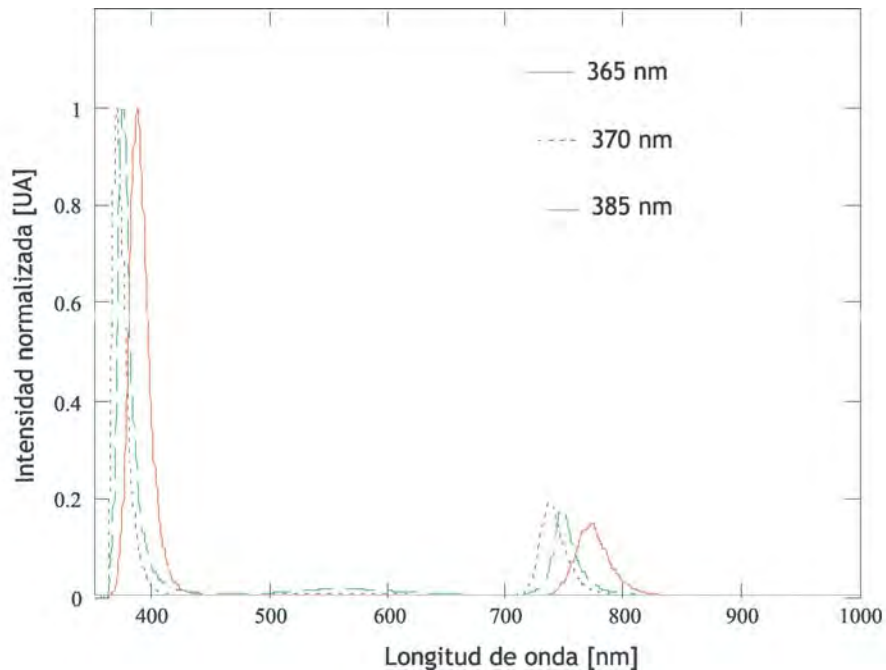


Figura 4.7. Espectros de emisión de LEDs de 365, 370 y 385 nm.

Consideramos analizar si el uso de los LEDs de 370 y 385 nm era viable en nuestro arreglo ya que su precio es más reducido que el LED de 365 nm. Sin embargo, de la gráfica de los espectros de absorción del material vemos que la absorción en estas longitudes de onda es menor que la absorción en 365 nm.

Por lo anterior decidimos utilizar como fuente un LED de 365 nm, con potencia de 850 μ W a 20 mA.

Como ya hemos mencionado el uso de un filtro UV es necesario en nuestro sistema de medición. Con el uso de este filtro queremos eliminar la emisión que tiene nuestra fuente entre 700 y 800 nm (figura 4.7). Este filtro es

necesario para asegurar que el material esta absorbiendo únicamente la radiación en UV que es la responsable de su fluorescencia.

Registramos los espectros de los dos filtros de UV considerados con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 3B para UV/Visible. Este espectrofotómetro da las mediciones en % de transmisión. Su modo de funcionamiento esta basado en un sistema electro-óptico mecánico y utiliza un sistema de reflexión óptica a través de una rejilla holográfica de difracción y distintos filtros para seleccionar longitudes de onda que van de 350 nm a 850 nm. Las lámparas utilizadas por el espectrofotómetro son dos, una de tungsteno-bromuro y otra de deuterio.

Uno de las opciones es un filtro dicroico azul, del cual podemos observar en la siguiente figura que tiene su banda de paso desde 350 nm a 500 nm y una transmitancia de aproximadamente 90%. El segundo filtro es un filtro pasabanda de absorción. La λ del máximo de su transmisión es 400 nm y el ancho de la banda es de aproximadamente 100 nm. La desventaja de usar este filtro está claramente en que su máximo de transmisión es tal solo de 60%. Utilizamos entonces el filtro dicroico para filtrar la emisión no deseada de la fuente de bombeo.

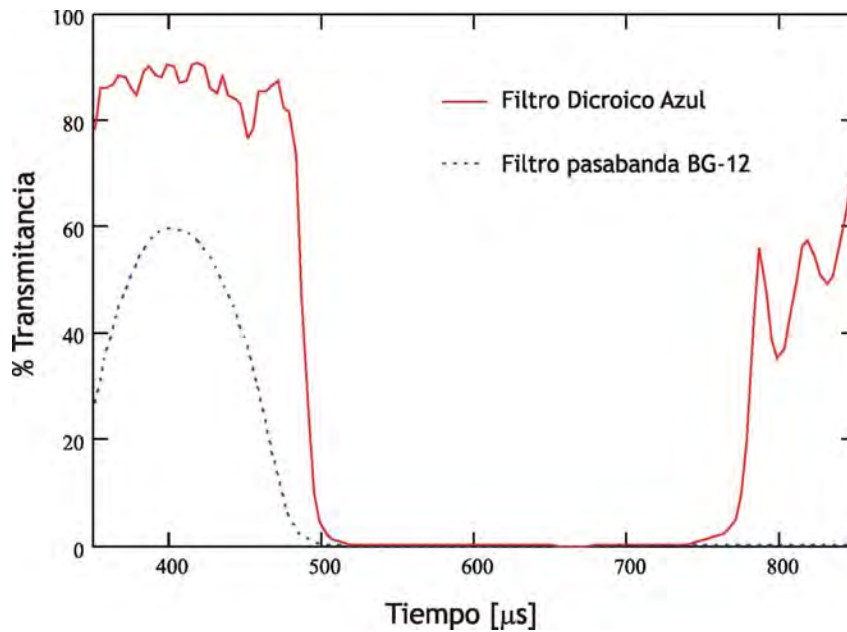


Figura 4.7. Espectros de transmisión de los filtros considerados para el filtraje del bombeo en UV.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE BASES POLIMÉRICAS

Como mencionamos en el capítulo anterior, el material debe disolverse en una base polimérica para poder aplicarse en forma de película. Hicimos pruebas con 3 bases poliméricas distintas para poder determinar cual de ellas tenía una menor absorción en la longitud de onda de bombeo (365 nm). Tener una menor absorción significa una menor degradación del material. Además con esto aseguramos que la absorción sea casi en su totalidad debida al EuTTA, aumentando la eficiencia del proceso de fluorescencia.

Pensamos en estudiar polímeros que estuvieran disponibles comercialmente y con un precio relativamente bajo, esto con el fin de lograr la implementación de un sistema capaz de ser construido con materiales

accesibles y a un bajo costo. Utilizamos 2 tipos de barnices para exteriores, uno a base de poliéster (PE) y el segundo a base de poliuretano (PU), el tercer barniz fue un barniz utilizado como pintura de uñas (BU). Los tres barnices son transparentes en el visible.

Para caracterizar estos barnices en la longitud de onda de bombeo, depositamos una película de cada uno de estos materiales sobre un sustrato de vidrio. El arreglo implementado para la medición de los espectros de absorción de los polímeros es como el mostrado en la figura 4.2. Ahora en lugar de usar una muestra de EuTTA utilizamos una muestra de cada polímero.

Para medir los espectros de absorción el espectro de referencia que utilizamos es el correspondiente a la emisión del LED de 365 nm, cuyo espectro puede verse de la figura 4.7. Después de grabar este espectro la muestra es colocada entre la fuente y el espectrómetro (figura 4.2). Los espectros de absorción obtenidos para cada una de las bases fueron los mostrados en la gráfica 4.8.

Como puede observarse de la gráfica 4.8 el barniz de poliéster (PE) es el que presenta menor absorción a la longitud de onda de bombeo por lo que fue el que utilizamos como base para la caracterización del EuTTA. Este barniz presenta una absorbancia de 0.09 a la longitud de onda del bombeo. Las absorbancias de los otros dos polímeros ascienden a 0.25 y 0.28.

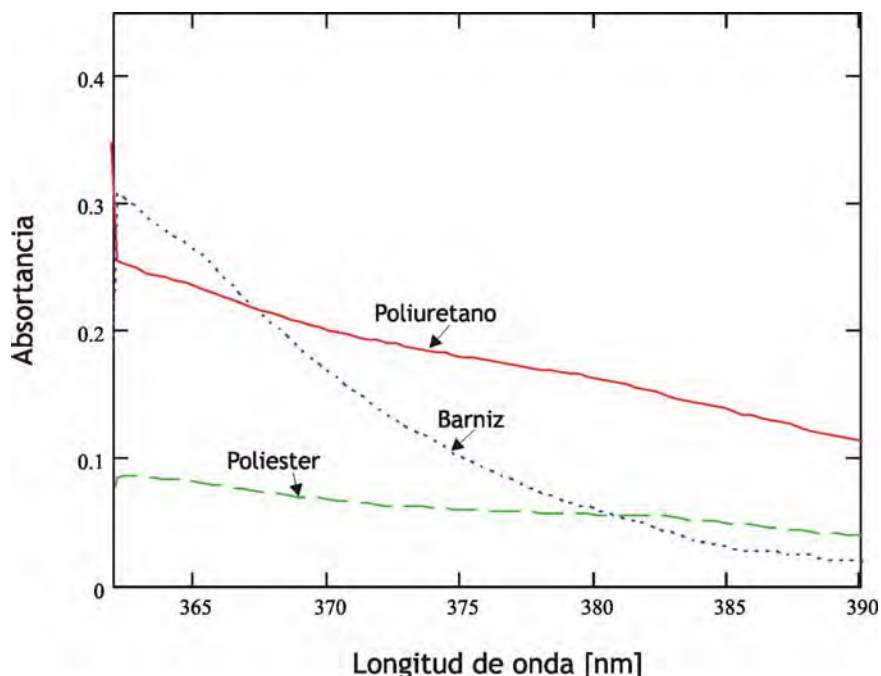


Figura 4.8. Espectros de absorptancia a 365 nm de las distintas bases poliméricas analizadas.

Para la preparación de las películas del material a estudiar (EuTTA en PE) disolvimos 40 mg del polvo de EuTTA en 10 ml del polímero. El polímero consta de dos materiales: la base del polímero que es el poliéster y un catalizador que acelera el proceso de polimerización. Usando partes iguales de ambos materiales se dejan mezclándose durante cierto tiempo para obtener el grado de viscosidad requerido en el polímero. Nosotros mezclamos 5 ml de cada parte, en un vaso de precipitados sobre un agitador magnético. El proceso de mezclado duró 45 minutos aproximadamente. Después agregamos los 40 mg del material al polímero, dejándolo en la base magnética durante otros 30 minutos para disolver completamente el material. Aplicamos las películas sobre los distintos sustratos a utilizar sin ningún método en específico. Simplemente

vaciamos una pequeña cantidad de la mezcla sobre los sustratos asegurándonos de que no quedaran burbujas de aire y dejando secar las muestras durante 24 horas sobre una superficie plana. Una de las razones por las cuales no tomamos especial cuidado en la formación de las películas fue que queríamos asegurarnos de que ningún proceso sofisticado se requiere para el correcto funcionamiento del material.

Los resultados obtenidos posteriormente a cerca de la fluorescencia y su dependencia con la temperatura nos muestran que el material se comporta como lo esperado a pesar de la manera en que fabricamos las películas. Esto agrega una ventaja más al uso del EuTTA como material sensor ya que su aplicación puede hacerse bajo las más básicas condiciones sin afectar así el comportamiento de la fluorescencia. A las películas del material EuTTA disueltas en la matriz polimérica de poliéster las denominaremos a partir de ahora como EuTTA+PE.

4.4. ESPECTRO DE EMISIÓN

Para registrar el espectro de emisión del material tuvimos que utilizar un filtro que obstruyera la emisión del bombeo. Este filtro es necesario para asegurarnos que la radiación detectada por el espectrómetro sea debida a la fluorescencia de EuTTA. Con el uso de un filtro indicado puede filtrarse cualquier radiación proveniente del bombeo y que no fuera absorbida por la

muestra. Como sabemos de la figura 4.1 la emisión del EuTTA esta alrededor de 615 nm.

Como filtro para la fluorescencia consideramos utilizar un filtro interferométrico de banda angosta centrado en 600 nm y con ancho de banda de 70 nm y un filtro pasa-altas de absorción naranja con su λ de corte en 570 nm. Mostramos los espectros de transmisión registrados en la siguiente figura. Los espectros de transmisión de estos filtros fueron medidos por el espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 3B para UV/Visible.

