

# Universidade Estadual de Maringá



*Centro de Ciências Exatas  
Pós-Graduação em Física*

---

## Dissertação de Mestrado

*Montagem e avaliação da técnica de Microscopia  
Fototérmica de Reflexão para medida de propriedades  
termo-ópticas de metais*

**Pablo Nabuco Portes**

---

**Maringá - 2014**

# Dissertação de Mestrado

---

## *Montagem e avaliação da técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão para medida de propriedades termo-ópticas de metais*

**Pablo Nabuco Portes**

Orientador:  
Prof. Dr. Antonio Carlos Bento.  
Grupo de Estudos dos Fenômenos  
Fototérmicos.

Dissertação de mestrado apresentada  
à Universidade Estadual de Maringá,  
Programa de Pós-Graduação em Física,  
para a obtenção do título de Mestre em  
Física.

---

**Maringá - 2014**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

P849m Portes, Pablo Nabuco  
Montagem e avaliação da técnica de microscopia fototérmica de reflexão para medida de propriedades termo-ópticas de metais. / Pablo Nabuco Portes. -- Maringá, 2014.  
98 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Microscopia fototérmica de reflexão. 2. Propriedades ópticas de metais. 3. Microscopia óptica de reflexão. 4. Coeficiente de termorefletância. 5. Difusividade térmica. I. Bento, Antonio Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 537.5353

*À minha família e amigos...*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que tiveram relação direta ou indireta na realização deste trabalho.

À minha família e amigos pelo incentivo e carinho.

Aos meus colegas de laboratório e professores pela ajuda e dicas.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Bento pelo apoio e dedicação.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

# Sumário

<b>RESUMO</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 1: Propriedades Ópticas dos Metais</b>	<b>9</b>
1.1 Breve História dos Metais	9
1.2 Ondas em Metais	11
1.3 Tratamento corpuscular	12
1.4 Reflexão Metálica	14
<b>CAPÍTULO 2: As técnicas de Microscopia Fototérmica de Reflexão</b>	<b>18</b>
2.1 Efeitos Fototérmicos	18
2.2 Microscopia Fototérmica de Reflexão	22
2.2.1 Excitação por campo elétrico	23
2.2.2 Excitação por campo magnético	29
2.2.3 Fotorefletância Modulada (Técnica de dois feixes)	33
<b>CAPÍTULO 3: Soluções das Equações de Difusão</b>	<b>36</b>
3.1 Propagação do Calor	36
3.2 Equação de Difusão de Calor	37
3.3 Resolução das Equações de Difusão	41
3.3.1 Meio semi infinito com fontes planares	41
3.3.2 Meio semi infinito com fontes pontuais	43
3.3.3 Meio semi infinito com fontes Cilíndricas	45
<b>CAPÍTULO 4: Materiais e Métodos</b>	<b>54</b>
4.1 Desenvolvimento Experimental	54
4.2 Preparação das Amostras	58

<b>CAPÍTULO 5: Resultados e Discussão</b>	<b>60</b>
<b>5.1 Teste do Sinal Fototérmico em função da Potência do laser bomba</b>	<b>60</b>
<b>5.2 Teste do Sinal Fototérmico em função da Frequência do laser bomba</b>	<b>64</b>
<b>5.3 Refletância em função Posição do espelho de prata</b>	<b>68</b>
<b>5.4 Medidas dos coeficientes de termorefletância (<math>dR/dT</math>)</b>	<b>70</b>
<b>5.5 Medidas da difusividade térmica</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 6: Conclusão e Perspectivas</b>	<b>77</b>
<b>APENDICE A: Programa de Aquisição de Dados</b>	<b>79</b>
<b>APENDICE B: Medidas em Amostra de Silício</b>	<b>85</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>89</b>

## RESUMO

A inovação científica faz-se necessária dia após dia, e a busca por técnicas experimentais que permitam abranger novas perspectivas de estudos se torna cada vez mais importante. Neste trabalho, tivemos como meta montar a técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão (MFR) para servir como uma nova ferramenta dos laboratórios de física da UEM. Ela se baseia na dependência da variação da refletância da amostra quando submetida a uma excitação modulada, em nosso caso, feita com a utilização de um laser de bombeio. Depois de posta em funcionamento, buscou-se fazer testes para averiguar a eficiência da montagem. Utilizou-se, para isso, amostras metálicas encontradas com facilidade na oficina mecânica da Universidade. Quais sejam: alumínio, cobre, ferro, aço inox 316, latão e níquel. Os testes iniciais, se concentraram em medir o comportamento do sinal fototérmico em função da potência e da frequência de modulação do feixe bomba. Todas as amostras medidas apresentaram comportamento coerente do sinal fototérmico, diretamente proporcional à potência e inversamente proporcional à frequência. Em seguida, com um espelho de prata coberto com regiões de fita isolante (preta), fez-se um mapa simples de refletividade da amostra, que atestou o bom funcionamento e comunicação com o motor de passo. Por último, foram realizadas medidas de refletância em duas temperaturas distintas, 25° C e 75° C, com o auxílio de um peltier e um controlador de temperatura, para o cálculo do  $dR/dT$  das amostras. Apresentamos ainda resultados obtidos para uma amostra de silício, a qual passou pelos mesmos testes dos metais, e permitem-nos concluir que, em vista do tempo e das dificuldades de montagem, pode-se aperfeiçoar o sistema para estudo de semicondutores por fotoreflêtância óptica.

## ABSTRACT

The scientific innovation is showing itself to be necessary day after day. So the search for experimental techniques that allow perspectives of new studies are important. In this study, the goal is to build the Photothermal Microscopy of Reflection technique (PMR). It is intended to be a tool for the physics laboratories at UEM. It takes base on the dependency of the reflectance variation on the sample, when this sample is submitted to a modulated state of excitation, in this study case, done with the pump laser. After the system started working, tests were made in order to check its efficiency. In this process, metallic samples easily founded at the UEM's workshop were used. This samples were: aluminum, cooper, iron, stainless steel 316, brass and nickel. These initial tests had as goal to measure the photothermal signal according to the power and the modulation frequency of the pump beam. All measured samples showed a consistent behavior, directly proportional to the power and inverse to the frequency. Then, with a silver mirror covered in some spots with a black tape, a simple sample reflectivity map was made, just to test if the system was working properly. After that, some measures of reflectance were taken in two different temperatures, 25°C and 75°C, with assistance of a Peltier and a temperature controller, in order to calculate  $dR/dT$  of the samples. We exhibited results obtained through the silicon sample, which was submitted to the same tests as the metals, and allow to conclude that, despite the short time and the assemble difficulties, improvements can be made to de system for studies of semiconductors by optical photoreflectance.

## INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste trabalho foi focado no projeto, desenvolvimento e montagem da técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão. Técnica esta que ao longo de alguns anos já vinha sendo estudada por ex-alunos do GEF (Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos), e que agora teve mais uma etapa de sua evolução concluída.

Desde o principio, a instalação da técnica vem demandando um exercício repetitivo de montagem e alinhamento do aparato, com várias trocas e readequações de peças e equipamentos, tentando-se otimizá-la em relação ao que o laboratório pode oferecer como técnica auxiliar de pesquisa.

Por fim, chegamos ao que podemos considerar um bom passo no estabelecimento desta nova ferramenta de estudos. Para garantirmos de que todo o trabalho promoveu não só um crescimento da nossa capacidade instrumental, mas também que a técnica pode começar a ser utilizada de forma mais incisiva, foram feitos alguns testes básicos, porém de considerável relevância para a conclusão de que o proposto como objetivo foi realizado.

Na abertura do texto foi feita uma explanação sobre o comportamento termo-óptico dos materiais que utilizamos nos testes, especificamente metais encontrados com facilidade na oficina mecânica da UEM, assim como uma revisão da teoria necessária para o entendimento da aplicação da técnica. Em seguida dedicamos um capítulo que aborda as formas diferentes de construção da Microscopia Fototérmica de Reflexão. Continuando, o capítulo seguinte é focado na resolução da equação de difusão de calor para os nossos casos de interesse. Os detalhes de todo o processo de montagem, especificação de equipamentos e preparação de amostras do experimento estão expostos no quarto capítulo. Finalizamos com a análise dos resultados obtidos no tratamento de propriedades ópticas e térmicas das amostras estudadas, bem como com a conclusão a respeito dos avanços e dificuldades de todo o trabalho. No apêndice A, fornecemos o diagrama de blocos do programa criado para a automação do aparato, e aquisição de informação de cada medida. E no apêndice B, trazemos resultados de medidas realizadas em amostras de silício, que estão separadas devido a forma diferente de tratamento.

## CAPÍTULO 1

### Propriedades Ópticas de Metais

#### 1.1 Breve História dos Metais

Desde os primórdios da humanidade o homem tem tentado manipular a natureza para tornar a vida mais confortável, eficiente e proveitosa. Um dos maiores passos dados nesse sentido, deu-se num período histórico conhecido como Era dos metais. Esta longa fase pré histórica sucedeu a idade da pedra lascada e a idade da pedra polida, e ainda é dividida em três capítulos importantes: a idade do cobre, a idade do bronze e a idade do ferro. Juntos, os três estágios (pedra lascada, polida e metais) compreendem de quatro milhões de anos antes de Cristo até 12 mil anos antes de Cristo, de acordo com as teorias mais aceitas <sup>[1]</sup>. A partir do surgimento da era dos metais, tiveram início as mais fortes transformações que denotam o aparecimento das primeiras civilizações da antiguidade. Isto demonstra o quanto a história dos metais se confunde com a história da humanidade, e quão importante foi ao homem descobrir como dominar este tipo de material.



*Figura 1: Artefatos de metal produzidos na antiguidade <sup>[2]</sup>.*

Milhares de anos se passaram, mas os metais continuaram tendo um papel indispensável para o homem. Embora não pareça, eles ainda são usados, em sua maioria, para fabricar ferramentas e realizar os mesmos tipos de atividades da Pré-História. A fundição dos

primeiros metais (cobre, bronze e ferro) permitiu ao homem construir utensílios básicos para caçar, pescar, cultivar a agricultura e guerrear. Nos dias de hoje, o gigantesco desenvolvimento da agricultura e pecuária só foi possível graças ao aprimoramento dos maquinários que, em grande parte, possuem todas as suas partes completamente compostas por metais. Sem contar os automóveis e outros tipos de meios de transporte que vão de bicicletas a foguetes aeroespaciais, todos carregados de ligas metálicas. Por fim, e não diferente da antiguidade, as guerras da atualidade estão lastreadas nos metais, seja nas armas da criminalidade diária, seja nos mísseis teleguiados. Para o bem e para o mal, a humanidade está assentada sobre um mundo de metal <sup>[1]</sup>.



*Figura 2: Alguns exemplos de tecnologias desenvolvidas com o aperfeiçoamento da utilização de metais.*

Para que todo este desenvolvimento a cerca das aplicabilidades dos matérias metálicos tenha acontecido, foi necessário um estudo muito amplo sobre todas as suas propriedades. Não é a toa que a grande maioria dos metais tem características físicas e químicas muito bem definidas. Visando está vantagem e a facilidade de se obter amostras metálicas é que optamos por utilizá-los em nosso trabalho. Abordaremos agora o comportamento dos metais quando estes são submetidos interação com a radiação eletromagnética<sup>[2]</sup>.

## 1.2 Ondas em Metais

Quando se incide um feixe de luz sobre um metal, o campo elétrico incidente  $\mathbf{E}$  interage com as cargas elétricas livres do material (elétrons) e gera uma corrente em uma área unitária que se relaciona com a condutividade do meio ( $\sigma$ ).

Em materiais dielétricos não existem elétrons livres (ou de condução) e ( $\sigma = 0$ ). Em condutores ideais, a condutividade seria infinita ( $\sigma = \infty$ ), no entanto, este comportamento não se verifica para o caso de metais reais, pois os elétrons colidem com a rede ou com impurezas e imperfeições do meio, transformando energia eletromagnética em calor.

Como podemos observar nas equações de Maxwell para meios contínuos, à medida que se varia o campo elétrico no tempo dá-se origem a uma tensão e, conseqüentemente, correntes começam a circular no material. As características resistivas do meio fazem com que a luz seja convertida em calor, explicitando assim uma característica absorvedora <sup>[3]</sup>.

Para analisarmos o comportamento das ondas nos metais, podemos utilizar a equação habitual de ondas para materiais resistivos, desde que, a permissividade  $\epsilon$ , assim, o índice de refração, seja definido como uma quantidade complexa:

$$\tilde{n} = n_R - in_I \quad (1)$$

Obtém-se uma solução do tipo onda plana monocromática no interior do condutor propagando-se em coordenadas cartesianas, na qual o eixo  $y$  representa a profundidade. Esta pode ser representada por:

$$E = E_0 \cos(\omega t - ky) \quad (2)$$

ou, em função de  $\tilde{n}$ :

$$E = E_0 \cos \omega(t - \tilde{n}y / c) \quad (3)$$

utilizando-se de exponenciais complexas, terminamos com:

$$E = E_0 e^{(-\omega n_I y / c)} e^{i\omega(t - n_R y / c)} \quad (4)$$

A medida que a onda se propaga na direção  $y$  dentro do condutor, sua amplitude,  $(E_0 e^{(-\alpha n_1 y/c)})$ , atenua-se exponencialmente. Como a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude, tem-se:

$$I(y) = I_0 e^{-\alpha y} \quad (5)$$

Com  $I_0$  sendo a intensidade que atinge a superfície do metal, e  $(\alpha = 2(\omega n_1 / c))$  o coeficiente de atenuação. A densidade de fluxo decai de um fator  $(e^{-1} = 1/3)$  a uma distância  $(y = 1/\alpha)$ , conhecida como profundidade de penetração. É a profundidade de penetração que define a capacidade de transparência de um material. Para isso ela deve ser grande em comparação com a espessura do objeto.

O brilho e a aparência acinzentada da maioria dos metais se deve ao fato deles possuírem uma profundidade de penetração extremamente pequena, comparada aos outros materiais. Isso explica sua grande capacidade refletiva, consequência da onda incidente não conseguir penetrar efetivamente na matéria. Apenas uns poucos elétrons absorvem energia, mas logo a dissipam para o meio. Mesmo assim, para películas extremamente finas, parte da radiação pode atravessar o material <sup>[4]</sup>.

### 1.3 Tratamento corpuscular

Vamos agora analisar como um metal se comporta a luz da natureza corpuscular da matéria. A diferença neste tratamento se torna mais evidente quando aumentamos a frequência da radiação que incide no condutor. Considere-o constituído por um conjunto de osciladores forçados e amortecidos. Os elétrons de condução, que determinam as propriedades ópticas dos metais, não possuem força de restituição, portanto, quando são atingidos com uma onda eletromagnética ficam em oposição de fase com a força de excitação, isso faz com que eles irradiem ondas secundárias que tendem a cancelar a perturbação incidente. Resultando numa onda refratada que se atenua rapidamente.

Quando o campo médio a que um elétron livre está sujeito dentro de um condutor depende apenas do campo aplicado, a equação de dispersão pode ser escrita como <sup>[4]</sup>:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{Nq_e^2}{\epsilon_0 m_e} \left[ \frac{f_e}{-\omega^2 + i\gamma_e \omega} + \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \right] \quad (6)$$

Nesta equação, o primeiro termo entre parênteses se refere aos  $f_e$  elétrons de condução de cada átomo que não tem frequências naturais de vibração. O segundo, aos elétrons ligados. Para termos uma idéia da resposta dos metais à luz, vamos simplificar esta equação desprezando a contribuição dos elétrons ligados, e assumindo que  $\gamma_e$  é ínfimo para frequências  $\omega$  elevadas, pois, a altas frequências, os elétrons realizam muitas oscilações em meio a colisões consecutivas. Assim ficamos com:

$$n^2(\omega) = 1 - \frac{Nq_e^2 f_e}{\epsilon_0 m_e \omega^2} \quad (7)$$

Os elétrons e íons positivos dentro do material se comportam como um plasma cuja densidade varia com a frequência natural  $\omega_p$ , a frequência de plasma. Pode-se mostrar que

esta frequência é igual a  $\left( \frac{Nq_e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}}$ , portanto:

$$n^2(\omega) = 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \quad (8)$$

A frequência de plasma funciona como um valor crítico. Abaixo dela o índice de refração do metal é predominantemente complexo, e a onda transmitida se atenua exponencialmente a partir da superfície. Para valores de frequência maiores que o da frequência de plasma, a parte real do índice de refração do meio predomina, a absorção é pequena e o condutor torna-se transparente.

A tabela 1 mostra algumas frequências de plasma de metais alcalinos.

<b>Critical Wavelengths and Frequencies for Some Alkali Metals</b>			
Metal	$\lambda_p$ (observed) nm	$\lambda_p$ (calculated) nm	$\nu_p = c/\lambda_p$ (observed) Hz
Lithium (Li)	155	155	$1.94 \times 10^{15}$
Sodium (Na)	210	209	$1.43 \times 10^{15}$
Potassium (K)	315	287	$0.95 \times 10^{15}$
Rubidium (Rb)	340	322	$0.88 \times 10^{15}$

*Tabela 1: Comprimentos de onda ( $\lambda_p$ ) e frequências ( $\nu_p$ ) críticas para alguns metais alcalinos [4].*

Isso mostra que, em geral, os metais tendem a ser transparentes para raios X. Outro exemplo, se encontra nas viseiras de capacetes das roupas especiais dos astronautas da missão Appolo. Elas continham uma fina camada de ouro que refletia cerca de 70% da luz incidente, e era utilizada em condições de grande luminosidade, com ângulos de incidência solar reduzidos e frontais, que refletiam fortemente no infravermelho, mas transmitiam no visível [4].

## 1.4 Reflexão Metálica

Vamos agora tratar do coeficiente de reflexão dos metais. A refletância propriamente dita. Considere uma onda plana incidente numa superfície metálica. Em um bom condutor a onda transmitida propaga-se segundo a normal a essa superfície, independente do ângulo de incidência  $\theta_i$ . Para o caso de incidência normal, com  $n_i = 1$  e  $n_t = \tilde{n}$ , e  $\tilde{n}$  sendo o índice de refração complexo. Podemos deduzir a expressão para a refletância [4]:

$$R = \left( \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right) \left( \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right)^* \quad (9)$$

e, portanto, uma vez que  $\tilde{n} = n_R - in_I$ , temos:

$$R = \frac{(n_R - 1)^2 + n_I^2}{(n_R + 1)^2 + n_I^2} \quad (10)$$

Se supusermos o caso em que a condutividade do metal é zero, então  $n_I = 0$ , e recuperamos a expressão para dielétricos, onde o índice de refração é puramente real e o coeficiente de atenuação  $\alpha$  é nulo. Assim  $n_I = n_R$  e a equação (10) pode ser escrita como:

$$R = \left( \frac{n_I - n_i}{n_I + n_i} \right)^2 \quad (11)$$

Quanto maior for  $n_I$  em relação à  $n_R$ , maior será a refletância  $R$ . Para o caso em que  $\tilde{n}$  é puramente imaginário, toda a incidência é refletida ( $R=1$ ). Mesmo assim, diante de tudo que falamos, é muito importante perceber que por mais diferentes que sejam as componentes do índice de refração de um metal, há outro fator que deve ser levado em consideração na determinação de sua refletância, o comprimento de onda da luz que incide sobre ele. Vamos exemplificar com o auxílio da tabela 2. Podemos observar que mesmo com a componente complexa menor ( $n_I = 2,4$ ), o sódio possui uma refletividade ( $R$ ) maior que o estanho e que o cristal de gálio.

Metal	Parte Real ( $n_R$ )	Parte Complexa ( $n_I$ )	Refletância ( $R$ )
Sódio Sólido	0,04	2,4	0,9
Estanho	1,5	5,3	0,8
Cristal de Gálio	3,7	5,4	0,7

Tabela 2: Refletância de alguns metais para um comprimento de onda de 583,9 nm <sup>[4]</sup>.

A figura 3 mostra que o comportamento de  $R_{\perp}$  e  $R_{\parallel}$  (componente perpendicular e paralela do campo elétrico refletidos, respectivamente), para uma incidência oblíqua, são

típicos de matérias absorvedores. E como em dielétricos (figura 4),  $R_{\parallel}$  tem um mínimo não nulo para o ângulo principal de incidência.

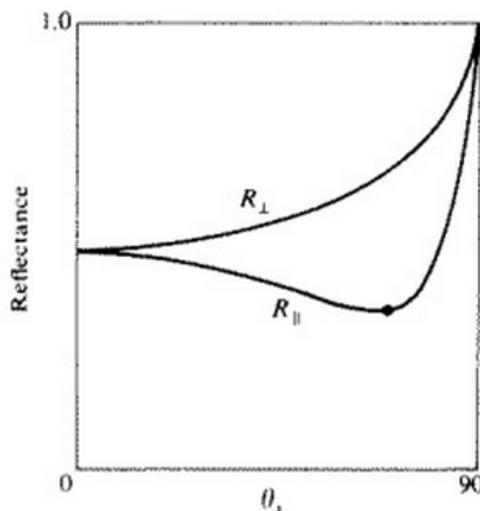


Figura 3: Refletância típica para um feixe de luz branca linearmente polarizada, incidente num meio absorvente<sup>[7]</sup>.

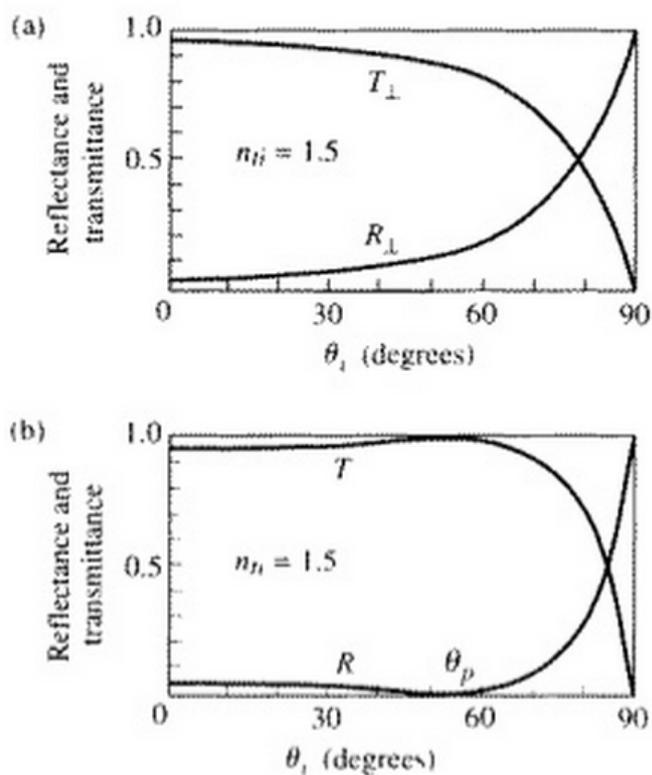


Figura 4: Refletância e transmitância em função do ângulo de incidência<sup>[7]</sup>. (a) Para as componentes perpendiculares. (b) Para as componentes paralelas.

Podemos ainda observar por meio da figura 5, aquilo que afirmamos nos dois tópicos anteriores. Ela nos mostra a refletância em função do comprimento de onda para vários filmes metálicos, depositados em condições ideais e sob incidência normal. Vemos com facilidade que a prata, por exemplo, é uma excelente refletora no visível, mas no ultravioleta torna-se praticamente transparente.

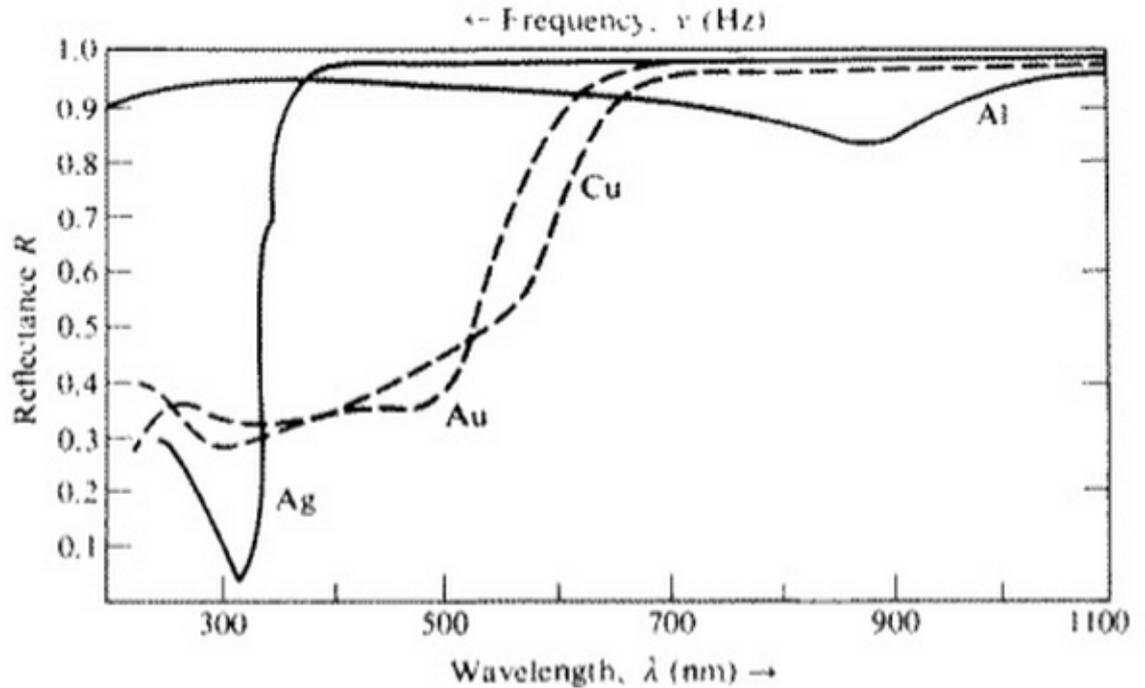


Figura 5: Refletância de alguns filmes metálicos em função do comprimento de onda [4].

A reflexão em metais também provoca variações de fase tanto nas componentes paralela quanto perpendicular ao plano de incidência. Este desvio fica entre 0 e  $\pi$ , com exceção de  $\theta_i = 90^\circ$ , neste caso, tal como para um dielétrico, a fase de ambas as componentes varia de  $\pi$  [4].

