

Método de lente térmica resuelta en frecuencia para medir coeficientes de difusión térmica en muestras líquidas

L.G. Rodríguez^{a,*}, L.P. Cantini^b, E. Granizo^c, D.P. Guanga^a, A. Díaz-Barrios^d, A. Debut^e, J.L. Paz^{a,f} y C. Costa Vera^{a,g}

^aDepartamento de Física, Escuela Politécnica Nacional,

Ladrón de Guevara E11-253, Ed. Ing. Civil Piso 1, 170517, Apdo. 17-12-866 Quito, Ecuador.

*e-mail: gerarluis@gmail.com, luisg.rodriguez@epn.edu.ec

^bFacultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Técnica de Machala,

Kilometro 5 1/2 Ciudadela Universitaria, Machala, Ecuador.

^cEscuela de Física y Matemática, Escuela Superior Politécnica del Chimborazo, Riobamba, Ecuador.

^dGerencia de Educación Ciencia y Tecnología, Yachay EP,

Amazonas N26-146 y la Niña, Quito, Ecuador.

^eCentro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE,

PO BOX: 1715-231B, Sangolquí, Ecuador.

^fDepartamento de Química, Universidad Simón Bolívar,

Apartado 89000, Caracas 1086, Venezuela.

^gGrupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas (GETNano),

Diego de Robles y Vía Interoceánica, USFQ, N104-E, Quito, Ecuador.

Received 25 March 2015; accepted 27 May 2015

Se propone un experimento para la medición de la constante de difusividad térmica de muestras líquidas y sistemas coloidales de nanopartículas utilizando el efecto de lente térmica inducida por un diodo láser modulado en frecuencia. El método consiste en medir la señal fototérmica en función de la frecuencia de modulación del láser. A partir de la gráfica experimental obtenida, es posible estimar la difusividad térmica de la muestra si se conoce el radio del haz del láser dentro de la misma. El experimento es calibrado por medio de la estimación de la difusividad térmica del etanol. Los coeficientes de difusividad térmica de soluciones acuosas de Azul Brillante FCF y sistemas de nanopartículas de plata también son estimadas indicando un incremento de hasta un orden de magnitud del sistema de nanopartículas en relación al fluido base. Los resultados obtenidos muestran que el método es robusto, con un costo de implementación reducido y con la sensibilidad necesaria para caracterizar térmicamente materiales líquidos transparentes y semi-transparentes.

Descriptor: Efectos fototérmicos; difusividad térmica; lente térmica; nanopartículas.

An experiment for measuring the thermal diffusivity of a liquid sample and nanoparticle colloidal systems using the thermal lens effect, induced by a frequency modulated laser diode, is proposed. The method consists in measuring the photothermal signal depending on the modulation frequency of the laser. From the experimental data is possible to estimate the thermal diffusivity of the sample if the radius of the laser beam is known. The experiment is calibrated by estimating the thermal diffusivity of ethanol. Thermal diffusivity coefficients of aqueous solutions of Brilliant Blue FCF and silver nanoparticles systems are also estimated indicating an increment of an order of magnitude of the nanoparticles system relative to the base liquid. The results show that the method is robust, with a reduced implementation cost and sensitivity enough to thermally characterize transparent and semi-transparent liquid materials.

Keywords: Photothermal effects; thermal diffusivity; thermal lensing; nanoparticles.

PACS: 42.62.Eh; 07.60.-j; 44.10.+i.

1. Introducción

El efecto de lente térmica (LT) se produce al iluminar un material absorbente con un haz de luz. Debido a la absorción del haz, se genera una distribución térmica que induce un cambio local en el índice de refracción del medio [1-2]. Si el perfil de intensidad del haz de luz es de tipo Gaussiano, entonces la variación de temperatura radial a partir del eje de propagación del haz tiene una función de distribución similar. Esto hace que en el medio, la región más cercana al eje de propagación tenga una temperatura ligeramente mayor que la de los bordes, produciéndose un gradiente térmico que origina la LT [3].

