

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Departamento de Eletrônica Quântica

Formulação Tridimensional Completa para o Aquecimento a Laser de Sólidos em Regime não-Linear: Modelo e Aplicações

por

Omar de Oliveira Diniz Neto

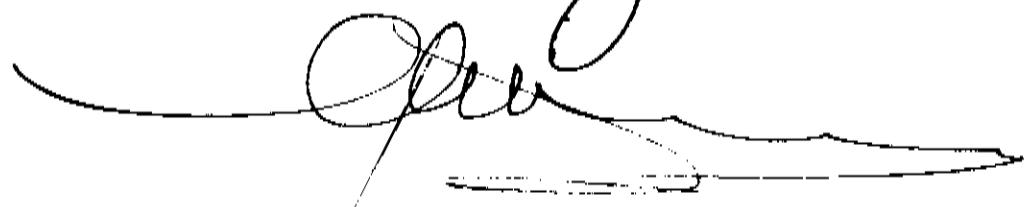
Orientador:

Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências.
Campinas, Janeiro de 1995

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida pelo aluno OMAR DE OLIVEIRA DINIZ NETO e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 16 de Janeiro de 1995



UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	0615F
V.	Ex. 2
NUMERO DO	23972M
DATA	433/95
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	14/95
CPD	

MU
TD/978/IFGW

DM.00067387-9

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Diniz Neto, Omar de Oliveira

D615f

Formulacao tridimensional completa do aquecimento a laser de de um solido em regime nao-linear : modelo e aplicacoes / Omar Oliveira Diniz Neto. - - Campinas, SP : Is.n.1, 1995.

Orientador : Carlos Alberto da Silva Lima.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.

Instituto de Fisica Gleb Wataghin.

1. Lasers em fisica - Aquecimento.
2. Equacao de calor.
3. Equacoes - Solucoes numericas. I. Lima, Carlos Alberto da Silva. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Fisica Gleb Wataghin. III. Titulo.

Agradecimentos

Meu profundo agradecimento:

-Ao Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima, Chefe do Grupo de Estudos e Processamento de Materiais com Laser, pela orientação segura, competente e dedicado incentivo dados a este trabalho , e ainda por sua amizade, exemplo de dedicação ao trabalho, e conhecimentos científicos transmitidos, que serão de fundamental importância na minha carreira.

-A Prof. Dra. Miriná Barbosa de Souza Lima pelos incentivos dados nos momentos de dificuldades e pela amizade com que os Limas sempre me acolheram em seu lar.

-Aos meus colegas e amigos do Departamento de Ciências Físicas da Universidade Federal de Uberlândia pela confiança que tornou possível minha estada no IFGW, em especial á aqueles que assumiram minha carga horária didática, em particular ao meu grande amigo Prof. Edmardo Naves Pereira.

-Aos meus professores no IFGW pelos cursos de pós-graduação e conhecimento passados, em particular, ao Prof. Dr. Paulo Hiroshi Sakanaka pelos ensinamentos e discussões sobre métodos numéricos e Física Computacional.

-Aos grandes amigos: Edson Moschim pelas discussões filosoficas-cientificas e hospedagem acolhedora durante redação desta Tese, e Alfredo Cruz Orea pela sua co-

laboração constante em reflexões sobre alguns tópicos deste trabalho.

-Aos meus fieis amigos de muitos anos Maurício Urban Kleinke e José Antonio Brum pelo incentivo constante.

-Aos muitos companheiros que passaram na Sala 113 do DEQ: José Luis, Maurício Algatti, Cesar Pagan, Mirian, Eunice, Gildo, Fernando, em particular ao amigo de muitas aventuras João Victor, pela amizade e apoio que sempre me dedicaram.

-Aos amigos Heitor e Dominique que sempre me acolheram em suas casas com alegria

-Aos funcionários do IFGW, em especial oas da Biblioteca, Centro de Computação, CPG, das secretarias do DEQ, por seus serviços de apoio e este trabalho.

- A minha esposa Neide pelo amor, carinho, cooperação e paciência e aos meus filhos Laura, Alexandre e Gabriela por seus carinhos e esperança de um futuro melhor, meus mais sinceros e carinhosos agradecimentos.

-A meus pais, meus irmãos e parentes pelo constante incentivo e sua inestimável e leal amizade.

- A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado. Finalmente, agradeço a todas aquelas outras pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta Tese.

Resumo

O advento dos lasers causou uma grande revolução na área de processamento de materiais, que atingiu um rápido desenvolvimento, nos últimos anos. O amplo espectro de materiais processáveis atualmente com lasers o comprova. Ainda assim, um grande número de pesquisadores continua buscando respostas para aspectos ainda não elucidados dos desafios lançados pela interação de laser com a matéria, em condições de alta intensidade de irradiação.

Dentro desse contexto, nossa Tese dedicou-se a investigar em extensão e profundidade o controle paramétrico do aquecimento a laser, tendo em vista explorar numa etapa posterior sua influência na viabilização do controle conformacional do processo de microperfuração de materiais com lasers.

Estudando, entre outras coisas, as condições e as características peculiares do avanço da frente de calor num sólido irradiado por um laser potente, em diversas configurações operacionais, investigamos, em particular, os efeitos da forma espacial e duração do pulso do laser, condutividade térmica e da difusividade térmica da amostra, assim como os efeitos de variações nas grandezas físicas que interferem no processo de acoplamento laser-sólido, tais como a refletividade e o coeficiente de absorção, sobre a forma e evolução temporal das isothermas nas amostras. Isto se dá porque a variação da temperatura afeta todos os parâmetros físicos que regem o processo de aquecimento a laser. Em nosso estudo consideramos, além de amostras homogêneas, amostras estratificadas de duas e três camadas, e amostras intrinsecamente heterogêneas, i.e., amostras

onde a condutividade e difusividade térmicas variam continuamente com a profundidade da amostra.

Para obter a distribuição temporal e espacial da temperatura num sólido aquecido localmente por um laser, e proceder os estudos acima delineados, nossa abordagem partiu especificamente de uma versão não-linear da equação parabólica para difusão de calor, porém com estrita observação dos limites de validade da teoria de Fourier. Além da não-linearidade que advém da dependência explícita dos parâmetros térmicos do material com a temperatura, interessou-nos também, investigar, em detalhe, os efeitos da variação correspondente da refletividade e coeficiente de absorção. A metodologia de tratamento que demos ao problema envolve a solução numérica das equações linear e não-linear de difusão de calor. Desenvolvemos e exploramos um novo algoritmo, específico para tratar a formulação dada a questão no presente trabalho. Nele, a discretização das funções e derivadas que aparecem na equação de difusão é feita através do método das diferenças finitas. Usamos uma versão modificada, que desenvolvemos, da formulação de Crank-Nicholson para obtermos um sistema de equações algébricas acopladas, que foi resolvido pelo método iterativo das sobre relaxações sucessivas (SOR). A implementação deste método foi feita em linguagem FORTRAN, executada no computador IBM 3090 da UNICAMP, e posteriormente, em estação de trabalho SUN-SPARC II.

Em resumo, os cálculos com base em nosso modelo levaram-nos a concluir que é possível, em princípio, controlar a forma e a velocidade de avanço da frente de calor (isoterma de fusão) num sólido, a temperatura máxima no centro focal, o tempo necessário para alcançá-la e as taxas de aquecimento e resfriamento, dentre outros, atuando-se judiciosamente tanto sobre os parâmetros térmicos como sobre os parâmetros ópticos da amostra. Por exemplo, ao tratar com as amostras estratificadas (camadas sucessivas

com propriedades adequadamente diferenciadas) ficou evidente uma clara tendência da isoterma de fusão a assumir uma conformação cada vez mais cilíndrica, em oposição ao perfil tipicamente cônico da correspondente isoterma em materiais homogêneos. Este efeito se torna ainda mais crítico quando o material tem essas propriedades variando continuamente com a profundidade.

Esta Tese, enfim, elucidada em detalhe os fundamentos teóricos e práticos que devem ser observados no controle paramétrico do processamento de materiais com laser com vista à obtenção de uma moldagem conformacional, como por exemplo, na microperfuração de materiais com lasers.

Abstract

Laser processing of materials has undergone substantial development in recent years and there is an ever growing family of materials that are now amenable to such treatment. Yet, some problems in this area are far from settled, and the pertinent scientific research is still responsible for a wealthy of papers.

This Thesis is a contribution towards some of these problems. Specifically, we have considered in depth and in breadth the problem related to the possibility of parametric control of the laser heating . We meant to studying its influence upon the controlled shaping of holes in laser microdrilling processes. A full model and its numerical implementation have been developed accordingly and applications under different conditions have been considered.

In particular, in a careful study of the heat front surface advance in a laser heated solid under different operational configurations, we have dealt with the effects upon the form and evolution of the fusion isotherm in the sample, coming from the shape and length of the laser pulse, the changes in the thermal conductivity and in the thermal diffusivity, as well as those in other physical variables interfering in the laser vs. solid interaction, such as the optical reflectivity and absorption coefficient. Such effects are due to the fact the temperature affects all the physical parameters involving the laser heating process.

Our studies were applied to homogeneous samples and to both stratified samples

(with two and three layers) and intrinsically heterogeneous samples, e.g., those where such properties as thermal conductivity and thermal diffusivity vary continuously with depth.

To calculate spatial and temporal temperature distributions in the laser heated sample and carry on the forementioned studies, we resorted to a formulation based on the mathematically non-linear heat parabolic equation, under strict observation of the bounds imposed by Fourier law. Thus, besides investigating the effects of the non-linearity that arise from both thermal parameters of the material being temperature dependent, we have also considered, in detail, the effects of the corresponding variations in the reflectivity and absorption coefficient. The calculations were based on a procedure that resorted to the use of Kirchoff transform followed by numerically solving the resulting equation under the given boundary conditions using finite differences through our modified version of the Crank-Nicholson scheme and a numerical iteration that explored the successive over relaxation (SOR) method. This was implemented by coding a corresponding program in FORTRAN to run in the IBM 3090 vector processing computer which, later on, was also adapted to run in SUN-SPARC II workstations.

To sum up, our model calculations took us to conclude that, in principle, it is possible to control both shape and speed of the laser heating front (fusion isotherm), the maximum focal temperature, the time it takes to reach it and the heating and cooling rates, among others, by judiciously acting upon both the thermal and the optical sample parameters. For example, in the case of stratified samples (several layers in succession having adequately differentiated properties) it became clear that there appears a clear trend on the fusion isotherm towards becoming gradually more cylindrical in shape, as opposed to the typical conical shape exhibited by the corresponding isotherm in laser

heated homogeneous materials. This behavior can be seen to be even more critical when we one takes on a sample where these properties vary continuously with depth.

Overall, this Thesis discloses in detail the theoretical and practical foundations that have to be considered when the parametric control of the laser processing of a material, to achieve conformational molding, e.g. in laser microdrilling of materials, is at issue.

Conteúdo

1	Introdução Geral	1
1.1	Introdução	1
2	Considerações sobre o aquecimento de sólidos a laser	11
2.1	Introdução	11
2.2	Comportamento térmico dos materiais cristalinos	12
2.2.1	Movimento ondulatório em redes atômicas periódicas	12
2.2.2	Capacidade térmica	16
2.2.3	Expansão térmica	18

2.2.4	Condutividade térmica	19
2.3	Parâmetros térmicos dos metais	23
2.3.1	Modelo de Drude	24
2.3.2	Condutividade térmica de um metal no modelo de Sommerfeld . .	26
2.3.3	Capacidade térmica de um metal no modelo de Sommerfeld. . . .	29
2.4	Parâmetros ópticos	30
2.5	Difusão térmica num material	33
3	Resolução da Equação de Difusão	38
3.1	Introdução	38
3.2	Solução da equação de fluxo de calor num sólido aquecido a laser	40
3.3	Fluxo de Calor em materiais estratificados	57
3.4	Equação de calor em meios isotrópicos não homogêneos	59

4	Aplicações do Método	65
4.1	Introdução	65
4.2	Aquecimento de amostras metálicas homogêneas	66
4.3	Aquecimento de materiais estratificados	90
4.4	Aquecimento de materiais sólidos heterogêneos	105
4.5	Considerações finais	110
5	Conclusões e perspectivas	114

Lista de Figuras

3.1	Amostra irradiada com laser com simetria circular	43
3.2	Esquema do método explícito	46
3.3	Esquema do método implícito	47
3.4	Esquema do método Crank-Nicholson	49
3.5	Esquema do método Crank-Nicholson modificado	51
3.6	Fluxograma	56
3.7	Amostras de múltiplas camadas	58
4.1	Parâmetros térmicos para o Au: (a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica	69

4.2	Parâmetros térmicos para a Ag:(a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica	70
4.3	Parâmetros térmicos para o Al:(a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica	71
4.4	Parâmetros térmicos para a Al_2O_3 :(a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica	72
4.5	Distribuição espacial de temperatura para amostra de Al de $10\mu m$ de espessura(L) $150\mu m$ de raio(ρ_s), aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$	74
4.6	Razão $T(0, z, 1, 8\tau_o)/T_m$ entre a temperatura axial e a temperatura de fusão do Al em função da profundidade da amostra, no instante $t = 1, 8\tau_o$ que corresponde ao momento em que a temperatura no centro da amostra atinge o máximo. Observe a significativa diferença entre o valor máximo calculado por nosso modelo (curva a) e por modelos simplificados (curva b e c). Parâmetros de irradiação : $\tau_o = 250ns$, $I = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$. Amostra de Al: espessura de $10\mu m$, raio de $150\mu m$	76

4.7	Razão $T(0,0,1,8/\tau_o)/T_m$ entre a temperatura máxima no centro da superfície da amostra e a temperatura de fusão do metal. A curva (a) corresponde aos cálculos com nosso modelo e a curva (b) aos cálculos onde são ignorados os efeitos da temperatura sobre os parâmetros físicos da amostra de Al. Condições de irradiação $L = 10\mu m, \rho_s = 150\mu m, \tau_o = 250ns, \rho_o = 50\mu m$, a temperatura está normalizada pela temperatura de fusão do Al	78
4.8	Perfil axial da temperatura máxima atingida, em função da profundidade, para amostras de Au, Ag, Al; $L = 10\mu m, \rho_s = 150\mu m, \tau_o = 250ns, I_o = 30MW/cm^2, \rho_o = 50\mu m$	79
4.9	Seqüência temporal de perfis de temperatura axiais em função da profundidade na amostra. A temperatura está normalizada pela temperatura de fusão do alumínio, e a profundidade pela largura do feixe ρ_o . Parâmetros: $L = 10\mu m, \rho_s = 150\mu m, \tau_o = 250ns, I_o = 30MW/cm^2, \rho_o = 50\mu m$	81
4.10	Seqüência de instantâneos exibindo perfis de temperatura de evolução térmica transiente numa amostra de Al. Nos instantes $t = 1, 2\tau_o, 1, 8\tau_o, 2, 4\tau_o, 3, 9\tau_o$; e estão dados, nessa ordem, para perfil espacial de pulso tipo gaussiano nas Fig.[4.10(a)] a fig.[4.10(d)] e para tipo 'cartola' nas Fig.[4.10(e)] a Fig.[4.10(h)]	83

- 4.11 Perfis radiais de temperaturas na superfície das amostras de Al, com espessuras variando de $5\mu m$ a $20\mu m$. $\tau_o = 250ns$ para Fig. [4.11(a)], $\tau_o = 1\mu s$ para Fig.[4.11(b)]. Os outros parâmetros são: $\rho_s = 150\mu m$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$. Superposto, nas figuras, está o perfil radial do pulso laser, para permitir associar o perfil térmico com a distribuição local de energia eletromagnética 85
- 4.12 Evolução da temperatura, normalizada pela temperatura de fusão do Al, para várias profundidades e diferentes espessuras. O pulso gaussiano e as condições são: $\rho_s = 150\mu m$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$. A Fig.[4.12-(a)] refere-se a $\tau_o = 250ns$, e a Fig.[4.12-(b)] refere-se a $\tau_o = 1\mu s$ 88
- 4.13 Evolução da taxas de aquecimento e resfriamento em unidades de $10^9 K/s$, para várias profundidades e diferentes espessuras, em amostras de Al. O pulso gaussiano e as condições são: $\rho_s = 150\mu m$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$,. As Fig.[4.13(a) a (d)] referem-se a uma duração de pulso de $\tau_o = 1\mu s$ e as Fig.[4.13(e) a (h)] referem-se a $\tau_o = 250ns$. As figuras d e h mostram o perfil das taxas de aquecimento na superfície para diferentes espessuras de amostras, para $\tau_o = 1\mu s$ e $\tau_o = 250ns$, respectivamente. 89
- 4.14 Distribuição espacial de temperatura (Fig.[4.14-(a)]) e isoterms (Fig[4.14-(b)]), no instante $t=1,8 \tau_o$, para amostra de Au-Ag de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$; cada isoterma difere de 20 K de suas vizinhas mais próximas. 92

- 4.15 Distribuição espacial de temperatura (Fig.[4.15-(a)]) e isothermas (Fig.[4.15-(b)]), no instante $t=1,8 \tau_o$, para amostra de Ag-Au de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$; cada isoterma difere de 20 K de suas vizinhas mais próximas. 93
- 4.16 Evolução temporal dos perfis de profundidade térmicos axiais em função da profundidade para as amostras cilíndricas de Au-Ag (Fig.[4.16-(a)]) e de Ag-Au (Fig.[4.16-(b)]), de $10\mu m$ de espessura. $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$ 94
- 4.17 Distribuição espacial de temperatura, nos instantes $t = 1,8\tau_o$ (Fig.[4.17-(a)]) e $t = 3,6\tau_o$ (Fig.[4.17-(b)]), para a amostra de $Al - Al_2O_3$ de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$ 96
- 4.18 Isothermas nos instantes $t=1,8 \tau_o$ (Fig.[4.18-(a)]) e $t=3,6 \tau_o$ (Fig.[4.18-(b)]) para amostra de $Al - Al_2O_3$ de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$; cada isoterma difere de 20 K de suas vizinhas mais próximas. 97
- 4.19 Distribuição espacial de temperatura, no instante $t=1,8 \tau_o$ para amostra de Al-Au (Fig.[4.19-(a)]) e Al-Ag (Fig.[4.19-(b)]) de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$ 98

4.20	Distribuição espacial de temperatura, no instante $t=1,8 \tau_o$ para as amostras de Al-Au(Fig.[4.20-(a)]) e Al-Ag(Fig.[4.20-(b)]) de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$	99
4.21	Temperaturas nos centros das amostras , nos instantes $t = 1,8\tau_o$ (Fig.[4.21-(a)]) e $t = 3,6\tau_o$ (Fig.[4.21-(b)]) para amostras de Al – Al ₂ O ₃ , Al, Al-Au, Al-Ag de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$	101
4.22	Distribuição espacial de temperatura, no instante $t=1,8 \tau_o$, para as amostras de Al-Au-Ag (Fig.[4.22-(a)]) e Ag-Au-Al (Fig.[4.22-(b)]) de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$	103
4.23	Isotermas de temperaturas, no instante $t=1,8 \tau_o$, para as amostras de Al-Au-Ag (Fig.[4.23-(a)]) e Ag-Au-Al (Fig.[4.23-(b)]), de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$	104
4.24	Evoluções temporais das temperaturas axiais em função da profundidade para amostras de Ag-Au-Al e Al-Au-Ag de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$	105

4.25 Distribuição espacial de temperatura, nos instantes $t=1,8 \tau_o$ (Fig.[4.24-(a)]) e $t=3,6 \tau_o$ (Fig.[4.24-(b)]) para uma amostra cujos parâmetros térmicos variam com a profundidade, de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$ 107

4.26 Temperaturas em função da profundidade, nos instantes $t=1,8 \tau_o$ (Fig.[4.25-(a)]) e $t=3,6 \tau_o$ (Fig.[4.25-(b)]) para amostras de Al, Al(parâmetros térmicos variando com a profundidade), Al_2O_3 de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$ 109

Lista de Tabelas

4.1	Dependência com a temperatura da refletividade $R(T)$, do coeficiente de absorção $\alpha(T)$, da difusividade térmica $\kappa(T)$ e condutividade térmica $K(T)$ para os materiais indicados. (ver Tab.[4.2] para as constantes envolvidas).	68
4.2	Valores das constantes usadas na Tab.[4.1]	68
4.3	Valores da refletividade R_o , coeficiente de absorção α_o , difusividade térmica κ_o e condutividade térmica K_o usados na equação de difusão de calor linear.	77

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 Introdução

O advento dos lasers e, principalmente, sua rápida migração das bancadas de alguns laboratórios privilegiados, nos primeiros momentos após sua invenção, para a produção maciça em escala industrial, na 2ª metade dos anos 60 e nos anos 70, deu início a uma grande revolução na área de processamento de materiais. A criação de uma fonte “pura” de energia e a possibilidade de transformação da energia eletromagnética em energia térmica, química ou mecânica dentro de um material, causou grande fascinação, atraindo um grande número de pesquisadores tanto para área de desenvolvimento de lasers, como para pesquisa de interação de laser com a matéria. Foram áreas de intenso e rápido desenvolvimento, como se pode apreciar tanto pelo surgimento de uma enorme variedade de novos lasers, como pela larga ampliação do espectro dos materiais processáveis que cobriam desde materiais biológicos (aplicação em medicina)

até todo tipo de materiais inorgânicos, incluindo metais[1] a [35], cerâmicos[36] a [38], polímeros[39][40], semicondutores[41] a [56]. Hoje as qualidades de estabilidade e a reprodutibilidade dos lasers, aliadas ao controle preciso dos seus parâmetros operacionais, tanto em regime contínuo como pulsado, possibilitam estudos sistemáticos dos diversos tipos de processamentos, contrastando com os primeiros trabalhos na área, que eram, na sua grande maioria, essencialmente qualitativos.

O grande potencial de aplicação dos sistemas a laser para processamento de materiais deve-se à algumas de suas características operacionais peculiares:

a) o comprimento de onda da radiação pode ser escolhido de forma a otimizar-se o acoplamento opto-térmico no material a ser processado. De fato, hoje existem lasers nas mais diversas regiões do espectro eletromagnético. Para mencionar apenas os mais utilizados no processamento de materiais temos: na região do infravermelho os lasers Nd-YAG, Nd-vidro, CO_2 , já com muitas aplicações em escala industrial; na região do visível os laser de argônio, vapor de cobre, e é claro o pioneiro, o laser de rubi; na região ultravioleta os laser de excímeros que apresentam a importante vantagem de produzirem radiação numa faixa que é fortemente absorvida pelos metais e materiais semicondutores.

b) A alta coerência espacial da radiação laser permite que seja focalizada em pequenas regiões, atingindo-se desta feita altas intensidades ópticas ($10^6 - 10^{12} W/cm^2$, ou maiores). Isto permite que se consiga aquecimento de materiais em uma escala muito fina elevando a temperatura local a valores extremamente elevados que se aproximam ou mesmo ultrapassam os pontos de fusão, ebulição e vaporização, em intervalos de tempo muito pequenos. Em alguns casos, isto se processa em alguns nanosegundos,

fazendo com que materiais aquecidos por laser (por exemplo laser operando no regime de chaveamento Q ("Q-switching")) sofram taxas de aquecimento da ordem de $10^9 K/s$.

c) O processamento a laser pode ser realizado sem contato físico com o material, minimizando-se, assim, contaminação da amostra processada.

d) A facilidade de controlar todo processo com microcomputadores, da intensidade do feixe laser até seu posicionamento sobre a amostra.