## ***CAPÍTULO 2***

### **As técnicas de Microscopia Fototérmica de Reflexão**

#### **2.1 Efeitos Fototérmicos**

O efeito Fototérmico é baseado na mudança foto-induzida do estado térmico de uma amostra, ou seja, ondas eletromagnéticas provocando geração de calor em um meio material. Os métodos utilizados para se medir os parâmetros termodinâmicos resultantes deste efeito (temperatura, pressão, densidade), são os mais diversos, e sua escolha é feita de acordo com sua sensibilidade. Em geral, existem as técnicas espectroscópicas, em que se monitoram o aquecimento da amostra, e se detalha os processos de absorção óptica tentando determinar a estrutura de bandas de energia do material. E as microscópicas, nas quais se conhece com precisão a fonte óptica de aquecimento e a utiliza para monitorar propriedades térmicas e estruturais de uma amostra<sup>[5,6]</sup>.

A enorme eficácia dos métodos fototérmicos em detectar variações muito pequenas na temperatura de uma amostra, valores próximos de  $10^{-7}$  K em sistemas otimizados<sup>[7]</sup>, os torna extremamente úteis no estudo de materiais com baixa absorbância.

Um experimento fototérmico pode utilizar como fonte de aquecimento um feixe de laser, fontes de radiação eletromagnética com apenas um comprimento de onda (monocromáticas) ou com vários comprimentos diferentes (policromática). A fonte tipo laser leva algumas vantagens em relação às outras. Primeiro porque possuem propriedades de coerência temporal e espacial, permitindo que a luz seja focalizada em pequenos volumes, e possibilitando que se use amostras de tamanho reduzido. A outra vantagem é sua alta pureza espectral e intensidade, uma vez que o sinal fototérmico é proporcional à potência do laser, como mostraremos neste trabalho.

Podemos aplicar as técnicas fototérmicas em praticamente todo tipo de material. Desde sólidos, líquidos e gases, até pastas e materiais biológicos<sup>[8]</sup>. As propriedades físicas mais comumente medidas são: velocidade de ondas acústicas<sup>[9]</sup>, velocidade de recombinação em semicondutores<sup>[10]</sup>; difusividade térmica<sup>[11-13]</sup>, condutividade térmica<sup>[14-16]</sup>, difusão eletrônica<sup>[17]</sup>, tempos de vida de portadores<sup>[18-20]</sup>, temperatura<sup>[21]</sup>, índice de refração<sup>[22]</sup>, espessuras de filmes e camadas<sup>[23,24]</sup>, delaminações de filmes<sup>[25]</sup>, coeficiente de absorção

óptica [26,27], coeficiente de expansão volumétrica [28]; resistências térmicas [29-32]; constantes de reações químicas [33] e imageamento de estruturas [34-38].

Para entendermos melhor o funcionamento do processo foto-gerado, devemos nos focar na interação da radiação com a matéria. Quando o feixe de luz atinge a superfície de determinado objeto, parte dela é refletida, outra absorvida e, em alguns casos, pode ocorrer de uma quantidade desta radiação atravessar o material. Vamos nos concentrar na porção que é absorvida, é esta a responsável pela geração das ondas térmicas que se propagarão na amostra.

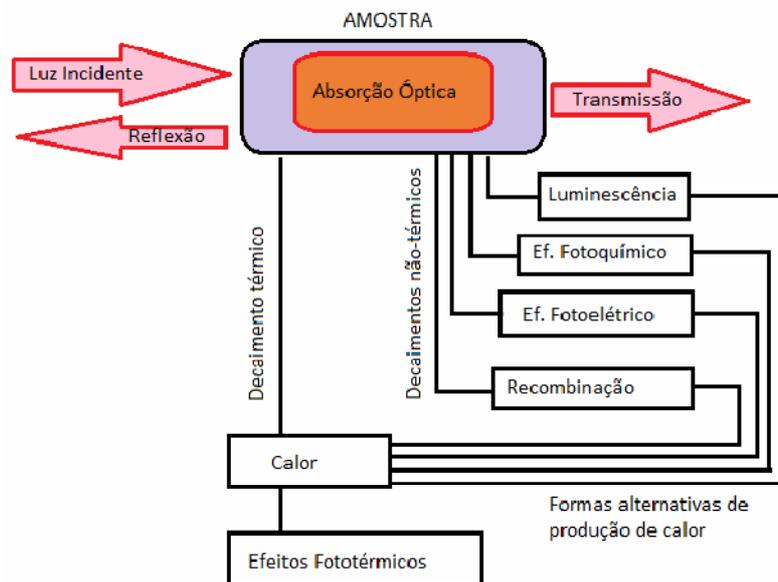


Figura 6: Processos provenientes da interação da luz com a matéria [5].

Uma vez que a radiação eletromagnética na faixa do U.V. e visível é absorvida, ela faz com que a matéria atinja estados de energia excitados. No processo de relaxação, quando os elétrons buscam retornar ao estado fundamental, é então transferida energia para a amostra. Se o processo de relaxação for radiativo, a maior parte desta energia se perderá como forma de luz. É o caso fenômenos de luminescência, por exemplo. Caso a relaxação seja não radiativa, toda a energia absorvida é transferida para a amostra provocando o seu aquecimento. Tanto processos radiativos como não radiativos produzem o aumento da energia da amostra na forma de calor. Este, por sua vez, gera um desequilíbrio térmico em diferentes regiões do material. Para restabelecer a igualdade térmica surge um gradiente de temperatura e, assim, uma transferência de energia. Nesta etapa aparecem alterações nos parâmetros

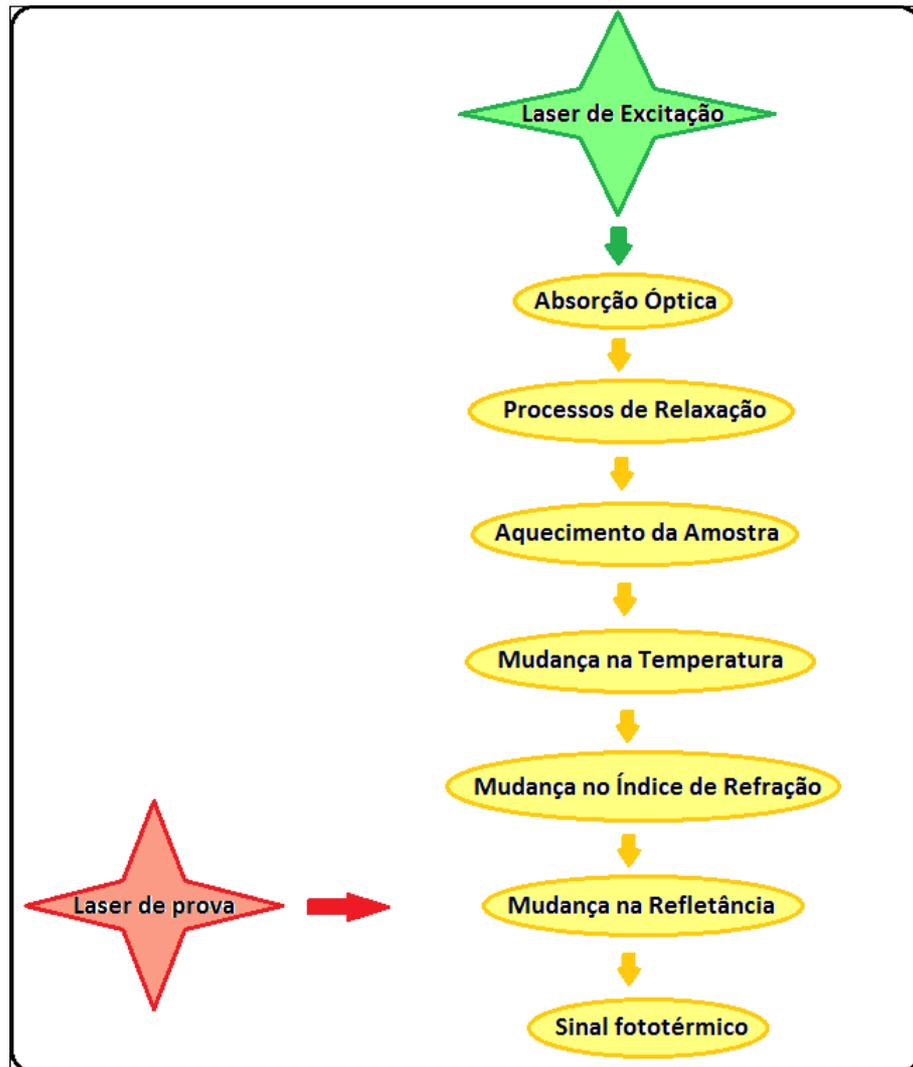
termodinâmicos do material, e dependendo da técnica utilizada, pode-se medir propriedades específicas do mesmo.

Na tabela 3 mostramos as técnicas fototérmicas mais comuns, e as relacionamos com as propriedades que medem e os respectivos parâmetros termodinâmicos responsáveis pela geração do efeito.

Parâmetro termodinâmico	Propriedade medida	Técnica de detecção
Temperatura	Temperatura	Fotopiroeletrica
	Refletancia	Microscopia Fototérmica de Reflexão
	Emissão infravermelha	Radiometria Infravermelha
Pressão	Onda acústica	Espectroscopia Fotoacústica
Densidade	Índice de refração	Lente Termica
		Deflexão Fototérmica (Efeito Miragem) Difração Fototérmica
	Deformação da superfície	Microscopia Fototérmica de Deflexão

*Tabela 3 – Métodos Fototérmicos mais comuns <sup>[6]</sup>.*

Como nosso objetivo foi o de trabalhar com a técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão, estamos interessados em medir a refletância de nossa amostra. De forma bem básica especificamos na figura 7 como funciona o processo gerador deste sinal fototérmico.



*Figura 7: Processos de geração do sinal fototérmico para a Microscopia Fototérmica de Reflexão.*

Nela podemos ver que o responsável pelo aquecimento da amostra é o laser de excitação ou bombeamento. Este aquecimento provoca alteração na temperatura e, conseqüentemente, altera o estado da amostra possibilitando que o laser de prova seja sensibilizado pela mudança na refletância do material, nos fornecendo assim, o sinal fototérmico. Trataremos com mais atenção esta parte nos próximos tópicos, quando especificaremos a técnica toda.

## 2.2 Microscopia Fototérmica de Reflexão

Ao utilizarmos uma fonte de energia com intensidade modulada para excitar determinado material, este pode ter suas propriedades ópticas alteradas pela absorção da energia incidente. O resultado disto se dará em variações periódicas no índice de refração complexo da amostra, de acordo com a frequência de modulação da excitação. Para detectarmos essas variações no termo complexo do índice de refração, podemos fazer uso de um feixe de prova contínuo que, refletido pela superfície da mesma, nos permite medir a variação de sua refletância  $\Delta R$ . O limite físico de detecção imposto pela técnica é da ordem de  $10^{-7} / \sqrt{Hz}$ , mas na maioria dos materiais o sinal da refletância relativa é da ordem de  $10^{-4}$ , ou seja, bem abaixo desta restrição [39].

A MFR (Microscopia Fototérmica de Reflexão) ou, em alguns casos, MOR (Microscopia Óptica de Reflexão), foi observada pela primeira vez por E. Y. Wang et al [40] em 1967, e a variação da refletância, interpretada como estando associada a modulação das bandas de energia de estados eletrônicos do material.

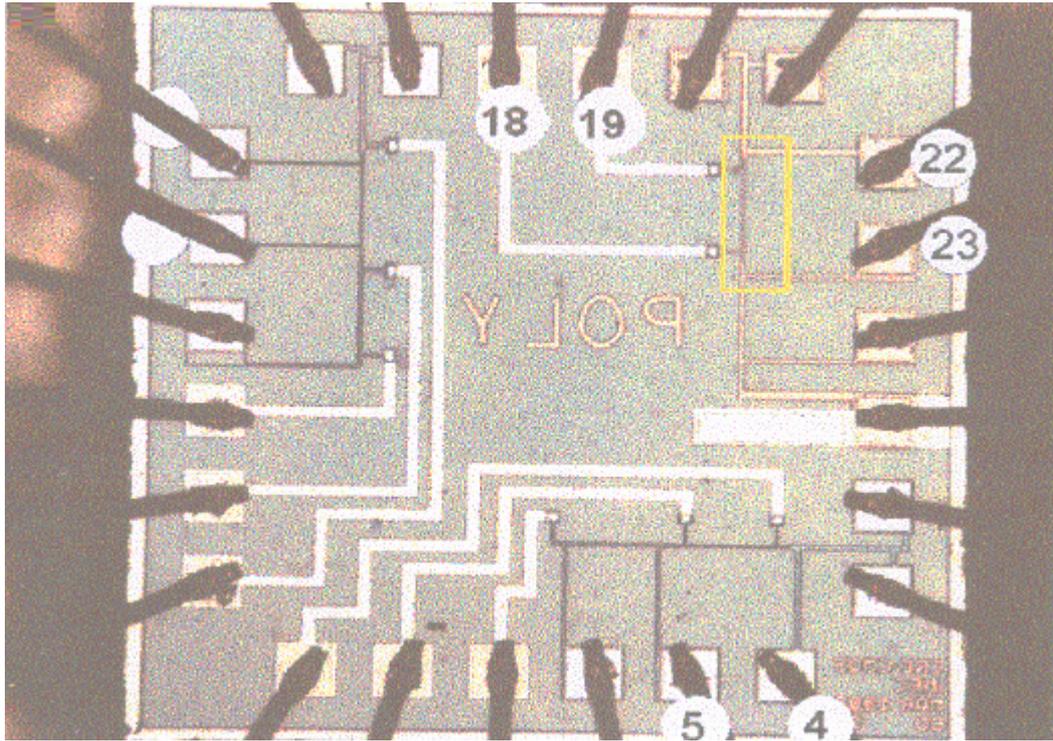
De acordo com a escolha da fonte de excitação para o experimento pode-se abordar problemas e aplicabilidades diferentes para a Microscopia Fototérmica de Reflexão. Citaremos a seguir três formas distintas de se gerar a variação no sinal de refletância. Primeiro falaremos da excitação por campo elétrico, depois, por campo magnético e, por último, da técnica utilizada neste trabalho, em que se utilizam dois lasers (bombeio e prova) para a montagem do experimento.

### 2.2.1 Excitação por campo elétrico

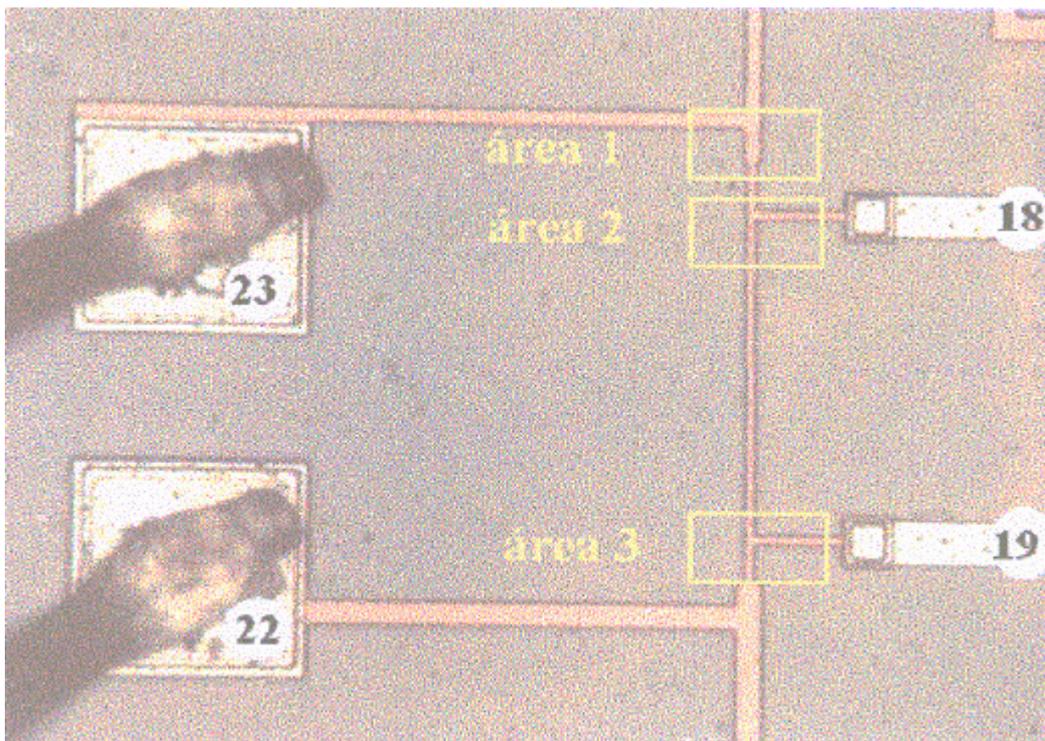
De acordo com o que já foi dito, aquilo que diferencia as técnicas de microscopia óptica de reflexão é apenas a forma utilizada para gerar aquecimento na amostra. Neste tópico abordaremos a geração de calor promovido ao se aplicar uma corrente sobre o material. Este as vezes também recebe o nome de Eletrorefletância.

A aplicação que melhor exemplifica o uso desta técnica se encontra no estudo e desenvolvimento da microeletrônica. Devido à constante miniaturização dos componentes eletrônicos, exige-se um aprimoramento contínuo nos métodos de monitoramento do transporte de calor nessas estruturas (que podem chegar a ter bilhões de dispositivos em apenas 500 mm<sup>2</sup> de área). Por ser uma técnica não destrutiva e com alta resolução espacial, a Microscopia Fototérmica com excitação elétrica torna-se extremamente útil para este trabalho.

Os componentes essenciais dos elementos microeletrônicos são as trilhas resistivas. Estas podem se deteriorar de varias formas, mas as principais são causadas pela temperatura e pela densidade de corrente. Estes fatores são os responsáveis pelo fenômeno de eletromigração <sup>[41]</sup>, que se forma devido a transferência de momento dos elétrons para os átomos da trilha, quando ela é submetida a passagem de corrente. À medida que se diminuem as dimensões da trilha gera-se um aumento na densidade de corrente e na temperatura da mesma, agravando assim os efeitos da eletromigração e limitando a compactação destes componentes. É para tentar prever eventuais pontos fracos nas trilhas resistivas, que utiliza-se a microscopia fototérmica. Podemos observar uma destas trilhas na figura 8-a, formadas de silício policristalino dopadas com alumínio, elas compõem um microchip (KELVRES)<sup>[42]</sup>. O mapa térmico realizado sobre as áreas 1, 2 e 3 da figura 8-b está e exposto nas figura 9,10 e 11<sup>[42]</sup>.



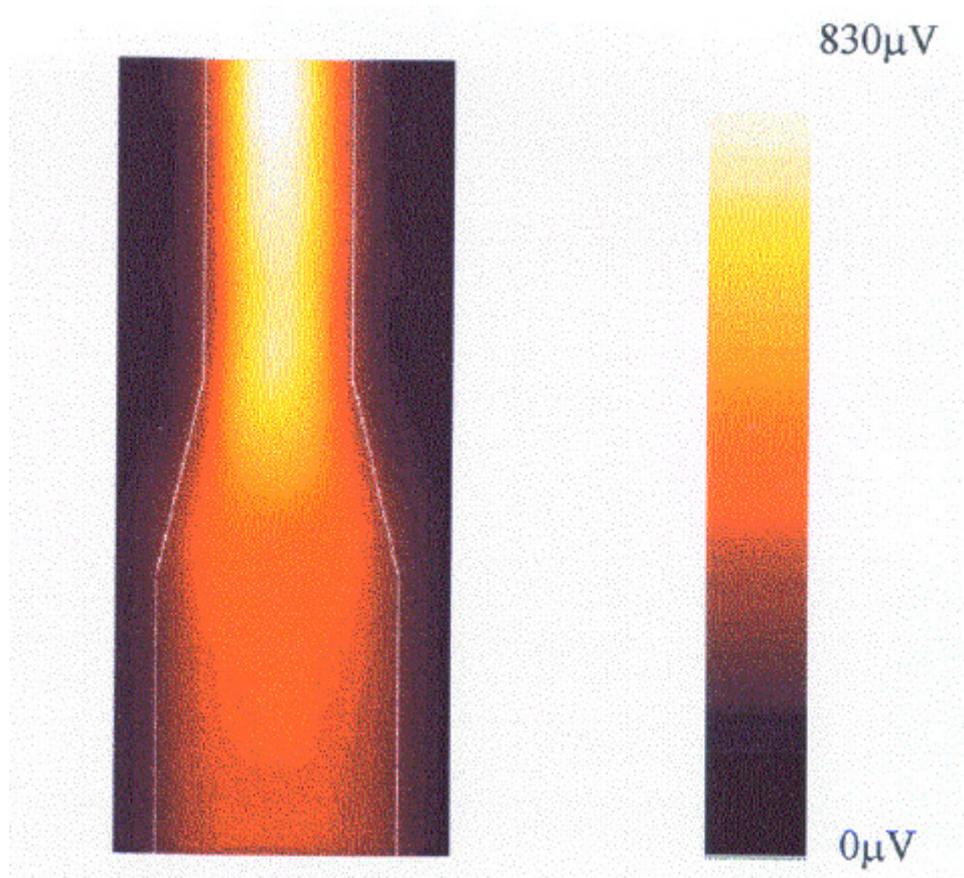
(a)



(b)

Figura 8: (a) Vista geral de um circuito utilizado para medidas de eletrorefletância.  
 (b) Vista ampliada da região em destaque <sup>[42]</sup>.

Fazendo-se passar uma corrente de polarização através do elemento microeletrônico, pode-se varrer toda a área das trilhas resistivas com o auxílio de um laser de prova. Este nos permitirá detectar pontos em que há perdas térmicas que, caso sejam localmente excessivas, indicam regiões que são ou podem vir a ser defeituosas. Se as perdas de calor forem predominantemente por efeito Joule, podemos encontrar as linhas de corrente no material através do mapeamento térmico das trilhas.



*Figura 9: Mapa térmico sobre a área 1 mostrada na figura 6<sup>[42]</sup>.*

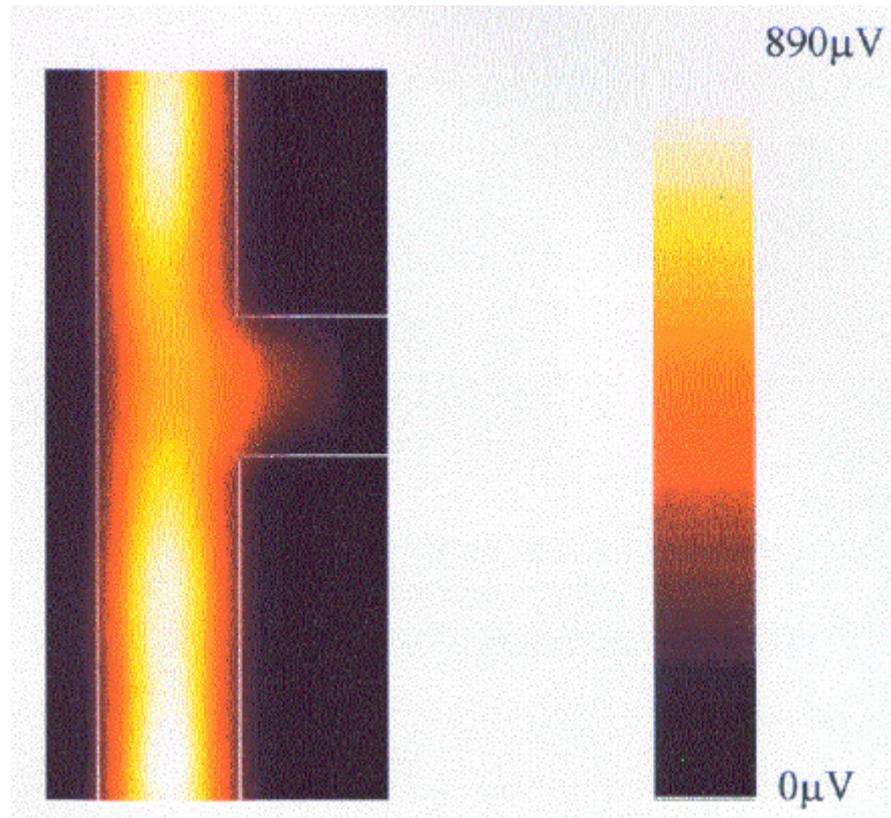


Figura 10: Mapa térmico sobre a área 2 mostrada na figura 6 <sup>[42]</sup>.

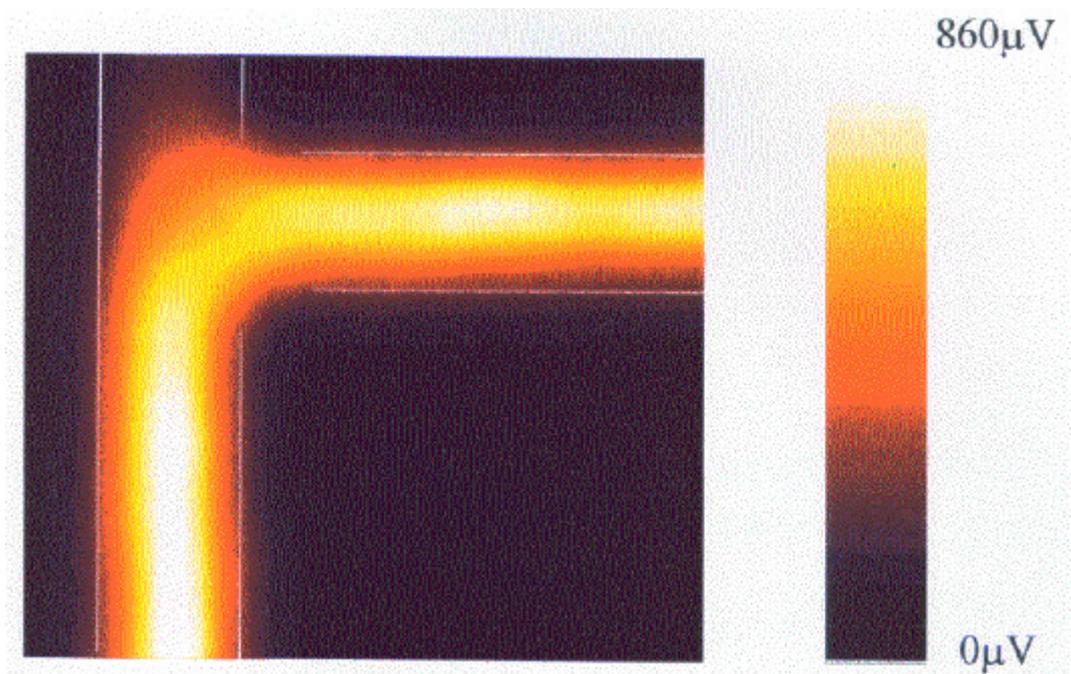


Figura 11: Mapa térmico sobre a área 3 mostrada na figura 6 <sup>[42]</sup>.