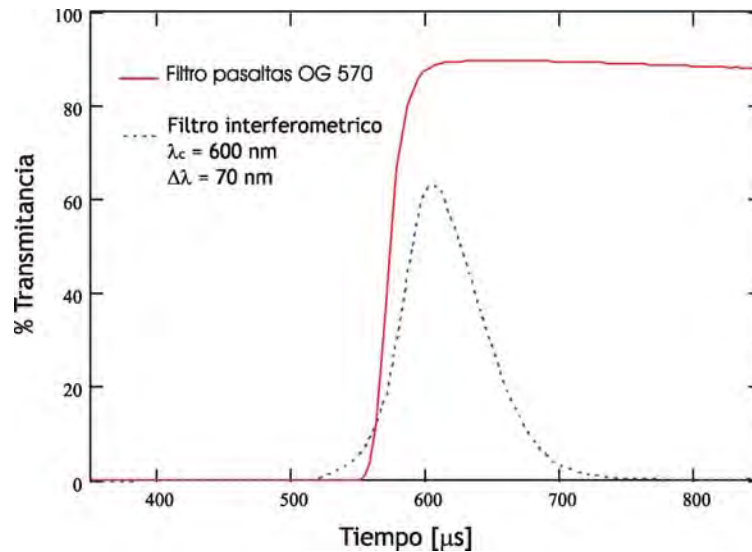


Figura 4.9. Espectros de transmisión de los filtros considerados para filtrar la fluorescencia del EuTTA+PE.

De la figura anterior podemos observar que la transmisión del filtro pasalargo de absorción es casi 30% mayor que la del filtro interferométrico.

Usamos por esta última razón el filtro de absorción para nuestro arreglo. Una ventaja más de este filtro es que el filtro dicróico azul y el filtro de absorción naranja son complementarios, esto es, que al utilizarlos juntos no debe transmitirse ninguna longitud de onda en el visible. Esto lo podemos observar de sus espectros de transmisión mostrados en las figuras 4.7 y 4.9. Utilizando estos dos filtros nos aseguramos entonces que cualquier señal que vea el espectrómetro sea exclusivamente de la emisión del EuTTA.

El espectro de fluorescencia del material es el mostrado en la siguiente figura. La intensidad de fluorescencia I_F máxima de la emisión se da en 615 nm.

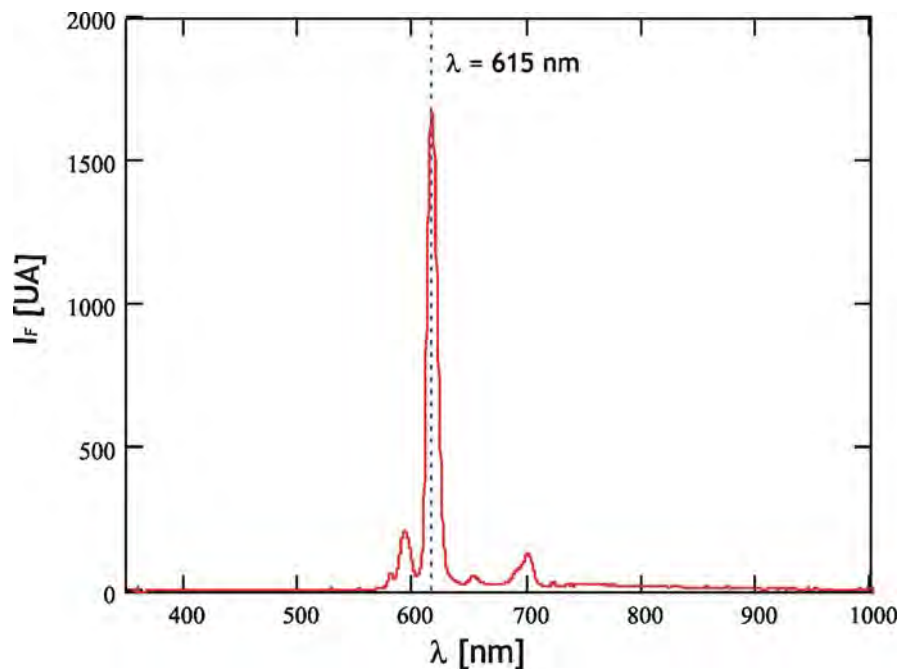


Figura 4.10. Espectro de Fluorescencia del EuTTA+BD.

El material EuTTA tiene también tres pequeñas emisiones en 593, 652 y 700 nm. La emisión más intensa después de la de 615 nm es la de 593 nm y la menos intensa es la de 652 nm. La intensidad del pico de 593 nm es casi 85 % menor que la del pico de 615 nm. No se ha observado ninguna relación entre la variación los picos de emisión del EuTTA con respecto a la temperatura.

4.5 TIEMPO DE DECAIMIENTO

La medición del tiempo de decaimiento del material es importante si consideramos implementar un sistema para medición de la temperatura en tiempo real. Para una aplicación de video normalmente se requieren 30 cuadros/seg. Lo que significa que si nuestro material tiene una respuesta relativamente lenta no podría utilizarse para una aplicación de video.

Para hacer la medición del tiempo de decaimiento τ de la fluorescencia montamos un arreglo como el descrito en este esquema:

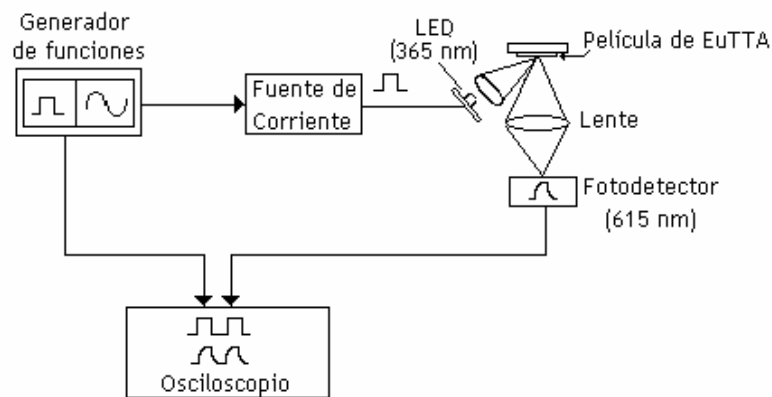


Figura 4.11. Arreglo experimental para la medición de la dependencia de la potencia de fluorescencia con la potencia de bombeo.

El LED es alimentado por una fuente de corriente ThorLabs LDC500 que a su vez es modulada por medio de un generador de funciones HP 8116A. Para esta medición la señal generada fue cuadrada. La emisión del LED es enfocada sobre la película de EuTTA+PE. La fluorescencia en 615 nm del material es a su vez enfocada sobre un detector PINHR040 de 0.77 mm^2 de superficie activa de detección, una capacitancia de 4.9 pF y responsividad de aproximadamente 0.32 A/W en 600 nm. Usamos un osciloscopio Tektronix TDS 3054B sincronizado con el generador de funciones para observar y almacenar la señal de la fluorescencia y la señal de bombeo.

Debido a que la señal registrada del tiempo de decaimiento de fluorescencia incluye también el decaimiento del LED con la corriente y la respuesta del detector utilizado, primero medimos la respuesta del LED únicamente.

4.5.1. Tiempo de decaimiento del sistema LED-detector.

Mostramos el arreglo utilizado en la siguiente figura. La diferencia de este arreglo y el mostrado en la figura 4.11 es básicamente que no existe la muestra que estamos excitando. Grabamos con el osciloscopio el decaimiento para después analizarlo.

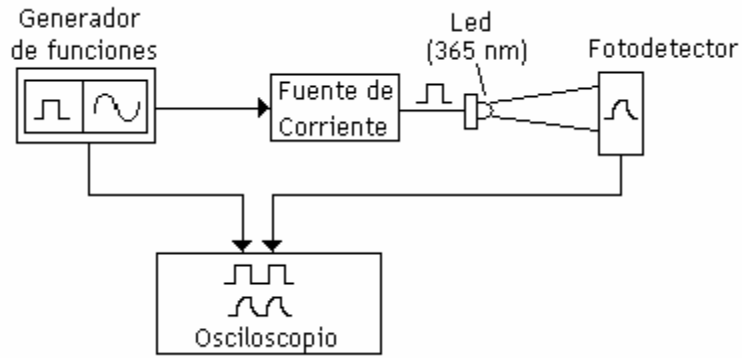


Figura 4.12. Arreglo para determinar el tiempo de respuesta del detector y el LED.

Para encontrar el tiempo de decaimiento de algún sistema tomamos la consideración de que la función de decaimiento obedece una relación de $Ae^{-t/\tau}$, donde A es la amplitud de la exponencial, y τ es el tiempo de decaimiento. La respuesta que obtuvimos del detector y el LED puede verse en la figura siguiente:

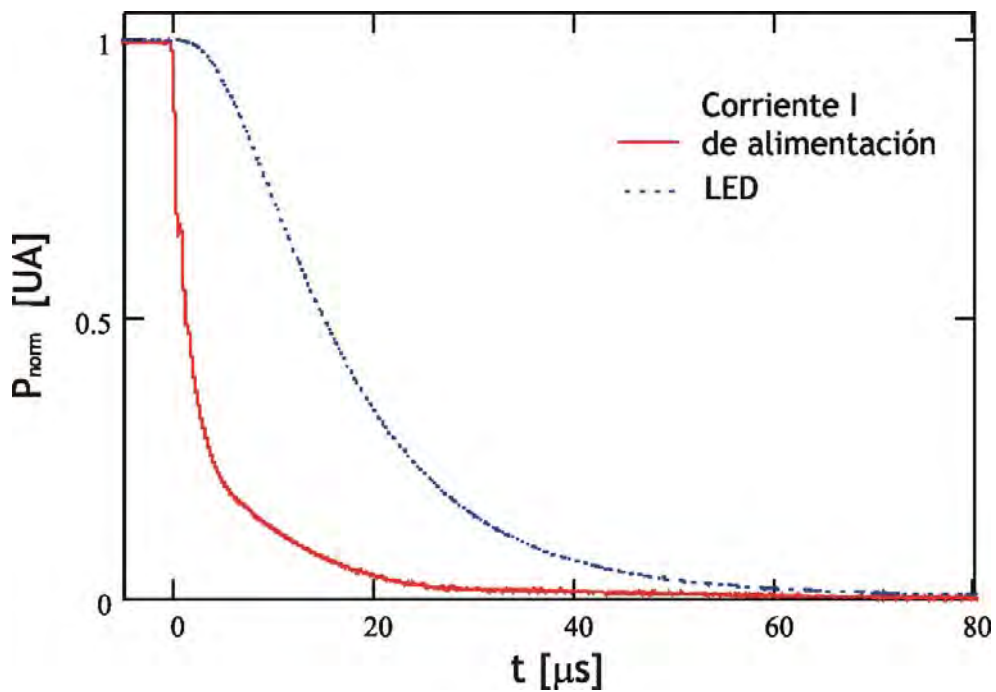


Figura 4.13. Tiempo de decaimiento del LED y de la corriente I de alimentación.

Para encontrar el tiempo de apagado del LED puede ajustarse a la curva experimental, como ya habíamos mencionado, una función exponencial de la forma $Ae^{-t/\tau}$, donde $A = 1$ en nuestro caso debido a que las curvas se han normalizado. En la gráfica siguiente mostramos el ajuste de la exponencial simple a la curva de decaimiento.