Nesta Tese dedicamo-nos a investigar, em extensão e profundidade a viabilidade do controle conformacional nos processos de aquecimento e com vista a microperfuração de materiais usando o laser, estudando, entre outras coisas, as condições e as características peculiares do avanço da frente de calor num sólido irradiado por um laser potente, em diversas configurações operacionais. Investigamos, em particular, os efeitos da forma espacial e duração do pulso do laser, condutividade térmica e da difusividade térmica da amostra, assim como os efeitos de variações nas grandezas físicas que interferem no processo de acoplamento laser-sólido, tais como a refletividade R e o coeficiente de absorção α , sobre a forma e evolução temporal das isoterms nas amostras. Em nosso estudo consideramos, além de amostras homogêneas, amostras estratificadas de duas e três camadas, e amostras intrinsecamente inhomogêneas, i.e. onde a condutividade e difusividade térmicas variam continuamente com a profundidade da amostra.

Para obter a distribuição temporal e espacial da temperatura num sólido aquecido localmente por um laser, e proceder os estudos acima delineados, nossa abordagem partiu especificamente de uma versão não-linear da equação parabólica para difusão de calor, porém com estrita observação dos limites de validade da teoria de Fourier. Além

da não-linearidade que advém da dependência explícita dos parâmetros térmicos do material com a temperatura, interessou-nos também, investigar, em detalhe, os efeitos da variação da refletividade e coeficiente de absorção com a temperatura. Este fato revelou-se de extrema importância, como mostraremos ao comparar os valores das temperatura obtidos a versão padrão (linear) da equação de calor e a nossa versão não-linear. A metodologia de tratamento que demos ao problema envolve a solução numérica da equação linear e não-linear de difusão de calor. Desenvolvemos e exploramos um novo algoritmo, específico para tratar a formulação dada a questão pelo presente trabalho. Nele, a discretização das funções e derivadas que aparecem na equação de difusão é feita através método das diferença finitas. Usamos uma versão modificada, que desenvolvemos, da formulação de Crank-Nicholson para obtermos um sistema de equações algébricas acopladas, que foi resolvido pelo método iterativo das sobre relaxações sucessivas (SOR). O fato de nos propormos a resolver a equação tridimensional de difusão de calor levando em conta a variação local dos parâmetros ópticos e térmicos da amostra com a temperatura, e, ao mesmo tempo, considerar as perdas radiativas tipo corpo negro pela superfície do corpo, tornou o algoritmo de cálculo extremamente elaborado. Na verdade, para manter os tempos de computação (cpu) dentro de limites razoáveis, isto exigiu a exploração de recursos de processamento vetorial, o que foi feito no computador IBM 3090 da UNICAMP. Posteriormente, num esforço de otimização do programa e viabilizar o processamento em outros sistemas, conseguimos adaptá-lo para execução nas estações de trabalho SUN-SPARC II.

Procurando tornar o texto da Tese auto-suficiente e buscando registrar adequadamente as diversas etapas de seu desenvolvimento, seu conteúdo, disposto em vários capítulos, foi organizado e apresentado como segue :

No capítulo II fazemos um breve relato sobre o comportamento dos parâmetros térmicos e ópticos, os métodos tradicionais de solução da equação de calor, e abordamos, também, alguns aspectos consagrados do processamento de materiais com lasers.

O capítulo III aborda extensivamente a formulação e o desenvolvimento teórico deste trabalho. Aí estão discutidas as bases físicas e a concepção do modelo adotado para uma descrição autoconsistente do processo de aquecimento a laser de um sólido, quando a variação da temperatura que o sólido sofre, em função da absorção e conversão térmica da energia eletromagnética depositada pelo feixe laser, altera o valor dos parâmetros que, por sua vez, são eles mesmos os controladores do processo de absorção, conveção e difusão térmica que determinam aquela variação. O problema é, matematicamente, fortemente não-linear, e as bases do tratamento numérico por diferenças finitas e iteração por sobre relaxações sucessivas (SOR) são apresentadas e discutidas, bem como o correspondente algoritmo de cálculo. No capítulo IV dedicamo-nos a apresentar, discutir e interpretar os resultados da aplicação de nosso modelo à amostras específicas de materiais metálicos e isolantes. As conclusões e perspectivas de trabalho futuro estão, finalmente, reunidas no capítulo V.

Bibliografia

- [1] M. Tayal e K. Mukherjee, J. Appl. Phys. **75** (8), 3855-3861 (1994).
- [2] L. G. Reyna, e J. R. Sobehart, J. Appl. Phys. **73** (7), 4367-4373 (1994).
- [3] G. Banas, H.E. Elsayed-Ali, F.V. Lawrece,Jr., J. M. Rigsbee, J. Appl. Phys. **67** (5), 2380-2384 (1990).
- [4] J. R. Bradley, J. Phys. D: Appl. Phys. **21** ,834-837 (1988).
- [5] K. Rozniakowski, S. Wlodarczyk e A. Drobnik, Sov. J. Quan. Electron., **15** (1), 131-132 (1985).
- [6] R. Pucharme, K. Willams, P. Kapadiat, . Dowden, B. Steen e Michael Glowacki, J. Phys D: Appl. Phys. **27** ,1619-1627 (1994).
- [7] N. Postacioglu, P. Kapadia e J. Dowden, J. Phys. D: Appl. Phys. **26** ,563-573 (1993).
- [8] W. Schulz, D. Becker, J. Franke,R. Kemmerling e G. Herziger, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 1357-1363 (1993).
- [9] S. Basu e T. DebRoy, N. Postacioglu, P. Kapadia e J. Dowden, J. Appl. Phys. **72** (8), 3317-3322 (1992).

- [10] R. Cerny e P. Prikry, *Computer Physics Communications* **73**, 179-191 (1992).
- [11] M. Aden, E. Beyer, G. Herziger e H. Kunze, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 57-65 (1991).
- [12] J. Mazumder, *Optical Engineering* **30** (8), 1208-1219 (1991).
- [13] A. Kar e J. Mazumder, *J. Appl. Phys* **68** (8), 3884-3891 (1990).
- [14] V. Babu, S. A. Korpela e N. Ramanan, *J. Appl. Phys.* **67** (9), 3990-3998 (1990).
- [15] M. Meskoob, T. Honda, A. Safari, J. B. Wachtman, S. Danfort e B. J. Wilkens, *J. Appl. Phys.* **67** (6), 3069-3071 (1990).
- [16] E. Armon, Y. Zvirin, G. Laufer e A. Solan, *J. Appl. Phys.* **65** (12), 4995-5002 (1989).
- [17] E. Armon, M. Hill, I. J. Spalding e Y. Zvirin, *J. Appl. Phys.* **65** (12), 5003-5006 (1989).
- [18] H. S. Kim, Y. Domankevitz e H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **55** (8), 726-728 (1989).
- [19] N. B. Dahotre, T. D. McCay e M. H. McCay, *J. Appl. Phys.* **65** (12), 5072-5077 (1989).
- [20] C. L. Chan, J. Mazumder e M. M. Chen, *J. Appl. Phys.* **64** (11), 6166-6174 (1988).
- [21] A. Kinrot, J. Bloch e Y. Zeiri, *J. Phys D: Appl. Phys* **21**, 975-980 (1988).
- [22] W. Schulz, G. Simon e M. Vicanek, *J. Phys. D: Appl Phys* **19**, L173-L177 (1986).
- [23] J. Y. Tsao, S. T. Picraux, P. S. Peercy e M. O. Thompson *Appl. Phys. Lett.* **46** (4), 278-280 (1986).

- [24] P. M. Beckett, *J. Appl. Phys* **58** (8), 2943-2949 (1985).
- [25] J. Mazumder e W. M. Steen, *J. Appl. Phys.* **51** (2), 941-947 (1980).
- [26] P.G. Klemens, *J. Appl. Phys.* **47**(5), 2165-2172 (1976).
- [27] A. L. Dawar, C. Jagadish e P. C. Mathur, *J. Appl. Phys.* **60**(8), 2994-2997 (1986).
- [28] C. I. H. Ashby e P. J. Brannon, *Appl. phys. Lett.* **49**(8), 475-477 (1986).
- [29] S. Yokoyama, Y. Yamakage e M. Hirose, *Appl. Phys. Lett.* **47** (4), 389- 391 (1985)
- [30] S. S. Cohen, P. W. Wyatt, G. H. Chapman e J. M. Canter, *J. Appl. Phys.* **67**(11), 6694-6700 (1990).
- [31] J. M. Liu, A. M. Malvezzi e N. Bloembergen, *Appl. Phys. Lett.* **49**(11), 622-624 (1986).
- [32] G. J. Galvin, J. W. Mayer e P. S. Peercy, *Appl. Phys Lett.* **46**(7), 644-646 (1985).
- [33] J. Narayan, C. W. White, M. J. Aziz, B. Stritzker e A. Walthuis, *J. Appl. Phys.* **57** (2), 564-567 (1985).
- [34] H. Beyer, W. Ross e R. Rudolph, A. Michaelis, J. Uhlenbusch e W. Viol, *J. Appl. Phys.* **70**(1), 75-81 (1991).
- [35] N. Morita, S. Ishida, Y. Fujimori e K. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.* **52** (23), 1965-1966 (1988).
- [36] R. E. Wagner, *J. Appl. Phys.* **45** (10), 4631-4637 (1974).
- [37] D. P. Brunco, M. O. Thompson, C.E. Otis e P. M. Goodwin, *J. Appl. Phys.* **72** (9), 4344-4350 (1992).

- [38] D. L. Singleton, G. Paraskevopoulos e R. S. Irwin, *J. Appl. Phys* **66**(7), 3324-3328 (1989)
- [39] Y. Kanemitsu, H. Kuroda e I. Nakada, *J.J. Appl. Phys.* **25**(9), 1377-1381 (1986).
- [40] Y. Kanemitsu, Y. Ishida, I. Nakada e H. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.* **48** (3), 209-211 (1986).
- [41] Y. Kanemitsu, I. Nakada e H. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.* **47**(9), 939-941 (1985).
- [42] C. Cesari, G. Nihoul, J. Marfaing, W. Marine e B. Mutaftschiev, *J. Appl. Phys.* **57**(12), 5199-5204 (1985).
- [43] J. Narayan, O. W. Holland, W. H. Christie e J. J. Wortman, *J. Appl. Phys.* **57**(8), 2709-2716 (1985).
- [44] G. Holmém, S. Peterstrom e G. Alestig, *Appl. Phys. Lett.* **45**(7), 741-734 (1984).
- [45] J. Wagner, J. C. Gelpey e R. T. Hodgson, *Appl. Phys. Lett.* **45**(1), 47-49 (1984).
- [46] I. M. Suslov, *JETP Lett.* **39**(12), 671-674 (1984).
- [47] D. Agassi, *J. Appl. Phys.* **55**(12), 4376-4383 (1984).
- [48] M. Mizuta e J. L. Merz, *J. J. Appl. Phys.* **23**(5), 634-638 (1984).
- [49] Y. Kanemitsu, H. Kuroda e S. Shionoya, *J. J. Appl. Phys.* **23**(5), 618-621 (1984).
- [50] Y. Kanemitsu, K. Okamoto, H. Kuroda e S. Shionoya, *J. J. Appl. Phys.* **23** (5), 612-617 (1984).
- [51] S. Nakashima, Y. Inoue e A. Mitsuishi, *J. Appl. Phys.* **56**(10), 2989-2992 (1984).
- [52] B. Antonini, P. Paroli e C. Salustri, *Appl. Phys. Lett.* **46**(4), 363-365 (1984).

[53] A. H. Oraby, Y. Yuba, M. Takai, K. Gamo e S. Namba, J. J. Appl. Phys. **23**(3), 326-330 (1983).

Capítulo 2

Considerações sobre o aquecimento de sólidos a laser

2.1 Introdução

Aborda-se neste capítulo a questão do aquecimento de sólidos a laser. Inicialmente as expressões dos parâmetros térmicos e ópticos são derivados através de um tratamento fundamental, onde fica claro a dependência destes com a temperatura. Em seguida o laser é tratado como uma fonte de calor e a equação de difusão de calor é formulada. Um método de resolução da equação é apresentado no caso do regime linear, onde os parâmetros térmicos e ópticos não variam com a temperatura.

2.2 Comportamento térmico dos materiais cristalinos

Consideremos, inicialmente, os fundamentos da dinâmica de rede posto que é fundamental para o entendimento do comportamento térmico de um material cristalino.

2.2.1 Movimento ondulatório em redes atômicas periódicas

Inicialmente fazemos uma breve resenha sobre a formulação de um modelo e o cálculo correspondente dos modos normais de vibrações de uma rede unidimensional composta por átomos idênticos e igualmente espaçados. A seguir, o modelo é modificado para incluir o caso de uma cadeia linear de átomos contendo dois tipos de elementos. Finalmente, a extensão do modelo para o caso de uma rede tridimensional será brevemente comentado.

Numa rede contendo N átomos de massa M , interagindo somente com seus vizinhos mais próximos, através de uma força harmônica, a força resultante que atua sobre o n -ésimo átomo é dada por:

$$F_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (2.1)$$

onde β é constante de força harmônica e u_n o deslocamento do n -ésimo átomo em relação à sua posição de equilíbrio. Aplicando a segunda lei de Newton obtém-se:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (2.2)$$

A Eq.[2.2] admite soluções da forma $u_n = A \exp[i(\omega t - qna)]$, onde na é a posição do n -ésimo átomo, ω a frequência angular e q é número de onda da vibração harmônica. Resulta daí a relação de dispersão [6]:

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \left| \text{sen}\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (2.3)$$

Os valores permitidos para o número de onda q são determinados pela condição periódica de contorno, a saber, o n -ésimo átomo se comporta como o $(N+n)$ -ésimo átomo, resulta que o máximo valor de q é dado por $\frac{\Pi}{a}$, correspondendo a um comprimento de onda igual a duas vezes a separação interatômica; na verdade obtém-se; $q = \pm \frac{2n\Pi}{Na}$ para $(n = 0, 1, 2, \dots, N/2)$. Tem-se portanto $\frac{N}{2}$ modos negativos, onda progressiva caminhando para direita, e $\frac{N}{2}$ modos positivos, ondas deslocando-se no sentido oposto. Cada onda transporta energia com a velocidade de grupo dada por: $v_g = a \sqrt{\frac{\beta}{M}} \cos\left(\frac{qa}{2}\right)$.

Se a rede unidimensional contiver dois tipos distintos de átomos que se alternam na cadeia, as equações de Newton para forças de interatômicas, sob as mesmas hipóteses feitas para a rede de átomos idênticos, são :

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} &= \beta (u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) \\ M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} &= \beta (u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

As correspondentes soluções harmônicas, obtidas com um procedimento análogo ao caso anterior, levam a seguinte relação de dispersão[8] :

$$\omega_{\pm}^2 = \beta \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \left[1 \pm \sqrt{\frac{1 - 4M_1 M_2 \text{sen}^2(qa)}{(M_1 + M_2)^2}} \right] \quad (2.5)$$

Note que a Eq.[2.5] fornece duas soluções para a frequência angular para cada número de onda. No ramo de frequências mais altas, chamado de ramo ótico, os átomos vibram em direções opostas. No outro, chamado ramo acústico, os átomos vibram na mesma direção. As velocidades de grupo dos modos óticos são menores do que dos modos acústicos. Por isso desempenham um papel menos importante no transporte de energia térmica, mas podem afetar o fluxo de calor devido as interações com os modos acústicos, que são os maiores responsáveis pela condutividade.

Consideremos, agora, o caso de uma rede tridimensional com p tipos de átomos por célula primitiva, tem-se um total $3pN$ modos, sendo 3 acústicos e $(3pN - 3)$ óticos[9].

Fônons

Se usarmos o tratamento usual da mecânica clássica, para calcular a energia interna de um sólido e determinar posteriormente o calor específico, e a condutividade térmica, os resultados encontrados não são compatíveis com os comportamentos experimentais destas grandezas. No cálculo clássico supõe-se que cada átomo é um oscilador harmônico clássico tridimensional que vibra independentemente dos demais átomos.

Assim, a energia interna será a energia média de um único oscilador multiplicado pelo número de átomos. Supondo que a distribuição de osciladores por energia obedece a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, obtém-se que a energia média é $3k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e a energia total é $U = 3Nk_B T$. Chega-se, assim, à lei de Dulong-Petit, pela qual a capacidade térmica molar é ($C_{vm} = \frac{dU}{dT} = 3N_a k_B$ onde N_a é número de Avogrado) independente da temperatura, fato que se observa experimentalmente somente no limite de altas temperaturas.

Para que o problema seja considerado com todo o rigor físico o tratamento quântico se faz necessário. Neste caso a energia de vibração da rede é quantizada. O quantum de energia de vibração da rede denomina-se fônon. As ondas elásticas nos cristais são constituídas por fônons. As vibrações térmicas nos cristais produzem fônons por excitação térmica. A energia de um modo de elástico de vibração com frequência angular ω é dada por :

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (2.6)$$

onde n é o número quântico vibracional, ou seja, esta é a energia do modo quando ele for excitado com o número quântico n , isto é, quando o modo possuir n fônons, aqui \hbar é constante de Planck sobre 2π . Cada modo de vibração só pode absorver ou emitir fônons, satisfazendo a regra de seleção $\Delta\epsilon = \pm\hbar\omega$.

2.2.2 Capacidade térmica

Como já dissemos acima, a capacidade térmica, a volume constante, é dada por :

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad (2.7)$$

onde U é a energia interna do sólido.

A energia interna pode ser calculada supondo que as vibrações da rede formam um gás de fônons. Como os fônons são indistinguíveis e não obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, pois em cada estado de energia pode haver mais de um fônon, utiliza-se a distribuição de Bose-Einstein para descrever a distribuição de fônons num dado estado de energia do sistema. Esta função de distribuição para fônons com energia $\epsilon = \hbar\omega$ é :

$$f_f(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.8)$$

O número de modos no elemento de volume do espaço q para uma rede cristalina tridimensional composta de átomos idênticos no volume V é :

$$g_f(q)dq = \frac{3Vq^2}{2\pi^2} dq \quad (2.9)$$

Usando a aproximação de Debye[11], onde a relação de dispersão [2.3] é reduzida à uma função linear:

$$\omega = v_o q \quad (2.10)$$

onde v_o é a velocidade de fase, em princípio, igual a velocidade do som no sólido e explorando as equações [2.8] e [2.9], podemos expressar o número de fônons no intervalo de frequência angular $d\omega$ em torno de ω como :

$$f_f(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_o^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.11)$$

A energia neste intervalo se obtém multiplicando a Eq.[2.11] por $\hbar\omega$. Integrando o resultado entre zero e a frequência máxima de Debye ω_{ma} , determinada de tal maneira que o número de modos seja $3N$, para obter a energia interna total :

$$U = \frac{3hV}{4\pi^2 v_o^3} \int_0^{\omega_{ma}} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2\pi k_B T}\right) - 1} \quad (2.12)$$

e daí a capacidade térmica (Eq.[2.7]):

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 \exp(x) dx}{(\exp(x) - 1)^2} \quad (2.13)$$

onde $x = \frac{h\omega}{2\pi k_B T}$ e $\Theta_D = \frac{h\nu_0}{2\pi k_B} \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{1/3}$ é conhecida como temperatura de Debye para o sólido.

Concluimos que a capacidade térmica no limite de baixas temperaturas ($\Theta_D \gg T$) é proporcional a T^3 e no limite de altas temperaturas ($T \gg \Theta_D$) é independente da temperatura. O mesmo comportamento é seguido pelo calor específico, que pode ser obtido dividindo Eq.[2.7] pela massa do sólido.

2.2.3 Expansão térmica

O modelo em que os sólidos são compostos de átomos que oscilam em torno da posição de equilíbrio em uma cadeia periódica, é suficiente para compreender-se o comportamento do calor específico e da expansão térmica. Para isso, no cálculo, não podemos considerar somente as oscilações harmônicas visto que nenhuma expansão térmica seria prevista, tanto pela mecânica clássica como pela mecânica quântica. Para que haja expansão torna-se necessário considerar as chamadas contribuições anarmônicas. De fato supondo-se que a energia potencial dos átomos, para o deslocamento Δu de suas posições de equilíbrio como sendo:

$$E_p(\Delta u) = E_{harm} + E_{anar} = A_1(\Delta u)^2 + E_{anar} = A_1(\Delta u)^2 + A_2(\Delta u)^3 + A_3(\Delta u)^4 \quad (2.14)$$

Usando a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann (válida, no nosso caso, para altas temperaturas) a variação da distância média interatômica é dada por :

$$\overline{\Delta u}(T) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta u \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) d \Delta u}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) d \Delta u} \quad (2.15)$$

Para cada material temos valores específicos para as constantes A_1, A_2, A_3 , que determinam a variação do volume do material, e conseqüentemente a densidade, com a temperatura.

2.2.4 Condutividade térmica

Para sólidos isotrópicos, o fluxo de calor obedece à seguinte relação conhecida como lei de Fourier[12] é :

$$\vec{\Phi} = -K \vec{\nabla} T \quad (2.16)$$

onde K é a condutividade térmica e T a temperatura. Para sólidos não-isotrópicos o fluxo de calor não é mais paralelo ao gradiente de temperatura e segue a relação :

$$\Phi_i = K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \quad (2.17)$$

onde $i, j = 1, 2, 3$ e o coeficiente K_{ij} é um tensor de segunda ordem.

Neste ponto é necessário distinguir entre os materiais. O caso dos metais será tra-

tado separadamente na secção 1.3. Consideremos aqui o caso dos isolantes apenas. Em um isolante o transporte de calor através do cristal se deve exclusivamente as vibrações da rede, ou seja, aos fônons. Num sistema composto de osciladores harmônicos ideais, os diversos modos normais são completamente independentes uns dos outros, i.e. não existe qualquer acoplamento entre os diferentes modos de vibrações, ou seja, a secção de choque para a interação fônon-fônon é nula. Assim, um modo normal, quando excitado vibrará de forma estável neste mesmo modo, por um tempo indefinido. A energia flue neste sistema com a velocidade do som, e não existe mecanismo pelo qual possa haver uma redistribuição de energia entre os diversos modos existentes, o que criaria uma resistência térmica. Logo neste sistema a condutividade térmica seria infinita. Esta análise de comportamento se aplica tanto aos osciladores clássicos como aos quânticos.

Introduzindo-se uma inarmonia neste sistema, o acoplamento entre os diversos modos torna-se agora possível. Os fônons que representam os diferentes modos de vibração interagem entre si, ou 'chocam-se' entre si. Assim, a energia que pertencia a um grupo de fônons inicialmente é distribuída aleatoriamente entre todos os fônons do sistema, e após certo tempo a quantidade de movimento e energia de cada fônons se distribuirão aleatoriamente, respeitando-se, é claro, a conservação da energia e de quantidade de movimento. Desta forma, a condutividade térmica não mais será infinita, devido aos efeitos anarmônicos de rede. Como a inarmonicidade aumenta com a temperatura, espera-se que a condutividade térmica diminua com a elevação da temperatura.