Vamos entender agora como funciona a relação entre a corrente aplicada nos dispositivos eletrônicos e o sinal de refletância detectado no fotodiodo. Para isso aplica-se uma diferença de potencial sobre os terminais do dispositivo. Esta é dada por:

$$V(t) = V_{DC} + V_{AC} \text{sen}(\omega t) \quad (12)$$

Se considerarmos que toda energia dissipada no circuito será feita através de efeito Joule, podemos supor que a potência perdida é proporcional ao quadrado da tensão  $V(t)$ , assim:

$$V^2(t) \propto P \quad (13)$$

elevando-se ao quadrado a expressão (12), ficamos com:

$$V^2(t) = V_{DC}^2 + 2V_{DC}V_{AC} \text{sen}(\omega t) + V_{AC}^2 \text{sen}^2(\omega t) \quad (14)$$

Para conjecturarmos esta expressão, temos que levar em consideração o fato do lock-in só analisar o sinal alternado que estiver na frequência de modulação da referência, neste caso,  $V_{AC}$ . Termos lineares ou de potencia maior que um, serão desprezados. O resultado é:

$$S_{AC} \propto V_{DC} V_{AC} \quad (15)$$

Ou seja, o sinal da fotoreflêtância modulada é proporcional a potência dissipada no sistema. Podemos enxergar com mais facilidade tomando o exercício feito na tese de Batista, J. A. <sup>[43]</sup>. Aqui ele aplica uma onda quadrada com o auxílio de um gerador de funções, e impõe que  $V_{DC}$  seja igual  $V_{AC}$ . O gráfico do sinal de refletância em função da tensão esta exposto na figura 12. E evidencia a dependência do sinal da fotoreflêtância com as perdas por efeito joule.

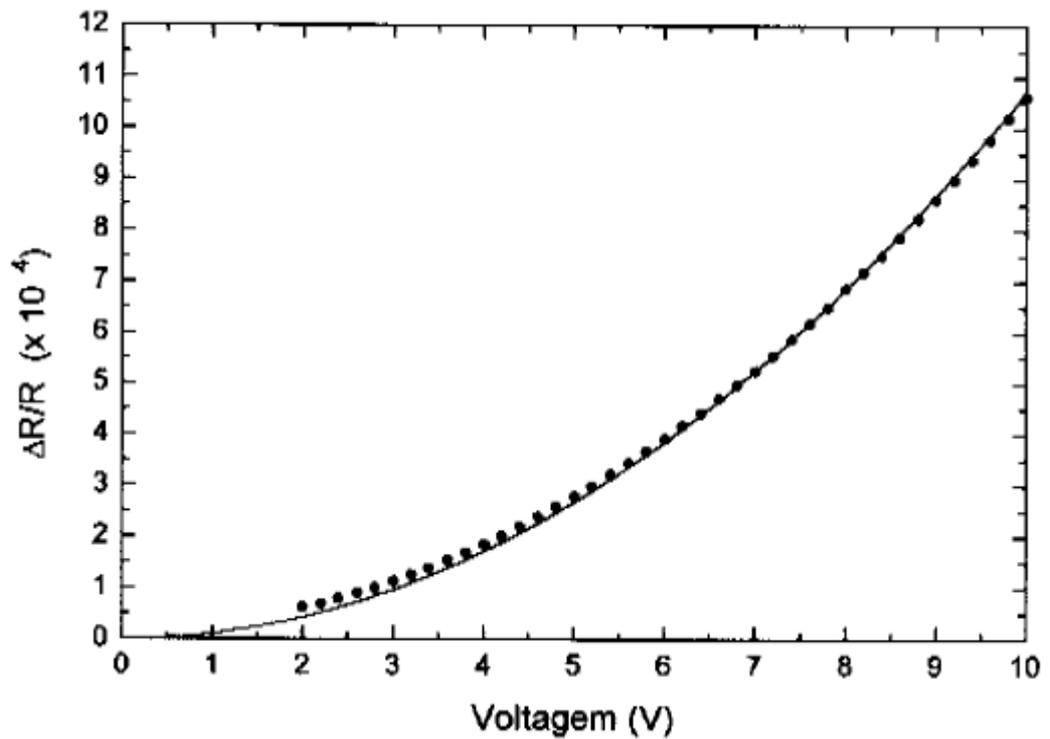


Figura 12: Amplitude do sinal de fotorefletância para uma frequência de 1MHz. Os pontos são dados experimentais e a curva cheia é um ajuste destes pontos por uma função do tipo  $y = ax^2$ <sup>[43]</sup>.

Assim podemos interpretar com mais facilidade as figuras 9, 10 e 11. Vemos que as regiões que apresentam uma grande dissipação de potência serão detectadas e representadas por um sinal fototérmico mais acentuado.

### 2.2.2 Excitação por campo magnético

As técnicas de Magnetorefletância, como o próprio nome sugere, analisam a reflexão da luz sobre uma amostra sujeita a interação com campos magnéticos, em busca de alterações nas propriedades ópticas do material. Os fenômenos magneto-ópticos desempenharam um papel central no desenvolvimento da eletrodinâmica clássica, e foram um forte indício da natureza eletromagnética da luz.

Em setembro de 1845 Michael Faraday notou que, fazendo-se passar uma luz linearmente polarizada através um pedaço de vidro posicionado entre pólos de um ímã, o plano de polarização desta luz acabava sofrendo uma rotação <sup>[44]</sup>. Este fora o primeiro efeito magneto óptico observado.

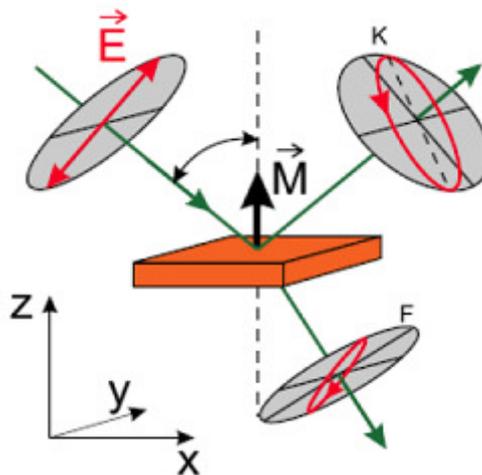
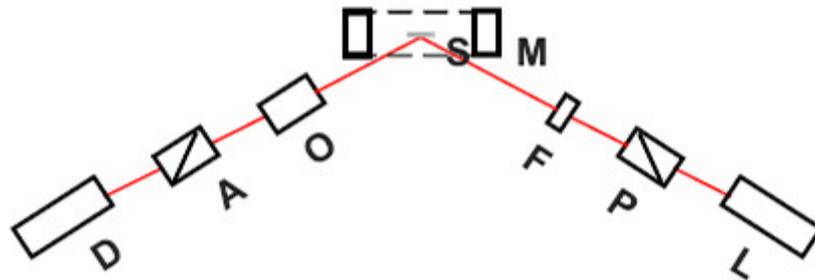
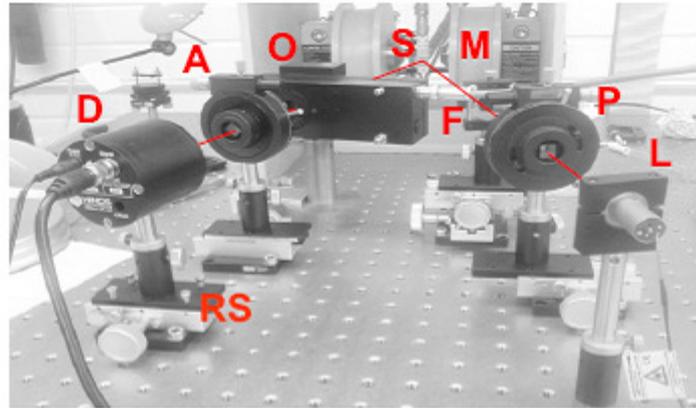


Figura 13: Efeitos Faraday (luz transmitida) e Kerr (luz refletida) <sup>[45]</sup>.

O Fenômeno equivalente ao encontrado por Faraday, mas agora relacionado à reflexão da luz, foi descoberto pelo Rev. John Kerr em 1877, mediante a análise de feixes de luz refletidos na superfície de um eletroímã polido. Estes feixes, antes linearmente polarizados, acabavam polarizados elípticamente com seu eixo maior rodado  $\theta_k$  (ângulo Kerr) após serem refletidos pela superfície magnetizada. Este fenômeno ficou conhecido como Efeito Kerr, e podemos dividi-lo em dois regimes diferentes. O MOKE (Magneto optical Kerr effect), quando a espessura da superfície magnética refletora da amostra é maior que o comprimento

de penetração (bulk). E o SMOKE (Surface Magneto optical Kerr effect), quando a espessura da superfície da amostra é menor que o comprimento de penetração (filmes finos) <sup>[46]</sup>.



*Figura 14: Foto da montagem da técnica MOKE. L: laser, P: polarizador, F: lente focalizadora, M: pólos magnéticos, S: amostra, O: modulador elasto-óptico, A: analisador, D: detector. P, F, A, e D são montados sobre bases giratórias <sup>[47]</sup>.*

A figura 14 mostra como é feita a montagem da técnica MOKE e, como podemos facilmente enxergar, ela é feita de forma diferente da MFR. Entretanto, assim como no Efeito Kerr, podemos sondar alterações nas propriedades ópticas de uma amostra magnetizada, utilizando a Microscopia Fototermica de Reflexão, desde que esta (ou regiões desta) sofra uma mudança em suas características térmicas. A figura 15 exemplifica tal experimento.

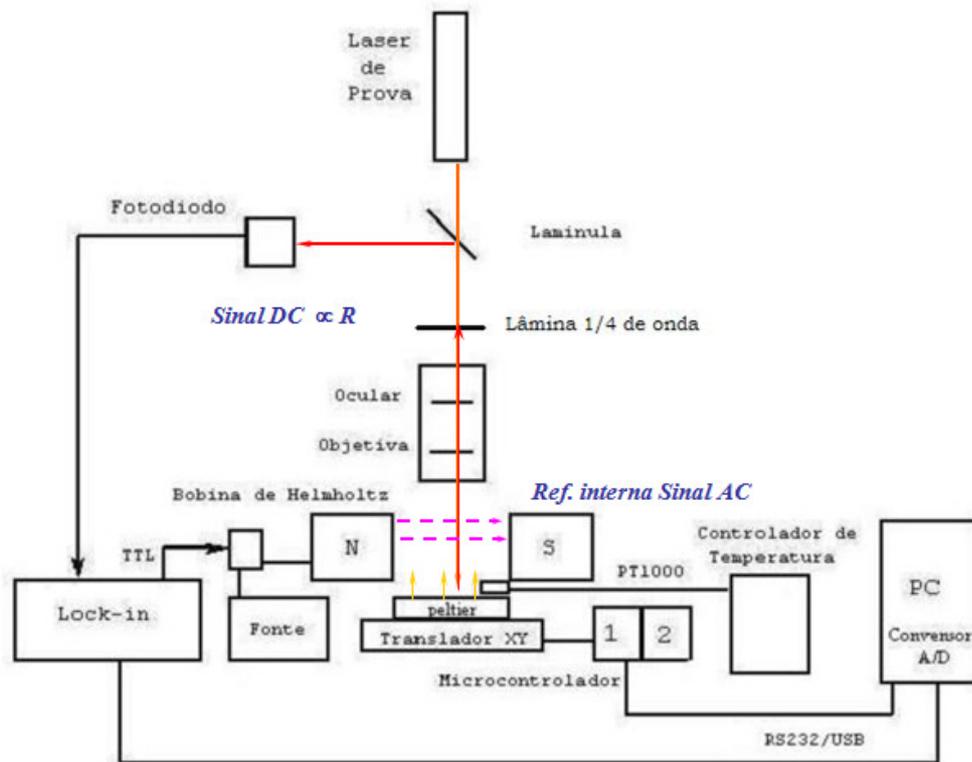


Figura 15: Esquema do experimento de Microscopia Fototérmica de Reflexão com excitação magnética da amostra <sup>[48]</sup>.

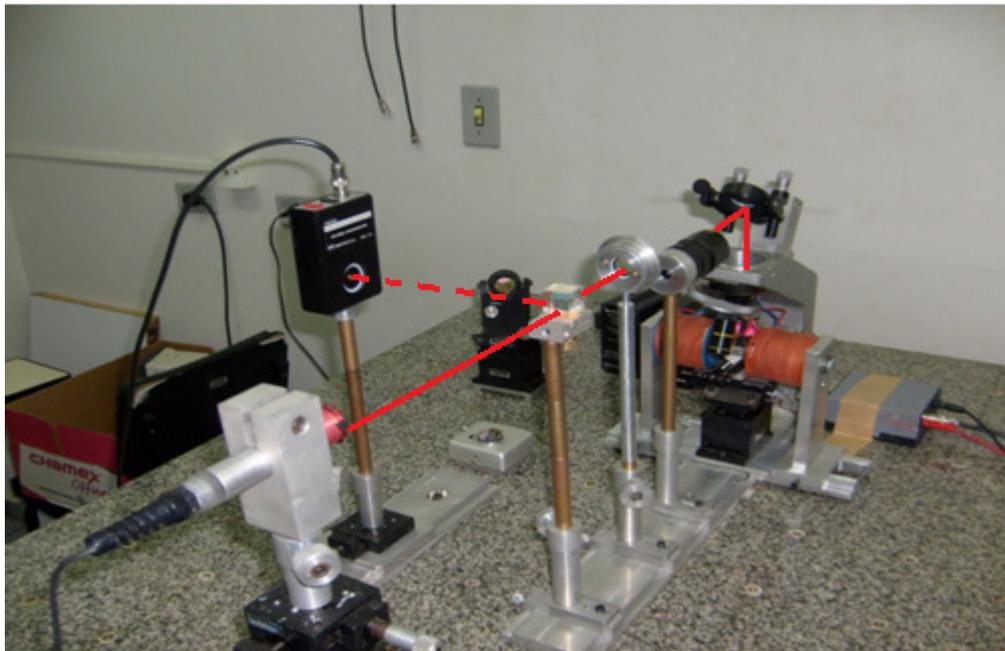
Observamos que o responsável por gerar o campo magnético na amostra são as bobinas de Helmholtz. Este elemento é de suma importância, pois tem a capacidade de produzir campos magnéticos uniformes de baixa intensidade, num volume relativamente grande <sup>[49]</sup>. Modulando-se o campo magnético sobre o material, podemos relacionar a mudança periódica em sua temperatura, através da variação na refletância de um feixe de laser contínuo que o atinge.

Uma aplicação da Magnetorefletância de extremo interesse recente, se encontra no estudo dos magnetocalóricos. Estes matérias, dentre eles o mais conhecido é o gadolínio (Gd), possuem temperatura de Curie próxima da temperatura ambiente, e propiciam trocas de calor com o meio quando excitados magneticamente <sup>[50]</sup>. Na tabela 4 temos alguns exemplos de matérias magneto calóricos e suas respectivas propriedades. Além disso, graças a sua sensibilidade na resolução espacial, a Magnetorefletância pode gerar mapas térmicos das amostras assim como a Eletrorefletância. Encontram-se também trabalhos que fazem uso de campos magnéticos para caracterização de filmes finos e metais <sup>[51]</sup>.

material	$T$ K	$\Delta S_{max}(2T)$ J/kg.K	$\Delta T(2T)$ K	$T_c$ K	Custo	Densidade 10kg/m <sup>3</sup>
<i>Gd</i>	270 - 310	5	5.8 <sup>d</sup>	293	20	7.9
<i>Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></i>	150 - 290	27	6.6 <sup>d</sup>	272	60	7.5
<i>La(Fe, Si)H</i>	180 - 320	19	7 <sup>c</sup>	300	8	7.1
<i>MnAs</i>	220 - 320	32	4.1 <sup>d</sup>	287	10	6.8
<i>MnNiGa</i>	310 - 350	15	2 <sup>c</sup>	317	10	8.2
<i>MnFe(P, As)</i>	150 - 450	32	6 <sup>d</sup>	292	7	7.3

*Tabela 4: Alguns materiais magnetocalóricos e suas propriedades* <sup>[50]</sup>.

A baixo, na figura 16, temos uma foto de uma parte do aparato montado para testes em materiais magnetocalóricos no laboratório do GEEF.



*Figura 16: Foto de montagem experimental da Microscopia Fototérmica de Reflexão com excitação magnética da amostra.*

### 2.2.3 Fotorefletância Modulada (Técnica de dois feixes)

Chegamos agora à descrição que mais nos interessa, pois se trata da montagem experimental feita para a realização deste trabalho. Diferente da Eletro e Magnetorefletância, a técnica que utilizamos tem como instrumento de excitação para as amostras, um laser de bombeio. Uma das vantagens de se trabalhar com dois lasers é que pode-se manter um deles fixo e reposicionar o segundo, isso permite uma mudança no aspecto e na região de absorção da amostra. Entretanto, em nossa montagem os dois feixes permaneceram sempre focalizados. Faremos o detalhamento da instrumentação na parte de materiais e métodos, mas destacaremos agora algumas peculiaridades sobre a aplicação e a teoria da técnica.

Já fizemos uma contextualização sobre como a radiação interage com metais, amostras utilizadas como base em nossos estudos. Também demos uma breve introdução em como é gerado o sinal fototérmico detectado através da Microscopia Fototérmica de Reflexão. Vamos agora divagar sobre relação direta entre a variação da refletância e da temperatura de uma determinada amostra. Primeiro designamos a diferença entre a refletância  $R_o$ , à temperatura ambiente  $T_o$ , e a refletância  $R$ , após o aumento da temperatura para  $T$ , como:

$$\Delta R = R - R_o \quad (16)$$

$$R = R_o + \Delta R \quad (17)$$

$$R = R_o + \left( \frac{dR}{dT} \right) \Delta T \quad (18)$$

igualando as equações (17) e (18), e dividindo por  $R_o$ , temos:

$$\frac{\Delta R}{R_o} = \frac{1}{R_o} \left( \frac{dR}{dT} \right) \Delta T \quad (19)$$

A equação (19) é a expressão fundamental que utilizaremos para encontrar a mudança da temperatura na amostra ( $\Delta T$ ), com o sinal captado no fotodiodo  $\left( \frac{\Delta R}{R_o} \right)$ . O termo  $\Delta R$  é a componente AC da refletância, e é a parte do sinal que vai ser modulada pela variação da temperatura. Já  $R_o$  é a componente DC, proporcional a refletância estática do material. O

fator  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  é chamado coeficiente de temperatura da refletância ou coeficiente de termorefletância, seu valor é dependente de algumas características do experimento, como: o material da amostra; sua temperatura; e também o comprimento de onda do laser prova. Assim como  $\Delta R$  e  $R_0$ ,  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  também pode ser determinado experimentalmente. Como forma de testar o bom funcionamento de nossa montagem, utilizamos o método descrito por Mandelis<sup>[52]</sup> para calcular estes coeficientes. Em seu trabalho, Mandelis usou uma amostra de silício sobreposta a uma placa de alumínio, esta era enrolada por uma resistência na qual circulava uma corrente DC. Com o auxílio de um laser de He-Ne, um fotodiodo e um termopar, ele monitorou a refletância da amostra de Si em duas temperaturas distintas. Então, através da seguinte expressão ele encontrou os valores para o  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  do silício:

$$\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{R}{\Delta T} \left[ \frac{V(T_2)}{V(T_1)} - 1 \right] \quad (20)$$

Nela  $V(T_1)$  e  $V(T_2)$  são os valores do sinal captado pelo fotodiodo nas temperaturas inicial e final, respectivamente. E  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Os resultados obtidos por Mandelis tiveram um desvio de 43% com os da literatura.

Os valores dos coeficientes de termorefletância que encontramos para nossas amostras, utilizando basicamente este mesmo procedimento, se encontram no capítulo que trata dos resultados.

Com os dados de  $\Delta R$ ,  $R_0$  e  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  em mãos, podemos substituí-los na equação (19) e determinar a variação de temperatura  $\Delta T$  sofrida pela amostra. Esta variação é dada pela soma do aumento da temperatura estática  $T_{DC}$ , com o aumento da temperatura modulada pelo laser de bombeio  $T_{AC}$ . Por fim, conhecendo-se  $\Delta T$  podemos determinar parâmetros importantes do material.

Assim como todas as técnicas fototérmicas que citamos no início do capítulo, a Microscopia de Reflexão quando formatada para trabalhar com um laser de bombeio, possui varias funcionalidades. Podemos destacar a caracterização de semicondutores<sup>[53]</sup>, monitoramento em tempo real de implantação iônica, além de ser empregada em mapeamento

de superfícies <sup>[54]</sup> e análise de espessuras de filmes finos <sup>[55-56]</sup>. Nosso objetivo, no entanto, é conseguir encontrar valores próximos da literatura para o  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  das amostra. Com eles buscaremos calcular a difusividade térmica para os metais utilizados e, desta forma, poder encontrar evidências que comprovem o funcionamento de nossa montagem.

## ***CAPÍTULO 3***

### **Soluções das Equações de Difusão**

#### **3.1 Propagação do Calor**

Sempre que tivermos uma diferença de temperatura entre dois corpos, ou entre regiões de um mesmo corpo, a energia em forma de calor fluirá do de maior temperatura para o de menor. A forma como calor se propaga pode ocorrer de três formas distintas: condução, convecção e irradiação. Para cada um destes processos podemos associar uma equação que mede a quantidade de energia transferida por unidade de tempo. Citaremos agora cada uma delas separadamente.

*Condução: Lei de Fourier*

A transferência de calor em sólidos acontece predominantemente pelo processo de condução, através de vibrações de rede ou de elétrons de condução. A fórmula matemática que explora este fenômeno é conhecida como Lei de Fourier, e é dada por:

$$\varphi_{cond} = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (21)$$

Esta equação nos diz que o fluxo de calor  $\varphi_{cond}$  (W/cm<sup>2</sup>) é igual a condutividade térmica K (W/cm.K) vezes o gradiente de temperatura, neste caso, na direção z. O sinal de (-) representa o fato do calor ser transmitido no sentido de restabelecer o equilíbrio térmico [57].

*Convecção: Lei de Newton do resfriamento*

A convecção é a forma de transmissão de calor mais comum entre fluidos e, diferente do que acontece na condução, ela se dará mediante transporte de matéria. A Lei de Newton para a convecção é:

$$\varphi_{conv} = h(T_{sup} - T_{vol}) \quad (22)$$

Aqui, o fluxo de calor convectivo  $\varphi_{conv}$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) é igual a diferença de temperatura da superfície  $T_{sup}$ , e do volume  $T_{vol}$  do fluido, vezes o coeficiente de transferência de calor convectivo  $h$  ( $\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ ) [58].

### *Irradiação: Lei de Stefan-Boltzmann*

Todos os corpos com temperatura acima do zero absoluto emitem energia na forma de irradiação. O calor se propaga na forma de ondas eletromagnéticas, logo não necessita de um material para viajar de um ponto a outro. A lei de Stefan-Boltzmann que deduz qual o fluxo máximo de calor irradiado por um corpo negro (radiador ideal) é:

$$\varphi_{rad} = \sigma_{ST} T_{sup}^4 \quad (23)$$

onde o fluxo de calor radiativo  $\varphi_{rad}$  é proporcional a temperatura absoluta do corpo  $T_{sup}$  multiplicada pela constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma_{ST}$  ( $5,67 \times 10^{-12} \text{ W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4$ ) [59].

## **3.2 Equação de Difusão de Calor**

Vamos agora nos focar no tratamento da difusão do calor em um experimento fototérmico. Neste caso, as mudanças induzidas na temperatura são muito pequenas, de modo que consideraremos apenas processos de condução térmica.