En 1965 se publicó el primer reporte sobre el efecto de LT, el cual fue observado al colocar las muestras líquidas dentro del resonador de un láser de helio-neón a 632.8 nm [1]. Los autores asumieron un cambio del índice de refracción de la muestra en la vecindad del eje de propagación del haz y plantearon lo que se conoce como la aproximación parabólica del efecto de LT [1]. Posteriormente, se analizaron los efectos de las aberraciones esféricas y de convección térmica encontrándose que éstos distorsionan el frente de onda del haz del láser [4]. Otros investigadores han estudiado la dependencia temporal del efecto de la LT contribuyendo a mejorar la precisión analítica y el rango dinámico de la calorimetría de LT [5,6]. Igualmente, varios estudios han ampliado la base de

análisis para incluir nanopartículas metálicas en suspensión, así como métodos de espectroscopia óptica, mostrándose que las nanopartículas pueden influir significativamente en la difusividad térmica del sistema [2,7]. En sistemas coloidales de nanopartículas, las mediciones de la difusividad térmica del medio utilizando el efecto de LT, han mostrado un incremento importante en las propiedades térmicas del líquido base [7]. Este incremento en las propiedades ópticas y térmicas de la muestra es importante desde el punto de vista científico y tecnológico debido a sus diferentes aplicaciones, entre ellas la refrigeración de equipos electrónicos.

En este trabajo, se muestran mediciones realizadas en sistemas de nanopartículas de plata suspendidas en una solución acuosa de colorante Azul Brillante FCF. Las mediciones son realizadas utilizando una adaptación del clásico método de LT, donde la señal fototérmica es medida para diferentes frecuencias de modulación del haz de excitación. Cuando la frecuencia de modulación es incrementada, se observa que la señal fototérmica decrece exponencialmente y el factor de decaimiento depende de la longitud de difusión térmica del medio. Esto permite graficar la señal fototérmica en función de la frecuencia de modulación, haciendo posible estimar experimentalmente el coeficiente de difusión térmica de la muestra. Los resultados experimentales muestran un incremento de hasta un orden de magnitud en la difusividad térmica del sistema de nanopartículas en relación al fluido base. Este incremento o mejoramiento de la difusividad térmica de un líquido debido a la presencia de nanopartículas metálicas en el medio ha sido previamente estudiado utilizando otros métodos fototérmicos [8,9]. No obstante, el método aquí propuesto además de ser robusto tiene la ventaja adicional de utilizar equipos electrónicos y detectores de respuesta lenta, que reducen considerablemente el costo de implementación del mismo.

2. Modelo teórico

El modelo teórico utilizado está basado en el publicado por Rodriguez *et al.* el cual supone que un haz de láser de onda continua induce el efecto fototérmico [7]. Este haz tiene perfil de intensidad Gaussiano y su radio dentro de la muestra es w_0 :

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \exp(-2r^2/w_0^2). \quad (1)$$

Donde P es la potencia incidente del haz del láser y r es la coordenada radial. La ecuación de difusión de calor para el problema fototérmico se puede escribir como:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \theta(r, t) \right) = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} \theta(r, t) + q(r). \quad (2)$$

Donde D es la difusividad térmica de la muestra, $q(r) = \alpha I(r)/\kappa$ es la ecuación de la fuente de calor, siendo κ la conductividad térmica del medio. La Ec. (2) se resuelve

utilizando transformadas de Fourier y de Hankel, lo cual produce la siguiente distribución de temperatura en la muestra:

$$\theta(r, \omega) = \frac{A_0 \eta}{2\pi \kappa} \int_0^\infty \frac{\exp(-k^2 W_0^2/8)}{(k^2 + j\omega/D)} J_0(kr) k dk. \quad (3)$$

Donde A_0 es la potencia absorbida por la muestra, η es un factor que considera las pérdidas de energía por procesos radiativos, k es la variable en el espacio de Hankel y $J_0(kr)$ es la función de Bessel de primera especie de orden cero. Un diafragma (con una relación de diámetro con respecto al haz del láser de aproximadamente 1:4); y un fotodiodo colocados a una distancia z de la muestra detectan los cambios del perfil de intensidad de un láser utilizado como haz de prueba. Se calcula el campo eléctrico del haz de prueba, el cual lleva la variación de fase fototérmica producida por la LT. El cálculo se hace utilizando la teoría de difracción de Fresnel [10] en el campo lejano o plano de detección. La amplitud compleja del campo eléctrico en el plano de detección es entonces una función de la frecuencia de modulación ω del láser, obteniéndose la siguiente expresión [7]:

$$U_1(\omega) = \frac{2\pi j C_1}{j - V} - \frac{C_1 \phi_1}{2(j - V)} \times \exp \left[j \frac{\omega(w_0^2) + 2jw_1^2/(j - V)}{8D} \right] \times E_1 \left[j \frac{\omega(w_0^2) + 2jw_1^2/(j - V)}{8D} \right]. \quad (4)$$