Podemos, agora, calcular a condutividade térmica a partir da função de distribuição de fônons, da equação de transporte de Boltzmann e introduzindo-se o conceito de tempo de relaxação. O fluxo total de calor Φ transportado por todos os modos de vibração é[7] :

$$\Phi = \sum f_f(q) \hbar \omega v_g(q) \quad (2.18)$$

Nota-se que no equilíbrio térmico, o fluxo total é nulo pois($f_f(q) = f_f(-q)$ e $\omega(q) = \omega(-q)$).

A distribuição de fônons sai do equilíbrio na presença de um gradiente de temperatura, variando em cada ponto do cristal, em cada instante de tempo, até que se chegue à situação estacionária, onde a equação de transporte de Boltzmann nos dá [7] :

$$\left(\frac{\partial f_f}{\partial t} \right)_{arr} + \left(\frac{\partial f_f}{\partial t} \right)_{esp} = 0 \quad (2.19)$$

Aqui o termo de arrasto($\left(\frac{\partial f_f}{\partial t} \right)_{arr}$) é dado por :

$$\left(\frac{\partial f_f}{\partial t} \right)_{arr} = -\vec{v}_g \cdot \vec{\nabla} T \frac{\partial f_f}{\partial T} \quad (2.20)$$

onde v_g é a velocidade de grupo. O termo de espalhamento ($\left(\frac{\partial f_f}{\partial t} \right)_{esp}$) tende a restaurar a distribuição de fônons da situação de equilíbrio. No chamado modelo (ou método) do tempo de relaxação faz-se a hipótese de que esta taxa é proporcional a quanto a distribuição se afastou da situação de equilíbrio, i.e.:

$$\left(\frac{\partial f_f}{\partial t}\right)_{esp} = \frac{f_{f_0} - f_f}{\tau} \quad (2.21)$$

O coeficiente de proporcionalidade é inverso de τ , chamado de tempo de relaxação térmica do material. O tempo de relaxação τ , bem como f_f dependem de q . Supondo que a função de distribuição, na presença de um gradiente de temperatura, pouco difere de distribuição de equilíbrio, a ponto de se poder aproximar $\frac{\partial f_f}{\partial t}$ por $\frac{\partial f_{f_0}}{\partial t}$ e explorando o modelo acima obtém-se a seguinte expressão para condutividade térmica:

$$K = \sum \hbar\omega(v_{gz})^2 \tau \frac{\partial f_{f_0}}{\partial T} \quad (2.22)$$

A soma estende-se a todos os modos de vibração.

Se o gradiente de temperatura for paralelo ao eixo z e, se por simetria, $v_{gz} = \frac{1}{3}v_g$, então usando-se a aproximação de Debye (Eq.[2.10]), a densidade de estado Eq.[2.9], e calculando a derivada da função de distribuição em relação a temperatura e, ainda, trocando-se o somatório por uma integral em ω chega-se à [7]:

$$K = \frac{V k_B}{2\pi^2 v_g} \left(\frac{2\pi k_B}{h}\right)^3 T^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{\tau(x) x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.23)$$

Comparando-se as equações [2.13] e [2.23] obtém-se:

$$K = \frac{1}{3} v_g^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \tau(x) C_V(x) dx \quad (2.24)$$

ou usando-se a expressão do livre caminho médio $l(x) = v_g \tau$, tem-se:

$$K = \frac{1}{3} v_g \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} l(x) C_V(x) dx \quad (2.25)$$

Como vemos, a condutividade térmica depende do livre caminho médio dos fônons, da velocidade de grupo e da capacidade térmica. O livre caminho médio para $T \rightarrow 0$ deixa de ser limitado pelas interações entre os fônons, os processos dominantes passando a ser as interações entre os fônons e imperfeições e/ou impurezas presentes na rede. Em cristais com alto grau de pureza, as interações são praticamente só com as fronteiras da amostra, i.e. com as superfícies da amostra. Conseqüentemente, o livre caminho médio fica praticamente constante, e a condutividade térmica acompanha o comportamento do calor específico que tende a zero. Ao contrário com o aumento da temperatura a condutividade térmica aumenta até atingir um valor máximo e depois passa a diminuir, pois o calor específico tende a um valor constante enquanto o livre caminho varia inversamente proporcional com a temperatura.

2.3 Parâmetros térmicos dos metais

Antes de obter as expressões rigorosas para os parâmetros térmicos, usaremos um modelo simples para comentar o comportamento da condutividade térmica e elétrica nos

metais em função da temperatura e interpretá-las em termos do livre caminho médio dos portadores apropriados.

2.3.1 Modelo de Drude

O elevado valor da condutividade térmica e da condutividade elétrica dos metais são propriedades destes materiais que afetam diariamente nossas vidas. Vários modelos tem sido propostos para explicá-las. Um dos mais populares é o modelo de Drude[13], lançado no começo do século produz resultados surpreendentes. Embora explicou apenas a grosso modo a origem da ordem de grandeza e a relação entre essas condutividades. Nesse modelo, os responsáveis pelas propriedades de transporte são os elétrons, nele tratados como um gás de partículas livres, com velocidades térmicas aleatórias.

Na condução de eletricidade, os elétrons são acelerados por um campo elétrico ao longo de certa distância (cujo valor médio é o livre caminho médio (l_e)), até colidirem com os ions da rede, com impurezas ou com outros elétrons; nas colisões perdem a energia cinética extra adquirida graças ao campo elétrico e recobram um movimento puramente térmico, e o processo se repete. No transporte de calor, os elétrons, na presença de um gradiente de temperatura, deslocam-se com o mesmo livre caminho médio (l_e), e de novo transferem seu excesso de energia (aqui térmica) para os átomos da rede, através de colisões. De acordo com este modelo, os elétrons mais fracamente ligados aos átomos constituintes dos sólido (elétron de valência) movem-se através do volume do cristal formando um 'gás de elétrons'. Os elétrons de valência dos átomos tornam-se, pois, elétrons de condução, e no modelo de Drude as forças de interação entre eles e os núcleos iônicos são desprezadas (gás de elétrons livres). Assim a energia

total é a energia cinética, sendo a energia potencial nula. Este gás de elétrons livres é tratado usando a termodinâmica clássica, supondo-se que no equilíbrio térmico obedece à estatística de Maxwell-Boltzmann. Resulta, neste modelo para a condutividade térmica (K) e para a condutividade elétrica (σ): $K = \frac{n_e C_e v^2 \tau}{3}$ e $\sigma = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}$ onde τ é tempo de relaxação, m_e massa de elétron, e carga do elétron, C_e é a capacidade térmica por elétron, v é a velocidade térmica média, n_e é número de elétrons por volume. Para a relação K/σ , usando o teorema da equipartição de energia pelo qual $C_e = 3k_B/2$ e $\frac{m_e v^2}{2} = \frac{3k_B T}{2}$ onde k_B é constante de Boltzmann, obtemos: $\frac{K}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right) T$. Este resultado explica a lei experimental de Wiedemann-Franz [2], i.e., a razão entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica é diretamente proporcional à temperatura. Além da lei Wiedemann-Franz, o modelo de Drude reproduz com sucesso a lei Ohm e, a grosso modo, descreve razoavelmente bem o comportamento da condutividade térmica, e da condutividade elétrica, nos metais. Falha no entanto, nas suas previsões para o calor específico e para a suscetibilidade magnética.

Sommerfeld[3] propôs um modelo que contorna as dificuldades do modelo de Drude ao utilizar princípios quânticos. De fato, ele considerou um gás de elétrons confinado por barreiras de potenciais infinitos e impôs que, os elétrons obedecessem ao princípio de exclusão de Pauli. Assim a função de distribuição para os elétrons não é mais a de Maxwell-Boltzmann mas a de Fermi-Dirac. Obteremos, a seguir, as expressões para a condutividade térmica e para a capacidade térmica de um metal, segundo o modelo de Sommerfeld.

2.3.2 Condutividade térmica de um metal no modelo de Sommerfeld

Os elétrons livres no modelo de Sommerfeld obedecem à função de distribuição de Fermi-Dirac (f_e):

$$f_e = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T] + 1} \quad (2.26)$$

A função densidade de estado (g_e) na ausência de campos eletromagnéticos e gradientes de temperatura é dada por:

$$g_e = \frac{2m_e^3 V}{h^3} \quad (2.27)$$

Nestas expressões ϵ é energia de um estado quântico permitido, ϵ_F a energia de Fermi para o metal em questão, h constante de Planck, V volume do sólido, m_e massa do elétron.

Em presença de um gradiente de temperatura, na direção z , e para uma amostra homogênea e isotrópica, a equação de Boltzmann se escreve[6]:

$$\frac{df_e}{dt} = -\vec{v} \cdot \nabla f_e - \vec{F} \cdot \nabla_p f_e + \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{esp} \quad (2.28)$$

Introduzindo o tempo de relaxação através de $(\frac{\partial f_e}{\partial t})_{esp} = \frac{f_{eo} - f_e}{\tau}$ e aproximando $\frac{\partial f_e}{\partial z} \cong \frac{\partial f_{eo}}{\partial z}$ e $\frac{\partial f_e}{\partial v_z} \cong \frac{\partial f_{eo}}{\partial v_z}$ a função de distribuição pode ser expressa, para o caso estacionário $(\frac{df_e}{dt} = 0)$, na forma:

$$f_e = f_{eo} - \frac{v_z \tau}{k_B T} f_{eo} (1 - f_{eo}) \left\{ eE_o + \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right) + \frac{\epsilon}{T} \right] \frac{\partial T}{\partial z} \right\} \quad (2.29)$$

A densidade de corrente ($I_z = en\bar{v}_z$) e fluxo de calor ($\Phi_z = n\bar{\epsilon v}_z$) podem, então, ser obtidos calculando-se os valores médios de v_z e ϵv_z . O resultado é:

$$I_z = \frac{en}{m_e} \left[\left(eE_o + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right) \tau + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \bar{\epsilon \tau} \right] \quad (2.30)$$

$$\Phi_z = \frac{-n}{m_e} \left[\left(eE_o + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon_F}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} \right) \bar{\epsilon \tau} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \bar{\epsilon^2 \tau} \right] \quad (2.31)$$

Na ausência de corrente elétrica ($I_z = 0$) obtemos :

$$E_o = -\frac{1}{e} \left[\frac{1}{T} \frac{\bar{\epsilon \tau}}{\tau} + T \frac{\partial}{\partial T} (\epsilon_f T) \right] \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.32)$$

Nota-se que a equação [2.32] prevê que na presença de um gradiente de temperatura, aparece um campo elétrico. Combinando as equações [2.31] [2.32] obtém-se:

$$\Phi_z = \frac{-n}{m_e T} \left[\frac{\bar{\tau \epsilon^2 \tau} - (\bar{\epsilon \tau})^2}{\bar{\tau}} \right] \quad (2.33)$$

Finalmente, usando a definição da condutividade térmica i.e.($\Phi_z = -K \frac{\partial T}{\partial z}$) e adotando a proposta de Smith[4], a condutividade térmica do metal pode ser expressa na forma:

$$K_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 \tau (\epsilon_F)}{3m_e} T \quad (2.34)$$

Com este modelo conseguimos explicar satisfatoriamente a condutividade térmica nos metais, visto que neles são os elétrons livres os grandes responsáveis pelos processo de condução. Como se vê, a condutividade térmica de um gás de elétrons vai depender de como o tempo de relaxação, e conseqüentemente, o livre caminho médio varia com a temperatura. No regime de baixas temperaturas, onde o mecanismo dominante de espalhamento de elétrons é através dos defeitos de rede e/ou impurezas na rede, o livre caminho médio é constante, e, portanto, a condutividade térmica cresce linearmente com a temperatura . À medida que a temperatura aumenta, a contribuição dos processos de interação elétron-fônon vai crescendo em importância, e o livre caminho médio decai rapidamente, provocando assim uma queda na condutividade térmica. No limite de altas temperaturas o espalhamento se torna proporcional à energia de vibração da rede, a qual é proporcional a temperatura, então o livre caminho médio varia inversamente à temperatura, implicando que a condutividade térmica varie muito pouco com a temperatura. Para muitos metais esta região de temperaturas está muito acima da temperatura de fusão, e portanto esta parte não é observada.

2.3.3 Capacidade térmica de um metal no modelo de Sommerfeld.

A capacidade térmica do gás de elétrons de Sommerfeld se obtém a partir da expressão para a energia interna, dada por:

$$U = \int_0^{\infty} \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (2.35)$$

Sob a condição que $k_B T \ll \epsilon_F$, das Eqs. [2.26] e [2.27] chegamos[5] :

$$C_e = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F} \quad (2.36)$$

onde T_F é a temperatura de Fermi do metal em questão. Os valores obtidos com a teoria de Sommerfeld são menores que aqueles previstos pela mecânica clássica que é $\frac{3Nk_B}{2}$, pois somente os elétrons que estão na superfície de Fermi podem participar das interações com uma fonte externa de calor. De fato, dentro de um intervalo de energia $k_B T$ só na proximidade deles existem estados desocupados. A capacidade térmica dos metais pode ser expressa como a soma da capacidade térmica da rede com a capacidade térmica eletrônica ($C = C_r + C_e$). Para temperaturas próximas de zero absoluto o termo eletrônico predomina sobre o da rede, visto que enquanto a capacidade térmica eletrônica é proporcional a T , a da rede varia com T^3 . Ao contrário, para temperaturas elevadas a contribuição da capacidade térmica da rede é bem mais relevante. Ela tende a um valor constante $C_r = 3Nk_B T$, enquanto que a eletrônica contribui muito pouco, pois

a temperatura de Fermi para os metais é da ordem de $10^4 K$ a $10^5 K$, portanto bem superiores à temperatura de fusão dos metais, tornando T/T_F muito pequeno.

2.4 Parâmetros ópticos

O estudo do aquecimento a laser de materiais opacos, requer o conhecimento de que fração da radiação é absorvida pelo alvo e que fração é refletida. No caso de materiais transparentes e semitransparentes há necessidade, também, de conhecer que fração da radiação é transmitida.

As equações de Maxwell para um meio homogêneo macroscopicamente neutro com permeabilidade μ , constante dielétrica ϵ e condutividade elétrica σ , levam a uma equação de onda, que admite como solução as ondas planas.

Consideremos uma onda plana com frequência ν propagando-se na direção z :

$$E = E_o \exp \left\{ i2\pi\nu \left[t - \frac{z}{v} \right] \right\} \quad (2.37)$$

onde v é velocidade da luz e n_c o índice de refração complexo ($n_c = m - i\xi$). A razão entre as potências ópticas na superfície ($P(z) = \sigma E^2(0)$) e no interior ($P(z) = \sigma E^2(z)$) é:

$$\frac{P(z)}{P(0)} = \exp(-\alpha z)$$

onde α é o coeficiente de absorção que dá a quantidade de energia absorvida em cada

porção do material, observe que pelas equações acima α é dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu\xi}{v_o} \quad (2.38)$$

onde v_o é a velocidade da luz no vácuo, ou seja o coeficiente de absorção depende da frequência da radiação e do coeficiente de extinção ξ . A refletividade que é a razão entre a potência radiante refletida e a potência incidente na superfície, é dada por:

$$R = \left| \frac{n_c - 1}{n_c + 1} \right|^2 \quad (2.39)$$

Para que a Eq.[2.37] seja solução da equação de onda, deve-se ter as seguinte relações envolvendo a condutividade elétrica e constante dielétrica:

$$\begin{aligned} m^2 - \xi^2 &= \epsilon \\ m\xi &= \frac{\sigma}{\nu} \\ m^2 + \xi^2 &= \left[\epsilon^2 + \left(\frac{2\sigma}{\nu} \right)^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Finalmente, resolvendo o sistema de equações acima obtém-se[15]:

$$m^2 = \frac{1}{2} \epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{\nu} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\} \quad (2.41)$$

$$\xi^2 = \frac{1}{2} \epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{\nu} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (2.42)$$

Para bons condutores na região do infravermelho no espectro eletromagnético e nas

temperaturas consideradas nesta Tese, pode-se usar com segurança que $m \approx \xi$ e $\frac{\sigma}{\nu} \gg 1$. Obtém-se, assim, para a refletividade e para o coeficiente de absorção as expressões[14]:

$$R(T, \lambda) = 1 + \left(\frac{8}{\zeta}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

$$\alpha(T, \lambda) = \frac{4}{\lambda} \left(\frac{\zeta}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.44)$$

onde $\zeta = \frac{60\lambda}{\rho_e}$, onde o comprimento de onda λ deve ser dado em metros, a resistividade elétrica ρ_e em $\Omega.m$. De acordo com Bramson[13] após expansão de $R(T, \lambda)$ dada pela Eq.[2.43], tem-se:

$$R(T, \lambda) = 1 - 0,365 \left(\frac{\rho_e(T)}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} + 0,0667 \left(\frac{\rho_e(T)}{\lambda}\right) - 0,006 \left(\frac{\rho_e(T)}{\lambda}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.45)$$

Nas temperaturas consideradas nesta Tese :

$$\rho_e(T) = \rho_{eo}[1 + \gamma(T - 293)] \quad (2.46)$$

onde a temperatura T deve ser dada em Kelvins e onde ρ_{eo} é a resistividade do material a $293K$ em $\Omega.m$ e γ é o coeficiente de variação da resistividade com a temperatura.

Note-se que a refletividade aumenta com a temperatura.

2.5 Difusão térmica num material

O fluxo de calor é definido como a taxa de variação da energia térmica que é transferida, por unidade de área através de uma dada superfície normal à direção do gradiente térmico local. Em um meio homogêneo de densidade ρ e calor específico c atravessado por um fluxo unidimensional Φ , na direção do gradiente de temperatura, e na direção z a taxa de transferência de calor num elemento de volume é $(s(\Phi_1 - \Phi_2))$ onde s é área perpendicular ao fluxo. A taxa de variação de energia no interior do volume é $\rho c s \Delta z \frac{\partial T}{\partial t}$. Equacionando-se as duas expressões :

$$s(\Phi_1 - \Phi_2) = \rho c s \Delta z \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.47)$$

No limite quando $\Delta z \rightarrow 0$ temos:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.48)$$

Generalizando-se este resultado para o caso do gradiente de temperatura estar numa direção qualquer, obtém-se :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi} = -\rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.49)$$

Fazendo uso agora da teoria de calor de Fourier (Eq.[2.16]),tem-se:

$$\vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} T) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.50)$$

e admitindo-se que a condutividade térmica seja independente da temperatura tem-se, finalmente:

$$K\nabla^2 T = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.51)$$

Na presença de uma fonte de calor na região considerada, se $A(\vec{r}, t)$ (termo de fonte) representar a quantidade de calor fornecida ou gerada no sólido, por unidade de volume e por unidade de tempo, o balanceamento da energia leva à:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + \frac{A(\vec{r}, t)}{K_0} \quad (2.52)$$

onde introduzimos a difusividade térmica do material definida por $\kappa \equiv \frac{K}{\rho c}$ um novo parâmetro térmico que mede quão rapidamente um material aceitará e conduzirá energia térmica.

Para solucionar a equação de difusão de calor (Eq.[2.52]) no caso linear, ou seja quando fazemos a aproximação de que tanto os parâmetros térmicos como os ópticos são independentes da temperatura há vários métodos possíveis[16]. É claro que a solução dependerá da forma explícita do termo de fonte, i.e. do pulso do laser. Um método matemático bem adaptado para o caso do aquecimento a laser é técnica das funções de Green[17]. A função Green $g(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ é a solução da equação de difusão quando a fonte de calor é instantânea e nos dá a distribuição de temperatura. Conhecida a função de Green, a solução da equação de difusão quando o sólido for irradiado por uma fonte arbitrária (forma do pulso laser arbitrariamente especificada) a distribuição de temperatura será dada por:

$$T(\vec{r}, t) = \int_0^t P_a(t') g(\vec{r}, \vec{r}', t - t') dt' \quad (2.53)$$

onde P_a a potência absorvida pelo sólido. Para cada forma de distribuição espacial da fonte de calor a distribuição de temperatura apresenta um aspecto[18]. Exemplificando, para o caso de uma fonte com simetria circular, e perfil Gaussiano tanto espacial quanto temporal que penetra no material segundo a lei de Beer, a distribuição de temperatura em coordenadas cilíndricas é dada por[19]:

$$T(r, z, t) = \int_{-\infty}^t dt' \frac{I_0(1-R)\alpha\kappa d^2}{2K} \exp\left[-\left(\frac{t'}{\tau_0}\right)^2\right] \frac{1}{4\kappa(t-t')+d^2} \exp\left(\frac{r^2}{4\kappa(t-t')+d^2}\right) \\ \times \left[\exp\left[-\alpha z + \alpha^2\kappa(t-t') \operatorname{erfc}\left(\frac{-z+2\kappa\alpha(t-t')}{2[\kappa(t-t')]^{1/2}}\right)\right] + \exp\left[\alpha z + \alpha^2\kappa(t-t') \operatorname{erfc}\left(\frac{z+2\kappa\alpha(t-t')}{2[\kappa(t-t')]^{1/2}}\right)\right] \right] \quad (2.54)$$

Bibliografia

- [1] P.Drude, Ann. Physik 1, 566 (1900).
- [2] Wiedemann e Franz, Ann. Physik 89, 497 (1909).
- [3] A.Sommerfeld, Z. Physik, 47, 1 (1928).
- [4] R.A.Smith, Wave Mecanics of Crystalline Solids, Chapman and Hall, Londres (1961).
- [5] J.M.Ziman, Eletrons and Phonons. Clerendon Press, Oxford (1960).
- [6] J.P. Mckelvey, Fisica del Estado Sólido y de Semiconductores. Limusa, Mexico (1976).
- [7] R.Berman, Thermal Conduction in Solids. Oxford University Press (1976).
- [8] C.Kittel, Introdução à Fisica do Estado Sólido. Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1978).
- [9] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Publishing, Philadelphia (1988).
- [10] J.R.Christman, Fundamentals of Solid State Physics. John Wiley & Sons, New York (1988).

- [11] P.Debye, Ann. Physik 39, 789 (1912).
- [12] H.S. Carslaw and J.C. Jeager, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press (1971).
- [13] Bramson, Infrared Radiation Handbook for Application (1968).
- [14] W.W. Duley, CO₂ Lasers, Effects and Applications. Academic Press, New York (1976).
- [15] J. Pankove, Opitcal Processes in Semiconductors, Prentice-Hall, inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1971).
- [16] A. M. Prokhorov, V. I. Konov, I. Ursu e I. N. Nihalesai, Laser Heating of Metals. Adam Hilger, New York, (1990).
- [17] E. Butkon, Mathematical Physics, Addison - Weley Publishing Company Inc. Menlo Park, California (1968).
- [18] Martin van Allmen, Laser-Beam Interaction with Materials , Academic Press, New York (1987).
- [19] J.H.Bechtel, Journal of Applied Physics, vol 46, 4,(1975).