A condução de calor em um determinado elemento é dada pelo fluxo de calor que entra ou sai de um volume unitário de matéria. Observe a figura 17, a variação do fluxo de calor  $d\varphi$  que atravessa seção transversal A, é dada por:

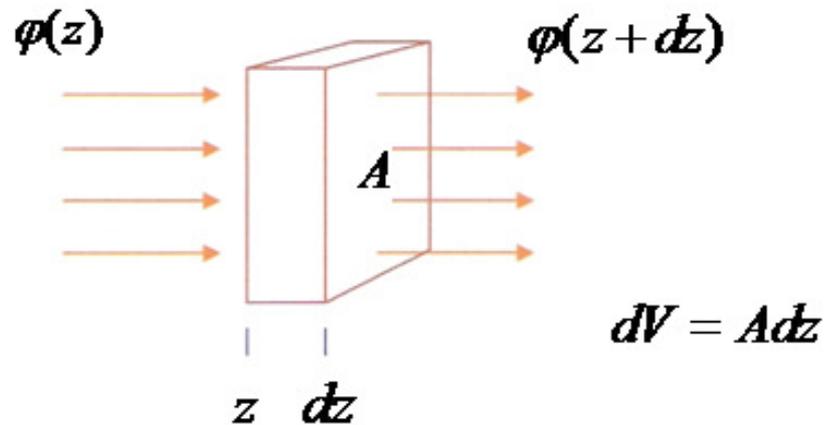


Figura 17: Fluxo de calor através de um determinado volume.

$$d\varphi(z) = [\varphi(z) - \varphi(z + dz)]A \quad (24)$$

multiplicando por  $dz$  os dois lados da expressão:

$$d\varphi(z) = \frac{1}{dz} [\varphi(z) - \varphi(z + dz)] \cdot Adz \quad (25)$$

e conhecendo:

$$\frac{1}{dz} [\varphi(z) - \varphi(z + dz)] = -\frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} \quad (26)$$

ficamos com:

$$d\varphi = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} dV \quad (27)$$

Derivando em “z” a Lei de Fourier, equação (21), temos:

$$d\varphi = -k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} dV \quad (29)$$

Segundo a termodinâmica, o calor num elemento de massa  $m$  e calor específico  $c$ , é dado por:

$$Q = m.c.\Delta T \quad (30)$$

derivando-a obtemos:

$$dQ = dm.c.dT \quad (31)$$

Vemos facilmente que a variação do calor fornecido em relação ao tempo, é igual ao diferencial do fluxo de calor que atravessa um determinado volume:

$$\frac{dQ}{dt} = d\varphi \quad (32)$$

portanto:

$$d\varphi = c \left( \frac{dm}{dV} \right) dV \frac{dT}{dt} \quad (33)$$

e assim:

$$d\varphi(z) = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV \quad (34)$$

Onde  $\rho$  representa a densidade do material. Igualando as expressões (29) e (34), temos:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (35)$$

ou

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (36)$$

Na qual  $\alpha = \left( \frac{k}{\rho c} \right)$  (m<sup>2</sup>/s) é a difusividade térmica do material, uma informação importante quando tratamos de transporte transiente de calor. Se no meio condutor existir geração de calor, introduzimos um termo fonte:

$$d\phi = \left( k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + f(z, t) \right) dV \quad (37)$$

chegamos assim a equação de difusão térmica tridimensional com o termo de fonte:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{k} f(\vec{r}, t) \quad (38)$$

Podemos ainda determinar comprimento de difusão térmica, distância em que a amplitude da onda térmica cai a  $(1/e)$ :

$$\mu = (2k / \rho \omega c)^{1/2} = \left( \frac{2\alpha}{\omega} \right)^{1/2} \quad (39)$$

Ele é muito importante para nós, pois, devido a sua dependência com a frequência, possibilita-nos obter o perfil de profundidade do campo de temperatura. Seus valores mais comuns vão de alguns micra a milímetros <sup>[60]</sup>.

### 3.3 Resolução das Equações de Difusão

Trataremos aqui três formas diferentes de se resolver a equação de difusão. Cada uma delas correspondente a um tipo específico de fonte de calor: fontes planares, fontes pontuais e fontes cilíndricas. Em todos os casos utilizamos fontes harmônicas, em que sua componente temporal é dada por  $e^{j\omega t}$ .

#### 3.3.1 Meio semi infinito com fontes planares

Considerando um meio semi infinito com fontes planas de calor, utilizamos a equação (38) para determinarmos a distribuição de temperatura na amostra. As funções  $f(\vec{r}, t)$  e  $T(\vec{r}, t)$  podem ser reescritas na forma complexa quando a periodicidade da fonte é definida pela frequência angular  $\omega$ , ou seja, desprezando transientes, tornam-se:

$$f(\vec{r}, t) = f(\vec{r})e^{j\omega t} \quad (40)$$

$$T(\vec{r}, t) = T(\vec{r})e^{j\omega t} \quad (41)$$

Substituindo-as na equação (38), e tomando o termo fonte igual a zero, obtemos:

$$\nabla^2 T(\vec{r})e^{j\omega t} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r})e^{j\omega t}}{\partial t} = 0 \quad (42)$$

Caracterizando, assim, a difusão de calor apenas pela seu aspecto espacial. Definindo o número de onda térmica ou coeficiente complexo de difusão como  $\sigma = \left( \sqrt{\frac{j\omega}{\alpha}} \right)$ , faz-se com que a expressão (42) se transforme em:

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla} T(\vec{r})] - \sigma^2 T(\vec{r}) = 0 \quad (43)$$

E para o caso limite em uma única dimensão:

$$\frac{d^2T(z)}{dz^2} = \sigma^2 T(z) \quad (44)$$

Esta expressão possui solução igual a:

$$T(z) = Ae^{\sigma z} + Be^{-\sigma z} \quad (45)$$

Para encontrarmos as constantes  $A$  e  $B$  da equação (45) consideraremos duas condições de contorno. A primeira para meio semi infinito, em que o comprimento de difusão térmica é muito menor que a dimensão da amostra, neste caso:

$$T(z \rightarrow \infty) = 0 \quad (46)$$

Logo,  $A = 0$ .

A segunda, de que o depósito de energia é  $I_0$  em  $z=0$ . O que representa uma absorção superficial, então:

$$I_0 = -k \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} = k\sigma B \Rightarrow B = \frac{I_0}{k\sigma} \quad (47)$$

Com isto podemos reescrever a equação (45) da seguinte forma:

$$T(z) = \frac{I_0}{k\sigma} e^{-\sigma z} \quad (48)$$

Em função do comprimento de difusão térmica:

$$T(z) = \frac{I_0 \mu}{\sqrt{2k}} e^{-\frac{z}{\mu}} e^{j\left(-\frac{z}{\mu} \frac{\pi}{4}\right)} \quad (49)$$

E para o caso em que  $z = 0$ , ou seja, na superfície:

$$T(z = 0) = \frac{I_0 \mu}{\sqrt{2k}} e^{-j\frac{\pi}{4}} = \frac{I_0}{\sqrt{2k}} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad (50)$$

Nos mostrando que a temperatura é proporcional ao inverso da raiz quadrada da frequência de modulação <sup>[61]</sup>.

### 3.3.2 Meio semi infinito com fontes pontuais

Vamos agora resolver um outro caso simples. Nesta situação em que temos um meio isotrópico, homogêneo e semi- infinito. A fonte se concentra em um ponto no meio da amostra. Podemos então partir da equação (43) com termo fonte igual a zero para pontos diferentes da origem. Caso contrário essa aproximação não será valida.

$$\bar{\nabla} \cdot [\bar{\nabla} T(r)] - \sigma^2 T(r) = 0$$

Para facilitar a resolução do problema utilizaremos coordenadas esféricas, aproveitando a simetria da situação. Assim:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [rT(r)] - \sigma^2 T(r) = 0 \quad (51)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} [rT(r)] - \sigma^2 [rT(r)] = 0 \quad (52)$$

A solução para esta equação é a mesma para de um oscilador harmônico em  $rT(r)$  :

$$rT(r) = Ae^{i\sigma r} + Be^{-i\sigma r} \quad (53)$$

$$T(r) = \frac{Ae^{i\sigma r}}{r} + \frac{Be^{-i\sigma r}}{r} \quad (54)$$

Como nossa fonte está localizada na origem, a propagação da “onda térmica” é dificultada através do material. Isso faz com que ela sofra uma atenuação em sua amplitude. Com isso obtemos a primeira condição de contorno, que nos diz que  $T(r) = 0$  quando  $r$  tende a infinito. Este fato faz com que  $A$  seja nulo na expressão (54). Ficamos com:

$$T(r) = \frac{Be^{-i\sigma r}}{r} \quad (55)$$

Para determinarmos o valor de  $B$  utilizaremos a segunda condição de contorno. Vamos supor que a fonte de calor libera uma potencia  $P_0$ , a qual podemos encontrar se multiplicarmos o fluxo de calor através de uma superfície infinitesimal que envolva toda a fonte. O valor da constante  $B$  será dado por:

$$B = \frac{P_0}{2\pi k} \quad (56)$$

Portanto, a expressão final para a temperatura será dada por:

$$T(r) = \frac{P_0}{2\pi k} \cdot \frac{e^{-\sigma r}}{r} \quad (57)$$

É importante ressaltarmos que esta solução só é valida para pontos fora da origem. Caso substituirmos  $r = 0$  na equação (57), vemos facilmente que a temperatura diverge, pois, como citamos anteriormente, neste ponto o termo fonte é não nulo e possui uma energia finita representada por  $P_0$  [63].

### 3.3.3 Meio semi infinito com fontes Cilíndricas

Vamos tratar agora da distribuição de temperatura em um meio semi infinito e isotrópico, sujeito a absorção superficial de calor devido a incidência de um feixe de laser com frequência modulada. Este problema é bem comum em experimentos de fototérmica, em especial para o nosso estudo. Tendo em vista o perfil gaussiano de intensidade do laser utilizado, podemos considerar o tratamento da temperatura para uma simetria cilíndrica com eixo em  $z$ . O feixe atinge a amostra perpendicularmente em  $z = r = 0$ . Determinamos a temperatura total do meio em função de  $r$  pela seguinte expressão <sup>[36]</sup>:

$$T(r) = T_0 + T_1(r) + T_2(r) \cos(\omega t + \phi) \quad (58)$$

Nela estão  $T_0$ , que corresponde a temperatura ambiente,  $T_1(r)$  que é a componente DC da temperatura, e  $T_2(r)$  que representa a amplitude da temperatura AC. Esta última oscila com uma frequência  $\omega = 2\pi f$  acima do valor médio de  $T_1(r)$ , e com uma fase  $\phi$  em relação a fonte de excitação normalmente diferente de zero.

Devido à simetria azimutal do problema, utilizamos transformadas de Hankel para resolvê-lo. Ela é uma transformada similar a de Fourier, e pode ser definida por:

$$T^*(p, z) = \int_0^{\infty} r J_0(pr) T(r, z) dr \quad (59)$$

sua inversa é:

$$T(r, z) = \int_0^{\infty} p J_0(pr) T^*(p, z) dp \quad (60)$$

Fazendo mais uma vez uso da simetria cilíndrica do problema  $T(r, \theta, z) = T(r, z)$ , o laplaciano será dado por:

$$\nabla^2 T(r, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (61)$$

Derivando a equação (60) parcialmente em relação a  $r$ , obtemos:

$$\frac{\partial T(r, z)}{\partial r} = \int_0^{\infty} p dp T^*(p, z) \frac{d}{dr} J_0(pr) \quad (62)$$

Pela regra da cadeia

$$\frac{d}{dr} J_0(pr) = p J_0'(pr) \quad (63)$$

E, graças a propriedade da função de Bessel  $J_0'(x) = -J_1(x)$ , temos:

$$\frac{d}{dr} J_0(pr) = -p J_1(pr) \quad (64)$$

Substituindo a expressão acima na equação (62), ficamos com:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \int_0^{\infty} (-p) p dp T^*(p, z) J_1(pr) \quad (65)$$

Continuando o processo de aplicação do laplaciano, fazemos agora:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \int_0^{\infty} (-p) p dp T^*(p, z) \frac{d}{dr} (r J_1(pr)) \quad (66)$$

Com o auxílio da seguinte propriedade <sup>[63]</sup>:

$$\frac{d}{dr} [r^n J_n(pr)] = pr^n J_{n-1}(pr) \quad (67)$$

obtemos:

$$\frac{d}{dr}[rJ_1(pr)] = prJ_0(pr) \quad (68)$$

E assim, substituindo este valor em (66), o termo dependente de  $r$  da equação de difusão fica:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial T}{\partial r}\right) = \int_0^{\infty} [-p^2] p dp T^*(p, z) J_0(pr) \quad (69)$$

Precisamos calcular agora o termo dependente em  $z$ . Para isso, derivamos a equação (60) duas vezes em  $z$ , o resultado nos dá:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} T = \int_0^{\infty} p dp J_0(pr) \frac{\partial^2}{\partial z^2} T^*(p, z) \quad (70)$$

Substituindo os valores encontrados em (69) e (70) na equação (61), encontramos:

$$\nabla^2 T(r, z) = \int_0^{\infty} [-p^2] p dp T^*(p, z) J_0(pr) + \int_0^{\infty} p dp J_0(pr) \frac{\partial^2}{\partial z^2} T^*(p, z) \quad (71)$$

$$\nabla^2 T(r, z) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - p^2 \right] p dp T^*(p, z) J_0(pr) \quad (72)$$

Logo, o efeito da aplicação do laplaciano em coordenadas cilíndricas em  $T(r, z)$ , tem um resultado correspondente no espaço de Hankel igual a:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - p^2 \right] T^*(p, z) \quad (73)$$

Este procedimento elimina a dependência em  $r$ , mas mantém suas informações anexas ao parâmetro  $p$ .

Voltamos agora ao cálculo da distribuição de temperatura. Para encontrarmos a componente DC na equação (58), precisamos apenas resolver o primeiro termo da equação de difusão, dado por:

$$\bar{\nabla} \cdot [\bar{\nabla} T(r)] = 0 \quad (74)$$

Utilizando o resultado da equação (73), a transformada de Hankel se torna:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} T^*(p, z) - p^2 T^*(p, z) = 0 \quad (76)$$

A solução desta equação é idêntica a utilizado no espaço real, apenas trocamos  $\sigma$  por  $p$ .

$$T^*(p, z) = A e^{pz} + B e^{-pz} \quad (77)$$

As condições de contorno que nos ajudarão a determinar  $A$  e  $B$  também podem ser facilmente derivadas do problema tratado no espaço real, pois não são dependentes de  $r$ . A primeira condição de contorno nos diz que para  $z \rightarrow \infty$ ,  $T^*(p, z) \rightarrow 0$ , condição de absorção superficial. Isso faz com que  $A = 0$ . Para a segunda condição de contorno, que nos diz que o fluxo de calor em  $z = 0$  é contínuo, é necessário, apenas, transformar o fluxo de calor incidente na superfície. Para um feixe gaussiano ele é dado por:

$$\varphi = I(r) = I_0 e^{-\left(\frac{r}{b}\right)^2} \quad (78)$$

Lembrando que:

$$\varphi = -k \frac{\partial T(r, z)}{\partial z}$$

Na equação de Fourier,  $r$  é a distancia radial que tem origem no centro do feixe de raio  $r_b$ . Sua transformada nos espaço de Hankel será:

$$\varphi = -k \int_0^{\infty} \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} J_0(pr) r dr \quad (79)$$

$$\varphi = -k \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\infty} T(r, z) J_0(pr) r dr \quad (80)$$

$$\varphi = -k \frac{\partial}{\partial z} T^*(p, z) \Big|_{z=0} \quad (81)$$

$$\int_0^{\infty} I_0 e^{-\left(\frac{r}{r_b}\right)^2} J_0(pr) r dr = -k \frac{\partial}{\partial z} T^*(p, z) \Big|_{z=0} \quad (82)$$

Resolvendo esta última integral obtemos:

$$\frac{I_0 r_b^2}{2} e^{-\left(\frac{pr_b}{2}\right)^2} = kpB \quad (83)$$

e, portanto:

$$B = \frac{I_0 r_b^2}{2kp} e^{-\left(\frac{pr_b}{2}\right)^2} \quad (84)$$

Para escrevermos a expressão da temperatura em função da potência absorvida na superfície da amostra, tomamos:

$$P_0 = \iint I(r) d^2\vec{r} = I_0 \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty r dr e^{-\left(\frac{r}{r_b}\right)^2} = \pi r_b^2 I_0 \quad (85)$$

E então teremos a temperatura no espaço de Hankel dada por:

$$T^*(p, z) = \frac{P_0}{2\pi k} e^{-\left(\frac{pr_b}{2}\right)^2} e^{-pz} \quad (86)$$

Se aplicarmos agora a transformada inversa, podemos encontrar a temperatura DC na superfície da amostra ( $z = 0$ ) para o espaço real. Ela é escrita como:

$$T_1(r, 0) = \frac{P_0}{2\pi k} \int_0^\infty J_0(pr) e^{-\left(\frac{pr_b}{2}\right)^2} dp \quad (87)$$

Calculada a componente DC, precisamos agora deduzir a equação que expressa o termo AC da temperatura. Para tanto, devemos levar em consideração a derivada temporal da equação (43), e aplicar a ela a transformada de Hankel para o laplaciano em coordenadas cilíndricas da equação (73), chegamos a:

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla} T(r)] = \sigma^2 T(\vec{r}) \quad (88)$$

$$\int_0^\infty p dp J_0(pr) \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - p^2 \right] T^*(p, z) = \int_0^\infty p dp J_0(pr) \sigma^2 T^*(p, z) \quad (89)$$

e, assim, ficamos com:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} T^*(p, z) = (\sigma^2 + p^2) T^*(p, z) \quad (90)$$

Vamos definir  $(\sigma^2 + p^2) = \varepsilon^2$ , então:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} T^*(p, z) = \varepsilon^2 T^*(p, z) \quad (91)$$

Esta equação diferencial admite soluções semelhantes as usadas para o termo DC:

$$T^*(p, z) = Ae^{\varepsilon z} + Be^{-\varepsilon z} \quad (92)$$

E também as mesmas condições de contorno, de meio semi infinito e absorção superficial. Com isso a expressão para a componente AC da temperatura se reduz a:

$$T_2(r, 0) = \frac{P_0}{2\pi k} \int_0^\infty \frac{J_0(pr) e^{-\left(\frac{pr_b}{2}\right)^2}}{\varepsilon} p dp \quad (93)$$

As integrais das equações (87) e (93) necessitam de solução numérica. Mas, no caso abordado neste trabalho, em que os feixes do laser bomba e prova são sobrepostos em  $r = 0$ , elas admitem as seguintes soluções analíticas<sup>[43]</sup>:

$$T_1(0, 0) = \frac{P_0}{2\sqrt{\pi} k r_b} \quad (94)$$

e

$$T_2(0, 0) = T_1(0, 0) \omega\left(\frac{(-1+j)r_b}{2\mu}\right) \quad (95)$$

Onde  $\omega(z)$  é a função erro definida por:

$$\omega(z) = \exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz) \quad (96)$$

com a função erro complementar dada como:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) \quad (97)$$

e

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt \quad (98)$$

De acordo com a frequência de modulação que utilizarmos no experimento, nossa função erro terá um comportamento diferente. Poderemos abordar estes casos limites e, assim, encontrar os respectivos valores para a temperatura. As duas situações que trataremos serão as de alta e baixa frequência de modulação.

Vamos tomar o primeiro caso para baixas frequências. Nesta situação o comprimento de difusão térmica é maior do que o raio do feixe do laser bomba ( $\mu \gg R_b$ ). Isso faz com que a função erro na equação (95) tenda a um valor unitário, e a temperatura AC se torne igual a DC. A solução de fontes cilíndricas tende aquela encontrada para fontes pontuais da seção 3.3.2:

$$T_2(0,0) = T_1(0,0) = \frac{P_0}{2\sqrt{\pi k R_b}} \quad (99)$$

Para o segundo caso, no limite de altas frequências, o comprimento de difusão térmica é muito menor que o raio do feixe bomba ( $\mu \ll R_b$ ), e as oscilações da temperatura se aproximam do comportamento em uma dimensão, similar aquele demonstrado na seção 3.3.1 para fontes planares:

$$T_{1D}(z) = \frac{I_0}{k\sigma} e^{-\sigma z} \quad (100)$$

Com o auxílio das expressões (99) e (100), e dos valores para a refletância das amostra encontradas durante o experimento, podemos fazer estimativas para os valores da difusividade térmica dos metais utilizados no trabalho.

## ***CAPÍTULO 4***

### **Materiais e Métodos**

#### **4.1 Desenvolvimento Experimental**

O arranjo experimental montado para realização deste trabalho está representado no diagrama de blocos da figura 18. Este é o esquema convencional, no qual utilizamos como fonte de excitação da amostra um laser (COHERENT VERDI G Series). Existem formas semelhantes de recriarmos este sistema apenas alterando o laser bomba por outro tipo de fonte, como citado nos capítulos anteriores. O laser bomba possui uma potência nominal que pode chegar ao valor máximo de 2 W, e linhas em dois comprimentos de onda distintos,  $\lambda_b = 532$  nm e  $\lambda_b = 1064$  nm . Ele possui um diâmetro na cavidade de saída de aproximadamente 8 mm. O feixe proveniente do mesmo passa então por um modulador chopper (Stanford SR-540) com frequência máxima de 3 kHz, que também serve como referência para o amplificador lock-in (Stanford Research Systems SR-830 DSP). Em seguida o feixe é refletido por um espelho dicróico e percorre um expensor (MELLES GRIOT 10x) para garantirmos que ele cubra toda a área da pupila do microscópio. Com este procedimento, somente a região central do feixe gaussiano passa pela pupila. O caminho óptico do feixe bomba ainda atravessa um beam splitter (MELLES GRIOT) e um quarto de onda (ORIEL) até que atinja o microscópio óptico de reflexão (Olympus, mod. BHMJ UMA) e, consequentemente, a amostra. Nas montagens em geral, utiliza-se o espelho dicróico e faz-se com que o laser bomba acerte a amostra sem a necessidade de passar pelo beam splitter e pelo quarto de onda. Em nosso caso, como dispúnhamos de apenas um expensor, evitamos a captação do sinal do feixe bomba refletido, colocando um filtro para bloquear a passagem da radiação em frente ao foto diodo.

Em todos os casos consideramos apenas incidência normal. O microscópio possui duas lentes objetivas (MELLES GRIOT, Amarelo 10x, Azul 40x) com as quais podemos definir o diâmetro do feixe na superfície da amostra. Seu raio é dado por <sup>[64]</sup>:

$$r = \frac{1,22\lambda}{2N.A.} \quad (101)$$

Na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser e N.A. a abertura numérica da lente objetiva. Da equação (101) podemos achar facilmente os seguintes raios para o caso de  $\lambda_b = 532 \text{ nm}$ , uma das linhas espectrais do laser de bombeio, e a que usamos nos experimentos:

Cor de Especificação	Potência de Aumento	N. A.	Raio do feixe para $532 \text{ nm}$
Amarelo	10x	0.25	$1,29 \text{ }\mu\text{m}$
Azul	40x	0.65	$0,49 \text{ }\mu\text{m}$

Tabela 5: Especificações das lentes objetivas.

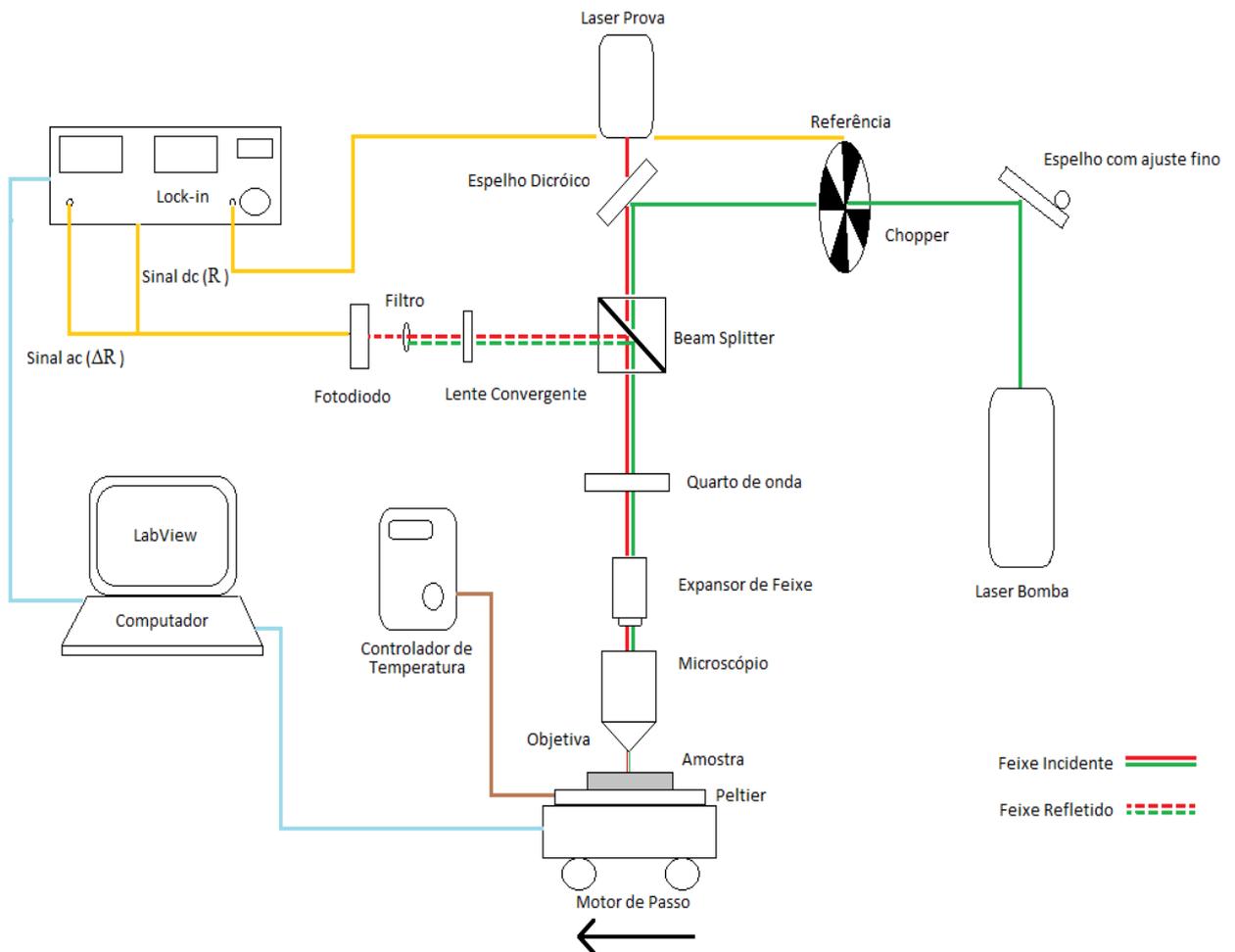


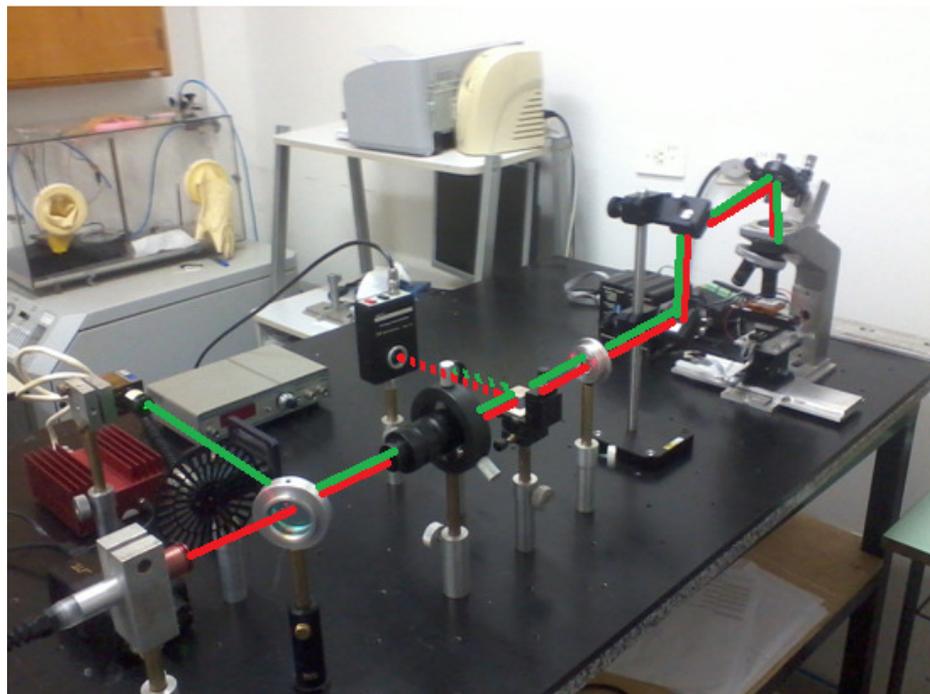
Figura 18: Diagrama de blocos representando a montagem do experimento.