En la Ec. (4) C_1 es una constante, j es la unidad imaginaria, $V \approx z_1/z_c$ es un parámetro que depende de la posición relativa de la muestra en relación a la posición de la cintura del haz del láser, siendo z_c el parámetro confocal. Los radios de los haces de excitación y prueba dentro de la muestra están dados por w_0 y w_1 , respectivamente. La amplitud de la fase fototérmica inducida viene dada por:

$$\phi_1 = \frac{2\pi A_0 \eta L}{\lambda_1 \kappa} \left(\frac{dn}{dT} \right). \quad (5)$$

Donde L es el camino óptico de la muestra, (dn/dT) es el parámetro termo-óptico de la muestra y es la longitud de onda del láser de prueba.

La Ec. (4) expresa el cambio relativo en el campo eléctrico del haz del láser en presencia de la LT, como función de la frecuencia ω y de la posición relativa V de la muestra. Esta expresión puede ser aplicada para el caso del experimento de LT de un solo haz haciendo $w_1 = w_0$. En este caso el haz de excitación es igualmente utilizado como haz de prueba. Cuando la muestra es colocada en la posición de máxima sensibilidad $z = \sqrt{3z_c}$ [10], la Ec. (4) puede ser expresada como:

$$U_1(\omega) = \frac{2\pi j C_1}{j - \sqrt{3}} - \frac{C_1 \phi_1}{2(j - \sqrt{3})} \\ \times \exp \left[j \frac{\omega w_0^2}{8D} \left(1 + 2j / (j - \sqrt{3}) \right) \right] \\ \times E_1 \left[j \frac{\omega w_0^2}{8D} \left(1 + 2j / (j - \sqrt{3}) \right) \right] \quad (6)$$

La Ec. (6) permite la estimación del coeficiente de difusión térmica de la muestra evaluando las variaciones de la intensidad del haz del láser en el plano del detector ($I(\omega) = |U_1(\omega)|^2$) como función de la frecuencia de modulación del haz del láser. Esta variación está relacionada con la variación de voltaje medido en el osciloscopio a través de la siguiente relación:

$$\Delta V(\omega) = \Delta I(\omega)G \quad (7)$$

Donde G es una constante que contiene el factor de amplificación del fotodiodo y del osciloscopio.

3. Detalles experimentales

En la Fig. 1 se presenta un esquema simplificado del montaje experimental utilizado para estimar el coeficiente de difusión térmica de las muestras seleccionadas. Las muestras (M) consisten en una solución acuosa de Azul Brillante FCF (AB_FCF) con una concentración de 1 mM, nanopartículas de plata suspendidas en una muestra de esta solución y etanol puro. El etanol es utilizado para calibrar el montaje experimental. Todas las muestras son colocadas en una cubeta de vidrio de 1 cm de camino óptico. La fuente de luz utilizada para inducir el efecto fototérmico en la muestra, consiste en un diodo láser de onda continua de 405 nm de longitud de onda y una potencia máxima de 40 mW. Este es modulado por medio de un generador de frecuencias (Modulador) que genera un tren de pulsos TTL cuya frecuencia es variada manualmente. El haz de luz es enfocado a un radio de $60 \mu\text{m} \pm 2\%$ dentro de la muestra utilizando una lente positiva (L) de 20 cm de distancia focal. El Detector y el Diafragma forman el sistema de detección de la señal fototérmica inducida en la