Capítulo 3

Resolução da Equação de Difusão

3.1 Introdução

Neste capítulo discutiremos os fundamentos físicos e metodologia de abordagem matemática de um modelo que desenvolvemos para resolver o problema do aquecimento de um sólido com um laser, quando as condições operacionais são tais que a equação de difusão nesse sólido assume um carácter matematicamente não-linear. Este problema é tratado na sua mais ampla generalização e sua solução foi fundamental para o entendimento de alguns aspectos importantes de aquecimento a laser de metais, e outros materiais, até aqui não abordado na literatura senão através de aproximações ‘ad hoc’ que acabaram por descaracterizá-lo na sua essência. A aplicação de nossa metodologia a questões específicas será abordada subsequentemente, no capítulo 4.

Nosso objetivo era obter um método para resolver a equação de difusão de calor,

dentro dos limites da teoria de Fourier, para um sólido irradiado por um laser, quando os parâmetros térmicos (condutividade térmica, calor específico, difusividade térmica e os parâmetros óticos (refletividade, coeficiente de absorção) variavam com a temperatura, tornando, assim, a equação de calor matematicamente não-linear, impedindo que se encontrasse uma solução analítica exata. A resolução numérica do problema tornou-se, então, inevitável.

A equação clássica de difusão de calor não descreve o processo nos instantes iniciais, i.e. quando a energia luminosa é absorvida. Primeiramente esta energia excita as partículas que formam o material: os elétrons ligados, os íons da rede, levando a um aumento da energia cinética média dos elétrons livres e gerando fônons. Em seguida esta energia é aleatoriamente redistribuída através de processos colisionais entre as partículas excitadas. Dá-se, então, a equipartição da energia entre os diversos estados intermediários envolvendo um grande número de colisões, elétron-elétron, elétron-fônon e fônon-fônon cada qual com seu tempo característico de relaxação. O tempo total de relaxação da energia absorvida depende intrinsecamente do tipo do material. Em um metal são da ordem $10^{-13}s$, nos isolantes pode variar entre $10^{-12}s$ a $10^{-6}s$. Assim, então, a energia do feixe laser é convertida em calor, num processo altamente localizado em termos de uma escala macroscópica. A partir daí o processo de difusão de calor para o interior do material pode ser adequadamente descrito usando-se a equação clássica advinda da teoria de Fourier.

3.2 Solução da equação de fluxo de calor num sólido aquecido a laser

Nosso modelo tem os seguintes ingredientes básicos: (a) o comprimento de onda da radiação é tal que excetuada a fração que é refletida, toda a energia luminosa é convertida em calor no sólido, pelos mecanismos acima mencionados e que, fenomenologicamente, descreveremos através de um coeficiente de absorção óptica; (b) o calor gerado difunde-se classicamente (Teoria de Fourier); (c) a competição absorção (conversão térmica) versus reflexão é continuamente retro-alimentada pelo fato de que os parâmetros determinantes de tais processos mudam com a temperatura, isto é, modificam-se na medida em que os próprios processos atuam gerando uma situação profundamente não-linear do ponto de vista matemático e exigindo uma formulação auto-consistente para a metodologia de abordagem da solução do problema.

É dentro de tal esquema, profundamente complexo, que vamos abordar a questão da determinação da variação temporal da distribuição espacial (3-D) de temperatura em uma amostra submetida a aquecimento pela ação de um laser . De acordo com o item (b) acima devemos resolver a equação de difusão de calor tridimensional em um meio homogêneo:

$$\rho(T)c(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K(T)\vec{\nabla}T) + A(\vec{r}, t, T) \quad (3.1)$$

onde $K(T)$ = condutividade térmica

$c(T)$ = calor específico

$\rho(T) =$ densidade

$A(\vec{r}, t, T) =$ termo de fonte

são todas funções da temperatura. A Eq. [3.1] é uma equação diferencial não-linear e o primeiro passo para resolvê-la, é usar a chamada transformação de Kirchhoff[1]. Isto permite que se introduza uma nova variável denominada de temperatura não-linear ' θ ' através de:

$$\theta(\vec{r}, t) = \frac{1}{K_o} \int_{T_o}^T K(T') dT' \quad (3.2)$$

Isto implica em :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t} &= \frac{K(T)}{K_o} \frac{\partial T}{\partial t}; & \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{K(T)}{K_o} \frac{\partial T}{\partial x}; \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{K(T)}{K_o} \frac{\partial T}{\partial y}; & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= \frac{K(T)}{K_o} \frac{\partial T}{\partial z}; \end{aligned}$$

ou seja

$$\vec{\nabla} \theta = \frac{K(T)}{K_o} \vec{\nabla} T$$

onde K_o é a condutividade térmica na temperatura T_o . A equação (3.1) assume, então, a forma:

$$\frac{\rho(T)c(T)}{K(T)} K_o \frac{\partial \theta}{\partial t} = K_o \nabla^2 \theta + A(\vec{r}, t, T)$$

Como $\kappa(T) = \frac{K(T)}{c(T)\rho(T)}$ é a difusividade térmica temos:

$$\frac{1}{\kappa(T)} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla^2 \theta + \frac{A(\vec{r}, t, T)}{K_o} \quad (3.3)$$

É interessante notar que a Eq.[3.3] é formalmente equivalente a Eq.[3.1], apresentando a mesma estrutura matemática, mas com a vantagem de ter eliminado a influência da variação da condutividade térmica com a temperatura no segundo membro da Eq.[3.3]. No regime estacionário e ignorando as variações no termo de fonte com a temperatura obtém-se a equação de Poisson, cuja solução já conhecida na literatura[3], [2],[8] e [4]. Por outro lado, os casos onde a variação da difusividade térmica com a temperatura é desprezível, ou seja, onde a dependência em T do produto do calor específico pela densidade é a mesma que a da condutividade térmica, a equação [3.3] ainda é linear e pode ser resolvida utilizando o método das funções de Green[5],[6], ou o método da expansão em série de Fourier[7], por exemplo. Uma vez obtida a solução para a temperatura não linear ' θ ' aplica-se a transformação inversa de Kirchhoff para conseguir a distribuição de temperatura no sólido.

No caso geral a equação, Eq.[3.3] é não linear, pois a difusividade térmica e o termo de fonte são funções da temperatura. Como a situação mais comum é aquela onde as propriedades e/ou os parâmetros relevantes da fonte de calor e da amostra possuem simetria circular, é mais interessante trabalhar com o sistema de coordenadas cilíndricas, indicado na Fig.[3.1]

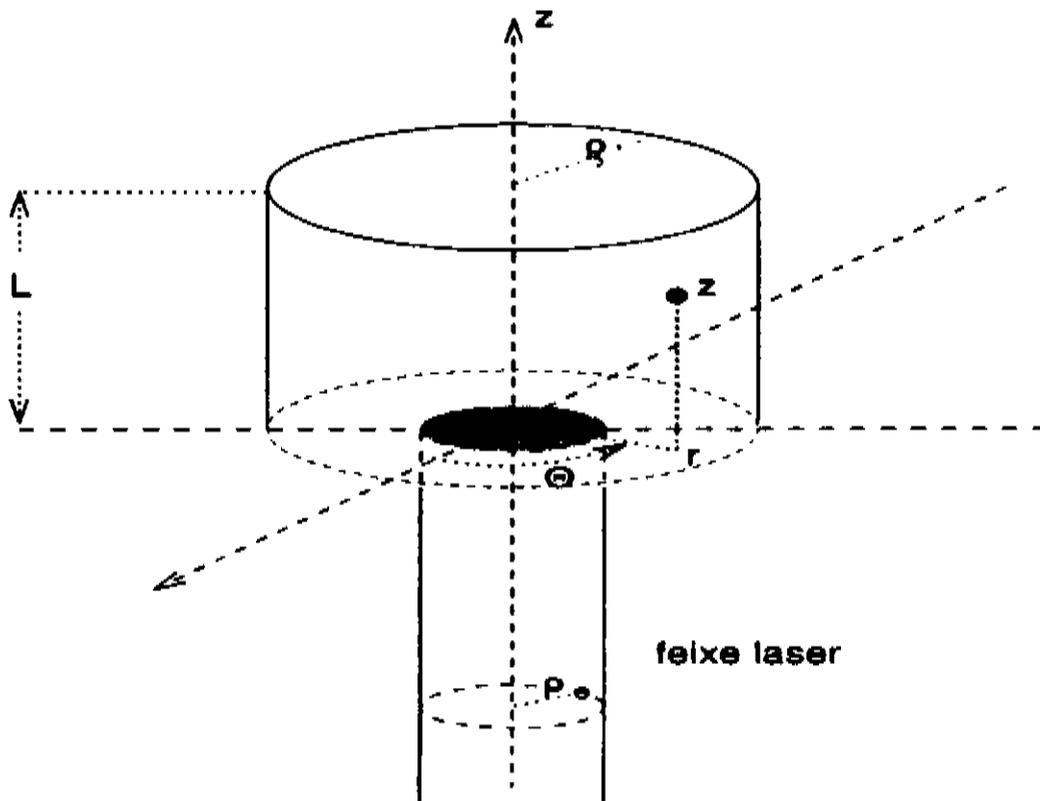


Figura 3.1: Amostra irradiada com laser com simetria circular

Em nossas coordenadas cilíndricas o laplaciano é dado por:

$$\nabla^2 \theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \Theta^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}$$

mas $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \Theta^2} = 0$ pois a simetria é circular, assim :

$$\nabla^2 \theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}$$

Para adimensionalizar a equação diferencial acima vamos introduzir as novas variáveis r' , Z , τ , θ' , ϑ' , A' pelas relações :

$$r = r_o r' \quad z = r_o Z \quad t = \tau_o \tau \quad \theta = \theta_f \theta'$$

$$\vartheta = \frac{1}{\kappa} \quad \vartheta = \vartheta_o \vartheta'$$

$$A_1 \vartheta'(T) \frac{\partial \theta'}{\partial \tau} = \frac{1}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r' \frac{\partial \theta'}{\partial r'} \right) + \frac{\partial^2 \theta'}{\partial Z^2} + A_2 A'(r', Z, t, T) \quad (3.4)$$

onde :

$$A_1 = \frac{\vartheta_o r_o^2}{\tau_o}$$

$$A_2 = \frac{I_o \alpha_o (1 - R_o) r_o^2}{K_o \theta_f}$$

com I_o - Intensidade máxima do laser

α_o - Coeficiente de absorção óptica à temperatura ambiente

R_o - Refletividade à temperatura ambiente

Atenção : visando simplificar a notação, abandonaremos doravante os (') em todas as variáveis.

Na ausência de solução analítica para um equação diferencial, apela-se para os métodos numéricos, que tem atuado como uma alternativa eficiente e são amplamente utilizados. O crescente desenvolvimento dos computadores tem favorecido o uso destes métodos em diversas áreas de pesquisas. No caso particular das equações diferenciais não-lineares torna-se praticamente inevitável a utilização de métodos numéricos.

O fundamento dos métodos numéricos está na discretização do contínuo. De fato, a idéia geral do método escolhido por nós, o método das diferenças finitas, é a discretização das derivadas e funções que aparecem na equação diferencial. Neste

contexto, torna-se essencial o conceito de malha. Em nosso caso, definimos a nossa malha espacial pelo conjunto de pontos (r_j, z_k) dados por: $r_j = (j + 1/2)g$; $z_k = kh$, e a malha temporal pelo conjunto discreto dos pontos τ_n dados por: $\tau_n = n\Delta\tau$, onde j, k e n são inteiros positivos e g e h e $\Delta\tau$ são, respectivamente, os passos radial, axial e temporal. No método das diferenças finitas a discretização da derivada temporal e do laplaciano da equação de difusão são dadas por :

$$\begin{aligned} \nabla^2\theta^n = & \frac{\theta_{j+1,k}^n - 2\theta_{j,k}^n + \theta_{j-1,k}^n}{g^2} + \\ & + \frac{\theta_{j+1,k}^n - \theta_{j-1,k}^n}{2gr_j} + \frac{\theta_{j,k+1}^n - 2\theta_{j,k}^n + \theta_{j,k-1}^n}{h^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\theta_{j,k}^{n+1} - \theta_{j,k}^n}{\Delta\tau} \quad (3.6)$$

Existem vários esquemas para implementar a discretização da Eq.[3.4]. Uma possibilidade é resolver a equação de difusão no chamado esquema explícito[9], no qual se faz uso de diferenças avançadas no tempo para discretizar a derivada temporal, mantendo a discretização usual para o laplaciano, ou seja:

$$(A_1\vartheta)^n \left(\frac{\theta_{j,k}^{n+1} - \theta_{j,k}^n}{\Delta\tau} \right) = \nabla^2\theta^n + (A_2A)^n \quad (3.7)$$

Podemos explicitar θ^{n+1} em função das demais variáveis e uma vez conhecida a solução no instante inicial ($n = 0$), poderemos passar ao nível temporal $n = 1$, e assim sucessivamente. Temos então, um esquema de evolução no qual para cada novo incremento na

variável temporal a incógnita (θ^{n+1}) é calculada de modo explícito. O método explícito é condicionalmente estável, isto querendo dizer que sua estabilidade depende da satisfação de uma relação entre os tamanhos dos passos das malhas usadas na discretização da equação diferencial. Especificamente, deve-se ter:

$$\frac{\Delta \tau}{A_1} \leq \frac{1}{2(g^2 + h^2)^{-1}} \quad (3.8)$$

Na Fig.[3.2] representamos graficamente a estrutura de malhas envolvidas em cada passo do processo. Nela designamos com 'O' os pontos nos quais os valores de θ são conhecidos e usados para calcular seus valor nos pontos assinalados com '●'.

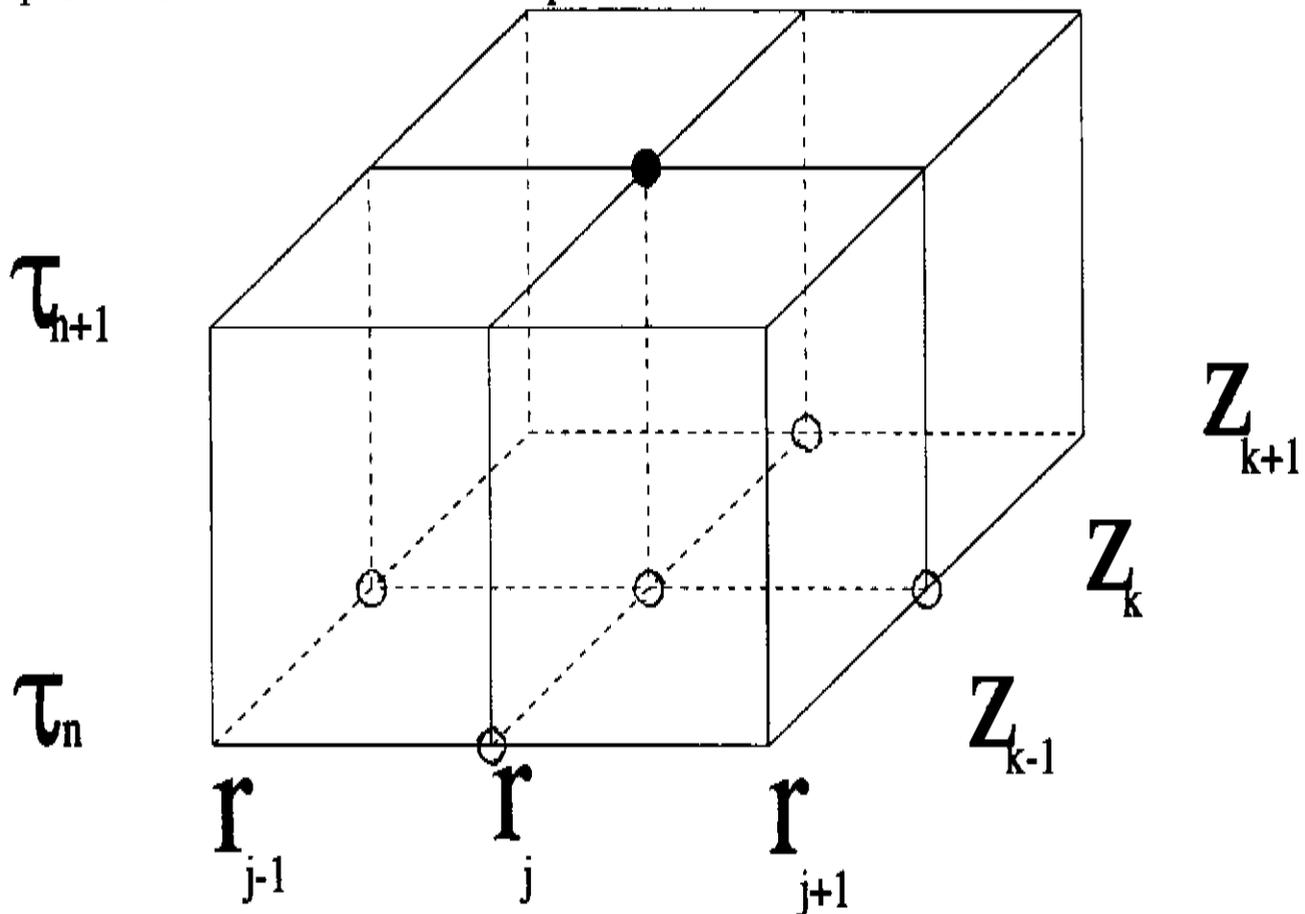


Figura 3.2: Esquema do método explícito

Um segundo esquema possível é o chamado método implícito[10]. Este método que é incondicionalmente estável, faz uso de diferença finitas atrasadas no tempo para

discretizar a derivada temporal, mantendo a discretização usual para o laplaciano, ou seja:

$$(A_1 \vartheta)^n \left(\frac{\theta_{j,k}^n - \theta_{j,k}^{n-1}}{\Delta \tau} \right) = \nabla^2 \theta^n + (A_2 A)^n \quad (3.9)$$

No caso linear a distribuição de temperatura, a cada nível de tempo, se obtém resolvendo um sistema de equações lineares. Não obstante, tomando, por simplicidade, $g = h$, chega-se a um sistema com matriz pentadiagonal, a cada nível de tempo. Esta é, no entanto, uma desvantagem amplamente compensada pela estabilidade incondicional do método, que permite a utilização de esquemas iterativos para resolver estes sistemas. Na Fig[3.3] são mostrados todos os pontos da malha envolvidos em cada passo temporal.

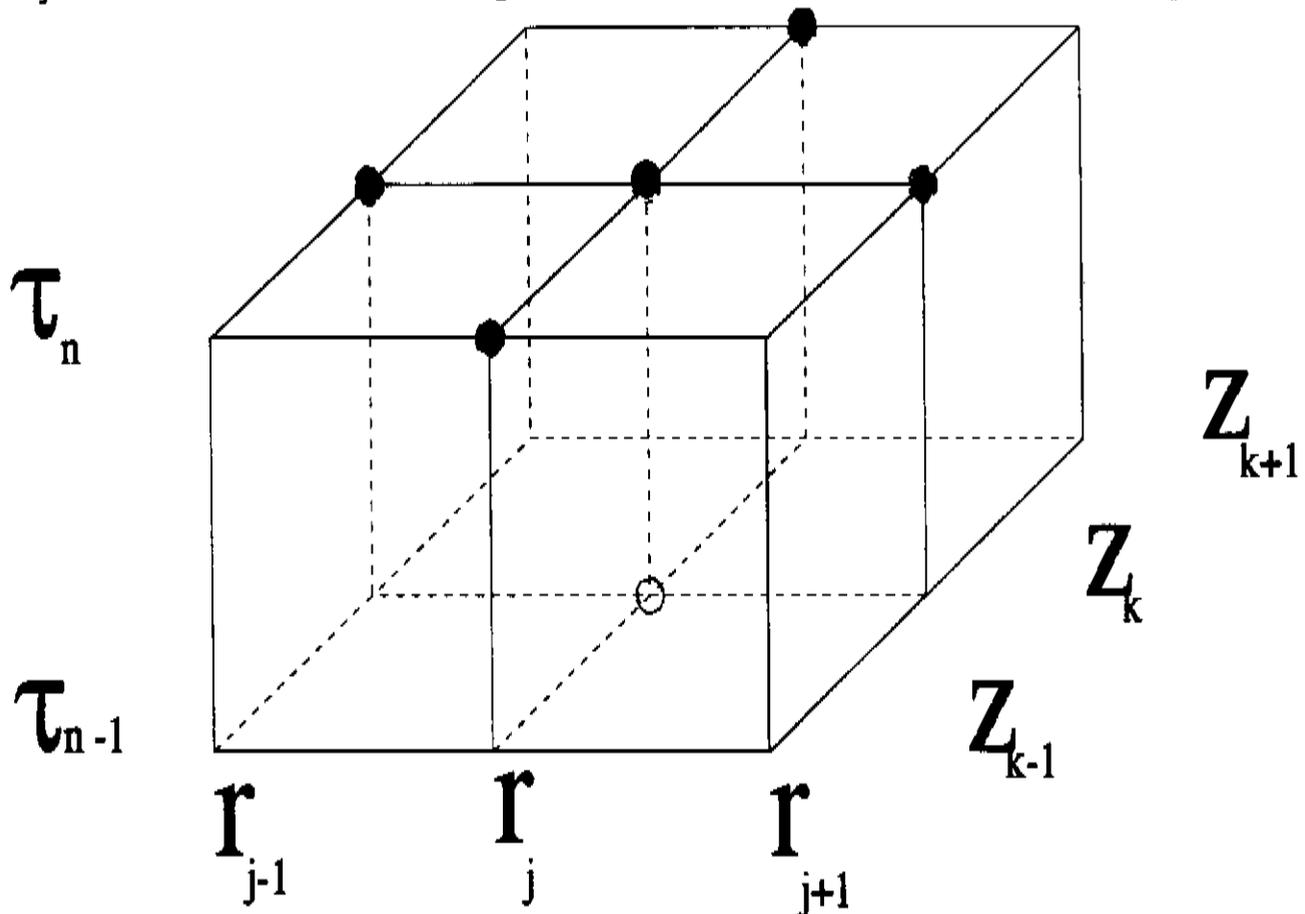


Figura 3.3: Esquema do método implícito

Em ambos os métodos a necessidade de se impor um limite, por razões práticas, no número de iterações para implementar o cálculo dentro de qualquer destes dois esquemas, leva a um erro de truncamento da ordem de $(\Delta\tau + g^2)$, que pode as vezes ser insatisfatório. Procurando um esquema alternativo melhor para o problema, Crank e Nicholson [4] mostraram que o uso combinado de ambos esquemas resultava em um erro de truncamento menor $((\Delta\tau)^2 + g^2)$ e que era incondicionalmente estável. Seu esquema propõe que se aplique uma formulação onde tudo se passa como se a discretização fosse feita apelando para um ponto intermediário imaginário entre dois nós da malha temporal e computassemos o valor de θ^{n+1} a partir de θ^n , usando tanto o esquema implícito como o esquema explícito, porém em ambos os casos, com o valor das funções $(A_1\vartheta)$ e (A_2A) calculados no nó intermediário virtual $(r_j, z_k, \tau_n + \frac{\Delta\tau}{2})$ e somando os dois resultados, com mesmo peso. Obtém-se assim:

$$(A_1\vartheta)^{n+1/2} \left(\frac{\theta_{j,k}^{n+1} - \theta_{j,k}^n}{\Delta\tau} \right) = \frac{1}{2} [\nabla^2\theta^n + \nabla^2\theta^{n+1}] + (A_2A)^{n+1/2} \quad (3.10)$$

Observa-se que nas aproximação definida pela Eq.[3.10], estão envolvidos onze pontos da malha. Para condições de contorno inicialmente dadas, as soluções do problema, i.e. obter θ^{n+1} a partir de θ^n envolve novamente a resolução de um sistema pentadiagonal, em cada nível temporal.