O laser com comprimento de onda de 532 nm citado acima, serve como laser bomba, e funciona como um mecanismo de aquecimento para a amostra. Como este é modulado em intensidade, a temperatura da amostra terá uma componente, também modulada, devido absorção da luz. Para fazermos a análise da variação da temperatura sofrida, usamos agora de um segundo laser ou laser de prova. Em específico, um laser de He-Ne (MELLES GRIOT 25-LHP-111-249) de potência constante e igual a 1mW, emitindo no comprimento de onda  $\lambda_p = 632,8$  nm. Como o feixe bomba, o de prova também passa pelo expensor que possui a mesma finalidade. Em seguida ele cruza o beam splitter (cubo divisor de feixes) que o polariza em apenas uma direção e, então, passa pela lamina de quarto de onda ( $\lambda/4$ ) que faz com que ele fique circularmente polarizado. Na sequência o laser prova chega ao microscópio e é focalizado sobre a superfície da amostra. Podem-se fazer medidas de duas maneiras diferentes, mantendo-se os dois feixes (bomba e prova) centrados no mesmo ponto, como é feito neste trabalho, ou fixar o feixe prova e movimentar o de excitação com o auxílio de um motor de passo acoplado a um espelho <sup>[61]</sup>.

Após interagir com a amostra, o feixe sonda sofre uma pequena modulação em sua intensidade. Isto ocorre devido a variação do índice de refração da amostra induzido pela alteração na temperatura, esta causada pela absorção da radiação do feixe bomba. No caminho de volta, o feixe refletido passa novamente pelo quarto de onda, onde tem seu vetor de polarização girado 90° em relação a sua primeira passagem. Isto faz com que o feixe refletido não volte diretamente para sua origem (cavidade do laser), mas, agora, com sua polarização perpendicular a inicial, acabe sendo desviado para o fotodetector (New Focus, Mode 1621) quando atravessa o beam splitter. Para garantirmos que o diâmetro do feixe prova seja menor do que a área da fotocélula, utilizou-se uma lente convergente com 10 cm de distância focal na frente do fotodiodo. Este é um procedimento de precaução, pois, devido a reflexões não normais, efeitos termoelásticos e de lente térmica, o feixe pode acabar sofrendo pequenas variações de intensidade atrapalhando as medidas. Depois de atingir o fotodiodo, o sinal é analisado através de um amplificador síncrono lock-in. A entrada frontal síncrona coleta a amplitude e fase do sinal AC, proporcional a refletância modulada. Para tratar o sinal DC, referente à refletância estática do material, utilizou-se a porta auxiliar 1 que fica na parte traseira do amplificador.

Foram feitos quatro tipos diferentes de procedimentos. Primeiramente, a temperatura ambiente, foram feitas medidas de refletância em função da potência do laser de excitação. A potência foi varrida de 100 mW e 1 W, em intervalos de 100 mW. Continuando, mediu-se

então a refletância em função da frequência em 100 Hz, 200 Hz, 400 Hz, 600 Hz, 800 Hz e 1 kHz. Todas com a potência do laser bomba em 1 W e a temperatura ambiente. Em seguida, foram feitos testes de refletância em função da posição da amostra. Nesta parte fez-se uso de um motor de passo (NATIONAL Aperture mICROmINITMController) capaz de produzir deslocamentos mínimos de 1 $\mu$ m. Por último, com o intuito de calcularmos o  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  dos metais para o comprimento de onda 632,8 nm (laser prova), estes foram submetidos a duas temperaturas distintas, 25° e 75°. O aquecimento da amostra foi feito com o uso de um peltier (2,3 x 2,3 cm; CPI.0-71-081) que era controlado através de um termopar (Wavelength Electronics LFI-3751). Como sensor de temperatura utilizou-se um termistor (TCS-605, 5k $\Omega$ ) que servia de referência para o termopar. Para cada temperatura registrou-se seu respectivo sinal de refletância. Em todos os testes descritos, os valores de amplitude e fase das componentes DC e AC analisados pelo lock-in foram enviados para um microcomputador. Todo o sistema de coleta de dados (amplitude e fase do lock-in), movimento do motor de passo e, para os primeiros testes, controle de frequência do laser bomba via TTL, foi feito através de um programa desenvolvido com o LabVIEW, especificamente para esta finalidade. Mais detalhes sobre o programa estarão disponíveis no apêndice do final do trabalho. As exceções foram o controle do chopper e do termopar, pois quando fez-se necessário o seu uso, o programa já havia sido feito.



*Figura 19: Foto da montagem experimental.*

## 4.2 Preparação das Amostras

Como amostras para testarmos o funcionamento da técnica depois de montada, utilizamos seis tipos de metais diferentes encontrados com facilidade na oficina mecânica da Universidade Estadual de Maringá.

Essas amostras foram de: alumínio, cobre, ferro, aço inox 316, latão e níquel. Não possuímos maiores informações sobre a pureza de cada uma. Os metais foram cortados em formatos de discos com 1 cm de diâmetro e, em média, 2 mm de espessura. Em seguida foi feito um tratamento para lixar e polir as amostras, com o intuito de que apresentassem a melhor refletividade possível e nenhum tipo de deformidade capaz de difundir o feixe de laser que a atingisse. Para este tratamento utilizamos uma politriz (PANAMBRA S.A, DPU-10) e seguimos o seguinte cronograma de lixas. Iniciamos com a 250, depois 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 1800, 2000, 2500. Então passamos aos panos, primeiro o pano  $3\ \mu\text{m}$  e, para finalizar, o pano  $1\ \mu\text{m}$ . Garantindo que todas as amostras tivessem o mesmo grau de polimento. As figuras 20 e 21 mostram as amostras prontas após todo o processo, em cada uma delas se observa com mais facilidade o polimento de parte das amostras. A tabela 6 mostra as dimensões das mesmas.

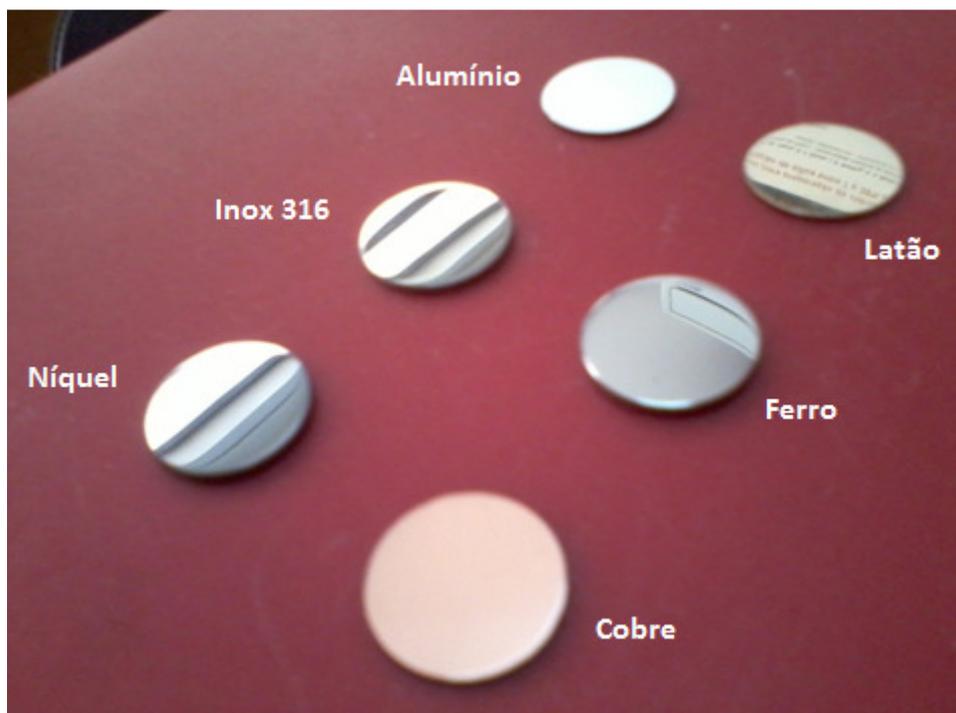


Figura 20: Foto das amostras metálicas polidas utilizados no experimento



Figura 21: Amostras dos metais polidos utilizados no experimento

Amostra	Diâmetro	Espessura
Alumínio	$(10,0 \pm 0,5)mm$	$(508,0 \pm 0,5)\mu m$
Cobre	$(10,0 \pm 0,5)mm$	$(789,0 \pm 0,5)\mu m$
Ferro	$(10,0 \pm 0,5)mm$	$(1264,0 \pm 0,5)\mu m$
Aço inox 316	$(10,0 \pm 0,5)mm$	$(933,0 \pm 0,5)\mu m$
Latão	$(10,0 \pm 0,5)mm$	$(472,0 \pm 0,5)\mu m$
Níquel	$(10,0 \pm 0,5)mm$	$(1273,0 \pm 0,5)\mu m$

Tabela 6: Dimensões das amostras utilizadas no experimento.

## CAPÍTULO 5

### Resultados e Discussão

Como já havíamos mencionado na introdução do trabalho, nosso principal objetivo era o de conseguir organizar a instrumentação e, com ela, montar a técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão ao estilo “room made”. Apesar desta parte ter demandado a maior quantidade de tempo, de pouco vale se não pudermos comprovar que este esforço pode gerar frutos. Para mostrarmos que efetivamente obtivemos êxito, apresentaremos uma série de pequenos testes que, por mais simplórios que pareçam, ajudam a enxergar avanços e identificar problemas a serem corrigidos.

#### 5.1 Teste do Sinal Fototérmico em função da Potência do laser bomba

O primeiro teste feito foi talvez o mais básico e fácil. Entretanto, em caso negativo, ele claramente evidencia uma falha no experimento. A potência do laser de bombeio foi aumentada em intervalos de 100 mW, começando em 100 mW e terminando em 1 W. O gráfico da figura 22 demonstra como se comporta a amplitude do sinal fototérmico captado pelo fotodiodo em função da potência do laser bomba.

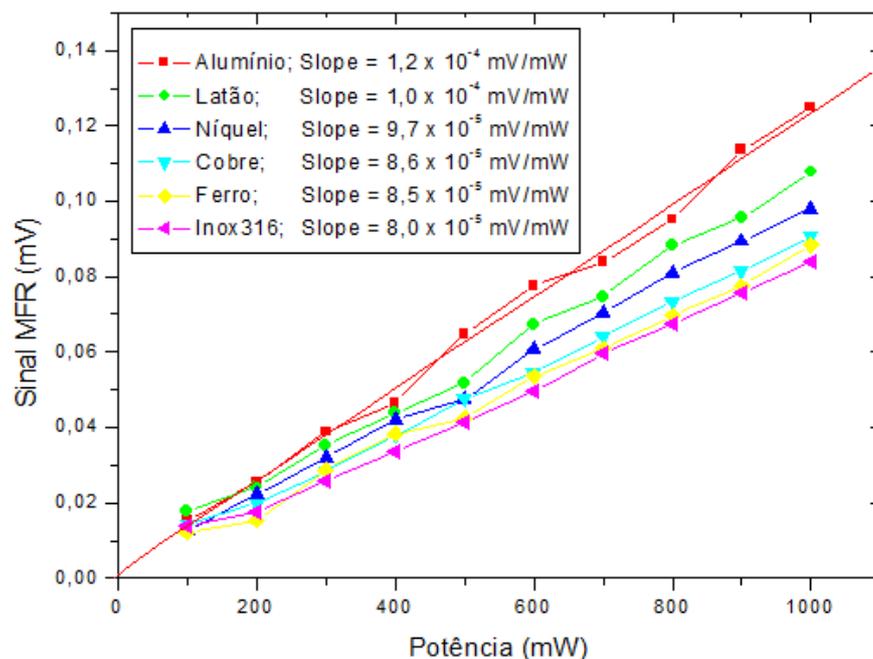


Figura 22: Gráfico do Sinal da refletância em função da potência do laser bomba.

Para cada ponto do gráfico da figura 22, foi tirado o valor médio de um total de 100 medidas. Facilmente pode-se observar que a potência do laser de bombeio e o sinal fototérmico são diretamente proporcionais. Este é o resultado previsto pela teoria, afinal, quanto maior a potencia, maior a intensidade do feixe incidente. Isso faz com que a absorção e, conseqüentemente, a alteração na temperatura da amostra sejam mais acentuadas.

Outra observação a ser feita é quanto a refletividade específica de cada metal. Na legenda do gráfico explicitamos em ordem, de cima para baixo, as amostras que apresentaram a maior resposta de sinal de foto-refletância.

Méchin et al. <sup>[51]</sup> encontraram o mesmo resultado variando a potência do laser bomba e registrando o sinal de refletância para um filme fino de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO). Ele observou uma resposta linear entre a potência do feixe de bombeio e o sinal fototérmico, para uma região fixa e homogênea da amostra. O gráfico da resposta obtida por ele está na figura 23.

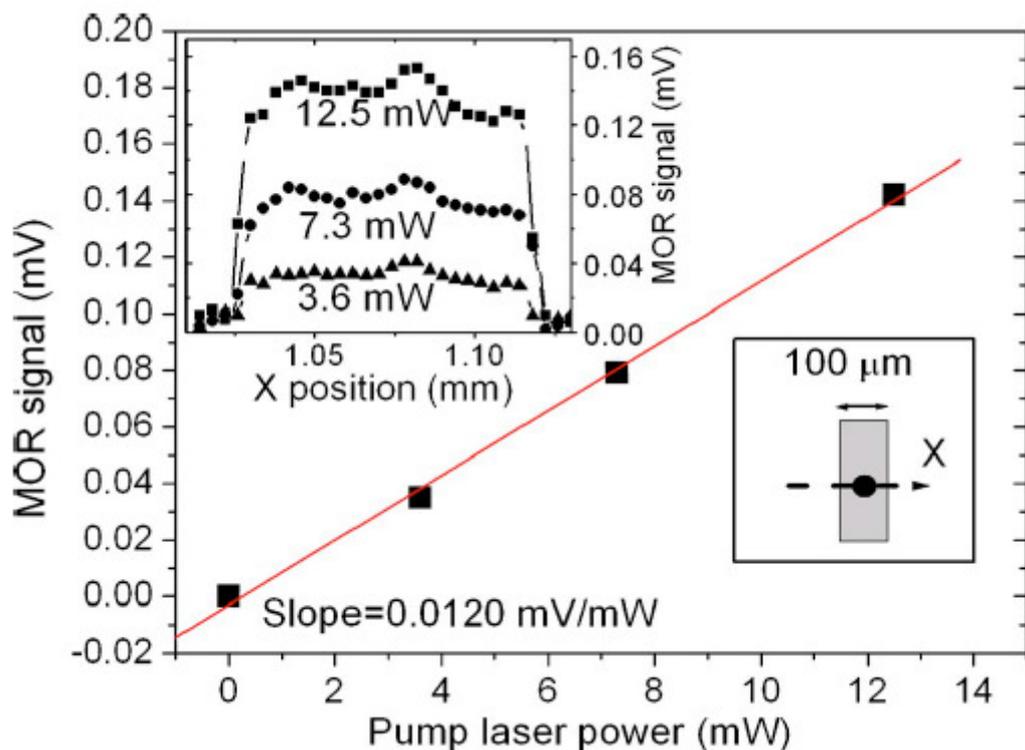
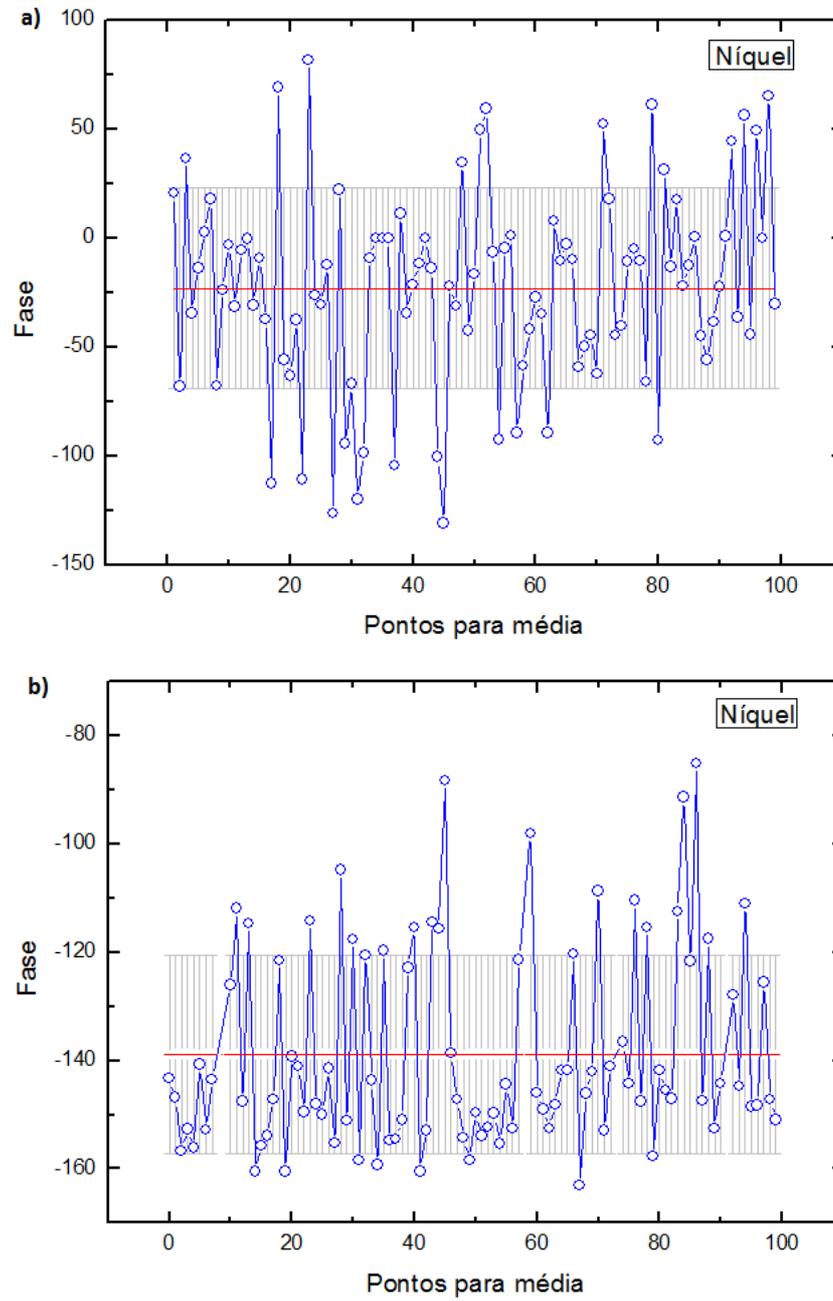


Figura 23: Gráfico do Sinal de refletância para um filme fino de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) em função da Potência do laser bomba <sup>[51]</sup>.

Outro aspecto interessante de se notar, é que os valores medidos para baixas potências eram muito instáveis. Podemos observar isso quando olhamos para o gráfico da fase do sinal

fototérmico em função potência para a amostra de Níquel. Ele está expresso na figura 24. Na tabela 7 vemos algumas propriedades relativas aos gráficos.



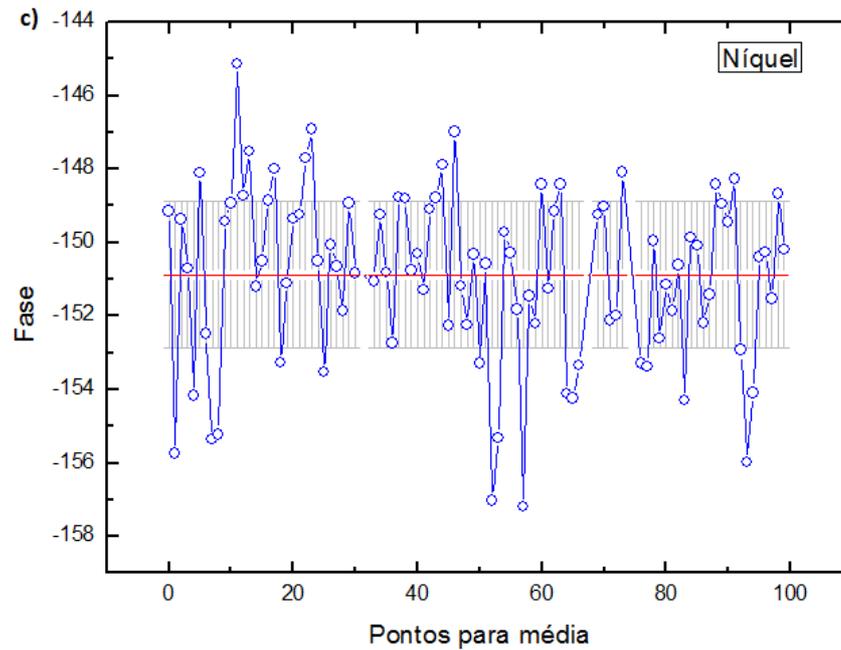


Figura 24: Fase do sinal de fotorefletância para uma amostra de níquel em três potências diferentes do laser de bombeio; a) 100 mW b) 500 mW c) 1 W.

Potência do Laser	Média da Fase	Desvio Padrão	Desvio Relativo Percentual
100 mW	-23	46	200%
500 mW	-139	18	13%
1 W	-151	2	1,3%

Tabela 7: Média da fase, desvio padrão e relativo percentual para os gráficos da figura 24.

Os gráficos mostram as medidas repetidas cem vezes para o mesmo ponto, à mesma potência. Na figura 24-a) a potência do laser estava ajustada em 100 mW, na 24-b) em 500 mW, e na 24-c) a 1 W. A linha em vermelho demarca o valor médio da fase para cada gráfico, e o tracejado de fundo estabelece o desvio padrão. Pode-se ver que quanto mais baixa a potência da fonte de excitação, maior é a instabilidade na fase do sinal captado. Enxerga-se isto olhando para a diminuição na escala dos gráficos, assim como através da tabela 7, que apresenta a fase média, o desvio padrão e seus respectivos valores de desvio relativo percentual para os três casos citados. Facilmente observa-se a melhora no sinal fototérmico graças à diminuição encontrada para o desvio percentual, que vai de 200% a 100 mW, para apenas 1,3% a 1 W. O aumento da potência faz com que a flutuação da fase decresça, o que

nos garante uma medida mais segura. Devemos levar em consideração as perdas de potência durante o caminho óptico percorrido pelo feixe de bombeio. Que nos levam a crer que a potência real que chega a amostra é menor do que a nominal regulada no laser. No entanto, além do teste comprovar o bom funcionamento desta etapa de montagem, diz também, que, quanto maior a potência do feixe bomba emitido, melhor e mais confiável é o sinal fototérmico medido.

## **5.2 Teste do Sinal fototérmico em função da Freqüência do laser bomba**

Feitas as medidas de fotorefletância em função da intensidade do feixe de bombeio, inicia-se então uma segunda abordagem. Fixada a potência do laser bomba em 1 W, através do modulador chopper varia-se a freqüência com que o feixe incide sobre a amostra. Começando com uma freqüência de 100 Hz, depois 200 Hz, 400 Hz, 600 Hz, 800 Hz e, para finalizar, 1 kHz. Repete-se esta operação para os seis metais, em cada uma das freqüências utilizando cem pontos para média.

O gráfico da figura 25 mostra o comportamento do sinal fototérmico em função da freqüência de modulação do laser de bombeio para as amostras metálicas. Observa-se um comportamento exponencial típico de fenômenos fototérmicos. Conforme se aumenta a freqüência, a queda do sinal se evidencia igualmente para todos os metais. Esta diminuição do sinal é também uma característica da utilização do fotodiodo como sensor da técnica. Encontramos um comportamento similar no trabalho de Power. J. mostrado na figura 26 <sup>[65]</sup>. Nele é feita a varredura do sinal de fotorefletância em função da freqüência para uma amostra de quartzo. Apesar de utilizar um range de freqüências maior, para baixos valores entre 100 Hz e 1 kHz, podemos ver facilmente que o formato da curva se aproxima ao da figura 26.