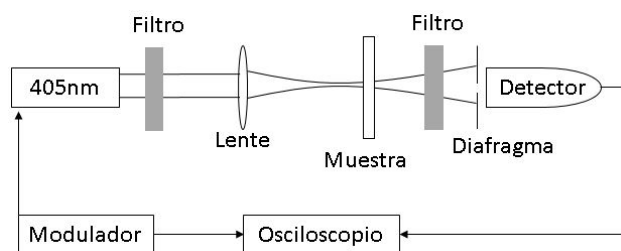


FIGURA 1. Montaje experimental utilizado para medir los coeficientes de difusión térmica en muestras líquidas y sistemas de nanofluidos utilizando el método de lente térmica resuelta en frecuencia.

muestra. Esta señal fototérmica es observada y registrada utilizando un Osciloscopio digital. La señal fototérmica es adquirida 64 veces y posteriormente promediada eliminándose de esta forma el “shot noise” y el ruido de alta frecuencia que no forman parte de la señal fototérmica [11]. Los Filtros consisten en polarizadores lineales y son utilizados para atenuar adecuadamente las intensidades de los haces incidentes sobre la muestra y el detector, respectivamente, evitándose de esta forma la inducción de efectos de convección térmica en la muestra y la saturación del detector.

Para realizar las estimaciones de los coeficientes de difusión térmica de las muestras seleccionadas utilizando las Ecs. (6) y (7), es necesario conocer con precisión el radio del haz del láser dentro de la muestra y la posición de la cintura del haz para estimar el parámetro geométrico V . Estos parámetros fueron medidos utilizando un blanco calibrado para mediciones en microscopia óptica. El blanco calibrado consiste en un portaobjeto de microscopio el cual tiene grabado un disco de 0.6 mm de diámetro. El portaobjeto fue colocado en el portamuestra y con una lente positiva se hizo una imagen del disco sobre una cámara CCD, esta imagen fue utilizada como imagen de referencia. Posteriormente, se hizo incidir el haz del láser sobre el portaobjeto en una posición cercana a la del disco de calibración. Una segunda imagen fue tomada, la cual corresponde al área transversal del radio del haz del láser en la posición del portaobjeto de calibración. Comparando la imagen del disco de calibración y la imagen del área transversal del haz del láser, se determinó directamente el radio del láser en la posición z del portamuestra. Repitiendo este procedimiento para diferentes posiciones relativas al plano focal de la lente positiva, se estimó el valor del radio en la cintura del haz del láser, estimándose de esta manera los valores del radio del haz dentro de la muestra y el valor del parámetro geométrico V .

Las muestras utilizadas se prepararon diluyendo el colorante AB_FCF en agua ultra-pura ($18.3 \text{ M}\Omega$) y se analizaron por espectroscopia UV-VIS y microscopia electrónica. Con la finalidad de obtener las nanopartículas de plata suspendidas en la solución acuosa de AB_FCF, se tomó como estabilizante la solución del colorante previamente indicado y se preparó el sistema de nanopartículas de plata utilizando la técnica de ablación láser. Básicamente, este método consiste en colocar 2 ml de la solución de AB_FCF en un vaso de precipitado (10 ml de volumen), sumergiendo un disco de plata pura de 1 mm de espesor. El disco de plata fue irradiado durante 50 s con un láser pulsado de 1064 nm de longitud de onda y 8 ns de ancho de pulso a una tasa de repetición de 10 Hz. Posteriormente, las muestras fueron colocadas en el montaje experimental propuesto para realizar las mediciones de LT resuelta en frecuencia.

4. Resultados y discusiones

Con la finalidad de determinar las propiedades de absorción óptica de la muestra AB_FCF en ausencia y presencia de nanopartículas de plata, se realizaron espectros de UV-VIS

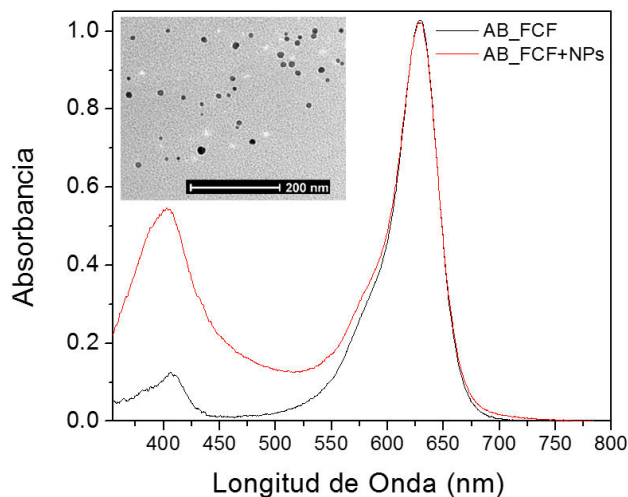


FIGURA 2. Espectros normalizados de absorbancia de las muestras Azul Brillante FCF en agua ultra-pura en ausencia (curva negra) y presencia de nanopartículas de plata (curva roja). La foto insertada corresponde a una imagen de microscopía de transmisión electrónica del sistema de nanopartículas.