O esquema com os onze pontos envolvidos em cada evolução temporal e a malha virtual, onde se calcula $(A_1\vartheta)^{n+1/2}$ e $(A_2A)^{n+1/2}$, estão mostrados na Fig.[3.4]

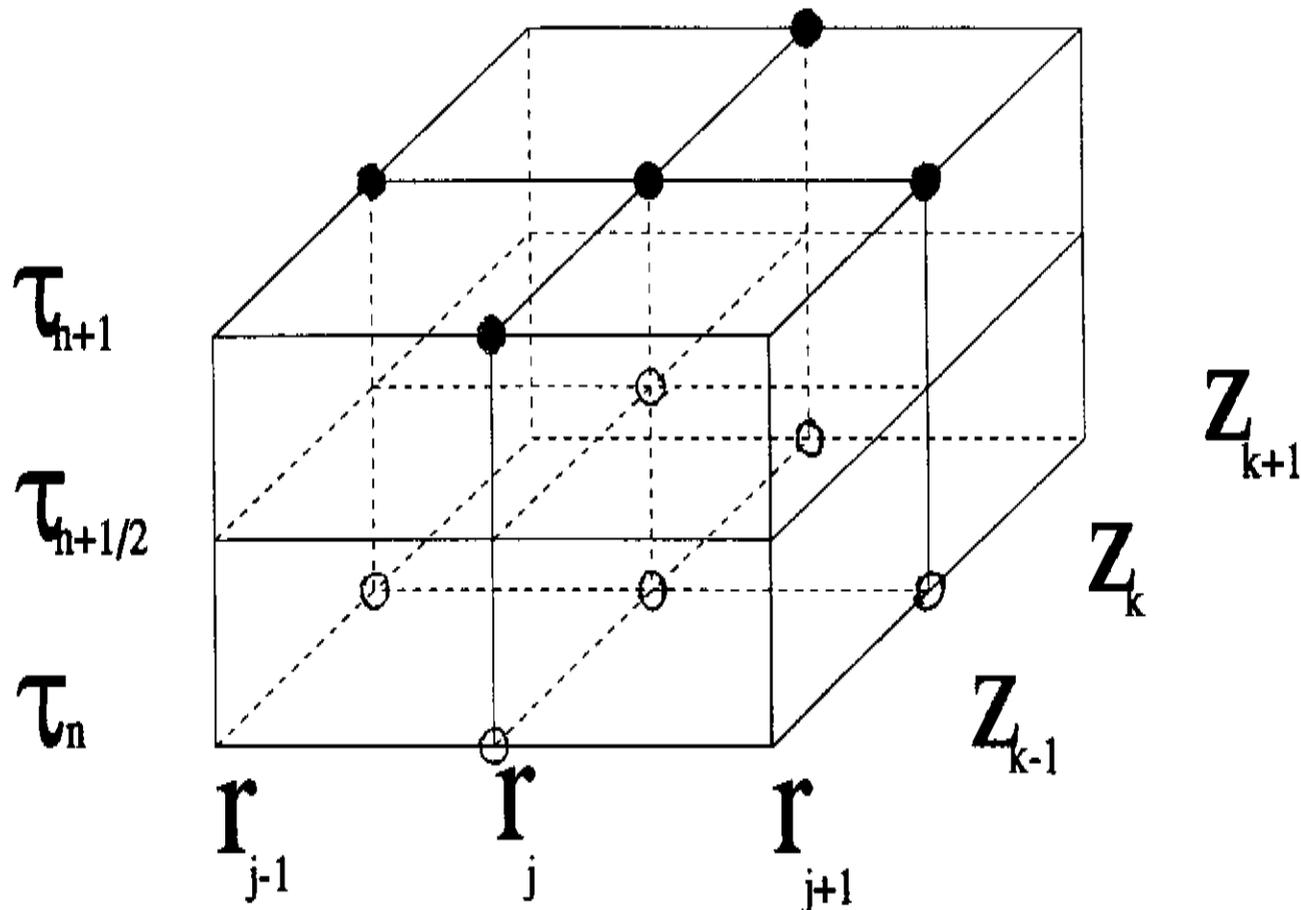


Figura 3.4: Esquema do método Crank-Nicholson

O nosso problema, conforme já amplamente discutido anteriormente, é no entanto não-linear e os métodos acima não são mais aplicáveis uma vez que não se pode ignorar a variação dos coeficientes ($A_1\vartheta$) e (A_2A) com a temperatura θ .

Tínhamos, portanto, que tentar obter um esquema novo de solução. Verificamos que isto era possível através de uma modificação do método de Crank-Nicholson. Em nossa formulação, a evolução de um passo temporal se faz em duas etapas. Na primeira, aplicamos o método de Crank-Nicholson em uma malha virtual, cujo incremento temporal é metade do valor do incremento temporal da malha normal, ou seja, usa-se $\Delta\tau' = \Delta\tau/2$, e ao somar os dois resultados usa-se um peso genérico $0 < E < 1/2$. Resulta, então, para a discretização da equação de difusão, o seguinte:

$$(A_1\vartheta)^{n+1/4} \frac{(\theta^{n+1/2} - \theta^n)}{\Delta\tau/2} = E\nabla^2\theta^{n+1/2} + (1 - E)\nabla^2\theta^n + (A_2A)^{n+1/4} \quad (3.11)$$

onde ‘ E ’ é um fator de ponderação entre os laplacianos atrasado e o avançado no tempo (no método de Crank-Nicholson o valor de ‘ E ’ é 1/2. É possível, assim, partindo de $\theta_{j,k}^n$ obter-se $\theta_{j,k}^{n+1/2}$ (descreveremos abaixo como faze-lo). Conhecendo $\theta_{j,k}^{n+1/2}$ e aplicando a transformação inversa de Kirchhoff obtém-se a distribuição de temperatura e com ela podemos calcular os novos valores dos parâmetros físicos evoluidos (sua variação é que tornam a Eq.[3.4] não linear nos pontos da malha virtual $(r_j, z_k, \tau_n + \frac{\Delta\tau}{2})$). Agora estamos prontos para a segunda etapa, na qual usamos novamente o método de Crank-Nicholson, considerando entretanto desta vez a evolução de um passo temporal completo, o resultado é:

$$(A_1\vartheta)^{n+1/2} \frac{(\theta^{n+1} - \theta^n)}{\Delta\tau} = E\nabla^2\theta^{n+1} + (1 - E)\nabla^2\theta^n + (A_2A)^{n+1/2} \quad (3.12)$$

Em resumo, em nosso método, para avançar um passo temporal, em primeiro lugar , calcula-se a distribuição de temperatura na malha virtual ($\theta^{n+1/2}$). Uma vez obtida esta distribuição , calcula-se os novos parâmetros térmicos e ópticos (que evoluíram com a temperatura) e usamos esta informação e os nós da malha normal(vide Fig.[3.5]) para computar os resultados da evolução de um passo temporal e assim sucessivamente para todos os níveis temporais, sempre em duas etapas. O que descrevemos até aqui é como estabelecer a correlação entre as temperaturas nos vários nós da malha tridimensional em que subdividimos o sólido. Resta-nos, agora, mostrar como procedemos para

calcular numericamente estes valores. Dada a condição de não linearidade matemática de nosso problema (modificações dos parâmetros com a temperatura, cujo aumento eles controlam) fomos forçados a ter que implementar um esquema iterativo auto-consistente devido ao processo retroalimentativo que tal variação provoca. Como nosso método é incondicionalmente estável, fariamos quantas iterações fossem necessárias para obter a precisão desejada.

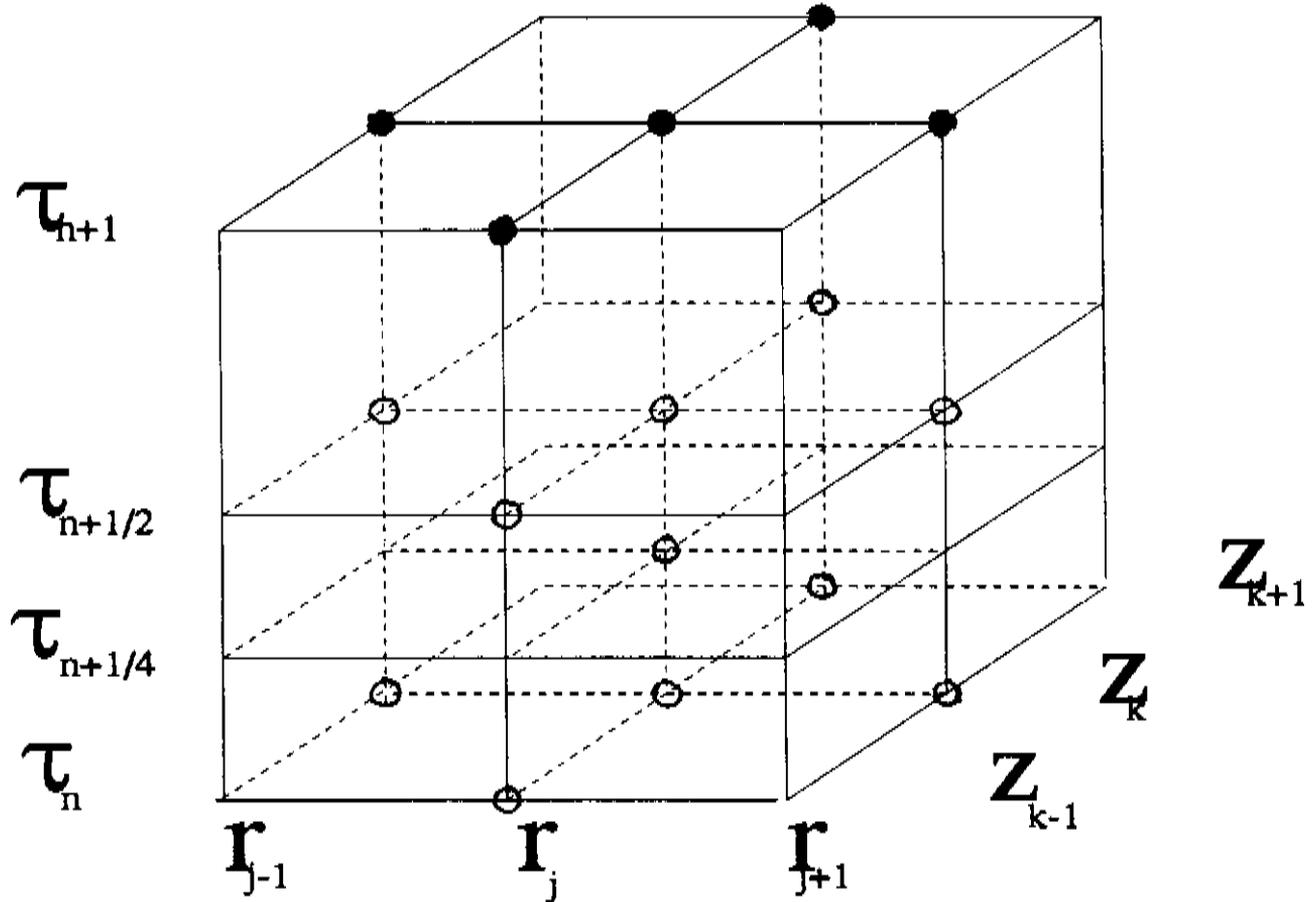


Figura 3.5: Esquema do método Crank-Nicholson modificado

Algebricamente as Eqs [3.11] e [3.12] são semelhantes. Mostraremos abaixo, como procedemos para resolver uma delas, a Eq.[3.11]. Definamos:

$$d_1 = 2E\Delta\tau\left[\frac{1}{g^2} + \frac{1}{h^2}\right]$$

$$d_{2j} = -E\Delta\tau\left[\frac{1}{g^2} + \frac{1}{2gr_j}\right]$$

$$d_{3j} = -E\Delta\tau\left[\frac{1}{g^2} - \frac{1}{2gr_j}\right]$$

$$d_4 = -\frac{E\Delta\tau}{h^2}$$

Com esta notação, o laplaciano em coordenadas cilíndricas, em termos de diferenças finitas, pode ser escrito como :

$$\nabla^2\theta_{j,k}^n = \frac{1}{E\Delta\tau}[-d_{2j}\theta_{j+1,k}^n - d_1\theta_{j,k}^n - d_{3j}\theta_{j-1,k}^n - d_4(\theta_{j,k+1}^n + \theta_{j,k-1}^n)] \quad (3.13)$$

Rearranjemos a Eq.[3.11] na forma:

$$-(A_1\vartheta)_{j,k}^n\theta_{j,k}^n - \frac{\Delta\tau}{2}(1-E)\nabla^2\theta_{j,k}^n - \frac{\Delta\tau}{2}(A_2A)_{j,k}^{n+1/4} = \frac{\Delta\tau}{2}E\nabla^2\theta_{j,k}^{n+1/2} - (A_1\vartheta)^n\theta_{j,k}^{n+1/2} \quad (3.14)$$

e definamos:

$$B_{j,k}^{n+1/4} = (A_1\vartheta)_{j,k}^n\theta_{j,k}^n + \frac{\Delta\tau}{2}(1-E)\nabla^2\theta_{j,k}^n + \frac{\Delta\tau}{2}(A_2A)_{j,k}^{n+1/4} \quad (3.15)$$

ou seja, usando a Eq.[3.13] :

$$B_{j,k}^{n+1/4} = \frac{1-E}{2E}[-d_1\theta_{j,k}^n - d_{2j}\theta_{j+1,k}^n - d_{3j}\theta_{j-1,k}^n - d_4(\theta_{j,k+1}^n + \theta_{j,k-1}^n)] + (A_1\vartheta)_{j,k}^n\theta_{j,k}^n + \frac{\Delta\tau}{2}(A_2A)_{j,k}^{n+1/4} \quad (3.16)$$

Então, voltando a Eq.[3.14] usando as Eqs.[3.13] e [3.16] obtém-se a relação :

$$((A_1\vartheta)_{j,k}^n + \frac{d_1}{2})\theta_{j,k}^{n+1/2} + \frac{d_{2j}}{2}\theta_{j+1,k}^{n+1/2} + \frac{d_{3j}}{2}\theta_{j-1,k}^{n+1/2} + \frac{d_4}{2}(\theta_{j,k+1}^{n+1/2} + \theta_{j,k-1}^{n+1/2}) = B_{j,k}^{n+1/4} \quad (3.17)$$

A solução de sistemas de equações numéricas, como os aqui apresentados, requer que se apele para métodos de iterações sucessivas. Nossa escolha pelas razões acima discutidas, foi o método das sobre relaxações sucessivas (SOR) [11], onde a iteração (i) é dada em função das iteração anterior ($i - 1$). Para implementá-lo a Eq.[3.17] é reescrita na seguinte forma :

$$[\theta_{j,k}^{n+1/2}]_i = \frac{w}{(A_1\vartheta)_{j,k}^n + d_1/2} [B_{j,k}^{n+1/4} - \frac{d_{2j}}{2}(\theta_{j+1,k}^{n+1/2})_i - \frac{d_{3j}}{2}(\theta_{j-1,k}^{n+1/2})_{i-1} - \frac{d_4}{2}((\theta_{j,k+1}^{n+1/2})_{i-1} + (\theta_{j,k-1}^{n+1/2})_i)] + (\theta_{j,k}^{n+1/2})_{i-1}(1 - w) \quad (3.18)$$

onde w ($1 \leq w \leq$) é o parâmetro de sobre-relaxação , a ser ajustado de maneira tal que acelere a convergência, nesta Tese usamos $w = 1,7$.

De modo análogo, pode-se manusear a Eq.[3.12] como foi feito com a Eq.[3.11] e obtendo-se a expressão :

$$[\theta_{j,k}^{n+1}]_i = \frac{w}{(A_1\vartheta)_{j,k}^{n+1/2} + d_1} [B_{j,k}^{n+1/2} - d_{2j}(\theta_{j+1,k}^{n+1})_i - d_{3j}(\theta_{j-1,k}^{n+1})_{i-1} - d_4((\theta_{j,k+1}^{n+1})_{i-1} + (\theta_{j,k-1}^{n+1})_i)] + (\theta_{j,k}^{n+1})_{i-1}(1 - w) \quad (3.19)$$

onde :

$$B_{j,k}^{n+1/2} = \frac{1 - E}{E} [-d_1\theta_{j,k}^n - d_{2j}\theta_{j+1,k}^n - d_{3j}\theta_{j-1,k}^n - d_4(\theta_{j,k+1}^n + \theta_{j,k-1}^n)] + (A_1\vartheta)_{j,k}^n\theta_{j,k}^n + \Delta\tau(A_2A)_{j,k}^{n+1/2} \quad (3.20)$$

Supondo que a amostra esteja no vácuo, não há perda de calor por condução ou convecção para o meio, havendo perdas apenas por radiação (tipo corpo negro). Assim,

as condições de contorno apropriadas ao nosso problema são:

$$\begin{aligned}
 K(T) \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} &= \varphi(r, 0, t, T) - \Phi(r, 0, t, T) \\
 K(T) \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=L} &= \Phi(r, L, t, T) \\
 K(T) \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial r} \Big|_{r=\rho_s} &= \Phi(\rho_s, z, t, T)
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

onde $\varphi(r, 0, t, T)$ é a intensidade do laser absorvida pela amostra e $\Phi = \epsilon\sigma(T^4 - T_o^4)$ é o fluxo de energia irradiada pela superfície da amostra de emissividade ϵ e σ é a constante de Stefan-Boltzmann.

Para resolver o sistema acoplado de equações numéricas representado pelas Eqs. [3.16] , [3.18], [3.20] , [3.19] e [3.21] , desenvolvemos um algoritmo numérico, implementado através de um programa em linguagem FORTRAN, que pode ser executado no IBM-3090, bem como nas estações de trabalho SUN SPARC-II.

O programa resolve a equação [3.3], dando a distribuição espacial e temporal da temperatura, em um sólido irradiado por um laser. Os dados de entrada são funções ou tabelas numéricas que expressam a forma de variação dos parâmetros térmicos e ópticos do sólido com a temperatura, bem como as condições iniciais. Assume-se que originalmente o sólido está à temperatura ambiente e que a fonte de calor está desligada.

A distribuição de temperatura a cada instante é obtida pelo programa em duas etapas. Na primeira resolve-se a Eq. [3.18] usando o método iterativo SOR. Deve-se ressaltar que a cada iteração os valores das temperaturas do sólido se alteram e, conseqüentemente, os parâmetros térmicos e óticos se modificam. Não obstante, num

esquema convergente a cada iteração o valor $(\theta_{j,k}^{n+1/2})_i$ é mais próximo de $(\theta_{j,k}^{n+1/2})_{i-1}$, e devido a não linearidade da equação um grande número de iterações se faz necessário para minimizar os erros em cada meio passo temporal. Assim obtém-se a distribuição de temperatura no sólido, os valores dos parâmetros térmicos e ópticos da interação laser vs matéria na metade do intervalo de tempo. Na segunda etapa evolui-se um passo temporal completo ou seja resolve-se a Eq. [3.18] de modo análogo a primeira etapa, mas utilizando-se, agora, os valores calculados na primeira etapa para chegar no valor de $\theta_{j,k}^{n+1}$. Repetindo este procedimento para cada intervalo de tempo obtém-se a evolução temporal da temperatura do sólido (ver fluxograma).

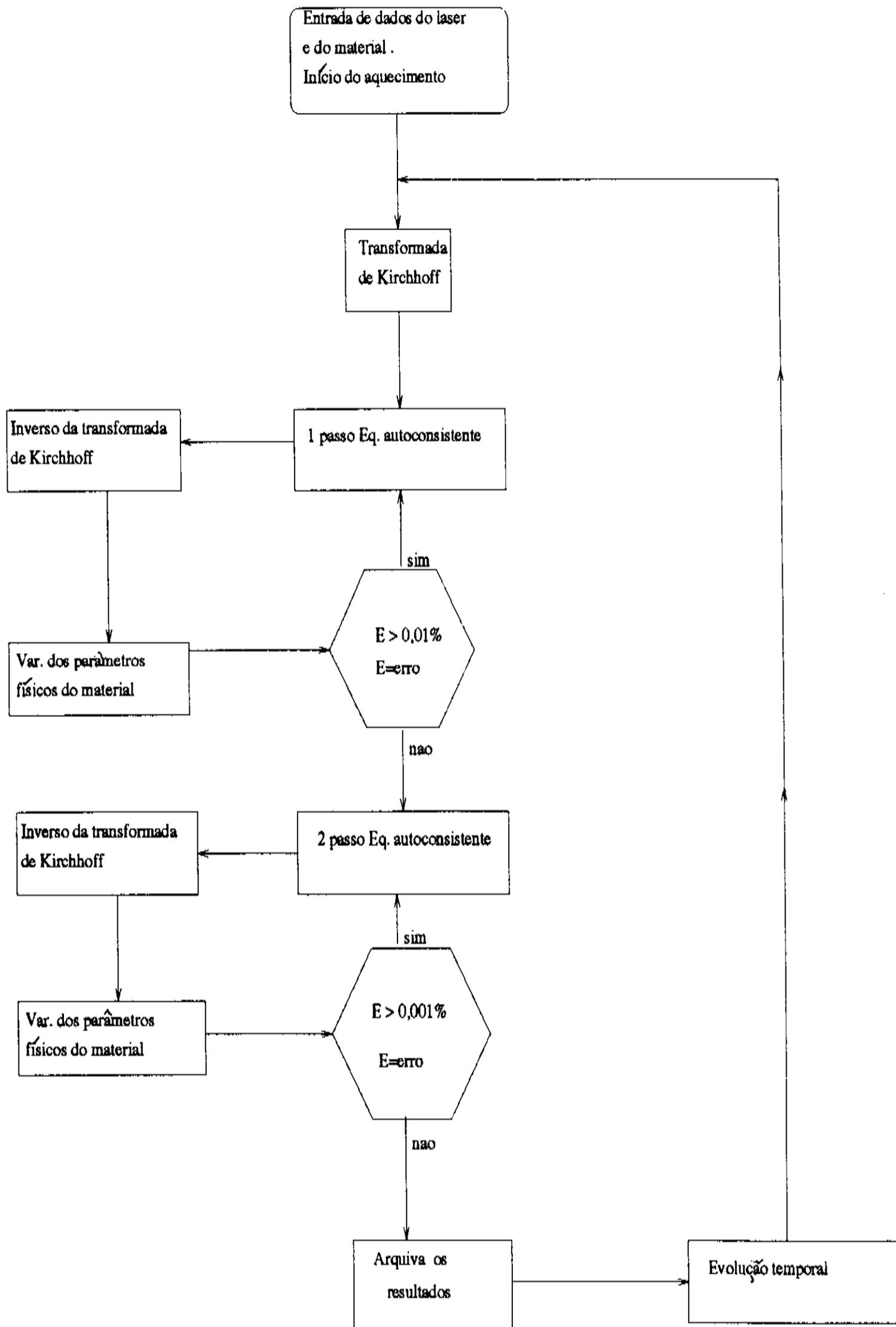


Figura 3.6: Fluxograma

Assim, desenvolvemos uma metodologia para resolver o fluxo de calor em um

sólido homogêneo isotrópico, sem qualquer restrição quanto as dimensões da amostra, tipo de material, a forma espacial e temporal do pulso do laser, etc. Pode ser, portanto, aplicado em diversas situações, seja no caso das dimensões da amostra serem muito maiores que as dimensões do pulso do laser, como no caso inverso, assim como nos casos intermediários onde as dimensões são comparáveis, em sólidos opacos e semitransparentes.