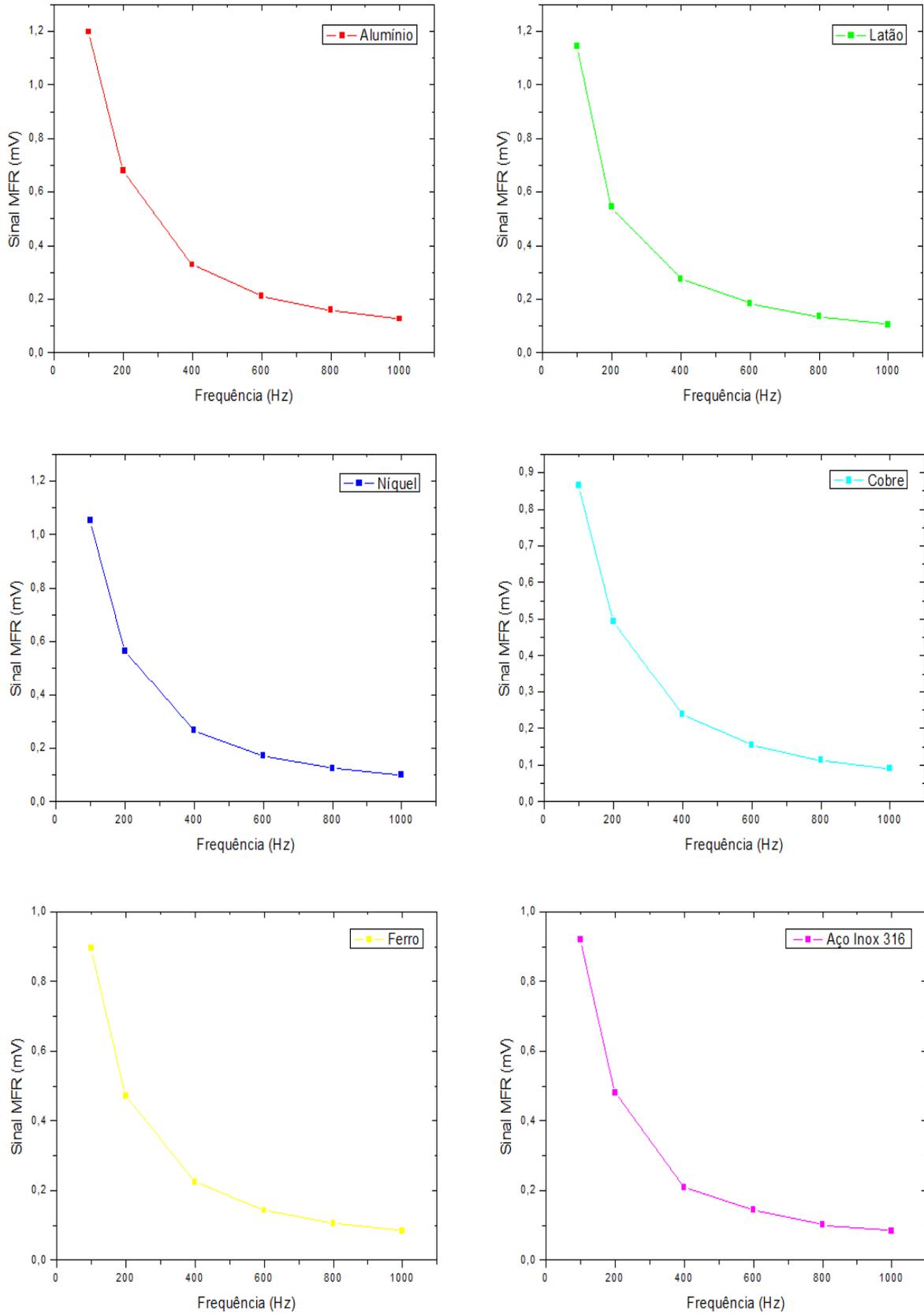


Figura 25: Gráfico do Sinal de fotorefletância em função da frequência de modulação do laser bomba para as amostras metálicas.

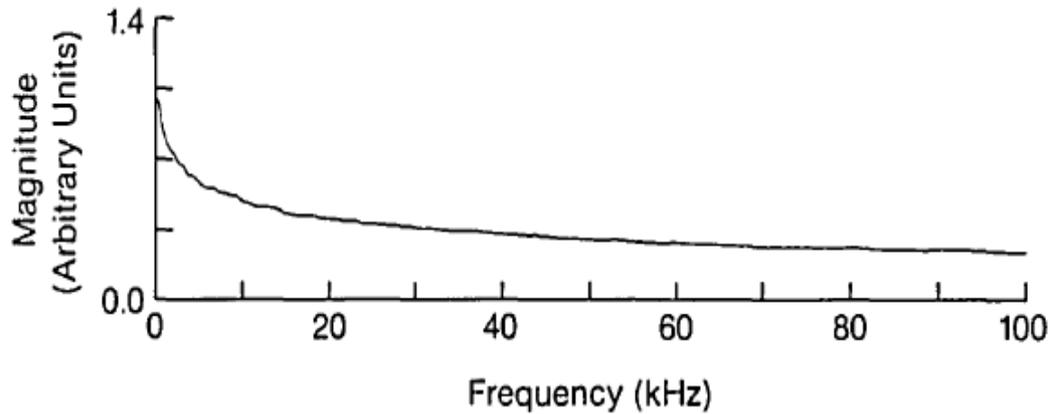


Figura 26: Magnitude do sinal fototérmico em função da frequência para uma amostra semi-infinita de quartzo <sup>[68]</sup>.

Expomos agora o gráfico do sinal fototérmico em função da frequência, para todos os metais, inclusive para um espelho de prata de primeira superfície.

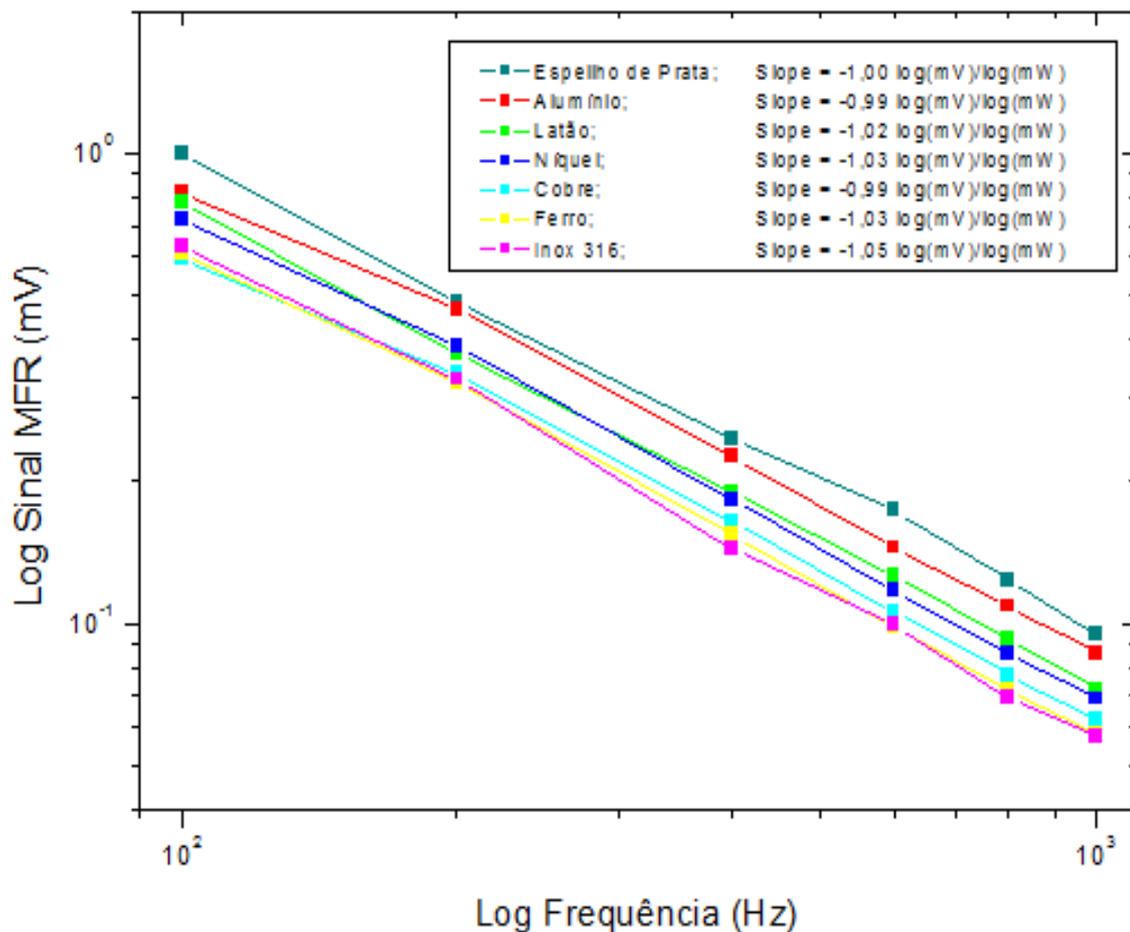


Figura 27: Gráfico log x log e normalizado em relação ao primeiro ponto de cada sinal fototérmico em função da frequência para todos os metais

Podemos observar que, embora não apresentem grande diferença em sua inclinação, as retas demonstram o mesmo padrão de intensidades do gráfico da figura 22, de sinal em função da potência. O espelho de prata, devido seu alto grau de homogeneidade e pureza, apresentou o sinal mais intenso. A amostra com maior refletividade é a de alumínio, seguida de latão, níquel, cobre, ferro e aço inox 316. Para o ponto à 1kHz de frequência, normalizamos o sinal de fotoreflêtância das amostras em relação ao espelho de prata. Os resultados obtidos estão expressos na tabela 8.

Amostra	Sinal MFR Normalizado
Espelho de Prata	1
Alumínio 6351	0,91
Latão	0,76
Níquel	0,73
Cobre	0,65
Ferro	0,62
Aço inox 316	0,61

*Tabela 8: Valores do sinal de fotoreflêtância para 1 kHz normalizados em relação ao espelho de prata.*

Apesar de não termos nenhuma grande informação adicional, pois utilizou-se um range de frequências curto, o gráfico 27 e a tabela 8 confirmam aquilo que viu-se na seção anterior. A normalização permite ver com clareza o padrão de refletância das amostras. Entretanto, é muito importante ressaltar que esta é dependente das características físicas da mesma no momento da medida. Por exemplo, como o metal permanecia fixo sob o microscópio, se o ponto que sofria a incidência do feixe de laser tivesse algum tipo de deformidade, como sujeira, oxidação ou um risco, isto influenciaria diretamente o sinal captado. Para diminuir ao máximo as chances disto acontecer, sempre antes das medidas as amostras passavam por um pequeno polimento (apenas pano 1  $\mu m$ ), e o seu manuseio foi feito com a utilização de luvas.

### 5.3 Teste da Refletância em função da Posição do espelho de prata

O terceiro teste trata de confirmar o funcionamento da comunicação entre o microcomputador e o motor de passo, além de, mais uma vez, averiguar a coerência nas medidas de foto-refletância. Para isto utilizou-se um pequeno espelho de prata de primeira superfície, e sobre ele colamos tiras de fita isolante preta. O objetivo deste teste era movimentar a amostra através do motor de precisão e, com isso, detectar as regiões de alta e baixa intensidade refletiva. Para esta etapa não se fez necessário o uso do laser bomba, apenas o laser de prova que era modulado pelo chopper e servia de referência ao lock-in.

A figura 28 mostra como ficou o espelho utilizado como amostra. Este era de formato circular com 3 cm de diâmetro. Foram criadas três regiões espelhadas com 6 mm de largura, e outras duas opacas com 5 mm (fita isolante) entre elas. Então, em três posições “y” distintas (flechas verdes), varreu-se toda a extensão “x” do espelho. O gráfico da figura 29 apresenta o resultado obtido após as medidas.

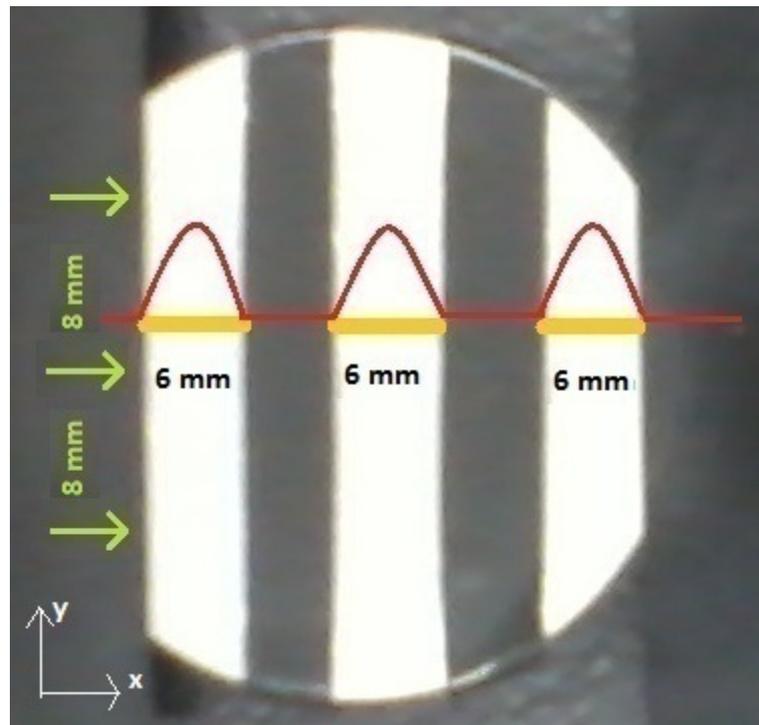
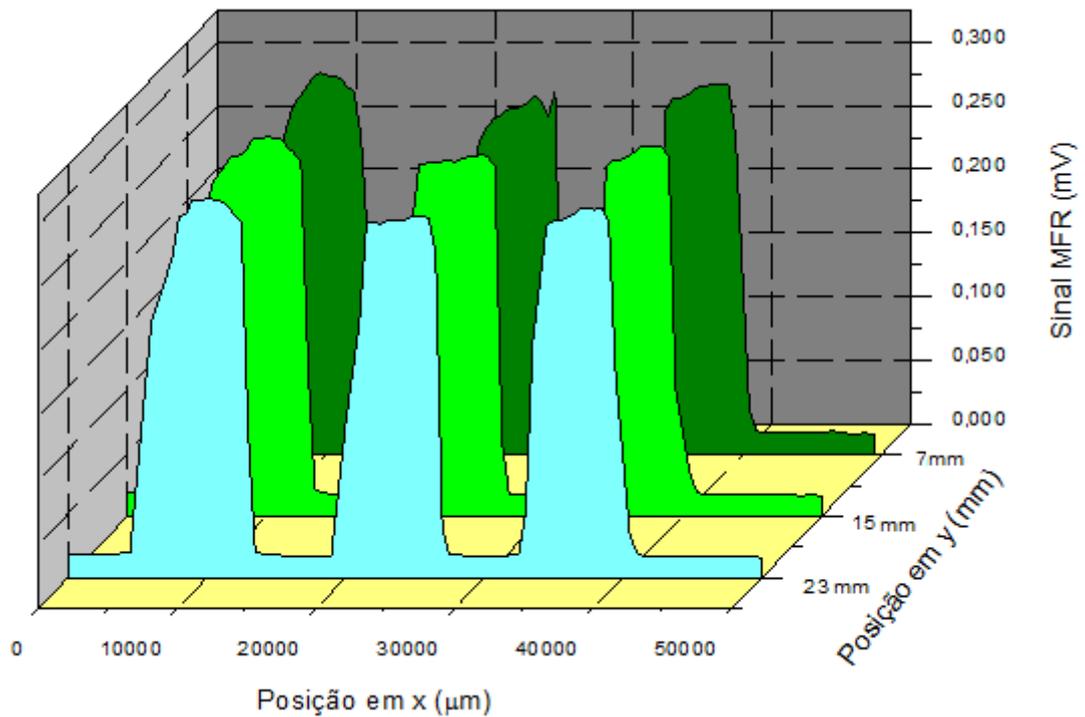


Figura 28: Foto do espelho com fita isolante utilizado no terceiro teste.



*Figura 29: Gráfico da varredura do sinal de fotorefletância para o espelho de prata coberto por pedaços de fita isolante.*

Analisando o gráfico da figura 29, pode-se enxergar facilmente as regiões de mínimo e máximo de intensidade, correspondentes as partes com e sem fita isolante, respectivamente. Vemos também que cada uma das curvas representa o sinal captado em uma posição “y” diferente na amostra. Juntas elas formam uma espécie de mapa de refletividade da mesma. Observa-se o mesmo padrão de resposta do sinal refletido para picos com a mesma posição em “x”, e diferentes em “y”, mesmo assim, elas não são exatamente iguais devido a presença de alguma sujeira ou risco sobre o espelho, ou também ao desprendimento de alguma substancia da fita isolante mediante ao aquecimento sofrido durante o experimento, o que atrapalha a captação do sinal. Outro fator que pode ter atrapalhado a sobreposição perfeitas das curvas, foi a precisão no corte de tamanhos iguais para as tiras de fita. Apesar de tudo, os resultados desta parte se mostraram satisfatórias, confirmando que se caminha no rumo certo para desenvolver o procedimento e criação de mapas térmicos. Necessita-se apenas de um segundo motor de passo para fazer a varredura bidimensional de precisão da amostra. A parte de comunicação e controle deste segundo motor foi feita no primeiro programa de automação, o que não demandaria quase nenhum trabalho caso utilize-se um motor com as mesmas especificações do primeiro.

#### 5.4 Medidas dos coeficientes de termorefletância ( $dR/dT$ )

Esta parte dos resultados deixa de ser uma medida direta do experimento. O novo objetivo é descobrir o coeficiente de termorefletância para os metais, designado como  $(dR/dT)$ . Faremos, agora, uma demonstração de como isso foi feito para amostra de alumínio. Para este cálculo, utiliza-se a equação (20) que aparece no capítulo 2.

$$\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{R}{\Delta T} \left[ \frac{V(T_2)}{V(T_1)} - 1 \right]$$

Substituindo os valores de  $R$ ,  $\Delta T$ , e os respectivos sinais capitados para a as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , obtemos:

$$\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{(0,9)}{(50,0)} \left[ \left( \frac{4,6685 \times 10^{-4}}{4,6650 \times 10^{-4}} \right) - 1 \right]$$

Após resolvermos a equação acima, com a devida propagação de erros, encontramos  $\frac{\partial R}{\partial T} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ . A tabela 9 traz alguns valores nominais de propriedades encontrados na literatura para os metais utilizados no trabalho, e o resultado do cálculo dos coeficientes restantes. É importante fazer nota de que estes dados estão de acordo com as especificações do experimento, no qual utilizou-se um laser com 632,8 nm de comprimento de onda, e tratou-se sua incidência normal sobre as amostras. A transmitância é nula para todas as amostras devido às dimensões em que elas se encontram.

Metal	Valores da Literatura			Calculado no Trabalho
	Índice de refração	Coefficiente de extinção	Refletância	$dR/dT$ Experimental ( $K^{-1}$ )
Alumínio <sup>a</sup>	1,2667	7,2811	0,91287	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
Cobre <sup>a</sup>	0,3070	3,4345	0,90906	$(5,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
Ferro <sup>a</sup>	2,8950	3,0688	0,52905	$(7,7 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
Aço Inox 316 <sup>b</sup>	2,7570	3,7920	0,60791	$(6,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
Latão <sup>c</sup>	0,9860	3,5668	0,86899	$(5,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$
Níquel <sup>a</sup>	1,9900	4,1103	0,69189	$(7,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$

*Tabela 9: Propriedades ópticas dos metais e resultados para os  $dR/dT$ 's obtidos através do experimento. Referência a [66]. Referência b [67]. Referência c [68].*

Vale a pena destacar aqui, que os valores de refletância das amostras de aço inox 316 e latão, foram obtidas mediante a técnica de espectrofotometria. Estas medidas foram feitas no laboratório do GEFB com a utilização de uma esfera integradora acoplada a um espectrofotômetro Perkin Elmer (Lambda 1050). Os valores para as outras amostras foram encontradas na literatura.

Analisando os resultados obtidos, pode-se ter uma boa noção do comportamento da refletância das amostras quando submetidas a alterações de temperatura. Existem muitas publicações a cerca de questões qualitativas dos coeficientes de termorefletância <sup>[69-71]</sup>, mas, infelizmente, apenas alguns poucos valores quantitativos são conhecidos para metais, ainda mais em forma de “bulk” <sup>[72-74]</sup>. Ainda assim, as condições de temperatura e comprimento de onda do laser, são fatores que diferenciam medidas para a mesma amostra.

Alpern P. e Wurm S. <sup>[75]</sup> realizaram experimentos de refletância óptica modulada em alguns metais. Utilizando um laser com comprimento de onda 632,8 nm, mesmo comprimento de onda usado neste trabalho, e eles obtiveram valores de  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  para alumínio e cobre em “bulk”, iguais a  $0,9 \times 10^{-5} K^{-1}$  e  $3,4 \times 10^{-5} K^{-1}$ , respectivamente. Comparando-se estes valores com os encontrados através de na montagem referida neste trabalho, obteve-se um desvio percentual de aproximadamente 44% para o alumínio, e 61% para o cobre. No trabalho de Mandelis A., de onde foi baseado o método para detectar o  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$ , ele encontra valores com desvio de 43% para amostras de silício. Isto mostra que a

montagem aqui feita pode obter resultados que estão dentro do limite de precisão da técnica original.

Apesar de não se encontrar comparativos para os coeficientes de termorefletância dos demais metais, pelas previsões de outros trabalhos <sup>[75,76]</sup>, vemos que os valores que aqui encontrados possuem a mesma ordem de grandeza obtida por estes. As prováveis fontes de erro se encontram na dificuldade de se manter e monitorar com precisão a temperatura da amostra. Além da enorme sensibilidade do alinhamento do sistema, que pode acabar desestabilizado devido a dilatação térmica sofrida pelo metal.

## 5.5 Medidas da Difusividade Térmica

Avaliaremos agora a parte final dos resultados, as medidas de difusividade térmica dos metais, as quais seriam o parâmetro mais relevante que se poderia tirar das amostras através da montagem experimental utilizada.

O primeiro passo para calcularmos a difusividade dos materiais, foi medir os valores da refletância modulada para cada um. Isto foi feito com o laser bomba configurado a uma potência de 1 W e uma frequência modulada em 1 kHz. Com os valores de  $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)$  e  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$ , este último obtido no tópico anterior, podemos encontrar o valor da variação da temperatura sofrida na amostra, fazendo uso da equação (19). Com o valor de  $\Delta T$  e as equações (58) e (99), pode-se obter o valor da condutividade térmica dos metais e, assim, usando a relação  $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ , obtemos suas difusividades térmicas desde que se conheça  $\rho$  e  $c$ .

É importante notar que, a escolha da equação (99) para calcular a temperatura AC, não é aleatória, foi feita após cálculo prévio que conduz à relação entre o comprimento de difusão térmica  $\mu$ , e o raio do feixe de bombeio  $r_b$ . Os resultados nos mostraram que o comprimento de difusão das amostras é maior que o raio do feixe por no mínimo duas ordens de grandeza ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  m para o  $\mu$  das amostras, e  $10^{-6}$  m para  $r_b$ ), fazendo com que a expressão para a temperatura AC no limite em que a solução para a equação de fontes cilíndricas se reduz a solução para fontes pontuais possa ser aplicável. Com essas considerações especulamos os valores para a difusividade térmica dos materiais.

Como feito para o coeficiente de termorefletância, mostraremos o desenvolvimento do cálculo da difusividade para a amostra de alumínio. Primeiro, os valores de  $\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)$  :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = (0,12 \times 10^{-5})$$

Depois, com auxílio das equações (19), (58) e (99), temos:

$$(0,12 \times 10^{-5}) = (1,3 \times 10^{-5}) \Delta T$$

$$k = \frac{0,1}{2\sqrt{\pi} \cdot (0,092) \cdot (0,49 \times 10^{-6})}$$

Com o valor encontrado para a condutividade térmica, calculamos a difusividade térmica do alumínio, utilizando os dados de sua densidade e calor específico, através da seguinte equação:

$$\alpha = \left( \frac{k}{\rho c} \right)$$

$$\alpha = \left( \frac{6,19 \times 10^5}{2,43 \times 10^6} \right)$$

à qual, nos dá como resultado,  $\alpha = 2,54 \times 10^{-1} (m^2/s)$ .

Em seguida, juntamente com os valores de suas difusividades térmicas encontradas na literatura e através do experimento, assim como suas correspondentes propagações de erros, montamos a tabela 10 para apresentar os resultados de todos os metais trabalhados.

Metal	Valores da Literatura		Calculado no Trabalho
	Densidade.Calor específico $\rho.c$ ( $J/m^3K$ )	Difusividade literatura ( $m^2/s$ )	Difusividade experimental ( $m^2/s$ )
Alumínio <sup>a</sup>	$2,43 \times 10^6$	$4,76 \times 10^{-5}$	$(2,54 \pm 0,18) \times 10^{-1}$
Cobre <sup>a</sup>	$3,43 \times 10^6$	$1,12 \times 10^{-4}$	$(1,26 \pm 0,22) \times 10^{-1}$
Ferro <sup>b</sup>	$3,46 \times 10^6$	$2,31 \times 10^{-5}$	$(1,58 \pm 0,17) \times 10^{-1}$
Aço Inox 316 <sup>a</sup>	$4,0 \times 10^6$	$4,07 \times 10^{-6}$	$(1,19 \pm 0,19) \times 10^{-1}$
Latão <sup>a</sup>	$3,2 \times 10^6$	$3,06 \times 10^{-5}$	$(1,28 \pm 0,22) \times 10^{-1}$
Níquel <sup>c</sup>	$3,95 \times 10^6$	$2,29 \times 10^{-5}$	$(1,09 \pm 0,20) \times 10^{-1}$

*Tabela 10: Comparação das difusividades encontradas na literatura e através do experimento. Referência a. [77], Referência b. [78], Referência c. [79].*

Analisando os resultados experimentais que calculamos para a difusividade térmica dos metais, a discrepância destes com os valores da literatura fica evidente. As maiores diferenças nos números ficam em torno de cinco ordens de grandeza, caso do aço inox 316. Em busca de apontar os fatores que provavelmente contribuíram para estes dados incoerentes com a literatura, faremos agora considerações das etapas necessárias para o cálculo efetivo da difusividade.