(Fig. 2). En el espectro UV-VIS de AB_FCF se pueden apreciar dos picos característicos de absorción ubicados en 408 nm y 628 nm. Nosotros nos enfocamos en el pico de 408 nm debido a que la longitud de onda del láser utilizado y la resonancia plasmónica de las nanopartículas de plata están ubicados en los alrededores de esta banda de absorción. Los espectros de absorbancia de la muestra conteniendo nanopartículas de plata (AB_FCF+NPs) es igualmente mostrado en la Fig. 2. Como refleja este espectro de absorción, la presencia de las nanopartículas de plata suspendidas en la solución se evidencia con el incremento de la absorción óptica debido a la resonancia plasmónica de la plata, alrededor de 400 nm. Dependiendo de la posición de este pico de resonancia plasmónica, es posible estimar el tamaño de las nanopartículas de plata sintetizadas. Adicionalmente, se hicieron mediciones de microscopía de transmisión electrónica como método alternativo para verificar la presencia de las nanopartículas de plata en la solución (fotografía insertada en la Fig. 2). Esta imagen muestra que las nanopartículas de plata sintetizadas por el método de ablación láser son esféricas, con poca agregación, pero con una distribución de diámetros no uniforme. El diámetro máximo de esta distribución de tamaños de nanopartículas está ubicado alrededor de 10 nm. Los espectros de absorción igualmente muestran que el segundo pico de absorción de la muestra AB_FCF no es mayormente afectado por la presencia de nanopartículas de plata en la solución. Esto sugiere que se podría utilizar un láser de 650 nm de longitud de onda para inducir el efecto fototérmico en la muestra y estudiar cualitativa y cuantitativamente la influencia de las nanopartículas de plata en las propiedades térmicas de la solución fuera de la región de resonancia plasmónica de la plata. Este problema está siendo trabajado y será tratado en una publicación posterior.

Una típica señal de LT registrada con el osciloscopio para la muestra de AB_FCF es mostrada en la Fig. 3 (círculos azu-

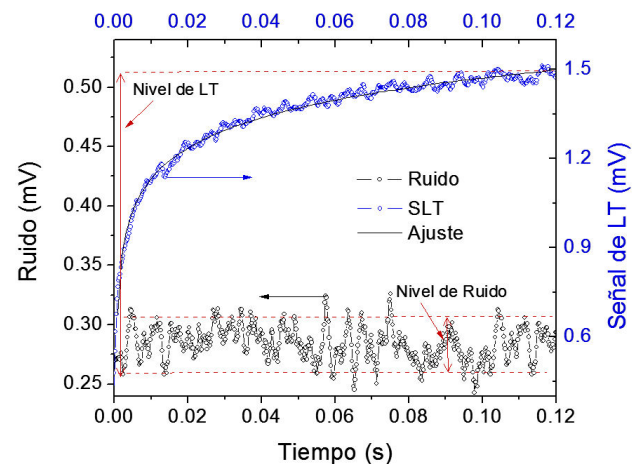


FIGURA 3. Señal fototérmica para la solución de AB_FCF (círculos azules) mostrando el nivel de LT medido en el osciloscopio. La línea continua representa el ajuste teórico realizado con la Ec. (36) de la Ref. 10. En la parte inferior de la Figura se muestra el nivel de ruido (círculos negros) observado en el osciloscopio en ausencia de muestra.

les). La doble flecha roja indica la magnitud de la señal de LT que es medida directamente con el osciloscopio. Se midieron estos niveles de LT para diferentes frecuencias de modulación del haz del láser y utilizando la Ec. (7) estimamos el valor del coeficiente de difusividad térmica de las muestras seleccionadas. La línea continua (Ajuste) corresponde al ajuste teórico realizado a esta curva utilizando el modelo matemático descrito por Sheldon *et al.* [10]. La Fig. 3 también muestra el nivel de ruido observado en nuestras mediciones cuando el haz del láser se deja propagar libremente en el aire.