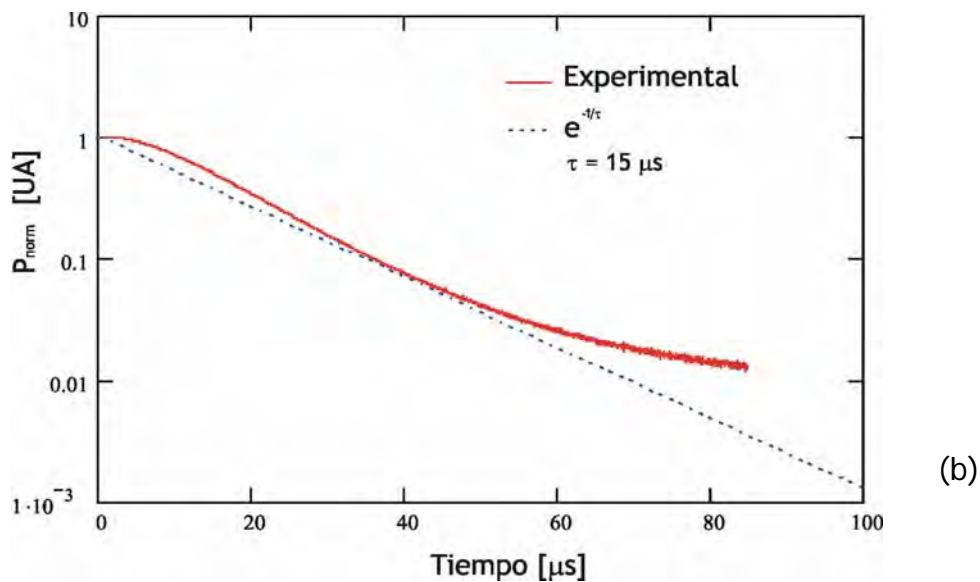
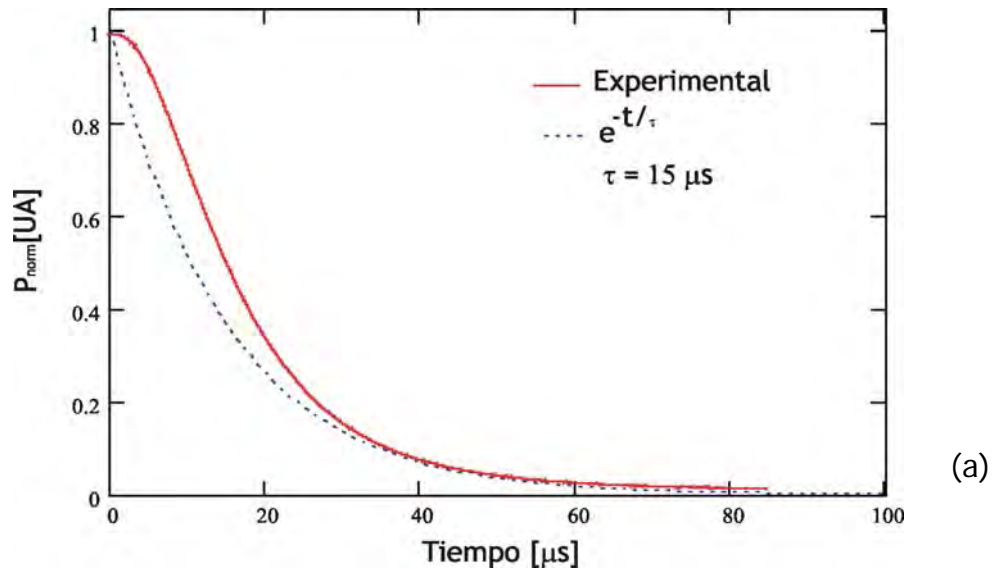


Figura 4.14. Curva de apagado del LED y ajuste con una curva exponencial simple del modo $e^{-t/\tau}$, donde $\tau = 15 \mu\text{s}$. (a) escala normal, (b) escala semilogarítmica.

El hecho de que el ajuste exponencial no coincida exactamente con la curva experimental lo atribuimos al hecho de que este decaimiento no es una exponencial simple como puede verse claramente de la figura 4.14 (b). Esto es por que la curva no solo incluye el apagado del LED sino también el tiempo de respuesta del detector utilizado.

Por lo anterior puede considerarse que la curva esta dada por la combinación de las funciones de transferencia de los dos sistemas. La función de decaimiento estaría dada entonces por la transformada inversa de Laplace (\mathcal{L}^{-1}) de la multiplicación de la señal de entrada con las funciones de transferencia correspondientes al LED y al detector. Con esto tendríamos entonces que:

$$f(t, \tau_1, \tau_2) = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{s} \frac{1}{\tau_1 s + 1} \frac{1}{\tau_2 s + 1} \right) \quad (4.2)$$

donde τ_1 y τ_2 son la constante de tiempo del detector y el tiempo de apagado del LED, que son indistinguibles ya que no conocemos ninguna con anterioridad. La función $1/s$ corresponde a la función escalón que consideramos como entrada.

La transformada inversa es entonces

$$f(t, \tau_1, \tau_2) = \left[1 - \left(\frac{-\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} e^{\frac{-t}{\tau_1}} + \frac{\tau_2}{\tau_1 - \tau_2} e^{\frac{-t}{\tau_2}} + 1 \right) \right] \quad (4.3)$$

cuya gráfica ajusta como sigue a la curva experimental:

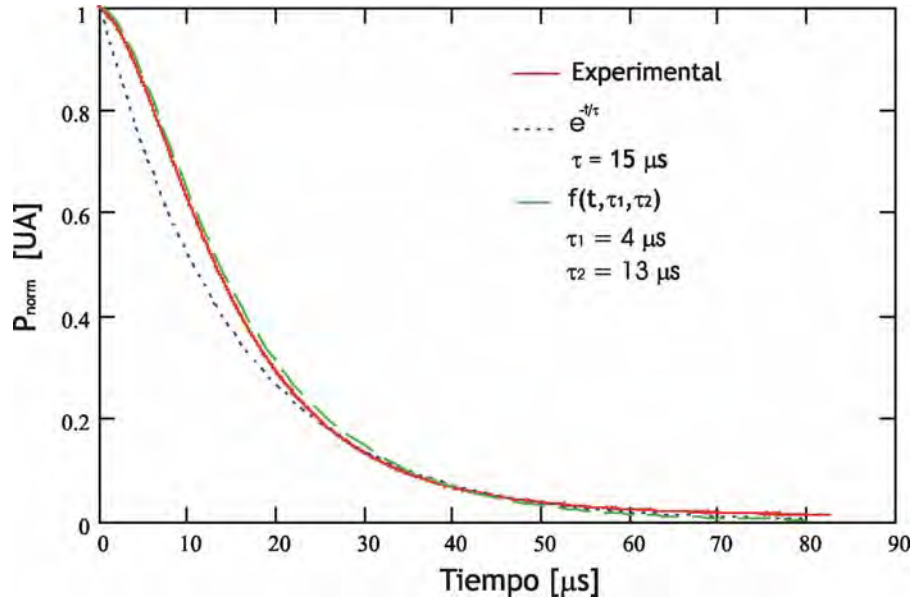


Figura 4.15. Ajuste la exponencial simple y de la combinación de los decaimientos del detector y del LED a los datos experimentales.

Como podemos ver en la gráfica las constantes de tiempo que mejor ajustan la función $f(t, \tau_1, \tau_2)$ a los datos experimentales son $\tau_1 = 4 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 13 \mu\text{s}$. Esta curva ajusta los datos experimentales mejor que la curva exponencial simple con $\tau = 15 \mu\text{s}$, que también mostramos en la gráfica.

4.5.2. Tiempo de decaimiento de la fluorescencia del EuTTA+PE

Para medir el tiempo de decaimiento del material el arreglo que utilizamos fue el descrito en la primera parte de esta sección. La curva de decaimiento dada en el osciloscopio se muestra en la siguiente gráfica:

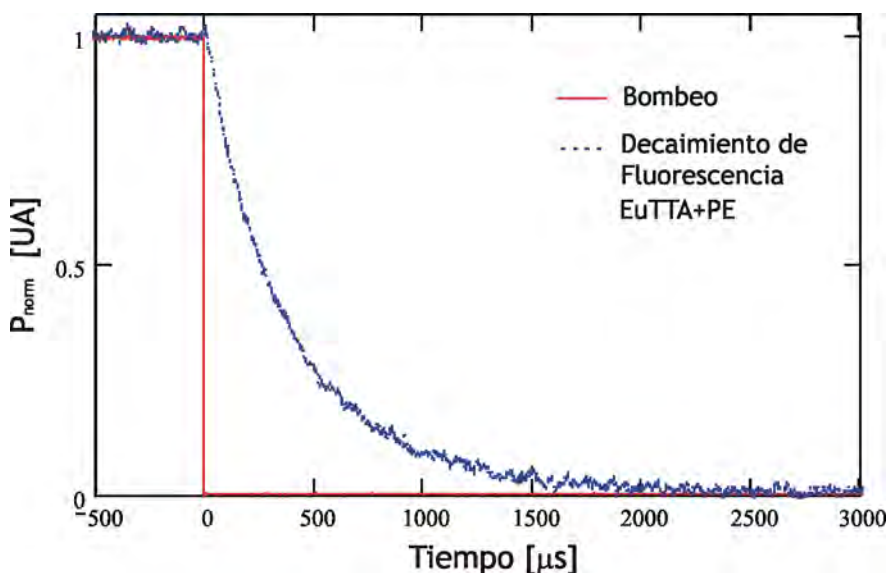


Figura 4.16. Decaimiento de la fluorescencia de la película de EuTTA.

Nuevamente el tiempo se establece igual a 0 al apagar la señal de bombeo. Para ajustar la curva de decaimiento volvemos a hacer el mismo procedimiento hecho para encontrar la constante de tiempo del sistema LED-detector. En este caso la función de ajuste puede considerarse de dos maneras:

1. \mathcal{L}^{-1} de la multiplicación de la señal de entrada por un término que incluya la constante de tiempo del detector y el LED como un solo sistema y esto

multiplicado por un término que considera el tiempo de decaimiento de la fluorescencia. Esto es:

$$f(t, \tau_{d+L}, \tau_F) = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{s} \frac{1}{\tau_{d+L}s + 1} \frac{1}{\tau_F s + 1} \right) \quad (4.4)$$

cuya solución da:

$$f1(t, \tau_{d+L}, \tau_F) = \left[1 - \left(\frac{-\tau_{d+L}}{\tau_{d+L} - \tau_F} e^{\frac{-t}{\tau_{d+L}}} + \frac{\tau_F}{\tau_{d+L} - \tau_F} e^{\frac{-t}{\tau_F}} + 1 \right) \right] \quad (4.5)$$

donde los subíndices de las τ , F y d+L se refieren a la fluorescencia y al sistema LED-detector respectivamente.

Y

2. \mathcal{L}^{-1} de la señal de entrada multiplicada, como antes, por el término que considera el tiempo de decaimiento de la fluorescencia, en este caso sin embargo el sistema LED-detector se considera como sistemas independientes por lo que tendría que agregarse un término más a la transformada. De modo que:

$$f2(t, \tau_d, \tau_L, \tau_F) = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{1}{s} \frac{1}{\tau_d s + 1} \frac{1}{\tau_L s + 1} \frac{1}{\tau_F s + 1} \right) \quad (4.6)$$

cuya solución es

$$f2(t, \tau_{d+L}, \tau_F) = \left[1 - \left(\frac{-\tau_d^2}{(\tau_d - \tau_F)(\tau_d - \tau_L)} e^{\frac{-t}{\tau_d}} + \frac{\tau_L^2}{(\tau_d - \tau_L)(\tau_L - \tau_F)} e^{\frac{-t}{\tau_L}} - \frac{\tau_F^2}{(\tau_L - \tau_F)(\tau_d - \tau_F)} + 1 \right) \right] \quad (4.7)$$

nuevamente los índices d, L, y F se refieren al detector, al LED y a la fluorescencia respectivamente.

En la siguiente figura graficamos la curva experimental y los ajustes para ambos casos. Las constantes de tiempo utilizadas son $\tau_{d+L} = 15 \mu\text{s}$ en el caso 1 y τ_d, τ_L con valores de $4 \mu\text{s}$ y $13 \mu\text{s}$ para el caso 2.