Começaremos com a montagem do experimento. A escolha da técnica convencional (que utiliza feixe prova e bomba) e o arranjo dos equipamentos traz algumas dificuldades evidentes, e talvez a mais importante seja com alinhamento, o qual já foi citado anteriormente neste trabalho. O sistema experimental exige um alinhamento muito preciso, pois, devido à sensibilidade da técnica, ele se torna determinante nos resultados. A segunda dificuldade inicial é a utilização de um caminho óptico longo com muitos elementos, dentre eles, várias lentes e espelhos. Todo o sistema de medidas necessita de quatro espelhos de alumínio, e de outras cinco lentes específicas, dentre elas, o espelho dicróico, o expensor de feixes, o cubo divisor de feixes, o quarto de onda e as lentes objetivas do microscópio. Este número elevado de equipamentos ópticos tem uma influência direta na diferença de potência que sai do laser, e que chega na amostra, sendo talvez insuficiente para o aquecimento da amostra. Estima-se que a perda de potência é de aproximadamente 4% por superfície refletora, na interface ar/quartzo. Já para os espelhos de alumínio, a fabricante THORLABS estipula a perda em torno de 10%. Com o auxílio de um medidor de potência, pudemos ver que a potência total

que chegava na amostra era apenas 10% da inicial, confirmando nossa suposição de perda de intensidade. Entretanto, mesmo com os ajustes feitos para considerar essa diferença na energia que incidia na amostra, eles não foram suficientes para sanar nossos problemas, apenas aproximaram os valores inicialmente obtidos para os que postamos na tabela 10.

Outra possível explicação possa estar nos valores medidos para  $\Delta R$  e  $R_o$ , amplitude dos sinais AC e DC, respectivamente. Deve-se encontrar números próximos de  $\mu\text{Volts}$  para  $\Delta R$ , e de  $\text{Volts}$  para  $R_o$ . Isto confirmou-se durante o procedimento experimental e, apesar de ser uma boa observação, não descarta a possibilidade de falhas de alinhamento dos feixes que deveriam ser colineares.

Com os valores da refletância estática e modulada, e com os valores do coeficiente de termorefletância encontrados no tópico anterior, calcula-se a variação de temperatura induzida na amostra. É importante estabelecer que os valores encontrados para o  $\left(\frac{dR}{dT}\right)$  dos metais também são condizentes com as referências dadas na literatura, e não sofrem dos problemas do cálculo da difusividade, pois no método de sua obtenção não se utilizou o laser bomba. Assim, observamos um dado positivo, desta vez para os valores de  $\Delta T$ . Encontramos variações aproximadas de  $10^{-2}$  K, o que também condiz com a literatura. Como conseguimos medir valores para refletância e temperatura coincidentes com o esperado, resta-nos suspeitar que a possível fonte de erro esteja na nossa abordagem teórica, que pode ter sido erroneamente interpretada, com condição de contorno inesperada.

Para calcular o valor da condutividade térmica dos materiais e, em seguida, a difusividade, tomamos a expressão (99). Como nos referimos acima, esta equação é uma aproximação válida para o caso em que mantemos os feixes bomba e prova concêntricos, e para quando o comprimento de difusão térmica é maior que o raio de feixe de bombeio. Esta última condição é satisfeita, pois cálculos prévios mostram que o  $\mu$  das amostras para uma frequência de 1 kHz, apresenta menor valor para o aço inox 316, igual a  $35\mu\text{m}$ , enquanto o raio do feixe é de aproximadamente  $0.5\mu\text{m}$ <sup>[6,61,75]</sup>. No entanto, a primeira condição, de concentricidade dos feixes, pode ser o grande desafio aqui. Levando-se em consideração a necessidade da precisão no alinhamento, a qual foi a maior dificuldade.

Optamos por utilizar as expressões (94) e (95), pois visivelmente tínhamos a sensação de sobreposição dos feixes bomba e prova. E porque, através do lock-in, conseguíamos observar uma otimização do sinal quando os feixes aparentavam estar concêntricos. Apesar disto, testes posteriores onde prolongamos o caminho óptico dos lasers, mostraram uma

mínima excentricidade entre o feixe de bombeio e de prova. Essa diferença, agora nos faz suspeitar de que o correto poderia ser uma abordagem dos cálculos da temperatura AC e DC, considerando sua dependência com a distância entre os feixes ( $r$ ). Entretanto, nossa montagem não previa este tipo de problema, e não possuíamos um aparato de precisão para monitorar a distância entre os feixes. Este teste é deixado para futuras investigações, e daí basta calcular numericamente os valores da temperatura na amostra, através das equações (87) e (93), o provavelmente nos levaria a valores mais realísticos para a difusividade térmica dos metais.

Através desta análise, pudemos identificar e confrontar os problemas que geraram nossos resultados irregulares. Infelizmente essa percepção foi tardia, e não nos permitiu fazer melhores correções no sistema. Mesmo assim, o fato de encontrarmos valores coerentes para todos os outros parâmetros medidos pode ser traduzido como muito relevante.

## CAPÍTULO 6

### Conclusão e Perspectivas

Apresentamos neste trabalho todo o projeto de montagem e automação, bem como resultados e dificuldades, da tentativa de montar uma técnica nova no laboratório de física da UEM, a Microscopia Fototérmica de Reflexão.

De todo o trajeto, desde a obtenção dos equipamentos até a análise dos resultados, a etapa mais trabalhosa e que demandou a maior parte do tempo, foi a de encontrar uma montagem que pudesse gerar dados confiáveis. Foram feitos inúmeros testes, com constantes trocas de instrumentos, até que se encontrasse um sistema otimizado para fazermos medidas. O fator que se mostrou mais determinante, e possivelmente fonte dos maiores problemas de montagens que falharam, foi a escolha de lasers com potência estável e de perfil gaussiano. Após repetitivos polimentos de amostras, consecutivos realinhamentos, e trocas de peças como fotodiodos, sensores de temperatura e lentes, obteve-se resultados razoáveis submetendo a amostra a lasers mais potentes, em especial, um laser de bombeio com potência igual ou superior a 1W. Como vimos nos gráficos de fase do sinal de fotoreletância, à baixa potência, caso dos primeiros testes, os sinais se mostraram extremamente instáveis e inúteis para se retirar qualquer conclusão. Como parte do trabalho também temos de citar a etapa de programação. A idéia inicial foi de criar um programa para automatizar todo processo de medida, a linguagem escolhida para seu desenvolvimento foi a de LabVIEW. Conseguimos elaborar um diagrama de blocos que comunicasse o microcomputador com outros acessórios, como lock-in e motores de passo, e que desse ordens e coletasse dados destes equipamentos.

A respeito dos resultados obtidos no experimento, podemos analisá-los como satisfatórios. Os dados do sinal MFR em função da potência e da frequência do laser bomba se mostraram coerentes com resultados obtidos na teoria, e também em outros trabalhos à respeito da literatura. As medidas seguintes no espelho de prata com fita isolante tiveram uma avaliação positiva. Além de provar o bom funcionamento do programa de automação, ela conseguiu demonstrar o perfil de refletividade esperado antes dos testes. Os valores de  $\frac{dR}{dT}$  para os metais são escassos na literatura e trazem dificuldades para comparação, desvios relativamente bons para o alumínio e o cobre foram observados. Para as demais amostras, os valores obtidos nos levam a crer que conseguimos resultados próximos aos reais, devido as

previsões a cerca de sua ordem de grandeza. Os conseqüentes cálculos sobre a difusividade térmica dos matérias, infelizmente não corresponderam aos valores da literatura. Mesmo assim, tendo em vista o curto tempo para ajustes e melhorias, o fato de captarmos os sinais da refletância modulada e conseguirmos relacioná-los a difusividade, já demonstra um grande progresso.

Com base em todas as etapas e evoluções sofridas neste trabalho, podemos criar perspectivas otimistas. O aprendizado de uma linguagem de programação possibilita que melhoremos o programa já criado, e implementemos novas funções que possam vir a ser necessárias. A descoberta dos equipamentos ideais para a montagem do experimento nos dá esperanças de melhorar os resultados obtidos anteriormente. E, juntamente com a aquisição de um novo sistema de translação, poderemos aprimorar o sistema para a realização de mapeamento das amostras, com boas projeções para futuros trabalhos utilizando a técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão.

## *APÊNDICE A*

### **Programa de Aquisição de Dados**

Neste apêndice traremos alguns detalhes do programa de aquisição de dados e automação, desenvolvido exclusivamente para o trabalho com o experimento que montamos, a técnica de Microscopia Fototérmica de Reflexão. A linguagem de programação escolhida foi a do LabVIEW.

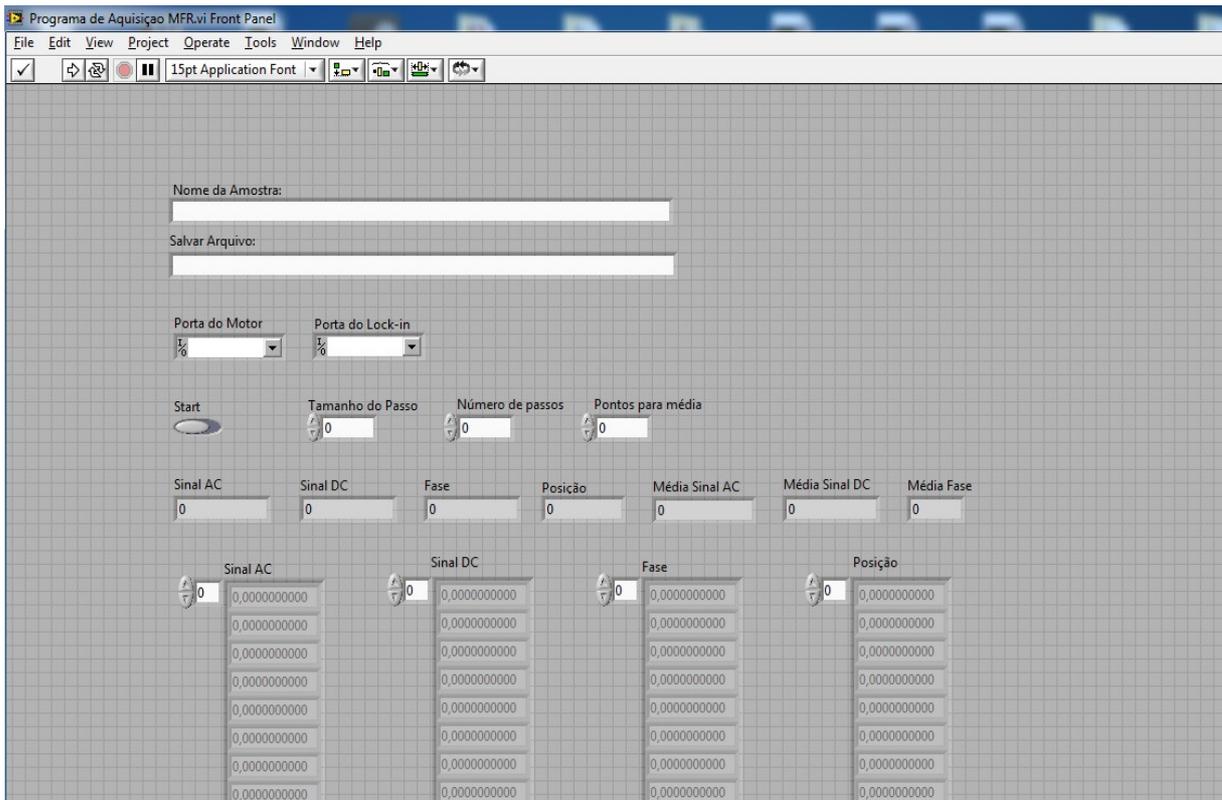
O objetivo deste tópico, além de demonstrar esta parte importante do nosso trabalho, é o de divulgar e facilitar o processo de programação de quem necessitar de bases e tarefas preliminares em LabVIEW.

O programa desenvolvido tinha como metas:

- Comunicar e armazenar dados do Lock-in no microcomputador
- Comunicar os Motores de passo com o microcomputador
- Criar rotina para controlar os motores de passo e varrer áreas das amostras, ao mesmo tempo em que lê e armazena os valores de amplitude do sinal e fase do lock-in.

Outras funções acabaram sendo desenvolvidas, como controle remoto do termopar e controle de frequência do laser bomba via porta TTL. Mas infelizmente não foram implementadas ao programa final, pois houveram mudanças nos equipamentos para os quais elas foram feitas.

Traremos agora uma série de figuras com os diagramas de blocos e suas respectivas funções. Buscou-se a melhor configuração de qualidade possível para as imagens. As quais também podem ser encontradas em versão digital. Começamos pelo painel de controle frontal, através dele determinamos os comandos e especificações que queremos que o nosso sistema execute, como, por exemplo, tamanho e número de passos a serem dados pelo motor, número de pontos para a média e local para salvar os dados obtidos.



*Figura 30: Painel frontal do programa de aquisição de dados e automação.*

Devido ao fato do LabVIEW não permitir a opção de zoom na tela de programação (fator que dificulta a própria programação), as figuras na sequência não possuem grande resolução e qualidade de imagem. Coletamos uma a uma da maneira que conseguimos, a base de print screen. Cada figura toma uma página por inteiro e, de acordo com a ordem em que estão expostas, elas representam a determinada função expressa em suas respectivas legendas.

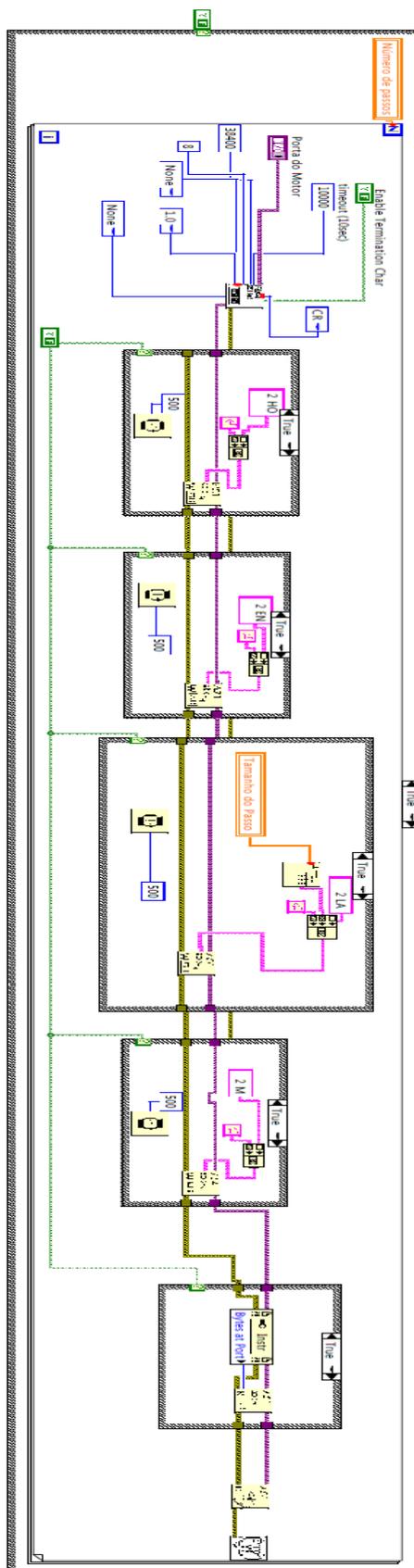


Figura 31: diagrama de blocos que faz a comunicação entre computador e motor de passo.

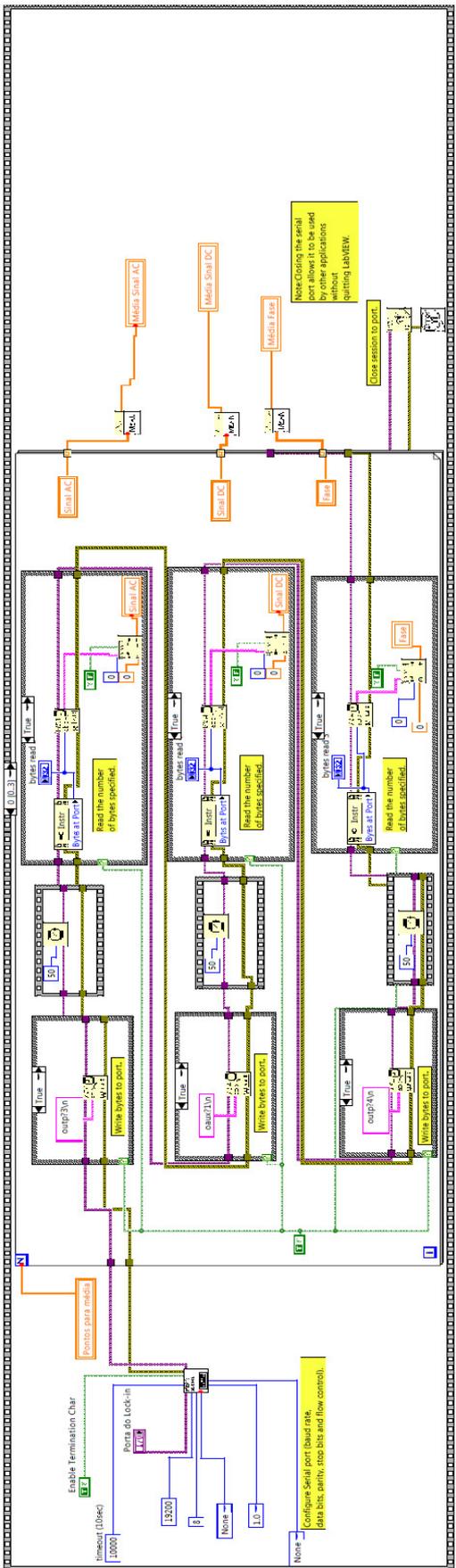


Figura 32: diagrama de blocos que faz a comunicação com o Lock-in.

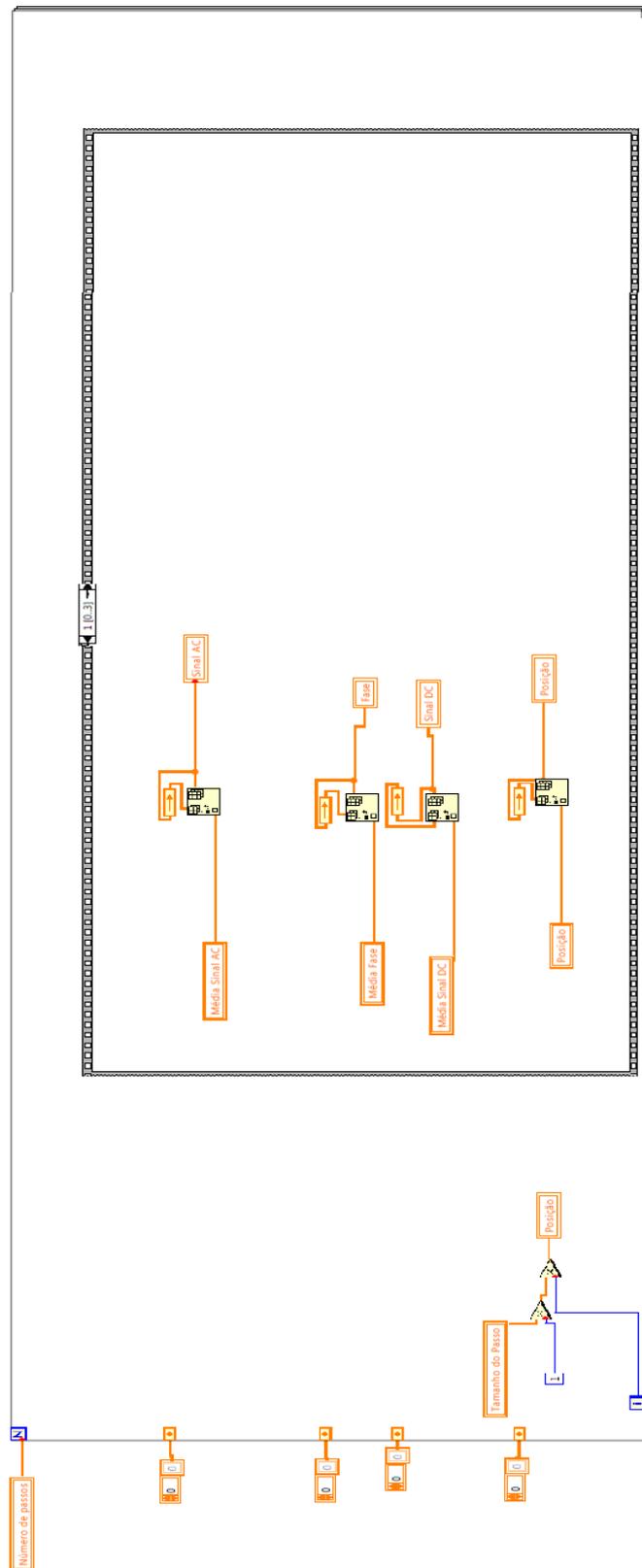


Figura 33: diagrama de blocos que faz a média dos valores medidos para um determinado ponto.

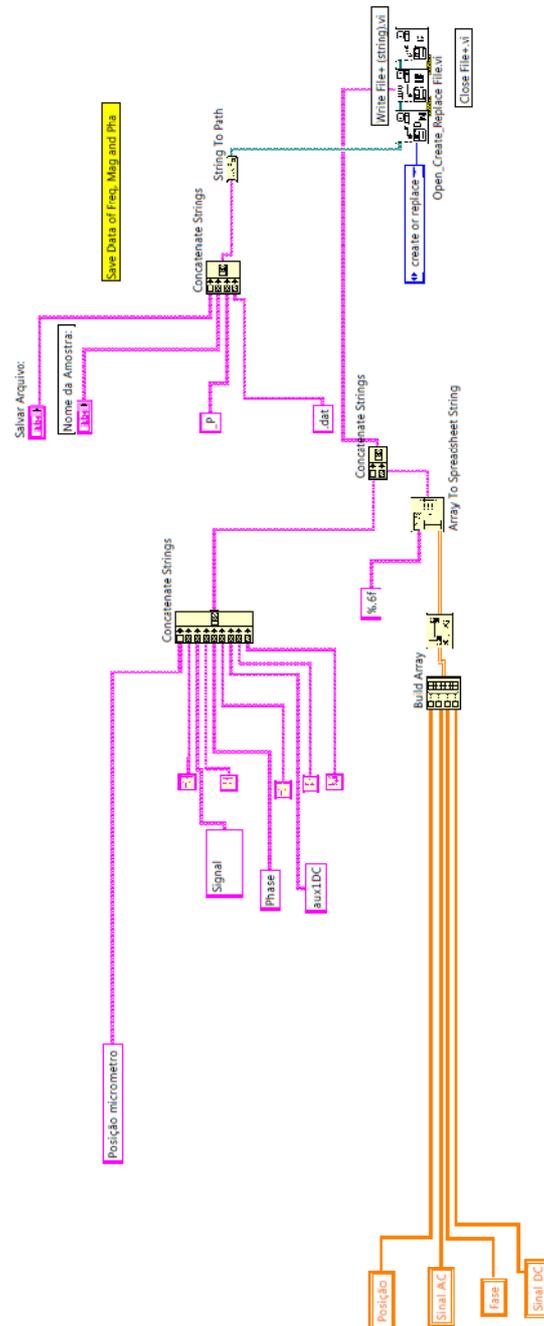


Figura 34: diagrama de blocos que faz o salvamento dos dados obtidos em cada ciclo de medidas.

Juntos, e conectados pela sequência em que se deseja que eles operem, estes diagramas de programação fizeram os exercícios expostos no trabalho, e podem ser utilizados para desempenhar outros tipos de tarefas.

## **APÊNDICE B**

### **Medidas em amostra de Silício**

Este apêndice traz algumas medidas feitas para amostra de Silício. Esta foi obtida junto ao Prof. Dr. Cleber Santiago Alves, do Departamento de Engenharia Mecânica da UEM. Ela é composta de silício com mais de 95% de pureza em forma de bulk. O exemplar foi cortado e recebeu o mesmo tratamento de polimento das amostras metálicas. As dimensões da amostra estão na tabela 11. A figura 35 mostra como ficou a amostra pronta para ser testada.

Fizemos os mesmos procedimentos realizados nas outras amostras utilizadas no trabalho principal, apenas separamos, pois, se tratando de um semicondutor, o silício tem uma abordagem teórica diferente dos metais. Num semicondutor, a absorção de luz com energia  $h\nu$  acima do gap ocorre com transformação de cada fóton absorvido (considerando eficiência quântica igual a um) num par elétron-buraco. Após relaxarem rapidamente (tempo da ordem de ps em Si), tanto o elétron como o buraco retornam para o fundo da banda de condução ou valência, respectivamente, liberando energia térmica. No caso da luz incidente ser modulada, esta liberação de energia será modulada na mesma frequência, gerando uma onda térmica no material. O par elétron-buraco se difunde na amostra até se recombinar (tempo da ordem de  $\mu$  s para Si), mas antes desta recombinação ocorrer, foi gerada uma onda de plasma no material. Pode-se medir as alterações causadas na refletância superficial da amostra pelas ondas térmicas e de plasma através da reflexão de um feixe de prova<sup>[61]</sup>.

Especificamente no caso de materiais semicondutores, existe uma segunda contribuição para a refletância da amostra que provém do uso de fontes ópticas cuja energia do fóton seja maior do que a energia do gap do material<sup>[83]</sup>. A absorção da luz pela amostra altera a densidade de portadores,  $N$ . A dependência funcional é a mesma do caso da temperatura, ou seja:

$$\frac{\Delta R_N}{R_0} = \frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right) \Delta N \quad (102)$$

onde o coeficiente de portadores pode ser escrito em função do índice de refração, de uma forma análoga ao caso do coeficiente de temperatura:

$$\frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right) = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial N} \left( \frac{n}{R_0} \frac{\partial R}{\partial n} \right) = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial N} \left( \frac{4n}{n^2 - 1} \right) \quad (103)$$

Nesta expressão  $\Delta R_N$  é a excursão da refletância induzida pela mudança na densidade de portadores foto gerados,  $\Delta N$ . Analogamente ao caso do coeficiente de temperatura para a refletância, o coeficiente de portadores (equação 103) pode ser obtido a partir de cálculos [39,80]. Um valor obtido para Si monocristalino é:

$$\frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right) \approx 10^{-22} \text{ cm}^3 \quad (104)$$

Para obter uma expressão analítica para esta constante devemos levar em conta o modelo de Drude para o movimento de portadores livres [6,81]. No entanto, não faremos incursões com o intuito de calculá-los. Vamos tratar de calcular a variação de temperatura sofrida pela amostra como fizemos para os metais.