El método de LT resuelto en frecuencia no necesita utilizar tubos fotomultiplicadores o electrónica de alta velocidad para detectar eficientemente la señal fototérmica. Esto se debe a que el nivel de LT es directamente proporcional a la señal fototérmica inducida a una frecuencia de modulación dada. Este nivel de LT depende exponencialmente de la longitud de difusión de la muestra, la cual es controlada por la frecuencia de modulación del láser. Por lo tanto las mediciones se pueden realizar utilizando detectores de respuesta lenta y ajustar la variación de la señal fototérmica inducida a diferentes frecuencias.

Para estudiar el efecto de las nanopartículas de plata en las propiedades térmicas de la solución base, se realizaron las mediciones de LT resuelta en frecuencia. La Fig. 4 muestra estas mediciones para las muestras seleccionadas (símbolos cuadrados) y sus respectivos ajustes teóricos (líneas continuas), los cuales fueron obtenidos utilizando la Ec. (7) y los parámetros w_0 y V medidos experimentalmente. La gráfica insertada en esta figura muestra los datos experimentales obtenidos para la muestra de etanol, los cuales fueron colectados en el rango de frecuencias donde la señal fototérmica pudo ser medida en base a un adecuado nivel de señal-ruido. A partir de estos datos experimentales, se determinó que la difusividad térmica del etanol es $0.91 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ lo cual

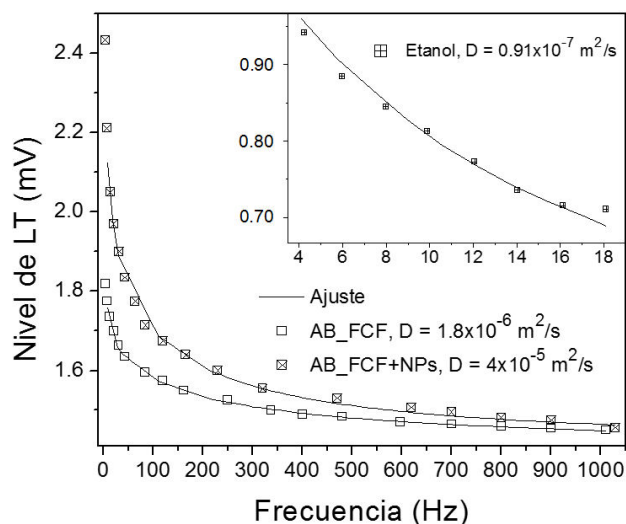


FIGURA 4. Datos experimentales de la señal de LT resuelta en frecuencia para las muestras de etanol (gráfica insertada), Azul brillante FCF en agua ultra-pura en ausencia (cuadrados vacíos) y en presencia de nanopartículas (cuadrados con cruces). Se pueden observar los cambios en la amplitud y decaimiento de la señal fototérmica.

indica una diferencia porcentual aproximada de 4 % en relación al valor reportado en estudios previos [12]. Esta diferencia en el valor de la difusividad térmica se debe principalmente a la imprecisión en la estimación de w_0 , a la dispersión observada en los datos experimentales y a la baja relación señal-ruido observada para esta muestra. La potencia incidente del haz del láser en la muestra de etanol fue de 20 mW y el factor de fase ϕ_1 obtenido del ajuste fue de 0.1 Rad.

Una vez realizada la calibración del montaje experimental, se realizaron las mediciones con la muestra de AB_FCF. Debido a la presencia de absorción óptica a la longitud de onda del láser se observaron efectos de convección térmica, distorsionando el haz del láser en el plano de observación. Por lo tanto, la potencia incidente fue reducida a 5 mW utilizando el polarizador lineal F y así obtener un adecuado nivel de señal de LT sin la influencia de la convección térmica. El ajuste realizado a los datos experimentales produjeron un valor de $1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para el coeficiente de difusividad térmica de la muestra AB_FCF y un valor de 0.11 Rad para la fase ϕ_1 . Las mediciones de la muestra de AB_FCF+NPs fueron realizadas bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas en la muestra AB_FCF. A partir de los datos experimentales graficados en la Fig. 4, se observa un incremento en la amplitud de la señal fototérmica. Este incremen-