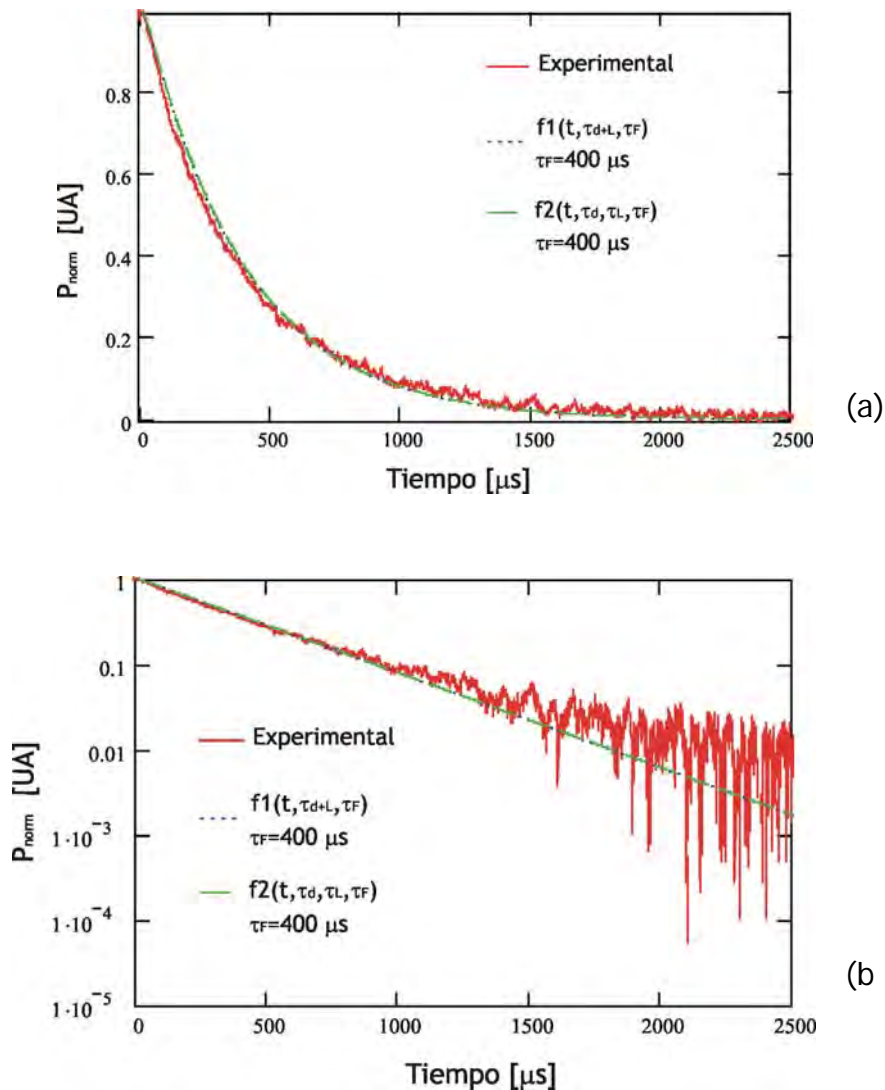


Figura 4.17. Curvas de ajuste para encontrar el tiempo de decaimiento de la fluorescencia del EuTTA+PE (a) escala normal y (b) escala semilogarítmica.

El tiempo de decaimiento τ_F encontrado para cada caso es igual a 400 μs .

El hecho de que para ambos casos τ_F sea igual dice que las constantes de tiempo encontradas para el sistema LED-detector pueden despreciarse debido a que son mucho más rápidas que el tiempo de decaimiento que estamos midiendo. Con esto confirmamos que τ_{d+L} no afecta nuestra medición del tiempo de decaimiento, y por lo tanto el valor encontrado de 400 μs es correcto.

4.6 CONCLUSIONES

En este capítulo encontramos el espectro de absorción del EuTTA que nosotros utilizamos. A partir de este espectro pudimos determinar que el bombeo entre 360 y 370 nm es lo más indicado para una mejor absorción de la radiación por parte del material. Por lo anterior decidimos utilizar un LED de 365 nm de longitud de onda de emisión y 850 μW a 20 mA.

Caracterizamos 3 diferentes polímeros para poder depositar el material como película sobre un dispositivo disipador de calor. De los 3 polímeros estudiados, seleccionamos un barniz a base de poliéster (PE). Este barniz fue el que presentó una absorbancia de 0.09 a la longitud de onda del bombeo. Las absorbancias de los otros dos polímeros ascienden a 0.25 y 0.28.

Encontramos también el espectro de emisión del material disuelto en el PE. La principal longitud de onda de la emisión está centrada en 615 nm con un ancho de banda de aproximadamente 10 nm. El material presenta también otras 3 emisiones de alrededor de 85% menor intensidad que la de 615 nm. Los picos de estas emisiones se encuentran en 593, 652 y 700 nm.

Encontramos que el tiempo de decaimiento de la fluorescencia del EuTTA utilizado en este trabajo es $\tau = 400 \mu\text{s}$. Este valor de τ encontrado es independiente de si el LED de bombeo y el detector utilizado son tomados como un sistema con un solo tiempo de respuesta de $\tau_{L+d} = 15 \mu\text{s}$ o como dos sistemas independientes con dos constantes de tiempo distintas $\tau_1 = 4 \mu\text{s}$ y $\tau_2 = 13 \mu\text{s}$. El valor de τ encontrado confirma la posibilidad de utilizar el EuTTA para mediciones de video en tiempo real.

¹ T. Liu, J.P. Sullivan, PRESSURE AND TEMPERATURE SENSITIVE PAINTS,
Ed. Springer. Germany (2005)

CARACTERIZACIÓN DEL EUTTA

(Parte II)

5.1 INTRODUCCIÓN

Como primera parte de este capítulo describiremos el procedimiento realizado para determinar la dependencia de la fluorescencia con la potencia de bombeo. Mostraremos también el procedimiento seguido para la caracterización térmica del EuTTA+PE. Incluimos la descripción del arreglo utilizado y los resultados experimentales obtenidos. A partir de ajustes teóricos hechos a los datos experimentales encontraremos los parámetros de desempeño de fluorescencia, tales como la sensibilidad porcentual del material definida como $S = [1/P_F(T)][dP_F(T)/dT]$ donde $P_F(T)$ es la potencia de fluorescencia del material para la temperatura T , el ruido R del sistema implementado y la mínima diferencia de temperatura ΔT_{\min} que podemos detectar.

5.2 POTENCIA DE FLUORESCENCIA VS. POTENCIA DE BOMBEO

Dentro de las mediciones que hicimos para caracterizar la fluorescencia del EuTTA+PE, está la de verificar que la potencia de fluorescencia (P_F) sea

lineal con la potencia de bombeo (P_p). Es importante conocer esta relación para asegurarnos de que el material no se está trabajando en una región de saturación que puede llevar a efectos secundarios no deseados.

Para hacer la medición de P_F en función de P_p montamos un arreglo como el descrito en la sección 4.5 y que mostramos nuevamente en la siguiente figura.

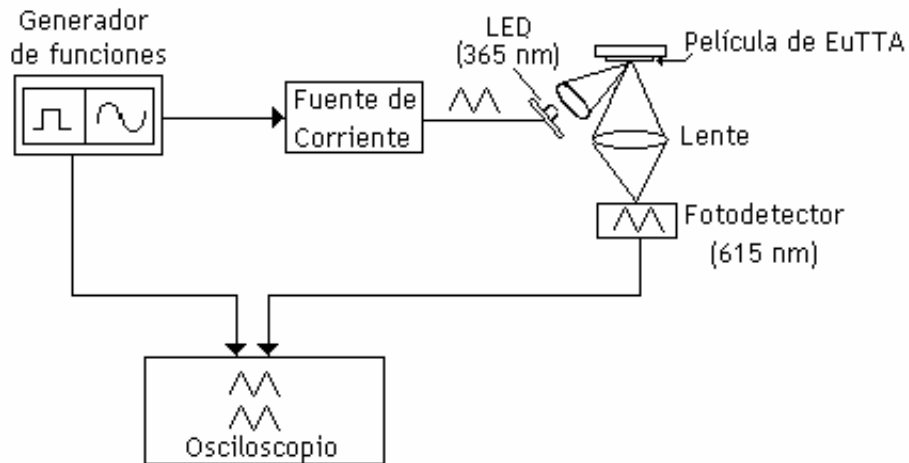


Figura 5.1. Arreglo experimental para la medición de la dependencia de la potencia de fluorescencia con la potencia de bombeo.

La descripción del arreglo es la misma que la que dimos en la sección anterior 4.5. En esta ocasión la función utilizada no es cuadrada sino triangular y con su pico en la corriente máxima de funcionamiento del LED (20 mA).

Graficando la señal de la corriente de alimentación del LED contra la potencia recibida por el fotodetector podemos ver la forma de la dependencia ya que la potencia emitida por el LED es linealmente proporcional a la corriente que

se le este suministrando. Sabemos además que a la corriente máxima de 20 mA se tienen 850 μW de potencia en el LED.

La respuesta que obtuvimos en el osciloscopio está dada en la gráfica siguiente:

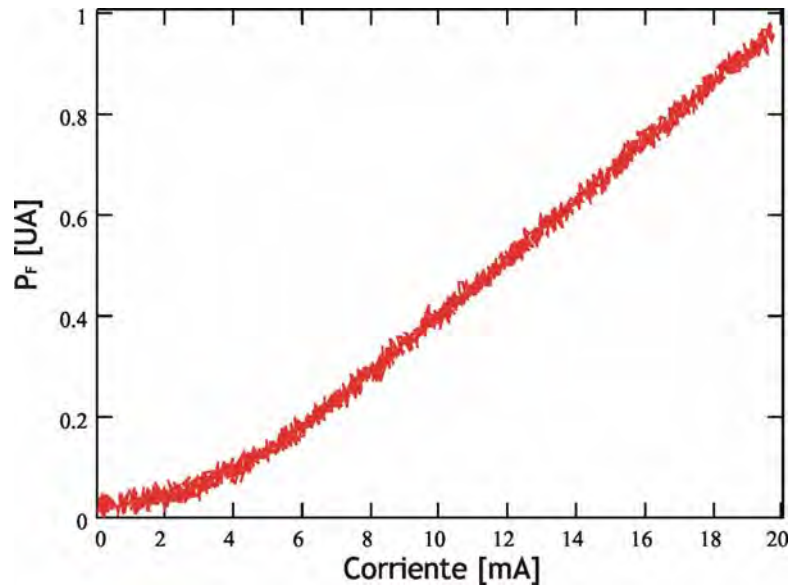


Figura 5.2. Dependencia lineal de la potencia de fluorescencia P_F contra la potencia de bombeo P_p . En la gráfica utilizamos la corriente de alimentación dada a nuestra fuente. La potencia emitida por el LED es proporcional a esta corriente.

Con esto confirmamos que la respuesta de la fluorescencia con la variación de la potencia de bombeo es lineal. Los primeros 4 mA corresponden a la corriente que el LED necesita para comenzar a emitir, es por esto que la curva de fluorescencia al principio no tiene igual pendiente que el resto de la recta. Pasando esta corriente umbral puede verse la dependencia lineal de la potencia de fluorescencia con la potencia de bombeo.

5.3 FLUORESCENCIA VS. TEMPERATURA

Las mediciones de temperatura las hicimos con una cámara CEDIP modelo Jade III LW F/2. Esta cámara es una cámara enfriada por medio del ciclo "stirling", sensible al rango de longitudes de onda entre 8 y 10 μm y con una profundidad de 14 bits. La NEDT de la cámara es de 20 mK.

5.3.1 Caracterización del elemento térmico

Para caracterizar la forma de la dependencia con T y la sensibilidad del EuTTA+BD depositamos una película del material sobre un dispositivo disipador de calor. El dispositivo utilizado es un enfriador termoeléctrico (TEC por sus siglas en inglés).

El TEC es un dispositivo electrónico que funciona bajo el efecto "peltier". El efecto "peltier" consiste en hacer pasar una corriente procedente de una fuente de energía eléctrica continua, a través de un circuito formado por dos conductores de distinta naturaleza, obteniéndose que una de sus uniones absorbe calor y la otra lo cede. El calor que cede el foco caliente será la suma de la energía eléctrica aportada al termoelemento y el calor que absorbe el foco frío. La temperatura obtenida por medio de este dispositivo depende exclusivamente de la composición y temperatura de la unión.

El área del TEC es de 16 cm^2 . El área de la muestra iluminada por el LED es aproximadamente de 8 mm^2 por lo que el uso del TEC asegura una distribución uniforme de temperatura en esta área, además de que nos permite despreciar los efectos de borde del dispositivo.

La caracterización térmica del TEC la hicimos con la cámara CEDIP modelo Jade III LW F/2. En la figura 5.3 podemos observar una termografía tomada con la cámara del TEC sin ningún voltaje (a) y con el voltaje máximo aplicado que fue de 1 V (b).