3.3 Fluxo de Calor em materiais estratificados

Com a sofisticação crescente de diversas áreas científicas e tecnológicas, há a necessidade de um estudo detalhado de como a radiação laser interage com materiais estratificados. Necessidade que fica evidente ao analisarmos os diversos casos existentes na literatura científica de amostras de varias camadas de materiais que são irradiadas com laser como por exemplo: discos de gravação ótica ([13],[17],[18],[20],[21]) que possuem quatro camadas, substrato, camada absorvedora do laser, camada de gravação, camada protetora; aquecimento e fusão de filmes finos sobre substratos isolantes [21]; implantação de ions e impurezas sobre semicondutores [14]; crescimento de cristais [14] [15], por exemplo crescimento de silício sobre óxido de silício [14]; recozimento de semicondutores sobre isolantes [16].

O número crescente de aplicações tecnológicas importantes envolvendo a interação de lasers com amostras estratificadas e nosso desejo de investigar a fundo a possibilidade de um controle paramétrico sobre a frente de fusão a medida que o fluxo de calor se propaga na amostra, motivou-nos a desenvolver de um algoritmo que re-

solvesse a equação de difusão de calor para este caso. O laser incide perpendicular às camadas sobrepostas (Fig.[3.7]).

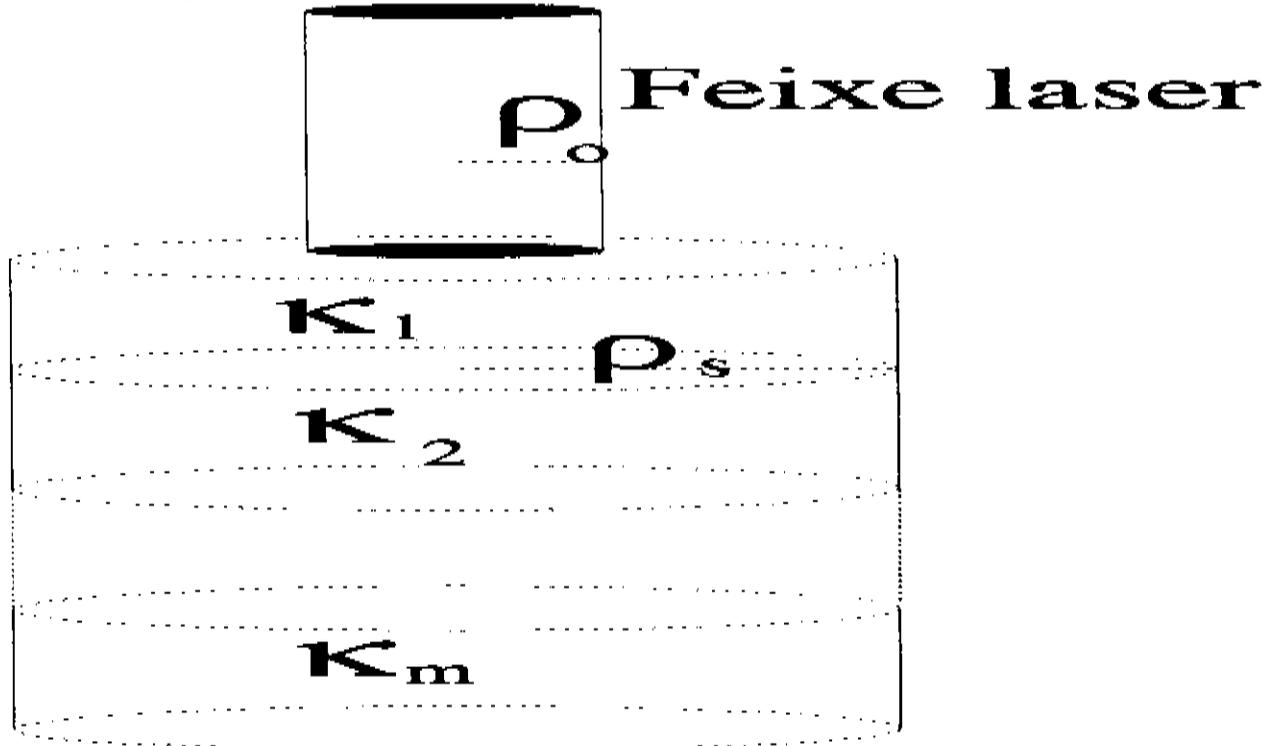


Figura 3.7: Amostras de múltiplas camadas

Começemos com a equação de calor, para cada camada :

$$\rho_m(T)c_m(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K_m(T)\vec{\nabla}T) + \Lambda(\vec{r}, t, T) \quad (3.22)$$

Aplicando a transformação de Kirchhoff obtém-se :

$$\frac{1}{\kappa_m(T)}\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla^2 \theta + \frac{A(\vec{r}, t, T)}{K_{m0}} \quad (3.23)$$

onde m indexa a camada

Na interface das camadas admite-se que há continuidade do fluxo de calor e que a resistência térmica entre as camadas é desprezível, então obtém-se:

$$K_m \frac{\partial T_m}{\partial z} = K_{m+1} \frac{\partial T_{m+1}}{\partial z}$$

$$T_m = T_{m+1}$$

As condições de contorno, nas superfícies externas das amostras, são as mesmas da amostra homogênea onde existe apenas perda de calor por radiação pela superfície da amostra. Para solucionar o problema acima proposto, é necessário resolver a equação [3.23] para cada camada sucessivamente, tendo como ligação entre elas a continuidade do fluxo e a igualdade de temperatura na interface de separação entre as camadas subsequentes.

3.4 Equação de calor em meios isotrópicos não homogêneos

O controle da frente de fusão e conseqüentemente, o passo básico para controle conformacional paramétrico em microfusão a laser está intimamente ligado à possibilidade de explorar o controle das propriedades térmicas do sólido. Isto requer resolver a equação de difusão de calor onde, além da variação dos parâmetros térmicos com a temperatura, admite-se que variem também com a profundidade do material. A equação de difusão tem a forma geral:

$$\rho(T, z)c(T, z)\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K(T, z)\vec{\nabla}T) + A(\vec{r}, t, T) \quad (3.24)$$

Supondo que a condutividade térmica possa ser escrita na forma $K(T, z) = K_T(T)K_z(z)$ e aplicando a transformada de Kirchoff

$$\theta(r, z, t) = \frac{1}{K_T(T_o)K_z(z)} \int_{T_o}^T K(T')dT' \quad (3.25)$$

obtem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial r} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{K_T(T_o)K_z(z)} \int_{T_o}^T K_T(T')K_z(z)dT' \right) = \\ &= \frac{1}{K_T(T_o)K_z(z)} \int_{T_o}^T \frac{\partial}{\partial r} (K_T(T')K_z(z))dT' + \frac{K_T(T)K_z(z)}{K_T(T_o)K_z(z)} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{K_T(T_o)K_z(z)}{K_T(T_o)K_z(z)} \frac{\partial T_o}{\partial r} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Como $\frac{\partial}{\partial r} (K_T(T)K_z(z)) = 0$ e $\frac{\partial T_o}{\partial r} = 0$

resulta que:

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{K_T(T)K_z(z)}{K_T(T_o)K_z(z)} \frac{\partial T}{\partial r}$$

Igualmente, tem-se:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{K_T(T_o)K_z(z)} \int_{T_o}^T K_T(T')K_z(z)dT' \right) = \frac{K_T(T)K_z(z)}{K_T(T_o)K_z(z)} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{K_T(T_o)K_z(z)} \int_{T_o}^T K_T(T')K_z(z)dT' \right) = \frac{K_T(T)K_z(z)}{K_T(T_o)K_z(z)} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.28)$$

Assim a equação de difusão de calor usando a variável temperatura não linear fica :

$$\frac{1}{\kappa(T, z)} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla^2 \theta + \frac{\vec{\nabla} (K_T(T_o)K_z(z)) \cdot \vec{\nabla} \theta}{K_T(T_o)K_z(z)} + \frac{A(\vec{r}, t, T)}{K_T(T_o)K_z(z)} \quad (3.29)$$

onde foi usado:

$$\vec{\nabla} \cdot [K_T(T_o)K_z(z) \nabla \theta] = \vec{\nabla} [K_T(T_o)K_z(z)] \cdot \vec{\nabla} \theta + K_T(T_o)K_z(z) \nabla^2 \theta. \quad (3.30)$$

A Eq.[3.29] não tem solução analítica. Desenvolveu-se, então, um algoritmo similar ao desenvolvido para materiais homogêneos e isotrópicos, resultando assim, as equações abaixo, análogas as Eqs.[3.18] e [3.19]:

$$\begin{aligned}
[\theta_{j,k}^{n+1/2}]_i &= \frac{w}{(A_1\vartheta)_{j,k}^n + \frac{d_1}{2}} [BV_{j,k}^{n+1/4} - \frac{d_{2j}}{2} (\theta_{j+1,k}^{n+1/2})_i - \frac{d_{3j}}{2} (\theta_{j-1,k}^{n+1/2})_{i-1} - \\
&- \frac{d_4}{2} ((\theta_{j,k+1}^{n+1/2})_{i-1} + (\theta_{j,k-1}^{n+1/2})_i) + DP_{j,K}^{n+1/2}] + (\theta_{j,k}^{n+1/2})_{i-1} (1-w) \quad (3.31)
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
BV_{j,k}^{n+1/4} &= \frac{1-E}{2E} [-d_1\theta_{j,k}^n - d_{2j}\theta_{j+1,k}^n - d_{3j}\theta_{j-1,k}^n - d_4(\theta_{j,k+1}^n + \theta_{j,k-1}^n)] + \\
&+ (A_1\vartheta)_{j,k}^n \theta_{j,k}^n + \frac{\Delta\tau}{2} (A_2A)_{j,k}^{n+1/4} + \quad (3.32)
\end{aligned}$$

$$+ \frac{\Delta\tau(1-E)}{2K_z(z)} \frac{\partial K_z(Z)}{\partial z} \left(\frac{\theta_{j,k+1}^n - \theta_{j,k-1}^n}{2h} \right)$$

e

$$DP_{j,K}^{n+1/2} = \frac{\Delta\tau(1-E)}{2K_z(z)} \frac{\partial K_z(Z)}{\partial z} \left(\frac{\theta_{j,k+1}^{n+1/2} - \theta_{j,k-1}^{n+1/2}}{2h} \right) \quad (3.33)$$

$$[\theta_{j,k}^{n+1}]_i = \frac{w}{((A_1\vartheta)_{j,k}^n)_i + d_1} [BV_{j,k}^{n+1/2} - d_{2j}(\theta_{j+1,k}^{n+1})_i - d_{3j}(\theta_{j-1,k}^{n+1})_{i-1} -$$

$$- d_4((\theta_{j,k+1}^{n+1})_{i-1} + (\theta_{j,k-1}^{n+1})_i) + DP_{j,K}^{n+1}] + (\theta_{j,k}^{n+1/2})_{i-1}(1-w) \quad (3.34)$$

onde

$$BV_{j,k}^{n+1/2} = \frac{1-E}{E} [-d_1\theta_{j,k}^n - d_{2j}\theta_{j+1,k}^n - d_{3j}\theta_{j-1,k}^n - d_4(\theta_{j,k+1}^n + \theta_{j,k-1}^n)] +$$

$$+ (A_1\vartheta)_{j,k}^n \theta_{j,k}^n + \frac{\Delta\tau}{2} (A_2A)_{j,k}^{n+1/2} + \quad (3.35)$$

$$+ \frac{\Delta\tau(1-E)}{2K_z(z)} \frac{\partial K_z(Z)}{\partial z} \left(\frac{\theta_{j,k+1}^n - \theta_{j,k-1}^n}{2h} \right)$$

e

$$DP_{j,K}^{n+1} = \frac{\Delta\tau(1-E)}{2K_z(z)} \frac{\partial K_z(Z)}{\partial z} \left(\frac{\theta_{j,k+1}^{n+1} - \theta_{j,k-1}^{n+1}}{2h} \right) \quad (3.36)$$

Um programa similar ao utilizado no caso anterior foi desenvolvido permitindo a obtenção da distribuição espacial e temporal de temperatura no sólido em questão. Os resultados de tratamento de casos específicos usando nossa metodologia e a crítica detalhada dos novos aspectos do problema do aquecimento a laser de sólidos, serão discutidas no proximo capítulo.

Bibliografia

- [1] H. S. Carslaw e J. C. Jeager, *Conduction of in Solids*, Oxford University Press (1971), atribuido a G. R. Kirchhoff, *Vorlesungen uber die Theorie der Warme* (1894).
- [2] M. Lax, *Appl. Phys. Lett.* **33** (8), 786-788 (1978).
- [3] M. Lax, *J. Appl. Phys.* **9** (9), 3919-3924 (1977).
- [4] E. Liarokapis, Y. S. Raptis, *J. Appl. Phys.* **57** (12), 5123-5126 (1989).
- [5] Yong-Feng Lu, *J. Appl. Phys.* **72**(10), 4893 (1992).
- [6] Yong-Feng Lu, *J. Appl. Phys.* **72**(8),3714 (1992).
- [7] M. K. El-Adaw e E. F. Elshehawey, *J. Appl. Phys.* **60** (7), 2250-2255 (1986).
- [8] B. J. Bartholomeusz, *J. Appl. Phys.* **73**(3),1066(1993).
- [9] W. J. Minkowyes, E. M. Sparrow, G. E. Schenieder e R. H. Pletcher, *Handbook of Numerical Heat Transfer*, John Wiley Sons, Inc. New York (1988).
- [10] D. Potter, *Computational Physics*, John Wiley Sons, London (1973).

- [11] C. Cunha, Métodos Numéricos para Engenharias e Ciências Aplicadas. Editora Unicamp (1993).
- [12] G. D. Smith, Numerical Solution of Partial differential Equations: Finite Difference Methods 2ª Ed., Clarendon Press. (1978).
- [13] P. K. Bhattacharya, S. K. Gupta, e A. G. Wagh, Radiation Effects. **63**, 197-204 (1982).
- [14] M. L. Burgener e R. E. Reedy, J. Appl. Phys. **53** (6), 4357-4363 (1982).
- [15] I. D. Calder, e R. Sue, J. Appl. Phys. **53** (11), 7545-7550 (1982).
- [16] D. Waechter, P. Schvan, R. E. Thomas, e N. G. Tarr, J. Appl. Phys. **59** (10), 3371-3374 (1986).
- [17] R. J. Anderson, J. Appl. Phys. **64** (12), 6639-6645 (1988).
- [18] H. Koyanagi, T. Ito, N. Miyamoto, Y. Sato, e H. Ando, J. Appl. Phys. **66** (3), 1045-1050 (1989).
- [19] M. R. Madison e T. W. McDaniel, J. Appl. Phys. **66** (12), 5738-5748 (1989).
- [20] W. A. McGahan e K. D. Cole, J. Appl. Phys. **72** (4), 1362-1373 (1992).
- [21] K. Imen, J.Y. Lin, e S. D. Allen, J. Appl. Phys. **66** (2), 488-491 (1989).
- [22] F. L. Curzon e C. Neyssari, J. Phys. D: Appl. Phys. **25**, 1311-1317 (1992).
- [23] L. G. Reyna, e J. R. Sobehart, J. Appl. Phys. **73** (7), 4367-4373 (1994).

Capítulo 4

Aplicações do Método

4.1 Introdução

Neste capítulo aplicamos o método desenvolvido no capítulo anterior, para resolução da equação diferencial parabólica não-linear para difusão de calor, em diversos casos, onde ocorrem o aquecimento de amostras sólidas com laser[1] e [2]. Fisicamente o problema consiste em dar uma descrição adequada ao processo de absorção da energia eletromagnética pelo sólido, seguida de sua conversão térmica e difusão. O que torna a situação bastante complexa é o fato que estes processos se dão em condições tais que os mecanismos reguladores dos vários subprocessos intervenientes são, eles mesmo, afetados retroalimentativamente pelo próprio aumento de temperatura que geram. Nestas condições obter o mapeamento tridimensional da temperatura do sólido aquecido a laser em cada instante de tempo, ou seja, os detalhes do comportamento transiente da temperatura. Começamos com amostras metálicas homogêneas, irradiadas com um

pulso de laser com distribuição temporal e espacial gaussiana. Além dos perfis de temperatura dos sólidos, calculamos as taxas de variação da temperatura com o tempo. Os resultados obtidos quando todos os parâmetros ópticos e térmicos variam com a temperatura são comparados, com aqueles onde somente os parâmetros térmicos variam com a temperatura, e também quando todos os parâmetros térmicos e ópticos são constantes. Estudamos, também, em materiais homogêneos a influência da espessura da amostra e da forma espacial do pulso de laser sobre a distribuição tridimensional da temperatura. Finalmente, examinamos os casos de materiais estratificados compostos de duas e três camadas, com interfaces condutor-condutor, e condutor-isolante (Au-Ag, Ag-Au, Al-Au, Al-Ag, Al-Al₂O₃, Al-Au-Ag, Ag-Au-Al). A extrapolação para o caso de infinitas camadas levou-nos ao estudo de sólidos heterogêneos, onde a condutividade térmica, além de variar com a temperatura, varia também, continuamente com a profundidade do material.

4.2 Aquecimento de amostras metálicas homogêneas

Consideraremos, inicialmente, o caso de amostras metálicas, aquecidas com laser de Nd-YAG ($\lambda = 1,06\mu m$). As dimensões das amostras, de formato cilíndrico, são: raio $\rho_s = 150\mu m$, espessura $L = 10\mu m$. A potência absorvida por unidade de volume, quando o laser incide perpendicular à superfície do material, a absorção obedece à lei de Beer; o pulso laser possui perfis espaciais e temporais gaussianos, portanto, tem simetria circular em torno de eixo z ; especificamente:

$$A(\vec{r}, t, T) = I_0[1 - R(T)]\alpha(T)e^{-[\alpha(T)z] - [r/\rho_0]^2 - \eta(t/\tau_0 - 1,5)^2} \quad (4.1)$$

onde os parâmetros ópticos do metal são: $R(T)$ que é a refletividade, dependente da temperatura e $\alpha(T)$ que é o coeficiente de absorção, dependente da temperatura, η é uma constante de normalização calculada de tal forma que a integral de $A(\vec{r}, t, T)$ no volume da amostra e ao longo da duração total do pulso de irradiação, corresponde à energia absorvida pela amostra; ρ_0 é a largura do feixe, τ_0 (FWHM) do pulso. As expressões de como a refletividade e o coeficiente de absorção variam com a temperatura, já mencionadas no capítulo 2, estão dadas nas Tabelas [4.1] e [4.2], para amostras metálicas de Au, Ag, Al, por nós consideradas para aplicação do nosso modelo. A maior parte das tabelas e figuras desta secção estão em [1].

Como é típico dos metais, as refletividades são altas, em torno de 0,95, bem como os coeficientes de absorção que são da ordem de 10^8 cm^{-1} . Vê-se, pois, que a maior parte da energia do pulso é refletida; a pequena fração absorvida o é, praticamente, na superfície do material, pois o comprimento de penetração óptica (inverso do coeficiente de absorção) é da ordem de 10 nm , um valor, uma ordem de grandeza menor do que a dimensão típica da malha espacial que consideramos para fins dos cálculos numéricos, as quais já nos referimos anteriormente. A teoria de Fourier para a condução de calor limita nossa resolução espacial a dez vezes o livre caminho médio dos elétrons (l_e) no metal correspondente. Os elétrons são responsáveis pela maior parte do transporte de energia térmica através do material, por mecanismos de colisões elétron-elétron e elétron-fônon. O uso da teoria clássica, requer a consideração do efeito coletivo de muitas colisões, com intervalos médios da ordem de $10l_e$. Para intervalos menores temos que considerar o gradiente de temperatura constante e usar a teoria quântica[4]. Convém lembrar aqui

que o livre caminho médio dos elétrons em um metal é tipicamente da ordem de 10nm.

Al,Au,Ag	$R(T) = 1 - (0,365\xi^{1/2} - 0,066\xi + 0,006\xi^{3/2})$ $\alpha(T) = 3,774 \times 10^4 (30/\xi)^{1/2} \beta \quad (cm^{-1})$ $\xi = g(1 + h(T - T_i))$	
	$\kappa(T) cm^2 s^{-1}$	$K(T) W cm^{-1} K^{-1}$
Al	$a_{Al} + b_{Al}T$	$c_{Al} + d_{Al}T + e_{Al}T^2 + f_{Al}T^3$
Au	$a_{Au} \exp(b_{Au}T)$	$c_{Au} \exp(d_{Au}T)$
Ag	$a_{Ag} \exp(b_{Ag}T)$	$c_{Ag} \exp(d_{Ag}T)$
Al ₂ O ₃	$a_{Al_2O_3} T^{-b_{Al_2O_3}}$	$c_{Al_2O_3} T^{-d_{Al_2O_3}}$

Tabela 4.1: Dependência com a temperatura da refletividade $R(T)$, do coeficiente de absorção $\alpha(T)$, da difusividade térmica $\kappa(T)$ e condutividade térmica $K(T)$ para os materiais indicados. (ver Tab.[4.2] para as constantes envolvidas).

	Al	Au	Ag	Al ₂ O ₃
a	1,115	1,445	1,958	95,63
b	$-4,681 \times 10^{-4}$	$-3,83 \times 10^{-4}$	$-3,65 \times 10^{-4}$	-1,2556
c	1,962	3,419	4,516	519,08
d	$2,503 \times 10^{-3}$	$-2,21 \times 10^{-4}$	$-1,91 \times 10^{-4}$	-1,2711
e	$-4,334 \times 10^{-6}$			
f	$1,955 \times 10^{-9}$			
g	$2,660 \times 10^{-2}$	$2,283 \times 10^{-2}$	$1,528 \times 10^{-2}$	
h	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	
T _i	293	293	293	
β	0,80	0,57	0,50	

Tabela 4.2: Valores das constantes usadas na Tab.[4.1]

Para obter as dependências dos parâmetros térmicos com a temperatura, a inexistência de bons modelos específicos levou-nos a ter que levantá-las empiricamente, coletando dados experimentais[5] e ajustando à eles funções (polinômios) que minimizassem o desvio médio quadrático sobre os pontos experimentais. Os resultados estão nas Figs. [4.1], [4.2], [4.3] e [4.4].