to se debe al aumento de la absorción óptica de la muestra a longitudes de onda cercanas a los 400 nm. A partir del ajuste teórico realizado a los datos experimentales de la muestra AB_FCF+NPs, el coeficiente de difusividad térmica de esta muestra es de $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, lo que indica un incremento de un orden de magnitud en relación al fluido base, que está constituido por la muestra AB_FCF. Este comportamiento en la difusividad térmica del fluido base en presencia de nanopartículas, ha sido previamente reportado por otros investigadores [13,14]. Estos estudios han mostrado que cuando los órdenes de magnitud de las dimensiones de las partículas y del camino libre medio son similares, los efectos de dispersión de fonones tienden a reducirse. Esto es reflejado en un incremento de la difusividad térmica del medio [15]. Igualmente, hay una resistencia térmica en la interface nanopartícula-líquido, por lo tanto un incremento en la difusividad térmica del medio debe ser observado [16].

5. Conclusiones

Se presentó un esquema teórico y experimental de LT modulado en frecuencia que permite la estimación del coeficiente de difusividad térmica de muestras líquidas. El modelo teórico fue verificado midiendo la difusividad térmica de una muestra de etanol puro, obteniéndose un error porcentual de 4 % en relación al valor del coeficiente de difusividad térmica reportado previamente.

Las mediciones realizadas en las soluciones de Azul brillante FCF en ausencia y presencia de nanopartículas de plata, muestran un incremento de hasta un orden de magnitud en el coeficiente de difusividad térmica del medio cuando las nanopartículas de plata son insertadas en la solución. Esto indica que las propiedades térmicas de un líquido pueden ser ajustadas, dando la posibilidad de ser utilizado en aplicaciones tecnológicas tales como refrigerante de circuitos electrónicos.

Los resultados obtenidos con el esquema teórico-experimental propuesto, muestran que el mismo posee suficiente sensibilidad para ser utilizado en la caracterización térmica de materiales tanto transparentes como semitransparentes.

Agradecimientos

LGR, LPC, AD-B y JLP agradecen a la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) del Ecuador por el financiamiento brindado a través del Proyecto Becas Prometeo.

1. J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3.
2. J.F. Sánchez Ramírez, J.L. Jiménez Pérez, R. Carbajal Valdez, A. Cruz Orea, R. Gutiérrez Fuentes, and J.L. Herrera-Pérez, *Int. J. Thermophys.* **27** (2006) 1182.
3. L. Rodríguez, J. Ramirez y A. Marcano, *Rev. Mex. Fís.* **51** (2005) 1.
4. J. Whinnery, D. Miller, and F. Dabby, *IEEE J. of Quantum Electron.* **3** (1967) 382.

5. N.J. Dovichi and J.M. Harris, *Anal. Chem.* **51** (1979) 728.
6. N.J. Dovichi and J.M. Harris, *Anal. Chem.* **53** (1980) 107.
7. L. Rodriguez, J.F. Cárdenas-García, and C. Costa Vera, *Opt. Lett.* **39** (2014) 3406.
8. J.L.J. Pérez, R.G. Fuentes, J.F.S. Ramírez, and A.C. Orea, *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **153** (2008) 159.
9. J.L.J. Perez *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 701.
10. S.J. Sheldon, L.V. Knight, and J.M. Thorne, *Appl. Opt.* **21** (1982) 1663.
11. W.B. Davenport Jr. and William L. Root, *Mcgraw-Hill Book Company*, (Inc., New York-Toronto-London, 1958).
12. S.E. Bialkowski, Vol. 134, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996).
13. S.M.S. Murshed, K.C. Leong, and C. Yang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 5316.
14. R. Gutiérrez Fuentes, J. F. Sánchez Ramírez, J. L. Jiménez Pérez, J. A. Pescador Rojas, E. Ramón-Gallegos, and A. Cruz-Orea, *Int. J. Thermophys.* **28** (2007) 1048.
15. D.G. Cahill, W.K. Ford, and K.E. Goodson, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 793.
16. C.W. Nan, R. Birringer, and D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 6692.