El voltaje aplicado varió de 0 a 1 V con incrementos de 0.2 V. Realizamos esta medición en dos ocasiones, utilizando en la segunda ocasión placas de asbesto entre el TEC y la montura. Estas placas disminuyen el hecho de que la montura actúa como un sumidero de calor para el TEC. En la figura 5.3 mostramos las termografías tomadas del dispositivo para 0 y 1 V con las placas de asbesto. El perfil de la temperatura que corresponde a las líneas horizontal y vertical designadas por los números 2 y 3 de la figura 5.3 puede observarse en la figura 5.4. Estas gráficas corresponden a las tomas que hicimos con y sin asbesto entre el TEC y la montura para 0 V y para 1 V. De la figura 5.4 (a) podemos observar claramente que sin un aislante como lo es el asbesto la temperatura de la parte del TEC más cercana a la montura disminuye del resto en aproximadamente $1.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Los perfiles de temperatura horizontales permanecen similares para las 4 gráficas.

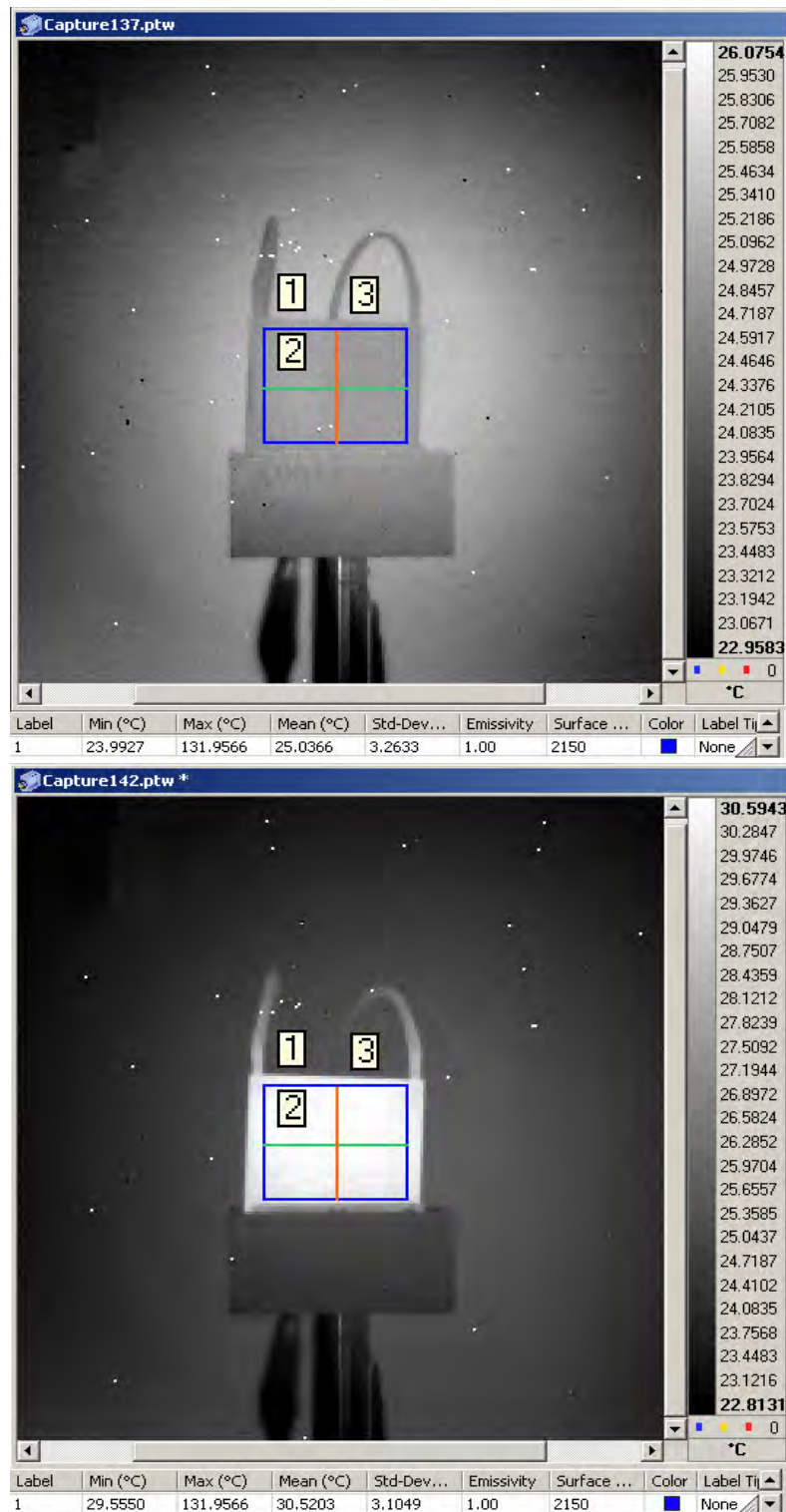


Figura 5.3. Termografías del TEC a (a)0 V y (b)1 V. La temperatura alcanzada con el voltaje aplicado fue de 30.6°C. La temperatura inicial del dispositivo fue 25°C.

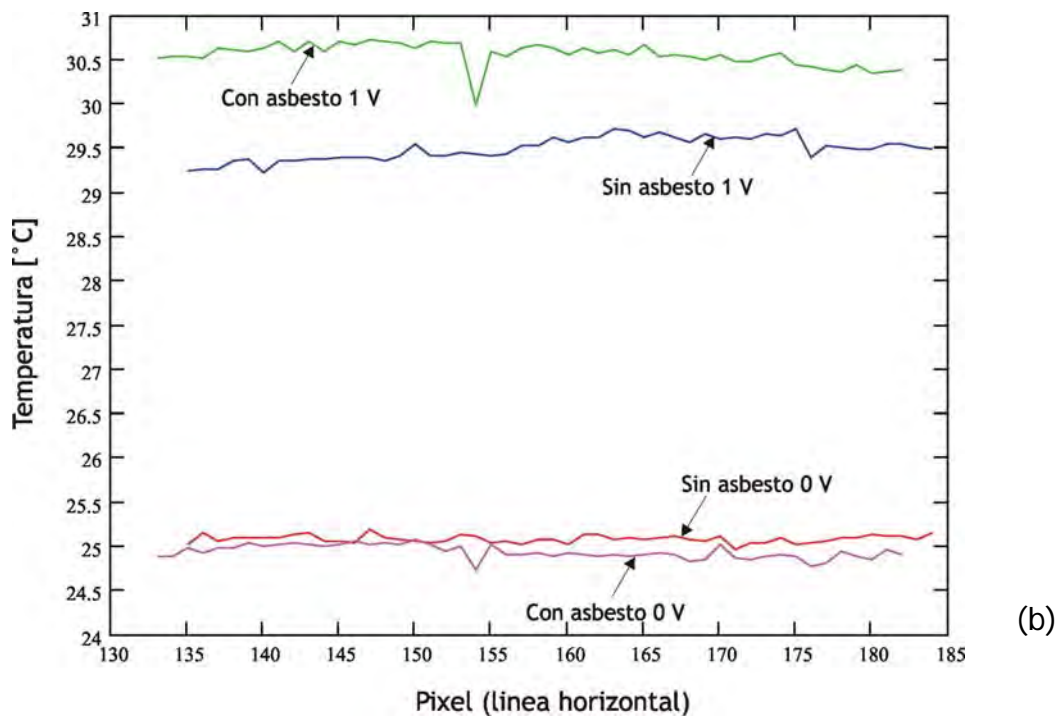
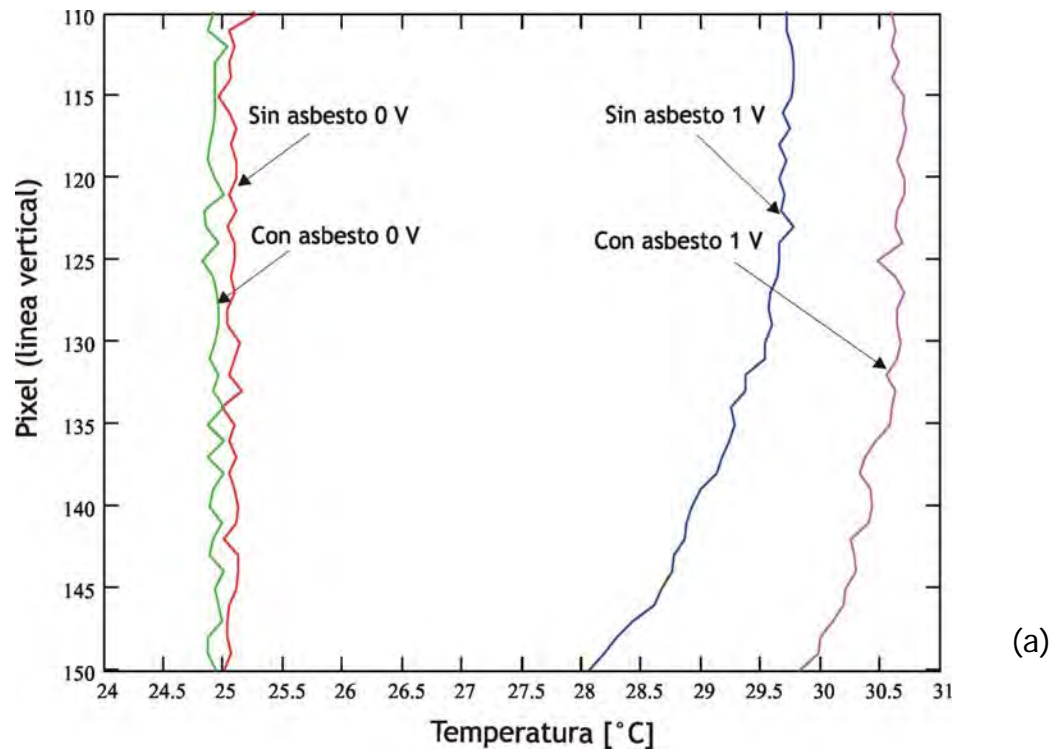


Figura 5.4 (a) Perfil de la temperatura en la dirección vertical del TEC para 0 y 1 V. (b) Perfil de la temperatura en la dirección horizontal del TEC para 0 y 1 V.

La escala a la derecha de las termografías da la temperatura correspondiente al nivel de gris que se encuentra junto a la escala. Debajo de la imagen observamos algunos parámetros importantes, como la temperatura máxima y mínima medidas dentro del área del cuadro, así como el promedio de la temperatura. Para la imagen inicial (a) a 0 V el promedio fue de 25.03°C mientras que para la imagen final (b) a 1 V fue de 30.52°C.

Ya que la intensidad de fluorescencia será registrada por medio del espectrómetro, la medición que tendremos será una integración del patrón de intensidades distribuido en la superficie del material analizado. Este patrón de intensidades depende de la uniformidad de la potencia de bombeo y de la uniformidad de la variación de la temperatura en esta área. Para asegurarnos que la intensidad registrada por el espectrómetro se aproxima al promedio de las intensidades reales conviene más trabajar con un sistema que produzca distribuciones uniformes, tanto en el bombeo como en el calentamiento. Como ya dijimos el área que está viendo el espectrómetro es de aproximadamente 8 mm² por lo que podemos considerar que dentro de esa área la distribución de temperatura es uniforme.

5.4 ARREGLO EXPERIMENTAL

Como parte principal en la caracterización del EuTTA en este trabajo está encontrar la dependencia de su fluorescencia con la temperatura. Como ya explicamos en el capítulo 3, la fluorescencia depende de la temperatura por medio del fenómeno conocido como "quenching" térmico. Deseamos caracterizar el material para su futura aplicación como el elemento principal de un sistema convertidor de imagen térmica en una imagen en el visible.

A continuación mostramos el esquema y la foto del arreglo utilizado para la caracterización térmica del EuTTA disuelto en la base de poliéster seleccionada en la sección 4.3 y depositado sobre el TEC en forma de película.