Após passar pelo processo de polimento, a amostra adquiriu as dimensões expressas na tabela 11. Ela não possui tamanhos proporcionais devido suas condições iniciais, entretanto, sua região central (utilizada no processo de medida) encontrava-se bem homogênea, como pode ser visto na figura 35.

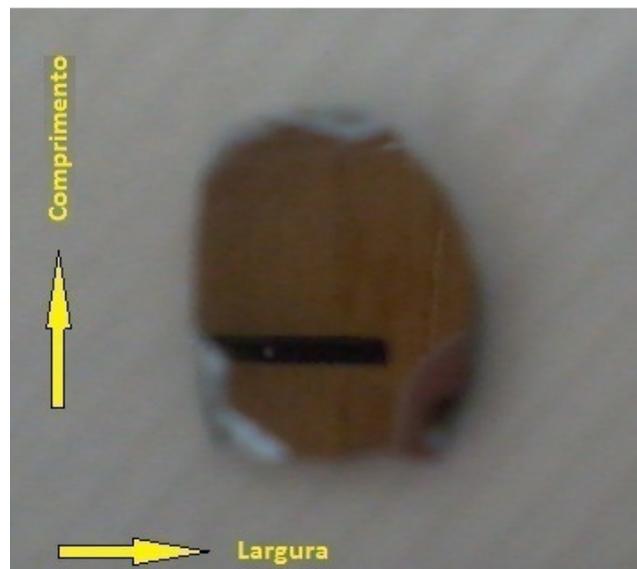


Figura 35: Amostra de Sílicio utilizada no experimento.

Amostra	Espessura	Comprimento	Largura
Silício	$(1151,0 \pm 0,5) \mu m$	$(10,0 \pm 0,5) mm$	$(8,0 \pm 0,5) mm$

Tabela 11: Dimensões da amostra de Silício.

Vamos agora apresentar os resultados obtidos para o silício. Os primeiros dados mostram o comportamento do sinal fototérmico em função da potência e frequência de modulação do laser bomba.

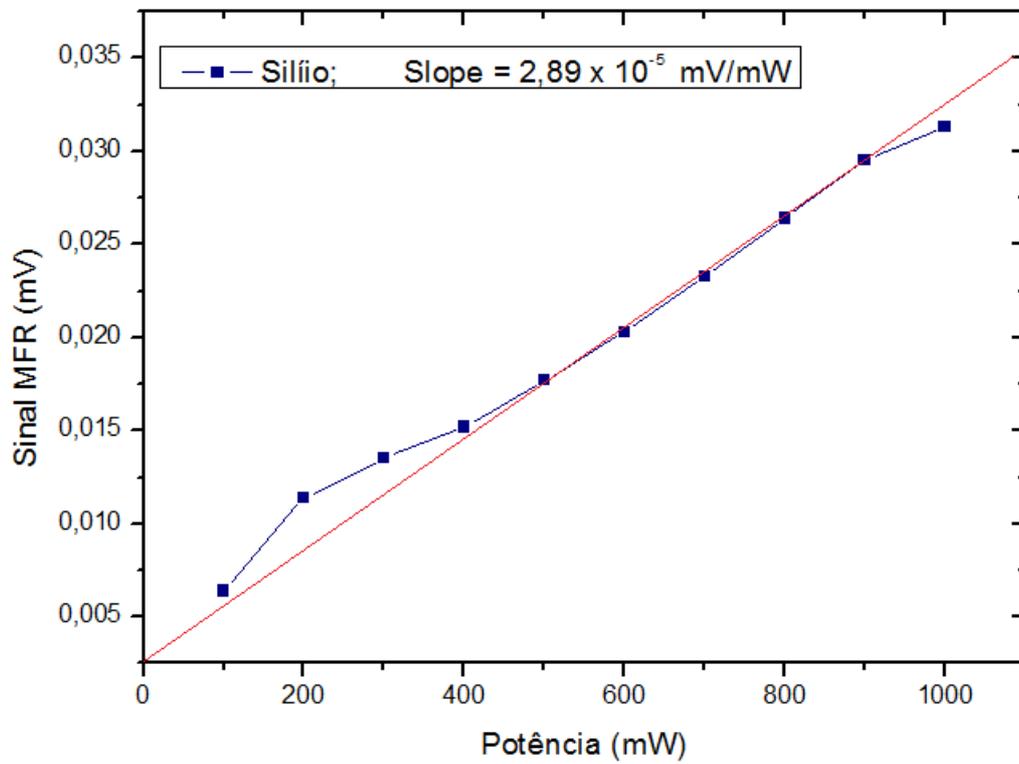


Figura 36: Gráfico do sinal de fotorefletância em função da potência do laser de bombeio.

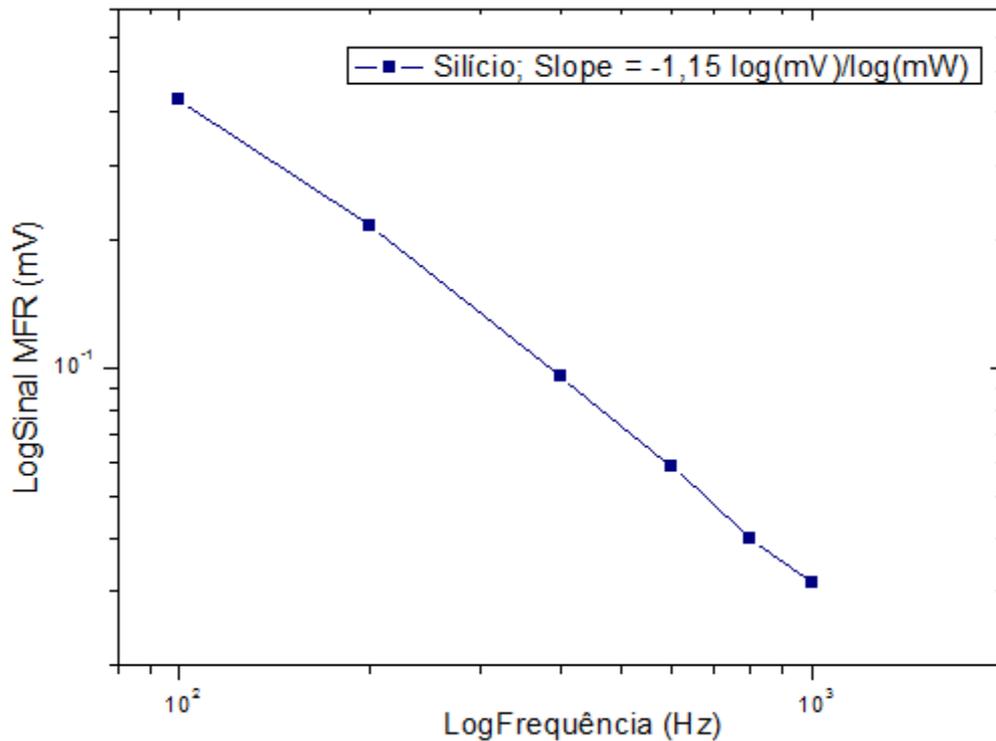


Figura 37: Gráfico do sinal de fotorefletância em função da frequência do laser de bombeio.

Tanto a figura 36 quanto a figura 37 demonstram o mesmo comportamento visto para os metais. Conforme aumentamos a potência de fonte de excitação o sinal da fotorefletância modulada sofre um aumento correspondente. O contrário acontece quando aumentamos a frequência, neste caso o sinal fototérmico sofre uma queda exponencial. Ambos os dois resultados estão de acordo com o previsto.

Assim como na parte principal, calculamos os valores para o  $\frac{dR}{dT}$  e a difusividade térmica do silício. O método utilizado foi o mesmo citado no capítulo 5. O valor experimental obtido foi de  $4,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para o coeficiente de termorefletância que, comparado ao da literatura<sup>[52]</sup>, apresentou um desvio de aproximadamente 9%. Conseqüentemente, o resultado do cálculo para a difusividade térmica do silício ficou em  $5,1 \times 10^{-4} (\text{m}^2/\text{s})$ , valor muito diferente do da literatura  $8,8 \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s})$ <sup>[78]</sup>, demonstrando uma falha no experimento.

As conclusões tiradas deste apêndice são as mesmas da parte principal, pois tratam de testes simples para averiguar o mesmo sistema. Apenas obtivemos valores melhores para o coeficiente de termorefleância do silício, o que vale destaque.

## Referências Bibliográficas

1. *Metais são a base material da humanidade*. Disponível em: <http://www.poloindustrial.com.br/artigo/metais-sao-a-base-material-da-humanidade/16>. Acesso em 10 de jan. 2014
2. *Idade dos metais*. Disponível em: <http://www.mundoeducacao.com/historiageral/idade-dos-metais.htm>. Acesso em 10 de jan. 2014
3. GRIFFITHS, D. J. *Eletrodinâmica*. 3ª Edição 2011. ISBN: 978-85-760588-6-1
4. HECHT, E. *Óptica*. 3ª Edição 1998. ISBN:972-31-0967-0
5. MARIUCCI, V. G. *Estudo da Difusividade Térmica de Materiais em Pó Utilizando uma Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Seu Comportamento na Liga Magnetocalórica Gd<sub>5</sub>,09Si<sub>2</sub>,03Ge<sub>1</sub>,88*. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2011.
6. BATISTA, J. A. *Detecção de defeitos em estruturas semicondutoras através da Microscopia Fototérmica de Reflexão: a interferência optotérmica e o aumento de contraste*. 2001 Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.
7. FOURNIER, D.; BOCCARA, A. C. *Thermal wave probing of the optical electronic and thermal-properties of semiconductors*. *Materials Scientific and Engineering B*; v.5, p. 83-88. 1990.
8. NOGUEIRA, A. C. *Espectroscopia Fotoacústica: Determinação das Taxas de Difusão de Complexos Nanoencapsulados na Pele e de Fotossensibilizadores na Dentina*. 2001 Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2011.
9. MATSUDA, Y.; NKONO, H.; NAGAI, S. *Precise sound velocity measurement*

*by laser ultrasonic and its applications to temperature measurement of solids materials* International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, XI, 2000, Kyoto, Japão. Tokyo, 2000. p-04-02.

10. PINTO NETO, A.; VARGAS, H.; LEITE, N. F.; MIRANDA, L. C. M. *Photoacoustic investigation of semiconductors: influence of carrier and recombination in PbTe and Si*. Physical Review B, v.40, n. 6, 3924-3930, 1989.

11. PINTO NETO, A.; VARGAS, H., LEITE, N. F., MIRANDA, L. C. M.; *Photoacoustic characterization of semiconductors: transport properties and thermal diffusivity in GaAs and Si*. Physical Review B, v. 41, n. 14, 9971-9979, 1990.

12. VELINOV, T.; GATESHKI, M.; ARSOVA, D.; VATEVA, E. *Thermal diffusivity of Ge-As-Se(S) glasses*. Physical Review B, v. 55, n. 17, 55-58, 1997.

13. PEREIRA, J. R. D.; MASANARES, A. M.; PALAGANA, A. J.; BAESSO, M. L. *Thermal diffusivity measurements in lyotropic ferromagnetics: mode mismatched Thermal Lens*. Molecular Crystallography Liquid Crystal, v.332, 569-575, 1999.

14. REICHLING, M.; GRÖNBECK, H. *Harmonic heat flow in isotropic layered systems and its use for thin film thermal conductivity measurements*. Journal of Applied Physics, v. 75, n.4, 1914-1922, 1994.

15. LANGER, G.; HARTMANN, J.; REICHLING, M. *Thermal conductivity of metallic films measured by photothermal profile analysis*, Review of Scientific Instruments, v. 63, n.3, 1510-1513, 1997.

16. TAYLOR, R. E. *Thermal conductivity determinations of thermal barriers coatings*. Materials Science and Engineering A, v. 245, 160-167, 1998.

17. FORGET, B. C.; BARBEREAU, I.; FOURNIER, D. *Electronic diffusivity measurements in silicon by photothermal microscopy*, Applied Physics Letters, v. 69, n. 8, 1107-1109, 1996.

18. MUNAKATA, C.; HONMA, N.; ITOH, H. *A non-destructive method for measuring lifetimes for minority carriers in semiconductor wafers using frequency-dependent ac photovoltages*. Japanese Journal of Applied Physics, v. 22, n. 2, L103-L105, 1983.
19. GUPTA, S.; KAUR, R.; GARG, S.; AHMED, F. *A general theory of an intensity-modulated beam method for determination of diffusion length, diffusion constant, lifetime, surface recombination velocity and absorption coefficient in a semiconductor material*. Solid-State Electronics, v. 31, n. 9, 1401-1407, 1988.
20. MANDELIS, A.; OTHONOS, A.; CHRISTOFIDES, C.; BOUSSEY-SAID, G. *Nondestructive measurements of photocarrier lifetimes in bulk and polycrystalline thin-film Si photoconductive devices by photothermal radiometry*. Journal of Applied Physics, v. 80, n. 9, 5332-5342, 1996.
21. MASANARES, A.M.; ROGER, J. P.; FOURNIER, D.; BOCCARA, A. C. *Temperature field determination of InGaAsP/InP lasers by photothermal microscopy: evidence for weak non radioactive processes at the facets*. Applied Physics Letters., v. 64, n. 1, 4-6,1994.
22. PEREIRA, J.R.D.; PALAGANA, A.J.; MANSANARES, A.M.; da SILVA, E.C.; BENTO, A.C.; BAESSO, M.L. *Inversion in the change of the refractive index and memory effect near the nematic-isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal*. Physical Review E, v. 61, n.5, 5410-5413, 2000.
23. ROSENCWAIG, A.; OPSAL, J.; WILLENBORG, D. *Thin-film thickness measurements with thermal waves*. Applied Physics Letters, v. 43, n. 2, 166-168, 1983.
24. OPSAL, J.; ROSENCWAIG, A.; WILLENBORG, D. *Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection*. Applied Optics, v. 22, n. 20, 3169-3176, 1983.
25. FAVRO, L. D.; HAN, X.Y.; OUYANG, Z.; GANG, S.; HUA, S.; THOMAS, R. L. *Infrared imaging of defects heated by a sonic pulse*. Review of Scientific Instruments, v. 71, n. 6, 2418-2421, 2000.

26. MANDELIS, A. *Absolute optical absorption coefficient measurements using transverse photothermal deflection spectroscopy*. Journal of Applied Physics, v. 54, n. 6, 3404-3409, 1983.
27. ZIMERING, B.; BOCCARA, A. C. *Compact design for real time in situ atmospheric trace gas detection based on mirage effect (photothermal deflection) spectroscopy*. Review of Scientific Instruments, v. 67, n. 5, 1891-1895, 1996.
28. MOHAZZABI, P.; BEHROOZI, F. *Thermal expansion of solids: a simple classical model*. European Journal of Physics, 237-240, 1997.
29. PATEL, P. M.; ALMOND, D. P.; REITER, H. *Thermal-wave detection and characterization of sub-surface defects*. Applied Physics B, v. 43, 9-15, 1987.
30. MANSANARES, A. M.; VELINOV, T.; BOZOKI, Z.; FOURNIER, D.; BOCCARA, A. C. *Photothermal microscopy: thermal contrast at grain interface in sintered metallic materials*. Journal of Applied Physics, v. 75, n. 7, 3344-3350, 1994.
31. LI, Bin-cheng; ZHANG, Shu-yi. *The effect of interface resistance on thermal wave propagation in multi-layered samples*. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 30, 1447-1454, 1997.
32. HARTMANN, J.; COSTELLO, M.; REICHLING, M. *Influence of barriers on heat flow in high quality chemical vapor deposited diamond*. Physical Review Letters, v. 80, n. 1, 117-120, 1998.131
33. BARJA, P.R.; MANSANARES, A.M. *Photosynthetic energy storage and oxygen evolution determined through an open photoacoustic cell technique*. Instrumentation Scientific and Technology, v. 26, n. 2-3, 209-219, 1998.
34. BATISTA, J. A.; MASANARES. A. M.; DA SILVA, E. C.; FOURNIER, D. *Photothermal and electroreflectance images of biased metal-oxide-semiconductor field-effect transistors: six different kinds of subsurface microscopy*. Journal of Applied Physics, v.82, n.1, 423-427, 1997.

35. BATISTA, J. A.; MASANARES, A. M.; DA SILVA, E. C.; PIMENTEL, M. B. C.; JANNUZZI, N.; FOURNIER, D. *Subsurface microscopy of biased metal-oxide semiconductor field-effect transistors: photothermal and electroreflectance images*. Sensors and Actuators A, v. 71, 40-47, 1998.
36. MANDELIS, A.; WILLIAMS, A.; SIU, E. K. M.. *Photothermal wave imaging of metaloxide-semiconductor field-effect transistors structures*. Journal of Applied Physics, v. 63, n. 1, 92-98, 1988.
37. WELSH, E.; REICHLING, M.; GÖBEL, C.; SCHÄFER, D.; MATHIAS, E. *Modulated thermoreflectance imaging of hidden electric current distributions in thin-film layered structures*. Applied Physics Letters, v. 61, n. 8, 916-919, 1992.
38. VOIGT, P.; HATMANN, J.; REICHLING, M., *Thermal wave imaging of electrically heated microstructures*. Journal of Applied Physics, v. 80, n. 4, 2013-2018, 1996.
39. OPSAL, J.; MICHAEL, W.; TAYLOR, W.; SMITH, L.; ROSENCWAIG, A.; *Temporal behavior of modulated optical reflectance in silicon*. Journal of Applied Physics 61, 240 (1987)
40. WANG, E. Y.; ALBERO, W. A.; BLEIL, C. E. II-IV Semiconducting compounds , Benjamin, New York, 1967, p. 136.
41. WOLF, S. Silicon Processing for the VLSI Era. Califórnia: Lattice Press 1990. V. 2.
42. BATISTA, J. A.; MASANARES, A. M.; da SILVA, E. C.; VAZ, C. C.; MIRANDA, L. C. M. *Contrast enhancement in the detection of defects in transparent layered structures: the use of optothermal interference technique in solar cell investigation*. Journal of Applied Physics, v. 88, n. 9, 5079-5086, 2000.
43. BATISTA, J. A.; *Microscopia fototermica de reflexão aplicada a caracterização de dispositivos microeletrônicos*. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1996)

44. FARADAY, M., Trans. Roy. Soc. (London) **5**, 592 (1846).
45. BAUER, A. *Far Field and Near Field magneto optical microscopy of ultrathin films*. Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik: Fev, 2000. Disponível em: <http://www.physik.fu-berlin.de/~bauer/>
46. BONETTE, H. C. *O Magnetômetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si*; Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2002)
47. TUFAILE, A. P. B. *O magnetômetro a efeito Kerr em baixas temperatura e o filme amorfo de Dy-Co* Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, USP, (1996).
48. EVILÁSIO, N. F.; *Pré projeto de Doutorado*. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. (2008).
49. ROBERT, R. *Bobina de Helmholtz*; Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 25, no. 1, Março, (2003)
50. SZPAK, W. *Desenvolvimento de um Sistema Magnetoacústico para o Estudo de Transição de Fase em Materiais Magnetocalóricos*. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2009).
51. MÉCHIN, L.; FLAMENT, S.; PERRY, A.; ALMOND, D. P.; CHAKALOV R. A. *Modulated optical reflectance measurements on La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films*; Journal of Applied Physics 98, 103902 (2005)
52. MANDELIS, A.; WAGNER, R. E. *Quantitative Deconvolution of Photomodulated Thermoreflectance Signal from Si and Ge semiconducting samples*; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp. 1786-1797
53. ROSENCWAIG, A; OPSAL, J.; SMITH, W.L.; WILLENBORG, D.L. *Detection of thermal waves through optical reflectance*. Appl. Phys. Lett. 46, 1013-1015 (1985)

54. GRAY, J.; SCHWARZACHER, W.; Zhut, X. D. ; *Na in-situ oblique-incidence optical reflectance difference study of Co electrodeposition on a polycrystalline Au(111) surface*; Mat. Res. Soc. Symp, 721, J1.4 (2002)
55. ALMOND, D. P.; BARKER, A. K.; BENTO, A. C.; SINGH, S. K.; APPLEYAR, N. J.; JACKSON, T. J.; PALMER, S. B. *Hightemperature superconductor thin-film characterization by the modulated optical reflectance technique*;
56. FOULDS, S. A. L.; ALMOND D. P.; MOKRACH, P.; F WELLHOFER, P Woodall and J S Abell; *Electron-beaminduced voltage contrast and modulated optical reflectance studies of YBCO thin film resonators*; Supercond. Sci. Technol, 11, 378-382 (1998)
57. *Lei de Fourier para a Condução*; Disponível em: [http://www.if.ufrgs.br/mpef/mef008/mef008\\_02/Beatriz/conducao.htm](http://www.if.ufrgs.br/mpef/mef008/mef008_02/Beatriz/conducao.htm); Acesso em 10 de jan. 2014
58. *Dedução da Fórmula de Resfriamento de Newton*; Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20011/Adriano/intro.html>; Acesso em 10 de jan. 2014
59. JABORANDI, F.; *Leis de Stefan - Boltzmann* Disponível em: <http://fisicanodiaadia.blogspot.com.br/2012/02/lei-de-stefan-boltzmann.html>; Acesso em 10 de jan. 2014
60. BUTKOV, E.; *Física Matemática*; Editora LTC; 1ª Edição 1988; ISBN 9788521611455.
61. RAMOS, L. F.; *Contraste na Microscopia Fototérmica de dispositivos semicondutores através da variação do comprimento de onda*. Tese (doutorado); Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2005)
62. ORGANDO, L. C. D. *Caracterização térmica de diodos-laser de potencia para telecomunicações através da microscopia fototérmica*; Dissertação (mestrado); Universidade Estadual de Campinas; Campinas (1996)

63. SPIEGEL, M. R. *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*. Coleção Shaum. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1973. 270p.
64. BRADBURY, S. *Na introduction to the Optical Microscope*. Royal Society, Microscopy Handbooks 01, Oxford Science Publications 1989
65. POWER, J. F.; MANDELIS, A. *Frequency-modulated impulse response photothermal detection through optical reflectance*; Applied Optics. Vol. 27, No. 16 / 15 August 1988
66. *Refractive index data base*; Disponível em: <http://refractiveindex.info/?group=METALS> Acesso em 30 de jan. 2014.
67. *Filmetrics Web Site*; Disponível em: <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Stainless+Steel>; Acesso em 30 de jan. 2014.
68. *Properties and Selection: Nonferrous alloys and Special-Purpose Materials*; ASM Handbook Volume 2 (1990)
69. COLAVITA, E.; FRANCIOSI, A.; MARIANI, C.; ROSEI, R.; Phys. Rev. B 27, 4684 (1983).
70. ROSEI AND R.; LYNCH, D. W.; Phys. Rev. B 5, 3883 (1972).
71. ROSEI, R.; COLATIVA, E.; FRANCIOSI, A.; WEAVER, J.H.; PETERSON, D. T.; Phys. Rev. B 21, 3152 (1980).
72. CHRISTOFFERSON, J.; SHAKOURI, A.; *Thermoreflectance based thermal microscope*; Review of Scientific Instruments 76, 024903 (2005)
73. GRAUBY, S.; SALHI, A.; LOPEZ, L. D. et. al.; *Qualitative Temperature Variation Imaging by Thermoreflectance and SThM Techniques*; Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne; Université Bordeaux

74. JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W.; *Optical constants of copper and nickel as a function of temperatures*; Physical Review B; Volume 11, Number 15; February 1975.
75. ALPERN, P.; WURN, S.; *Modulated optical reflectance measurements on bulk metals and thin metallic layers*; J. Appl. Phys. 66, 1676 (1989);
76. WILSON, R. B.; APGAR, A.; MARTIN, W.; DAVID, G.; *Thermoreflectance of metal transducers for optical pump-probe studies of thermal properties*; Department of Materials Science; Materials Research Laboratory; University of Illinois, Urbana,; Illinois, USA
77. BERNABÉ, H. S.; *Efeito Miragem resolvido no Tempo: Teoria e Experimentos* Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2012)
78. WILSON, J.; *Materials Data*; Disponível em: <http://www.electronics-cooling.com/2007/08/thermal-diffusivity/>; Acesso em 30 de jan. 2014.
79. *Propriedades do Níquel*; Disponível em: [http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1\\_028.asp](http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_028.asp); Acesso em 30 de jan. 2014.
80. ROSENCWAIG, A. Thermal wave characterization and inspection of semiconductor materials and devices. In: MANDELIS, A. (ed.). Photoacoustic and thermal wave phenomena in semiconductors. New York: North-Holland, 1987. p. 97-135.
81. FORGET, B. C., *Caractérisation des propriétés de transport électronique du silicium par de methods photothermiques*. Paris: ESPCI, 1993. 207p. (Tese, Doutorado em Física).
82. VELASCO, D. S.; *“Modelo Teórico para a Técnica de Dois Feixes Aplicado a Amostras de Duas Camadas”*. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2006).
83. WEEAKLIEN, H. A.; REDFIELD, D.; *Temperature dependence of the optical properties of silicon*; Journal of Applied Physics 50, 1491 (1979).

84. HOPKINS, P. E.; *Thermoreflectance dependence on Fermi surface electron number density Perturbations*; Appl. Phys. Lett. 96, 041901 (2010).
85. LARSSON, A. L.; *All-Thin-Film Electrochromic Device for Optical na Thermal Modulation*; Tese (Doutorado); ACTA UNIVERSITATIS UPSALIENSIS; Uppsala (2004).
86. NOGUEIRA, E.; *Aplicação de Métodos Fototérmicos para Análise de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e de Revestimentos Acrílicos*; Tese (Doutorado); Universidade Estadual de Maringá, Maringá (2005).
87. TEO, J.K.J.; CHUA, C.M.; KOH, L.S.; PHANG, J.C.H.; *Negative backside thermoreflectance modulation of microscale metal interconnects*; ELECTRONICS LETTERS 7th July 2011 Vol. 47 No. 14.