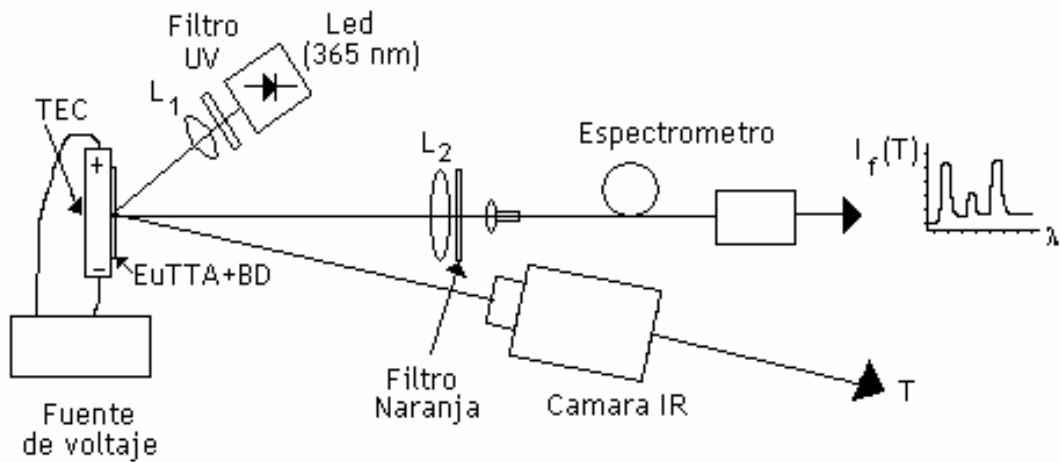


Figura 5.5(a). Esquema del arreglo experimental implementado para la caracterización del EuTTA.

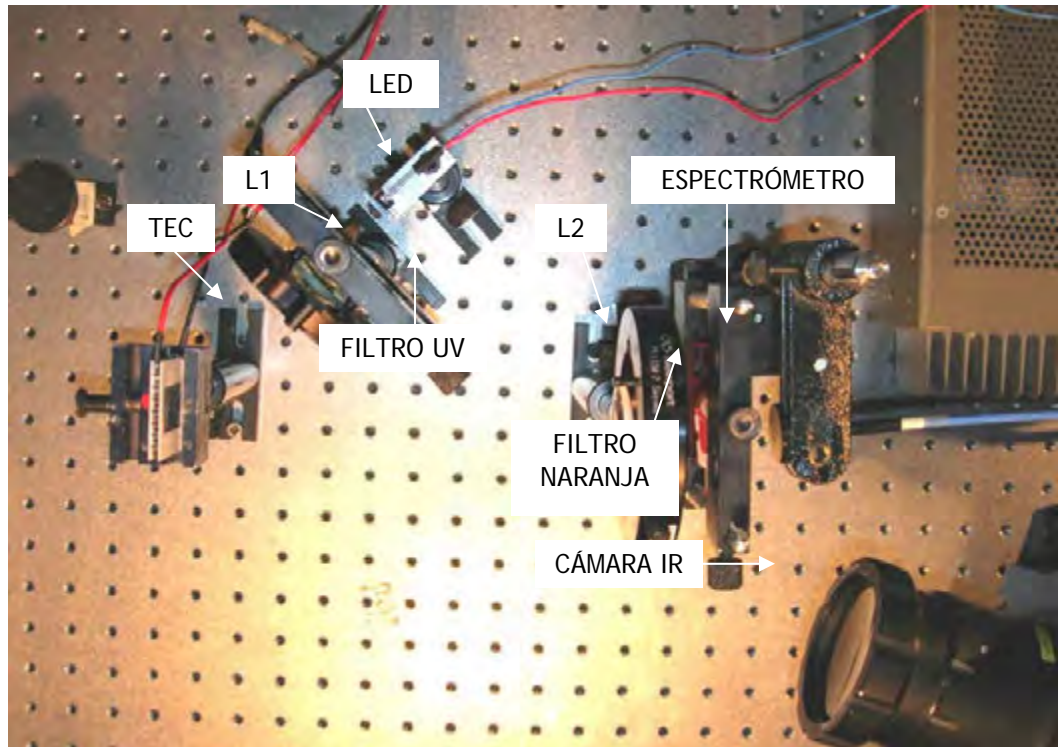


Figura 5.5 (b). Fotografía del arreglo implementado para la caracterización de la fluorescencia del EuTTA+BD con la temperatura.

El material es excitado con radiación en 365 nm y fluoresce en 615 nm. En este arreglo utilizamos como fuente un LED con emisión de 365 nm y 850 μW @ 20 mA. Usamos 2 lentes L_1 y L_2 con distancias focales de 2.5 y 5 cm y con $f/\#$ de 1 y 1.4 respectivamente. Usamos L_1 para distribuir la iluminación del bombeo sobre la muestra y L_2 para enfocar la fluorescencia sobre el detector. Usamos también un filtro dicroico azul en transmisión para filtrar el bombeo y un filtro de absorción naranja para filtrar de los espectros de fluorescencia el bombeo.

Colocamos la fuente a 3.5 cm de la lente L_1 y el TEC a 7 cm de L_1 . Como se puede comprobar a partir de la distancia focal de la lente ($f = 2.5$ cm) no

colocamos el TEC en el plano imagen del LED. Esto lo hicimos por que la distribución de iluminación del LED no es un patrón uniforme, la lente L_1 actúa entonces como una lente difusora para lograr que la iluminación del LED estuviera mejor distribuida.

El spot de iluminación sobre la muestra fue aproximadamente un círculo con radio de 0.5 cm. Esta sin embargo no es el área que analizamos por que la región con mayor potencia de iluminación esta en el centro del spot. Esta región tiene un radio de aproximadamente 0.25 cm. Esta distribución se obtiene debido al diseño del LED.

Colocamos la segunda lente L_2 con distancia focal $f = 5$ cm a 18 cm de la muestra. La imagen de la fluorescencia estaba entonces a 7 cm de la lente, y fue aquí donde colocamos la entrada de la fibra del espectrómetro.

La amplificación de la imagen de fluorescencia debido a la posición de la lente L_2 fue de 0.4, lo que nos da un radio de la imagen a analizar de aproximadamente 0.1 cm. Este radio de imagen representa el diámetro de la fibra óptica (1 mm) de entrada del espectrómetro. Es decir que captamos aproximadamente el 50% de la información de la imagen de fluorescencia con la fibra. A pesar de esto, la potencia registrada por el espectrómetro usando tiempos de integración 0.8 s fue, para temperatura ambiente, de

aproximadamente el 85 % de la potencia máxima que el espectrómetro puede medir.

Utilizamos como detector de fluorescencia el espectrómetro de fibra óptica marca Ocean Optics, modelo SD2000 y cuyo funcionamiento ya hemos descrito en la sección 4.1.

La temperatura del TEC se aumento variando el voltaje de 0 a 3 V. Los espectros de fluorescencia para distintas temperaturas pueden observarse en la siguiente gráfica.

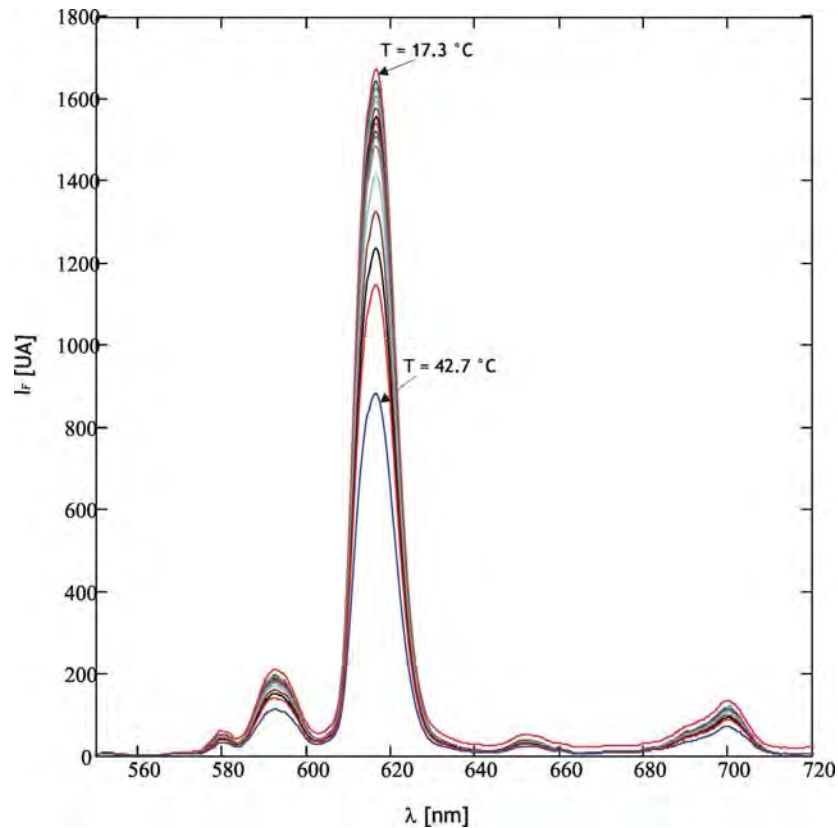


Figura 5.6. Espectros de fluorescencia de EuTTA+BD a distintas temperaturas entre 17 y 43 °C. El porcentaje de variación para este rango de temperaturas es de aproximadamente 52 %.

La primera medición que tomamos fue hecha a 17.3 °C que es la temperatura a la cual se encontraba el laboratorio. El voltaje máximo aplicado al TEC para esta medición fue de 3 V, obteniendo una temperatura de 42.7°C. En este rango de variación de T de 25°C obtuvimos una variación total de la fluorescencia de 50% aproximadamente.

5.5 ANÁLISIS

Tomamos los espectros de fluorescencia a diferentes temperaturas en diferentes ocasiones. Para cada ocasión trabajamos el LED con una misma corriente de alimentación. El voltaje suministrado al TEC fue variándose con intervalos de aproximadamente 50 mV, 100 mV y 300 mV para las últimas mediciones. Al aumentar el voltaje, el aumento de temperatura en la muestra se daba exponencialmente como podríamos esperar. Después de aumentar el voltaje dejamos aproximadamente 3 minutos para que la temperatura del sistema se estabilizara y entonces tomar las mediciones de temperatura y de fluorescencia. Este tiempo es más largo que la constante de tiempo aproximada de algunos segundos que se observó para el calentamiento del material.

Para hacer los cálculos de la variación de la intensidad de fluorescencia, el valor considerado fue en realidad la integral de cada espectro en la banda de emisión, esto para disminuir el error que introduce tomar la medición respecto a una sola longitud de onda y simular el uso de un detector y filtro. Para encontrar

la integral de cada espectro utilizamos un método numérico debido a que nuestros espectros son funciones discretas. Así:

$$P_F = \sum_{\lambda=550}^{720} P_F(\lambda)\Delta\lambda \quad (5.1)$$

donde $P_F(\lambda)$ se refiere a la intensidad registrada en la longitud de onda λ y $\Delta\lambda = \frac{\lambda_0 - \lambda_{n-1}}{n}$. Aquí n es el número de elementos en el CCD del espectrómetro que hay en el intervalo de longitudes de onda $\lambda_0 - \lambda_{n-1}$. Para nuestras mediciones el espectrómetro tiene $\Delta\lambda = 0.32$ nm.

Para confirmar que la sensibilidad del material a los cambios de temperatura no depende de la potencia de bombeo, utilizamos dos distintas corrientes de alimentación en el LED, teniendo así diferentes potencias de bombeo. En la gráfica siguiente mostramos la potencia de fluorescencia integrada $P_F(T)$ y normalizada que obtuvimos del EuTTA+PE en estas mediciones para ambas potencias de bombeo P_p .

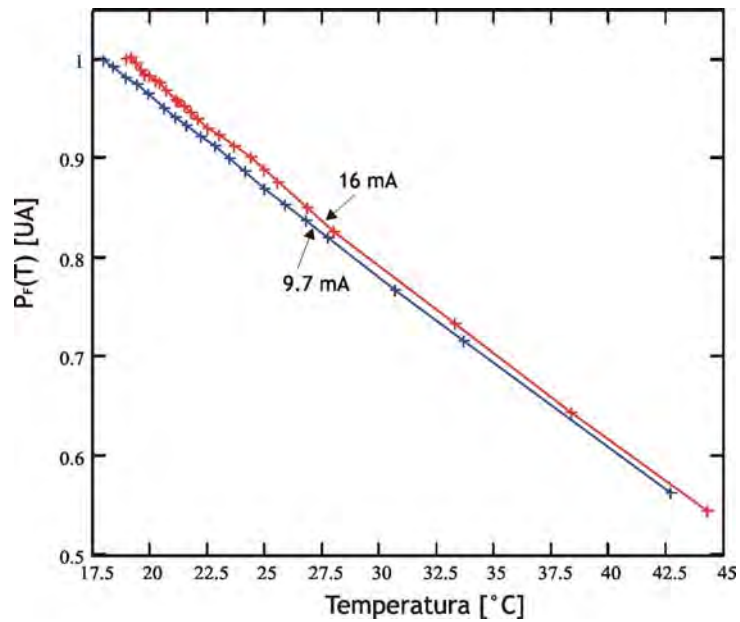


Figura 5.7. Respuesta de fluorescencia del EuTTA+PE a la variación de la temperatura con 16 mA y 9.7 mA de alimentación en el LED de bombeo.

Como podemos observar de la gráfica la forma de la curva no depende de la potencia de bombeo. El hecho de que las gráficas estén desplazadas no significa más que la temperatura inicial de la medición fue diferente. Como ya habíamos mencionado la temperatura a la que se calienta el TEC depende de la temperatura ambiente a la cual se encuentra el dispositivo cuando no se le está aplicando ningún voltaje.

Después de obtener los datos experimentales hicimos un ajuste para encontrar la función $P_F(T)$. Aunque la gráfica experimental parece lineal los ajustes aplicados a la curva experimental muestran que el comportamiento es exponencial, como veremos a continuación. En las siguientes secciones encontraremos parámetros que describen el desempeño de nuestro material y de nuestro sistema, tal como la sensibilidad, el ruido, y la resolución.

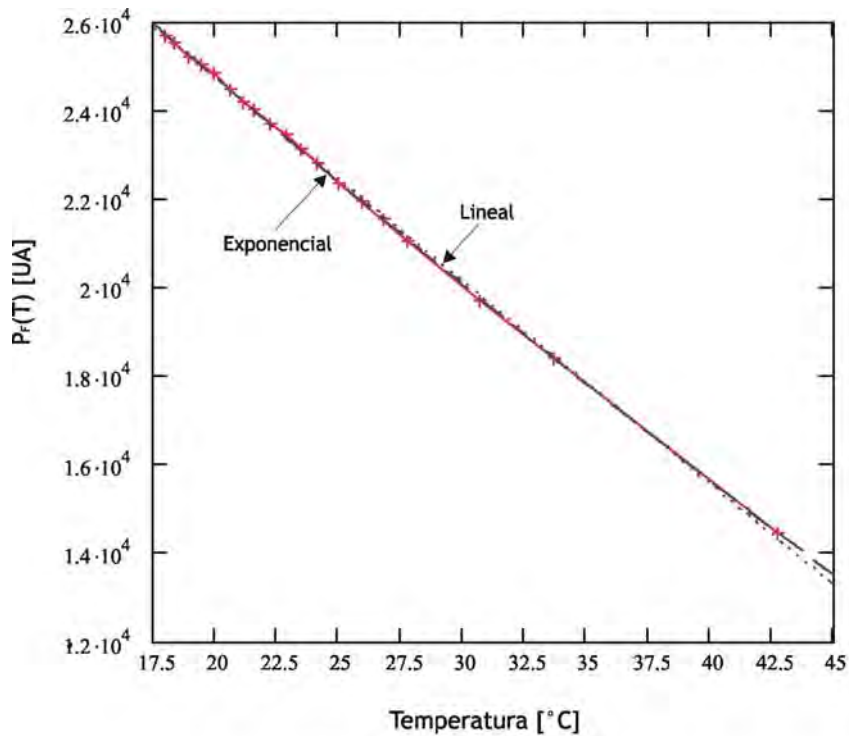
5.5.1 Sensibilidad

Como primer paso en nuestro análisis hicimos los ajustes teóricos lineal y exponencial a los datos experimentales. Hicimos estos ajustes para cada curva sin normalizarla. Las gráficas de la figura 5.8 muestran los resultados obtenidos:

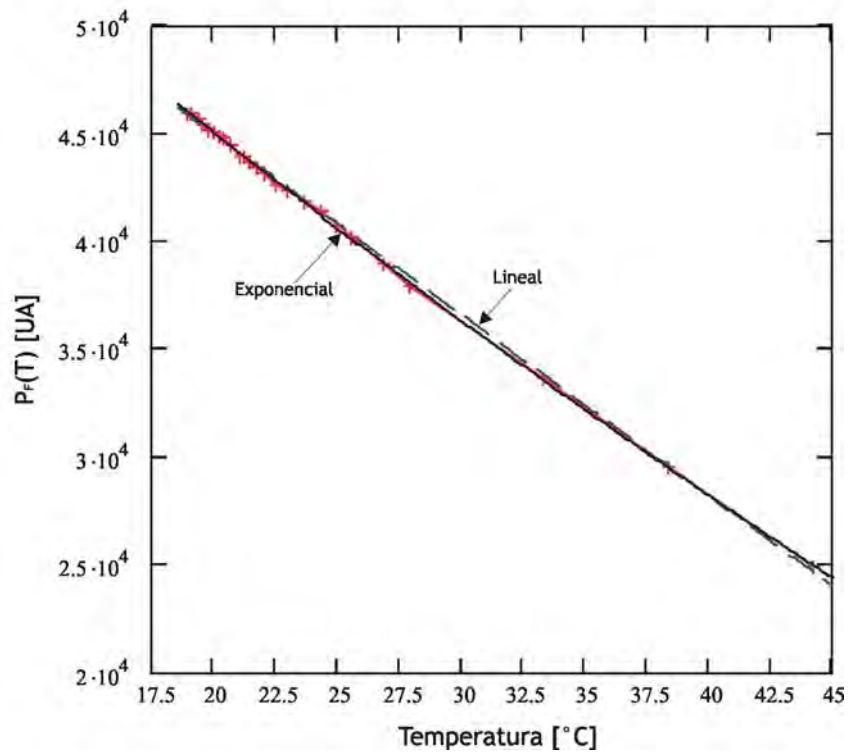
Aunque la gráfica lineal parece coincidir con los datos experimentales, el ajuste exponencial tiene es una mejor aproximación de los datos. Para comparar las dos curvas encontramos el error cuadrático entre cada ajuste y la curva experimental. El error cuadrático entre las gráficas esta dado por:

$$\text{Err} = \int_T [\text{exp}(T) - \text{fit}(T)]^2 dT \quad (5.2)$$

donde $\text{exp}(T)$ representa la curva experimental y $\text{fit}(T)$ representa el ajuste lineal o exponencial. Entre más pequeño sea el error cuadrático dado por la ecuación anterior más parecidas serán las curvas.



(a)



(b)

Figura 5.8. Ajustes teóricos a los datos experimentales obtenidos de la potencia de fluorescencia. Mostramos un ajuste exponencial y un ajuste lineal. La gráfica (a) es la correspondiente a 9.7 mA y la (b) a 16 mA.

Haciendo esta operación para ambos ajustes en cada gráfica tenemos que:

	Err_{lineal}	Err_{exponencial}
9.7 mA	1.11×10^5	1.652×10^4
16 mA	9.909×10^5	2.068×10^5

Tabla 5.1. Error cuadrático entre la curva experimental y las curvas de ajuste lineal y exponencial.

Podemos observar que para ambos casos el error cuadrático para las curvas exponenciales es menor que para el ajuste lineal. Además las referencias^{1,2} estudiadas del material reportan que el comportamiento de la fluorescencia es un decaimiento exponencial como función de la temperatura. Por lo anterior utilizaremos los ajustes exponenciales para el siguiente análisis.

Las ecuaciones de ajuste exponencial que obtuvimos para cada caso son de la forma siguiente:

$$P_f(T) = ae^{bT} + c \quad (5.3)$$

Donde las constantes a, b y c son para las diferentes potencias de bombeo:

	a [UA]	b [°C⁻¹]	c [UA]
Bombeo a 16 mA	1.24×10^5	-7.559×10^{-3}	-6.655×10^4
Bombeo a 9.7 mA	8.947×10^4	-7.306×10^{-3}	-5.848×10^4

Tabla 5.2. Valores de las constantes de los ajustes exponenciales.

Definimos la sensibilidad S del material como la derivada de la potencia de fluorescencia con respecto de la temperatura dividida entre la potencia de fluorescencia.

$$S\% = \frac{1}{P_F(T)} \frac{dP_F(T)}{dT} \times (100\%) \quad [\%/^{\circ}\text{C}] \quad (5.4)$$

A partir de los valores dados en la tabla 4.2 podemos encontrar la sensibilidad del material.

Debido a que la potencia de fluorescencia decrece con el aumento de la temperatura, la derivada de la sensibilidad tendrá valores negativos. Esto puede observarse también en que los valores obtenidos para la constante b tienen signo negativo

Con esto graficamos la sensibilidad porcentual en la figura 4.28.

Para la sensibilidad porcentual, los valores obtenidos a temperatura ambiente (25°C) son de $S_1\% = -2.15 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ para 16 mA y $S_2\% = -2.092 \text{ } \%/^{\circ}\text{C}$

para 9.7 mA. La diferencia entre ambas mediciones es de 0.05 %/°C. Según la gráfica puede verse que el error es mayor para las temperaturas más bajas. A 17.5 °C el error entre estas curvas de S% es de 0.075%/°C, lo cual es un error aceptable para considerar que S% no depende de la potencia de bombeo.

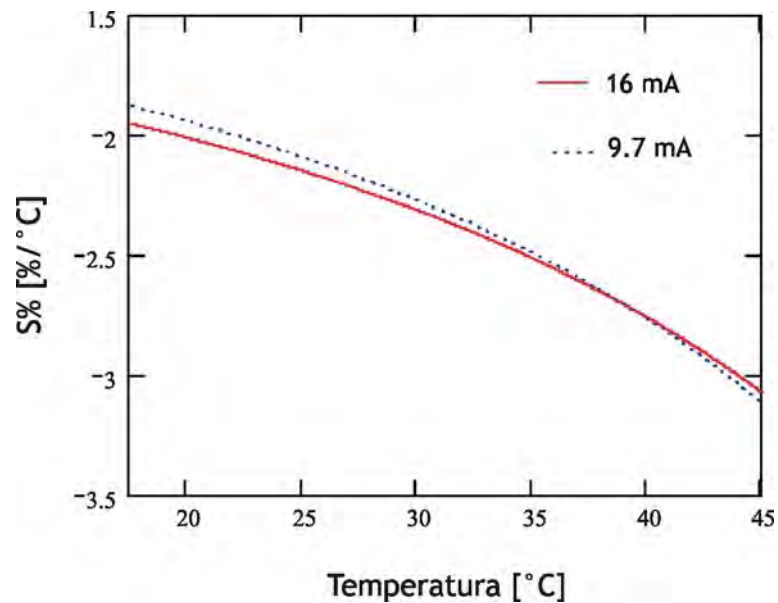


Figura 5.9. Sensibilidad del material EuTTA+PE . Para cada curva la corriente suministrada al LED de bombeo fue de 16 mA y 9.7 mA.

Con esta curva de S% determinamos también que la sensibilidad es mejor para temperaturas mayores.

5.5.2 Ruido

Nos queda determinar la incertidumbre que tiene nuestro sistema de medición y el error que este ruido nos introduce.

Los factores que pueden introducir ruido a las mediciones de la temperatura son el ruido inherente a la cámara, el ruido que puedan introducir las fluctuaciones de la temperatura del medio ambiente alrededor del plano focal de nuestra cámara, y los reflejos de infrarrojo que puedan tener los elementos alrededor de la cámara. El ruido inherente de la cámara IR está dado por su NEDT (Noise Equivalent Temperature Difference) la cual tiene un valor de 20 mK. Para minimizar los errores introducidos por la fluctuación de la temperatura ambiente y los reflejos de los componentes, los valores de temperatura utilizados para las gráficas mostradas en el trabajo son un promedio de las temperaturas obtenidas en un intervalo de tiempo de aproximadamente 40 segundos. Como ya mencionamos las mediciones de temperatura las hicimos después de 3 minutos de aumentar el voltaje para asegurar que la muestra se encontrara en equilibrio térmico con el medio ambiente.

El ruido en el sistema de detección de la señal de fluorescencia incluye variaciones en la potencia de bombeo, ruido eléctrico del espectrómetro, y el ruido óptico. Para cuantificar este ruido hicimos un monitoreo de la potencia de fluorescencia durante un intervalo de tiempo a una sola temperatura. Esto lo hicimos en varias ocasiones y a distintas horas. El intervalo de tiempo en que monitoreamos la potencia de fluorescencia fue de aproximadamente 30 s, registrando mediciones cada 0.8 s que es el tiempo de integración dado al espectrómetro. Integrando nuevamente los espectros obtenidos, tenemos para cada espectro tomado en el tiempo un valor determinado en la potencia de

fluorescencia. Si no existiera ruido en el sistema al graficar la integral de cada espectro en función del tiempo la función sería una línea recta horizontal. La gráfica que obtuvimos fue la siguiente:

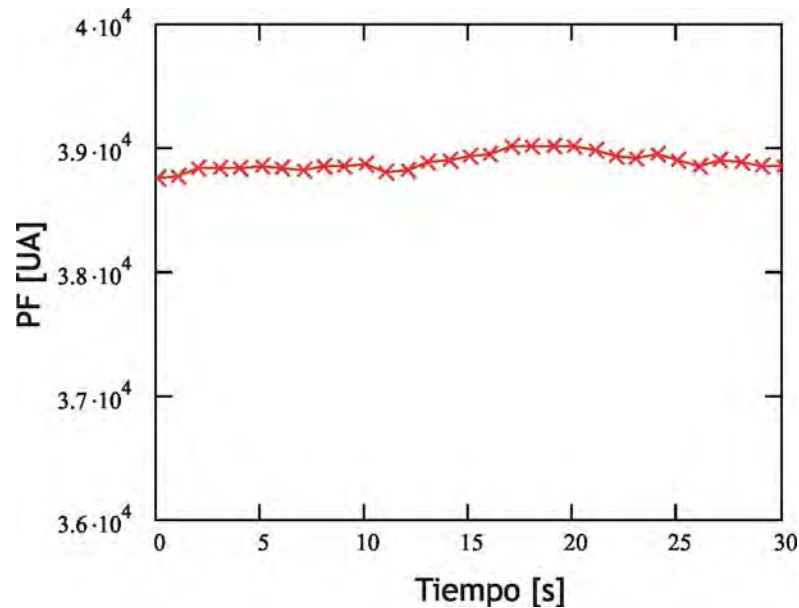


Figura 5.10. Distribución de intensidades en un intervalo de tiempo y a una temperatura constante. La desviación estándar de la distribución nos proporciona la incertidumbre en nuestras mediciones de fluorescencia.

Determinando la desviación estándar de esta distribución de valores obtenemos una estimación del ruido que existe en nuestro sistema.

A través de este análisis podemos determinar un valor del ruido que todas las variables mencionadas (inestabilidad de bombeo, ruido óptico, etc) nos introducen, sin embargo es un valor global. Es decir, que no podemos distinguir que cantidad del valor encontrado corresponde a cada una de las variables. Un

estudio más detallado debe hacerse para determinar cual de las variables del sistema tiene mayor contribución en la incertidumbre de nuestras mediciones.

De las distintas ocasiones en que hicimos el monitoreo de la potencia de fluorescencia obtuvimos para cada una un valor diferente en la desviación estándar de los datos. El máximo valor encontrado fue el utilizado para nuestro análisis de ruido y resolución. Este valor fue de 69.1 UA. El valor obtenido en la sumatoria de la potencia de la fluorescencia (ec.5.1) a la temperatura mas baja fue de 22830 UA. Con esto, el valor de ruido de 69.1 UA representa un 0.3% de la máxima potencia registrada al hacer la medición.

Cualquier variación de la temperatura que de un cambio de fluorescencia menor a este porcentaje no podrá resolverse por nuestro sistema. A esta variación le llamamos el mínimo cambio de temperatura ΔT_{\min} que nuestro sistema puede detectar. Haremos un análisis de ΔT_{\min} en la siguiente sección.

5.5.3 Resolución

Por ultimo calculamos la resolución ΔT_{\min} del sistema definida como el mínimo cambio de temperatura que nuestro sistema puede medir. Este mínimo cambio esta dado por la incertidumbre de nuestras mediciones de R y por la sensibilidad S del material. Esto es:

$$\Delta T_{\min} = \frac{R}{S} = \frac{\Delta P_F(\text{Ruido})}{\frac{\Delta P_F(T)}{\Delta T}} \quad (5.5)$$

donde $\Delta P_F(\text{Ruido})$ es como ya dijimos en la sección anterior la desviación estándar de las mediciones hechas en el tiempo para una misma temperatura y $\Delta P_F(T)/\Delta T$ es la sensibilidad del material. Para temperatura ambiente $\Delta P_F(\text{Ruido})$ tiene un valor de 69.1 UA, mientras que la sensibilidad es para 16 mA y 25°C $\Delta P_F(T)/\Delta T = 775.917 \text{ UA}/^\circ\text{C}$ aproximadamente. Sustituyendo estos valores encontramos que el mínimo cambio de temperatura que podemos medir con nuestro sistema es de $\sim 0.09^\circ\text{C}$. Debido a la forma de la curva de sensibilidad tendremos que este valor de ΔT_{\min} también dependerá de la temperatura que estemos midiendo. La curva de este valor es la siguiente:

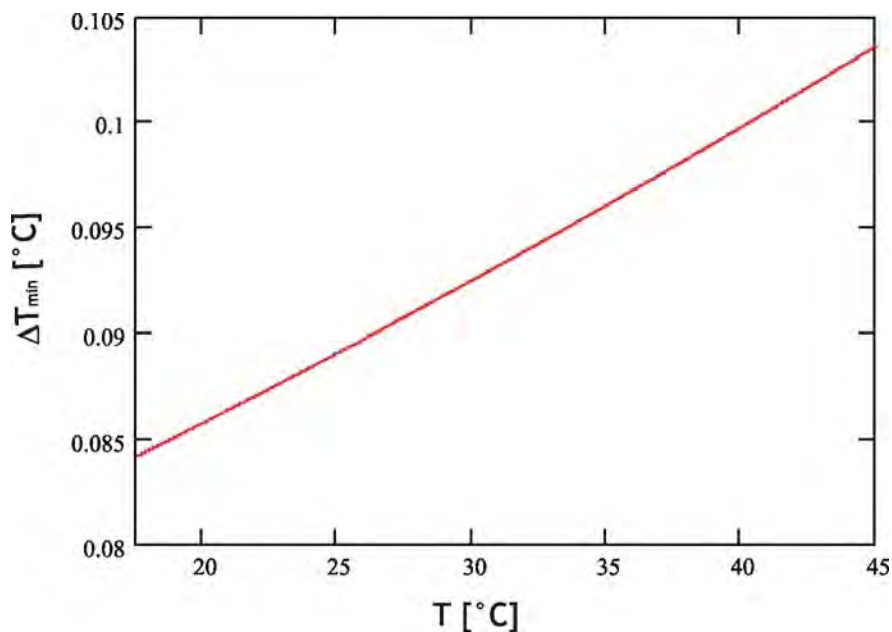


Figura 5.11. Mínima diferencia de temperatura registrable para nuestro sistema utilizando la sensibilidad con el LED alimentado a 16 mA.

Esta mínima diferencia de temperatura registrable puede no ser comparable con las resoluciones del orden de mK que distintos sistemas comerciales ofrecen. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que estos sistemas requieren enfriamiento para su correcto funcionamiento. Estudios con principios similares al que nosotros proponemos reportaron un ΔT_{\min} experimental de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}^3$. Dentro del trabajo que proponemos a desarrollar en un futuro esta estudiar que tanto podemos reducir el valor encontrado de ΔT_{\min} a partir de la mejora del arreglo que implementamos para este trabajo.

5.6 CONCLUSIONES

Nosotros verificamos la linealidad de la relación de la potencia de fluorescencia P_F en función de la potencia de bombeo P_p . Es importante conocer esta relación para confirmar que no estamos trabajando el material en una zona de saturación.

Hicimos la caracterización térmica del material EuTTA disuelto en PE a distintas potencias de bombeo. Encontramos que la sensibilidad S fue de aproximadamente $2.1\text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ para cualquier potencia de bombeo a temperatura ambiente (25°C).

La incertidumbre encontrada en el arreglo implementado fue de 69.1 UA. Esta incertidumbre es debida a diversos factores como la inestabilidad de la fuente de bombeo, el ruido óptico de fondo y el ruido eléctrico del espectrómetro

que usamos como sistema de detección. Este valor de error es un valor global de todos estos factores.

Por último determinamos que el ruido existente en el arreglo implementado para las mediciones produce una mínima diferencia de temperatura medible $\Delta T_{\min} = 0.09 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura ambiente. Este ΔT_{\min} encontrado para nuestro sistema es comparable con el de algunos estudios anteriores que utilizan un principio similar al nuestro y que reportan una ΔT_{\min} experimental de $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹ T. Liu, J.P. Sullivan, PRESSURE AND TEMPERATURE SENSITIVE PAINTS, Ed. Springer. Germany (2005)

² M.L. Bhaumik, "Quenching and Temperature Dependence of Fluorescence in Rare-Earth Chelates". J. Chem. Phys 40 (12), 3711-3715 (1964)

³ J. Sandoval. "Modelo Térmico y caracterización de fluorescencia radial de fibra optica dopada con Er⁺³" Tesis Maestría. Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (2003)

Capítulo 6

CONCLUSIONES GENERALES

Hicimos una comparación entre distintos materiales que actualmente se utilizan para aplicaciones termográficas. El fin de esta investigación era poder elegir entre ellos un material fluorescente sensible a los cambios de temperatura y con un desempeño útil para nuestra aplicación. Entre los materiales que estudiamos están los cristales líquidos, los fósforos termocrómicos y distintos compuestos utilizados para la fabricación de pinturas termosensibles (TSP).

El material elegido para nuestro estudio fue el EuTTA cuya fluorescencia depende de la temperatura por medio del "quenching" térmico. Este material se utiliza disuelto en algún polímero para aplicarse en forma de una película sobre el elemento a analizar. Este material ya es utilizado en aplicaciones de TSP.

En la parte de la caracterización del material encontramos los espectros de absorción y emisión del EuTTA. A partir del espectro de absorción determinamos que la longitud de onda de bombeo más indicada está el UV entre 360 y 370 nm. La principal emisión del material se encuentra en 615 nm. El material también presenta emisiones en 593, 652 y 700 nm que son hasta 90% menos intensas que la de 615 nm.

Hicimos la caracterización de la absorción de 3 barnices comerciales para su uso como base polimérica del EuTTA. Elegimos el barniz a base de poliéster que presentó una absorbancia a la longitud de onda de bombeo de 365 nm de 0.09. Las absorbancias de los otros dos polímeros ascienden a 0.25 y 0.28.

El uso del barniz a base de poliéster y la manera en que depositamos las películas del EuTTA nos indican que estos no son factores fundamentales para el desempeño del proceso de fluorescencia, ya que no utilizamos procedimientos de cuidado excesivo para el depósito del material y el barniz es un polímero comercial que se compone en su mayoría de poliéster pero no es puro.

Encontramos que el tiempo de decaimiento de la fluorescencia del EuTTA utilizado en este trabajo es $\tau = 400 \mu\text{s}$. Este tiempo de decaimiento brinda la posibilidad de utilizar el material en aplicaciones de video en tiempo real donde son requeridos al menos 30 cuadros/segundo.

Caracterizamos la respuesta de la potencia de fluorescencia al variar la potencia de bombeo. Encontramos que la relación es una función lineal después de pasar la corriente umbral que necesita el LED de bombeo para su emisión. Con esto confirmamos que el material no se encuentra en una zona de saturación debida a la potencia de bombeo.

Hicimos la caracterización térmica del material EuTTA a distintas potencias de bombeo. La sensibilidad porcentual que encontramos para las distintas potencias de bombeo fue de aproximadamente 2.1 %/°C para la temperatura ambiente (25°C).

Determinamos que el ruido en el arreglo implementado es del 69.1 UA. A partir de esta incertidumbre en las mediciones determinamos que la mínima diferencia de temperatura ΔT_{\min} medible por nuestro sistema es de 0.09 °C. Esta resolución térmica coloca al EuTTA como un material sensible cuyo desempeño es comparable con sistemas comerciales con NEDT de 0.1°C a 30 °C y con estudios de principio similar al que nosotros utilizamos donde ΔT_{\min} experimental reportada es de 0.5°C.

A partir de los resultados encontrados en la caracterización del EuTTA podemos concluir que su implementación como sistema detector de cambios de temperatura es posible. Proponemos como continuación de este trabajo el estudio de su desempeño como sistema formador de imágenes térmicas en el visible.