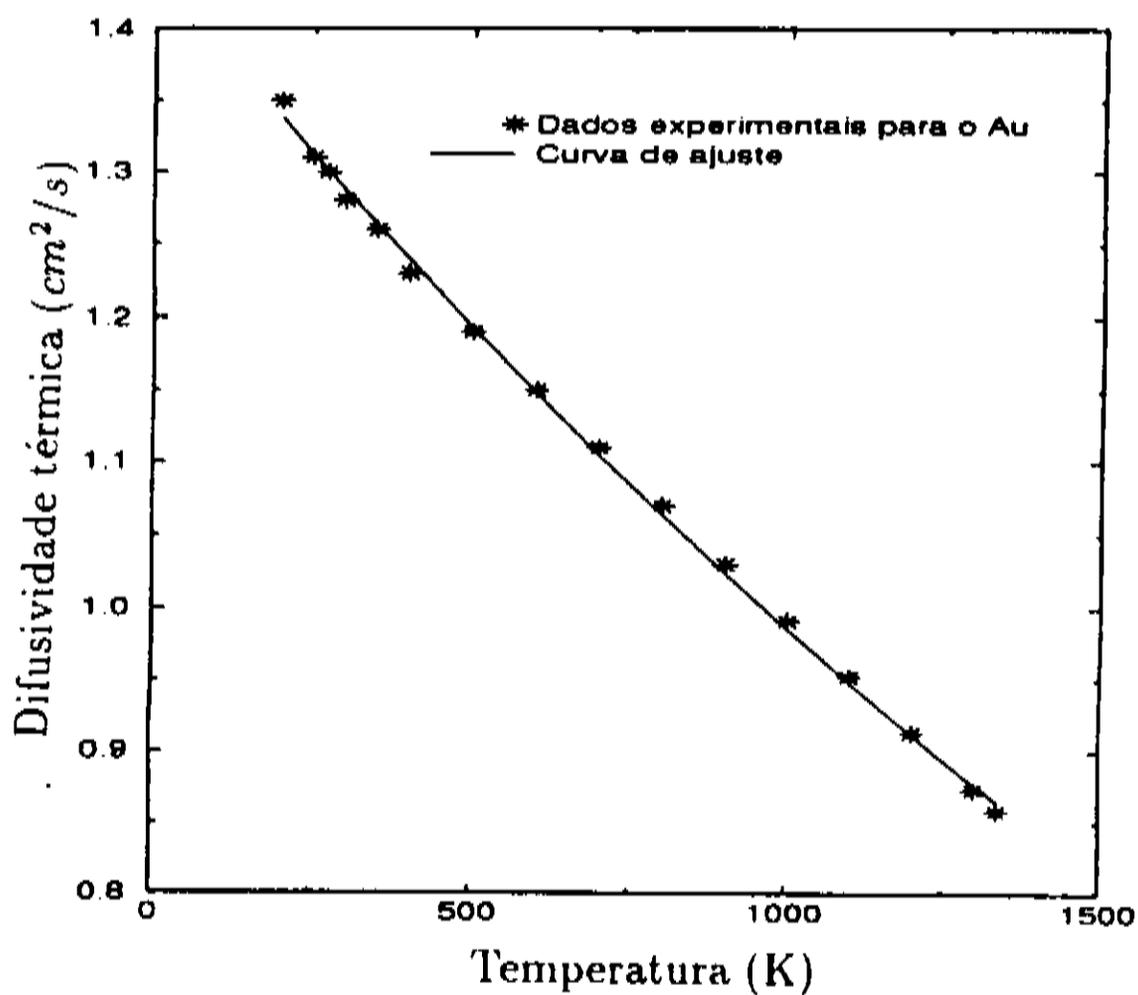
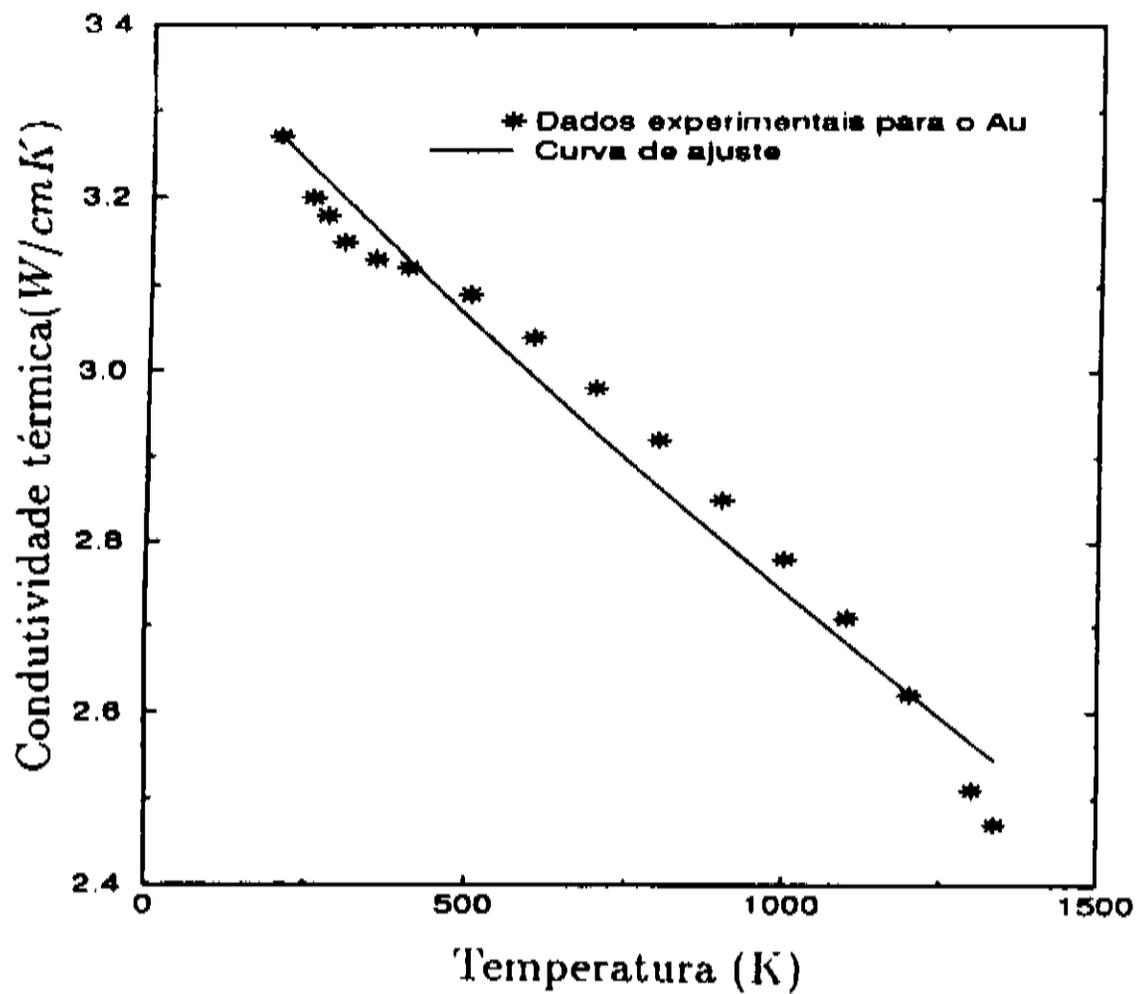


Figura 4.1: Parâmetros térmicos para o Au: (a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica

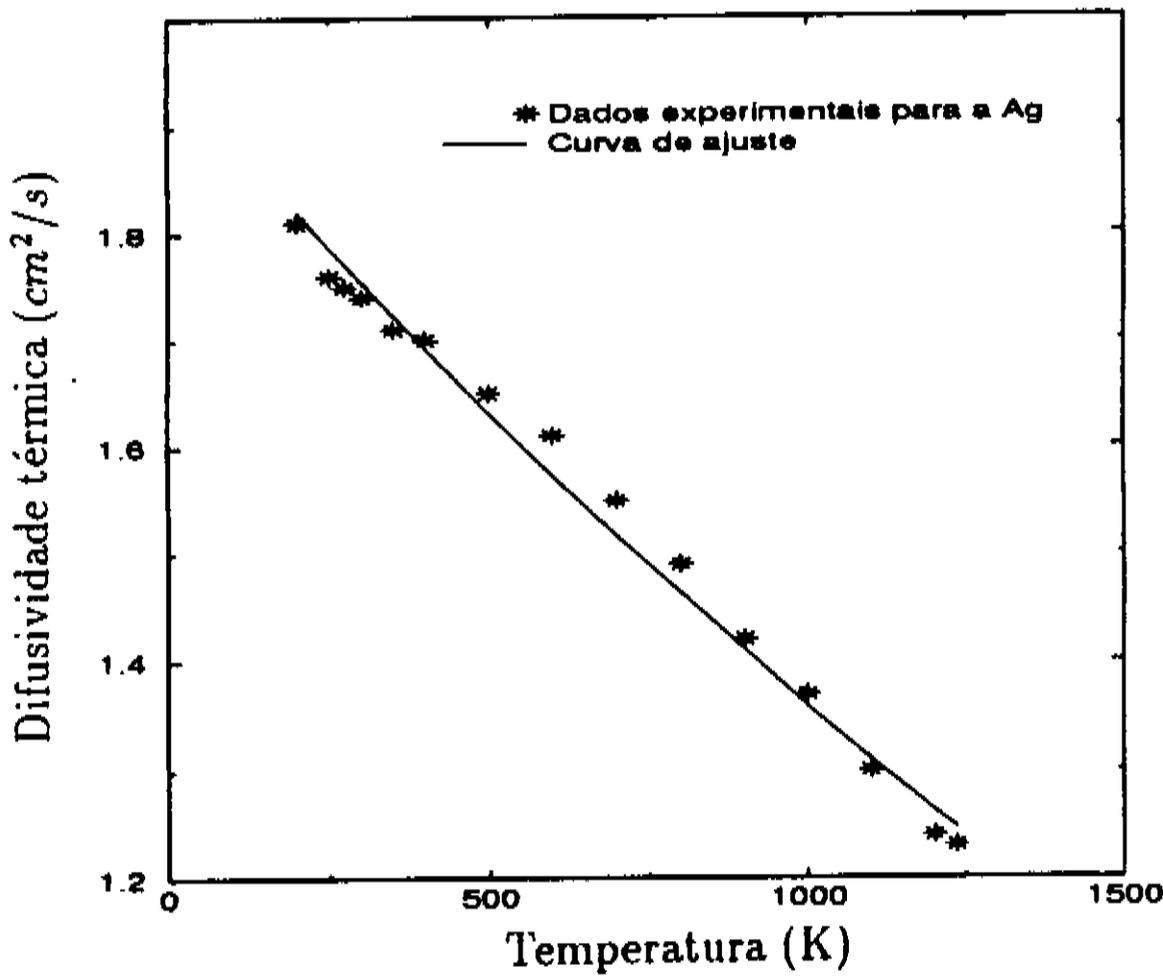
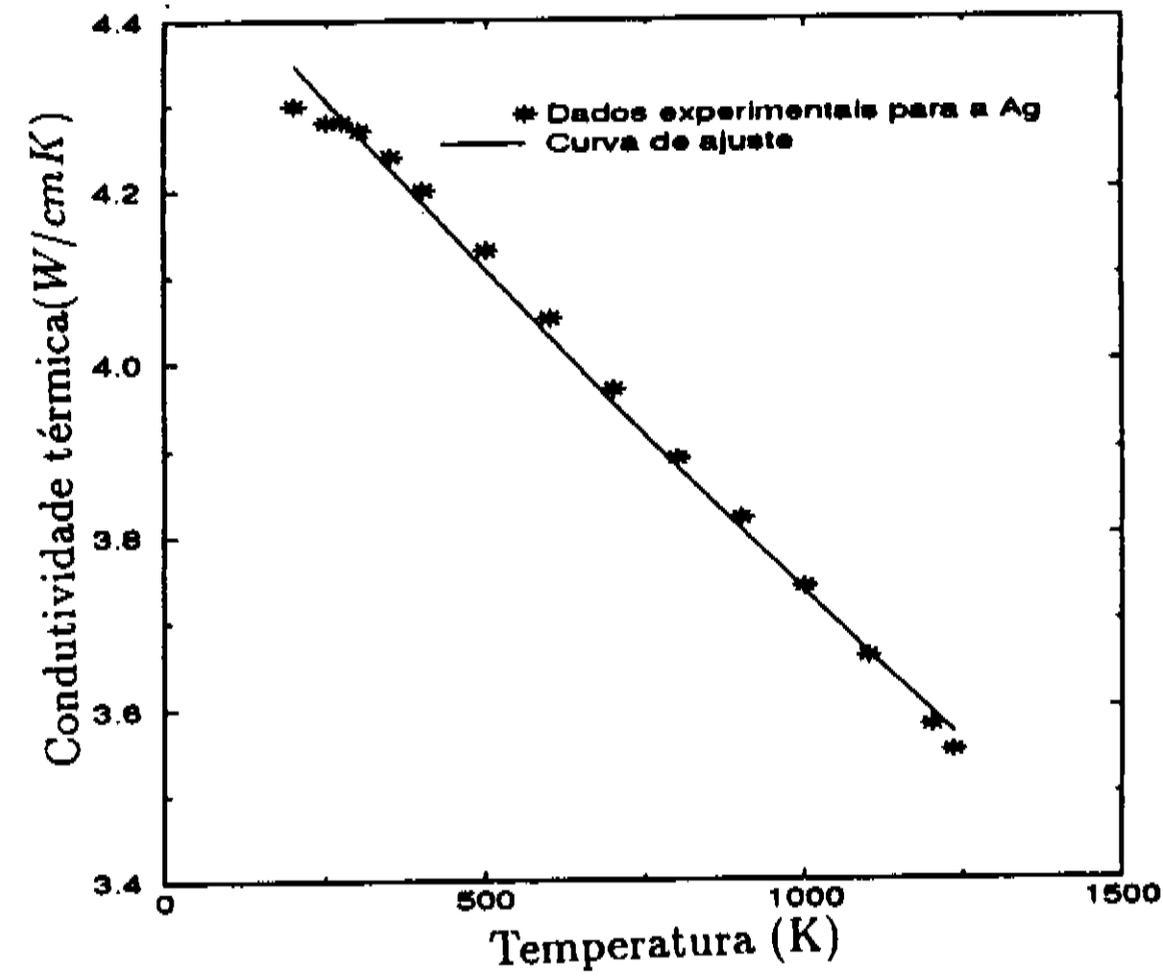


Figura 4.2: Parâmetros térmicos para a Ag:(a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica

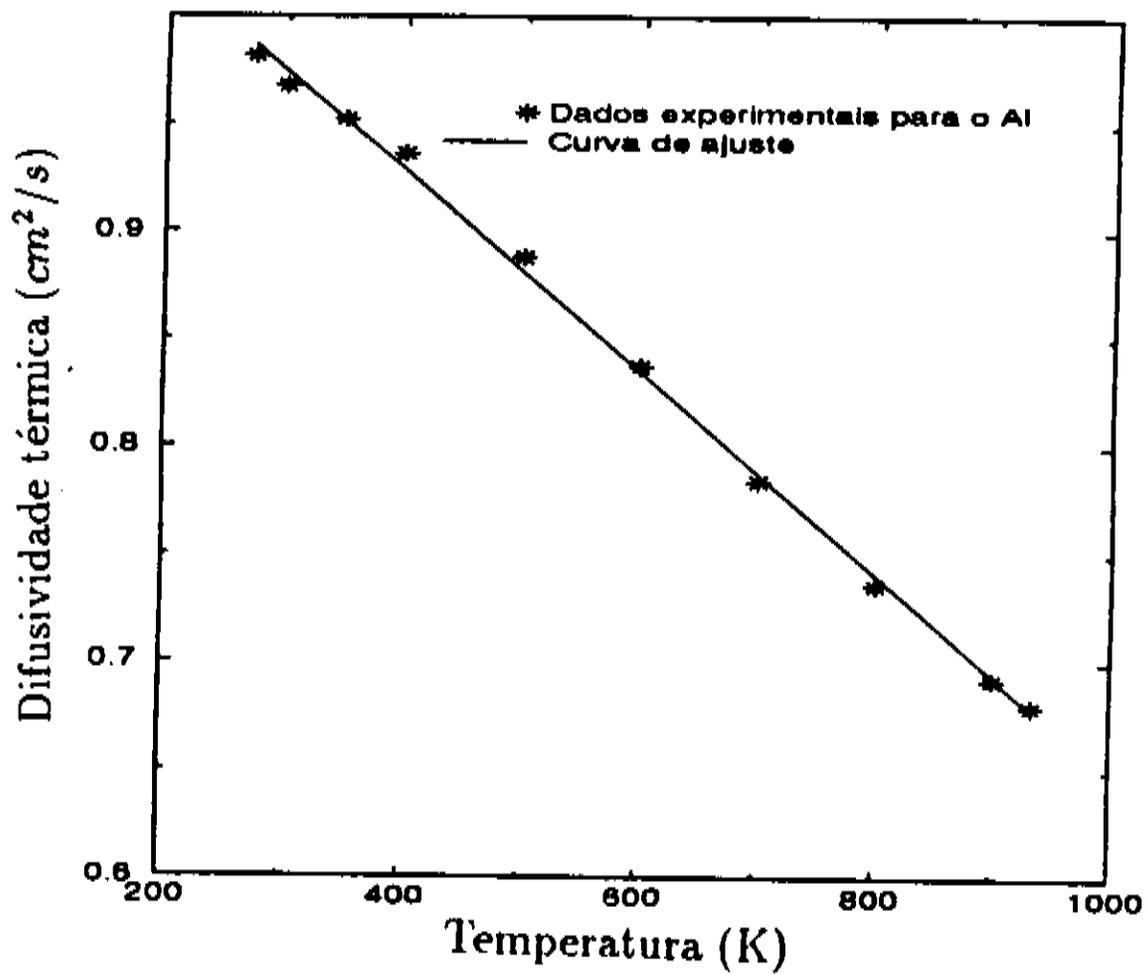
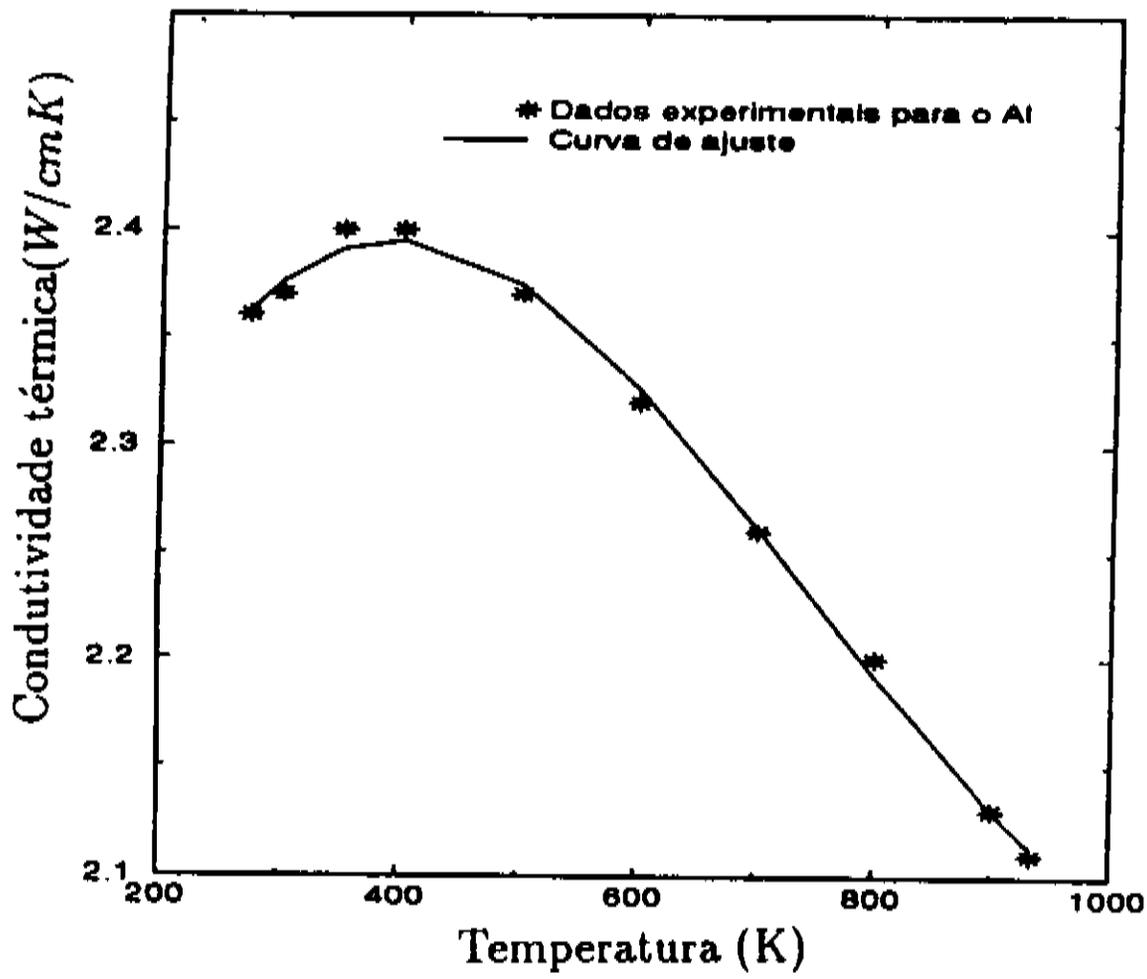


Figura 4.3: Parâmetros térmicos para o Al:(a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica

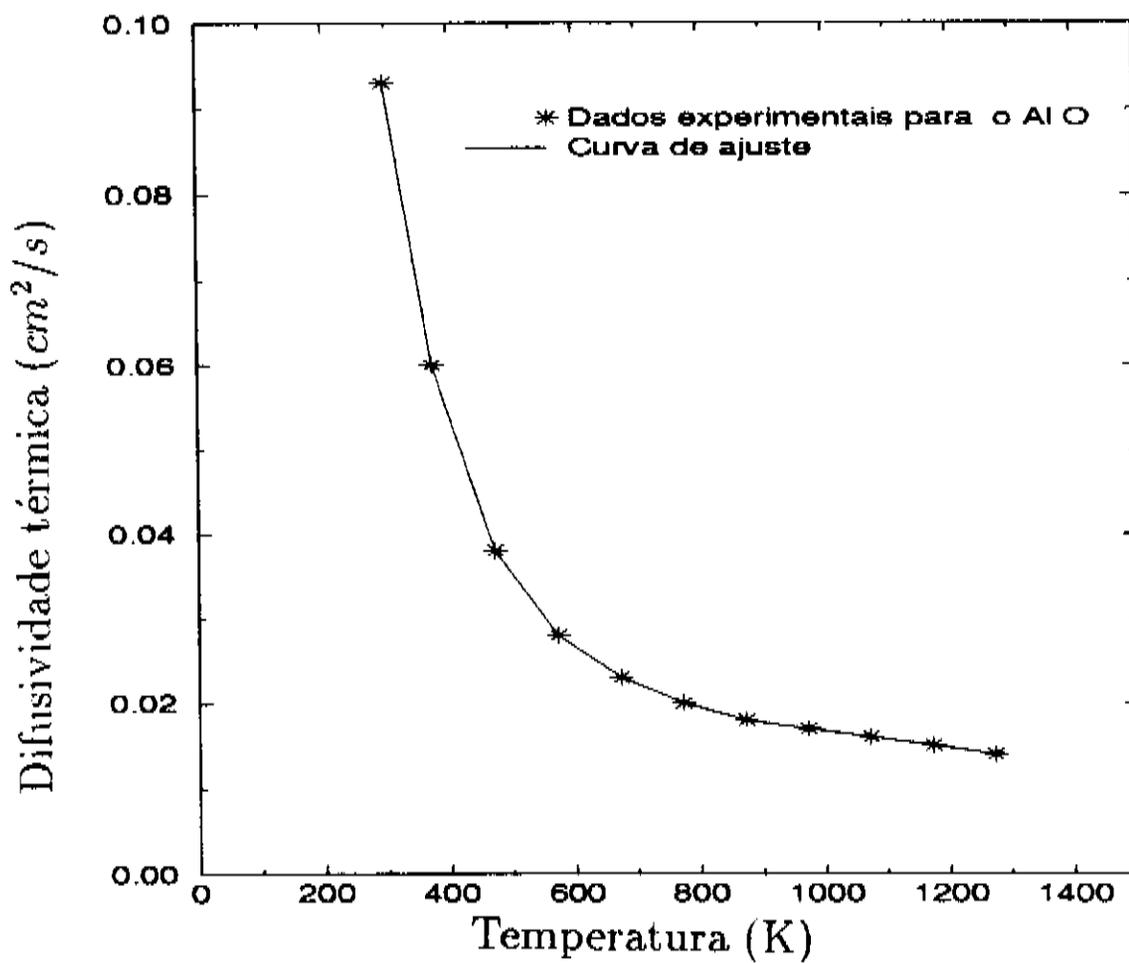
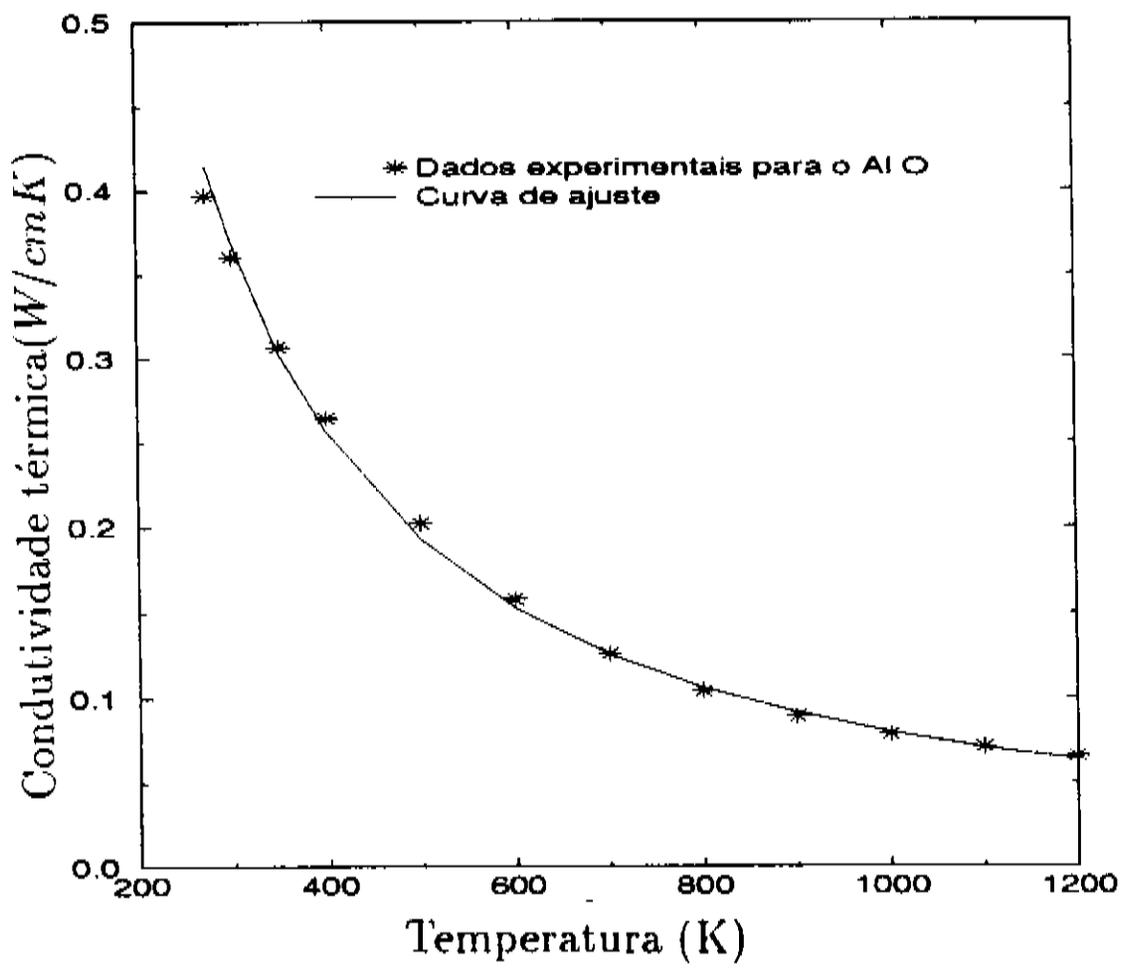


Figura 4.4: Parâmetros térmicos para a Al_2O_3 : (a)-condutividade térmica; (b)-difusividade térmica

As condições de contorno são as mesmas em todas as aplicações. Supondo que os materiais irradiados estejam no vácuo não há perdas de calor por condução ou por convecção, i.e. só consideramos perdas na forma de radiação tipo corpo negro. A tradução matemática destas condições está expressa nas Eqs. [3.21].

Para tratar de um caso específico, escolhemos as seguintes características para o pulso de laser : extensão espacial $\rho_o = 50\mu m$, duração $\tau_o = 250ns$, intensidade de $I_o = 30MW/cm^2$. A energia do pulso é de $0,5890mJ$. O pulso atinge e aquece uma amostra de Al de $150\mu m$ de raio.

Na figura [4.5] mostramos os resultados obtidos com nosso modelo para a distribuição transiente tridimensional da temperatura $T(\rho, z, t)$ resultante na amostra, no instante $t = 1,8\tau_o$, tendo como início da contagem do tempo o instante de incidência. Nessa situação, a distribuição apresentada corresponde aquela em que se atinge o máximo valor de temperatura no centro da amostra irradiada com o pulso laser. Para auxiliar na visualização da correspondente distribuição de temperatura mostramos, também, na figura, várias isotermas e suas projeções planas.

Temperatura (K)

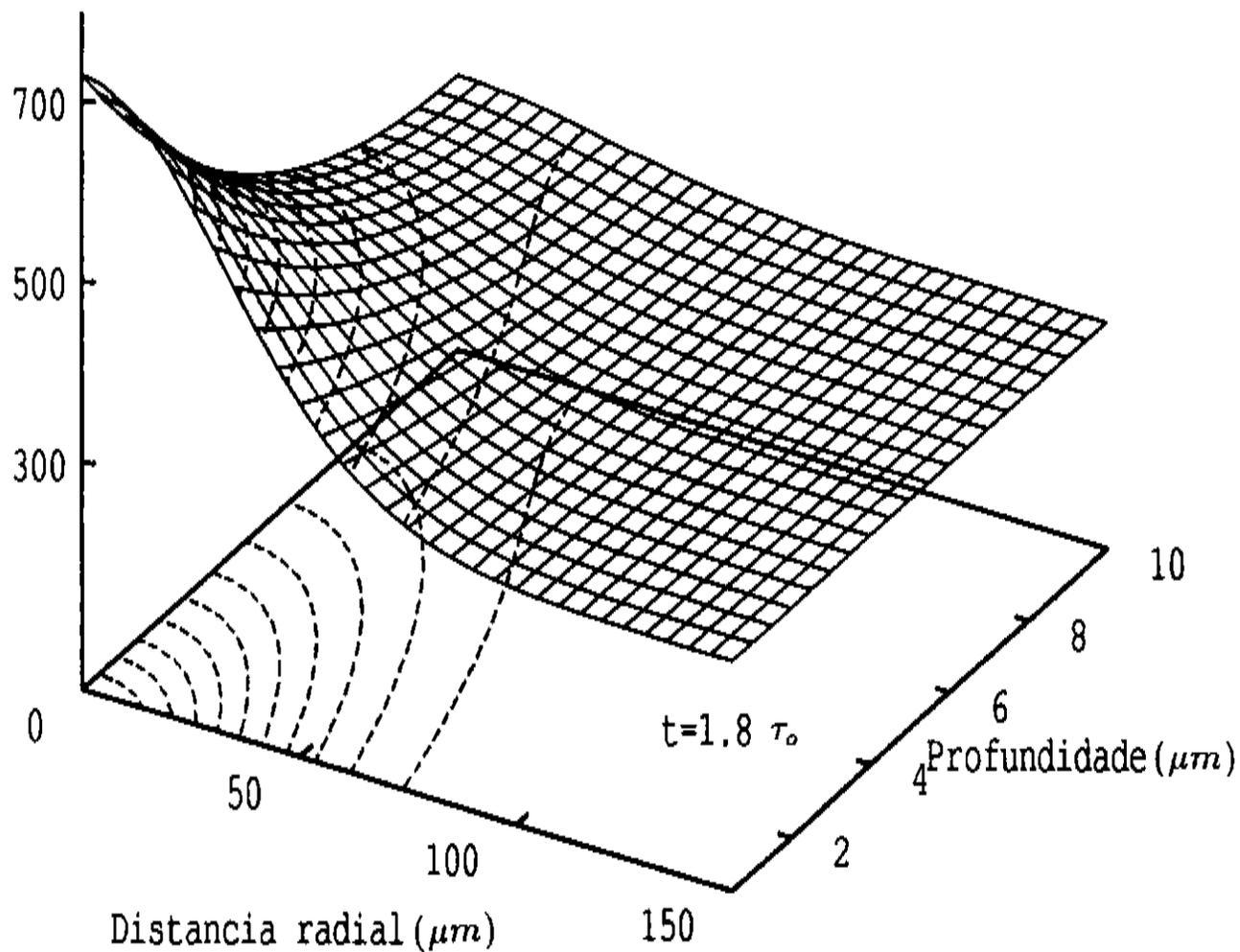


Figura 4.5: Distribuição espacial de temperatura para amostra de Al de $10\mu m$ de espessura (L) $150\mu m$ de raio (ρ_s), aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250ns$, $I_0 = 30MW/cm^2$, $\rho_0 = 50\mu m$.

Calculamos, também, a temperatura em função da profundidade da amostra, e os resultados estão apresentados na Fig.[4.6], para três modelos diferentes. O principal propósito aqui foi enfatizar a significativa diferença entre os resultados que se obtém com um modelo (o nosso) que leva em conta a variação de todos os parâmetros físicos com a temperatura, e assume, assim, o carácter não-linear da equação diferencial parabólica que descreve a difusão de calor neste caso (curva *a*), e o resultado obtido

considerando apenas as variações dos parâmetros térmicos (condutividade térmica, difusividade térmica) que calculamos e mostramos na curva *b*, e com aqueles que resultam quando se ignora quaisquer variações, assumindo-se parâmetros constantes com temperatura (curva *c*). Os valores usados, neste caso, para os parâmetros térmicos e ópticos, na solução da equação diferencial linear para difusão térmica, estão dados na Tab.[4.3]. Observe-se que as temperaturas máximas previstas pelo nosso modelo de tratamento para a difusão no caso do aquecimento a laser (curva *a*), superam em cerca de 30% as previstas pelos tratamentos simplificados do problema (curvas *b* e *c*).

Os resultados acima relatados levantam pontos importantes a considerar, por exemplo, quando se trata de estimar, com precisão, a temperatura limiar de dano de materiais irradiados por lasers. O mesmo é verdade com relação as predições da forma tridimensional da região fundida, que inicialmente é dada pela forma da superfície isotérmica imediatamente antes de se alcançar o ponto de fusão. Estas informações são fundamentais para diversas técnicas de processamento de materiais a laser, tal como, furação, recozimento térmico, solda de ponto, etc..., dada a virtual impossibilidade de obtenção direta, através de medidas experimentais, da distribuição transiente de temperatura na região no microvolume aquecido, com a correção e a confiabilidade que nossos cálculos oferecem.

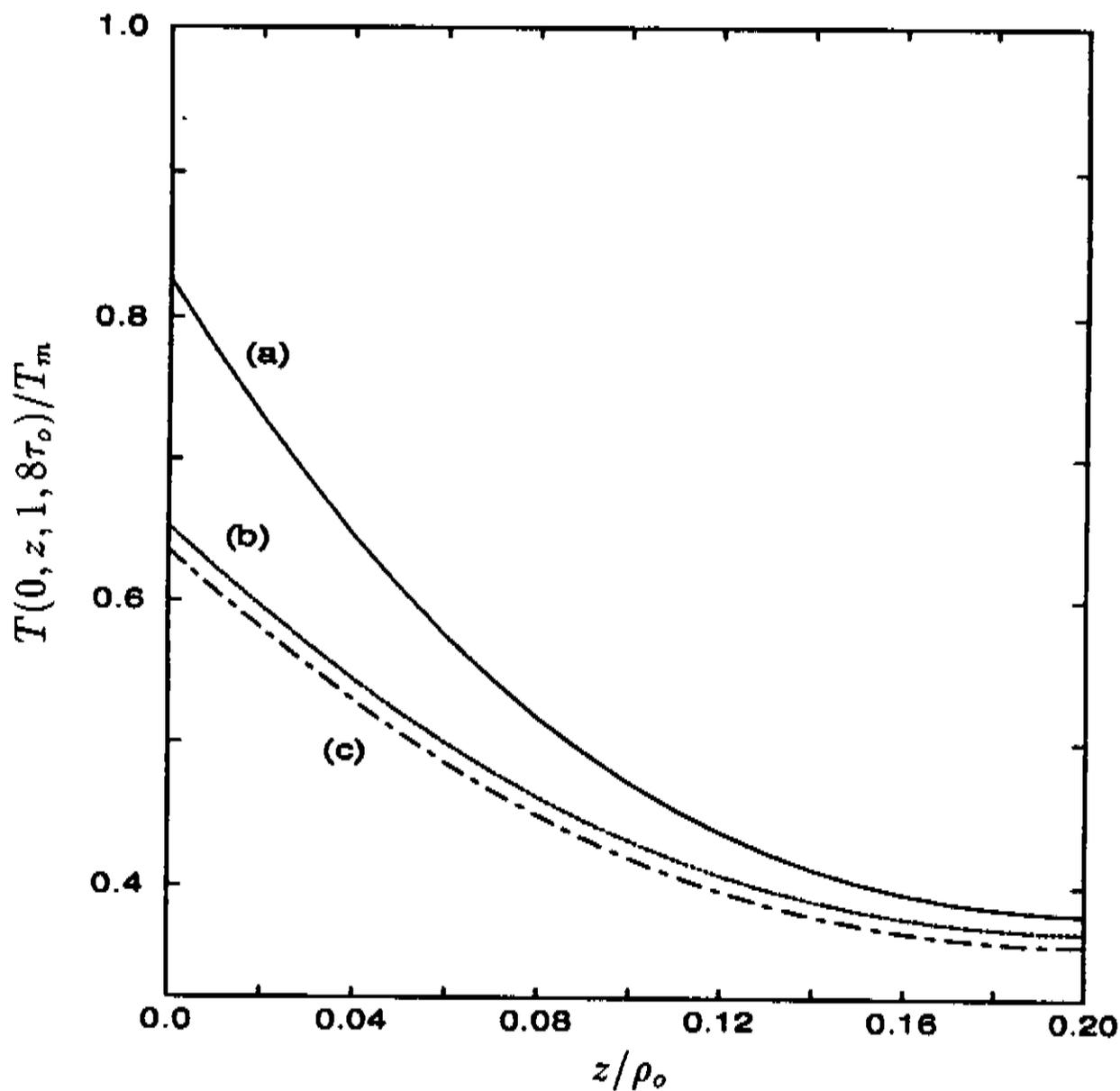


Figura 4.6: Razão $T(0, z, 1, 8\tau_0)/T_m$ entre a temperatura axial e a temperatura de fusão do Al em função da profundidade da amostra, no instante $t = 1,8\tau_0$ que corresponde ao momento em que a temperatura no centro da amostra atinge o máximo. Observe a significativa diferença entre o valor máximo calculado por nosso modelo (curva a) e por modelos simplificados (curva b e c). Parâmetros de irradiação : $\tau_0 = 250ns$, $I = 30MW/cm^2$, $\rho_0 = 50\mu m$. Amostra de Al: espessura de $10\mu m$, raio de $150\mu m$.

Examinando-se as curvas (b) e (c), dos modelos aproximados, percebe-se que ignorar os efeitos retro-alimentativos sobre o processo de aquecimento, causados pela variação de parâmetros com a temperatura, é mais crítico quando se os ignora no caso

dos parâmetros ópticos do que no caso dos parâmetros térmicos.

	Al	Au	Ag
R_o	0,942	0,947	0,955
α_o (cm^{-1})	$1,0 \times 10^6$	$0,77 \times 10^6$	$0,83 \times 10^6$
κ_o (cm^2s^{-1})	0,97	1,29	1,75
K_o ($\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	2,37	3,20	4,26

Tabela 4.3: Valores da refletividade R_o , coeficiente de absorção α_o , difusividade térmica κ_o e condutividade térmica K_o usados na equação de difusão de calor linear.

Um dos parâmetros do laser, de controle mais direto, no processamento de materiais, é certamente a intensidade do feixe. Fixadas outras condições, este parâmetro está diretamente ligado à energia eletromagnética transportada no pulso e/ou à rapidez com que é depositada na amostra. É natural, pois, que tenha profunda influência nos valores de temperatura atingidos em toda a amostra. Para estudar especificamente esta influência procedemos os cálculos da razão $T(\rho, z, t)/T_m$ entre a temperatura em cada ponto da amostra e a temperatura de fusão do alumínio T_m . Mantivemos os mesmos parâmetros de irradiação exceto, é claro, a intensidade que fizemos variar. A diferença entre os resultados calculados com nosso modelo, (Fig[4.7], curva *a*) e com o modelo que ignora a variação dos parâmetros ópticos e térmicos com a temperatura (Fig[4.7], curva *b*) são novamente aparentes e significativos.

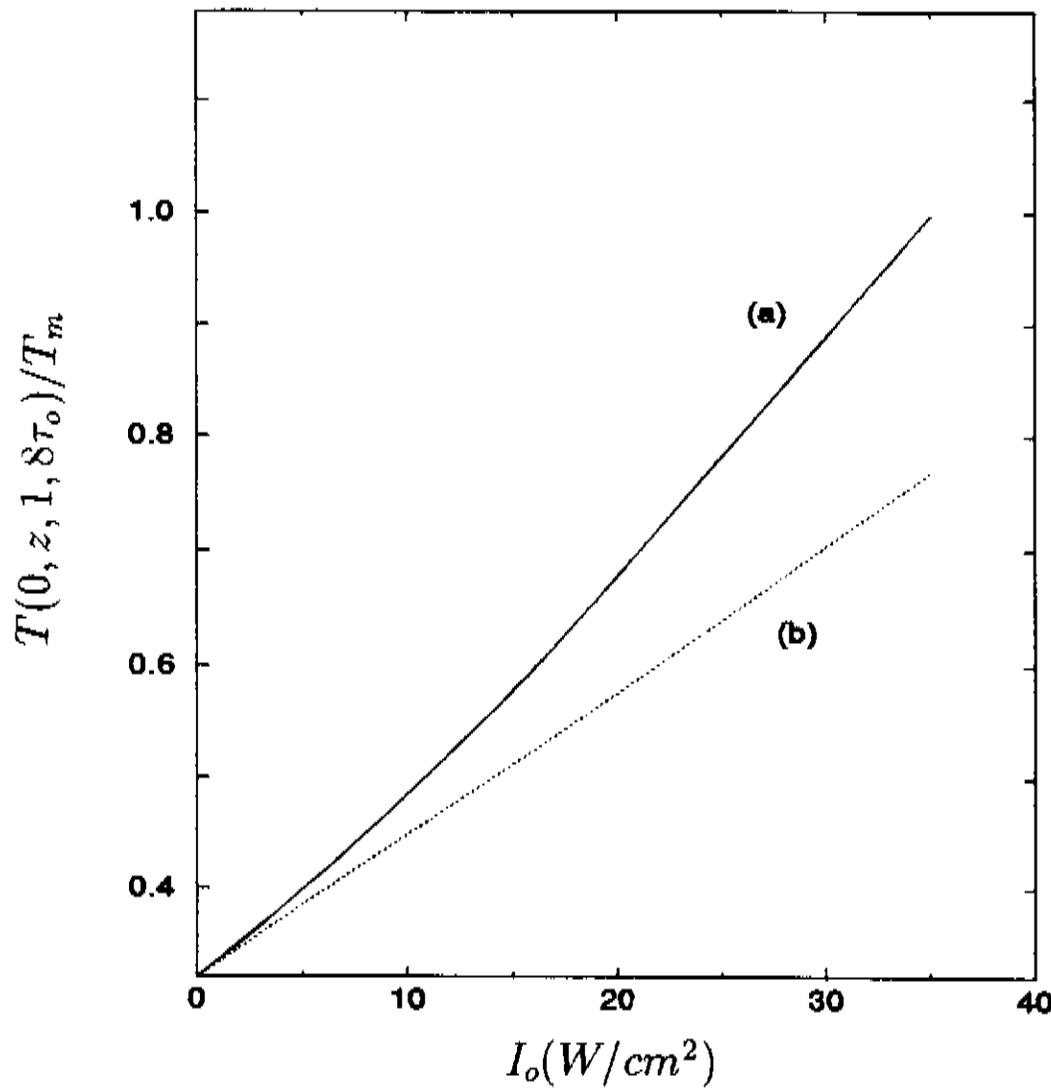


Figura 4.7: Razão $T(0, 0, 1, 8/\tau_0)/T_m$ entre a temperatura máxima no centro da superfície da amostra e a temperatura de fusão do metal. A curva (a) corresponde aos cálculos com nosso modelo e a curva (b) aos cálculos onde são ignorados os efeitos da temperatura sobre os parâmetros físicos da amostra de Al. Condições de irradiação $L = 10\mu m, \rho_s = 150\mu m, \tau_0 = 250ns, \rho_o = 50\mu m$, a temperatura está normalizada pela temperatura de fusão do Al

O fato de nosso modelo levar em conta, explicitamente, o efeito retroalimentativo da variação de temperatura sobre os parâmetros reguladores da captação e da conversão de energia, e sua redistribuição na amostra, leva-nos a poder estudar a influência desta realimentação nos perfis axiais da temperatura, no centro da amostra, para diferentes metais. A Fig.[4.8] mostra os resultados de nossos cálculos para amostras de alumínio,

de ouro e de prata, indistingüíveis entre si a não ser pelo elemento metálico. Note que no centro da superfície superior (incidência do laser), no instante $t = 1,8\tau_o$ em que a temperatura máxima é atingida, a temperatura é maior para a amostra de Al, seguida do Au e da Ag, nesta ordem que é a mesma que a ordem inversa das correspondentes refletividades (maior para a prata). Já no centro da superfície oposta (base da amostra) esta ordem de valores de temperatura axial se inverte, revelando claramente, a mesma ordem que a das correspondentes difusividades térmicas (maior para a prata).

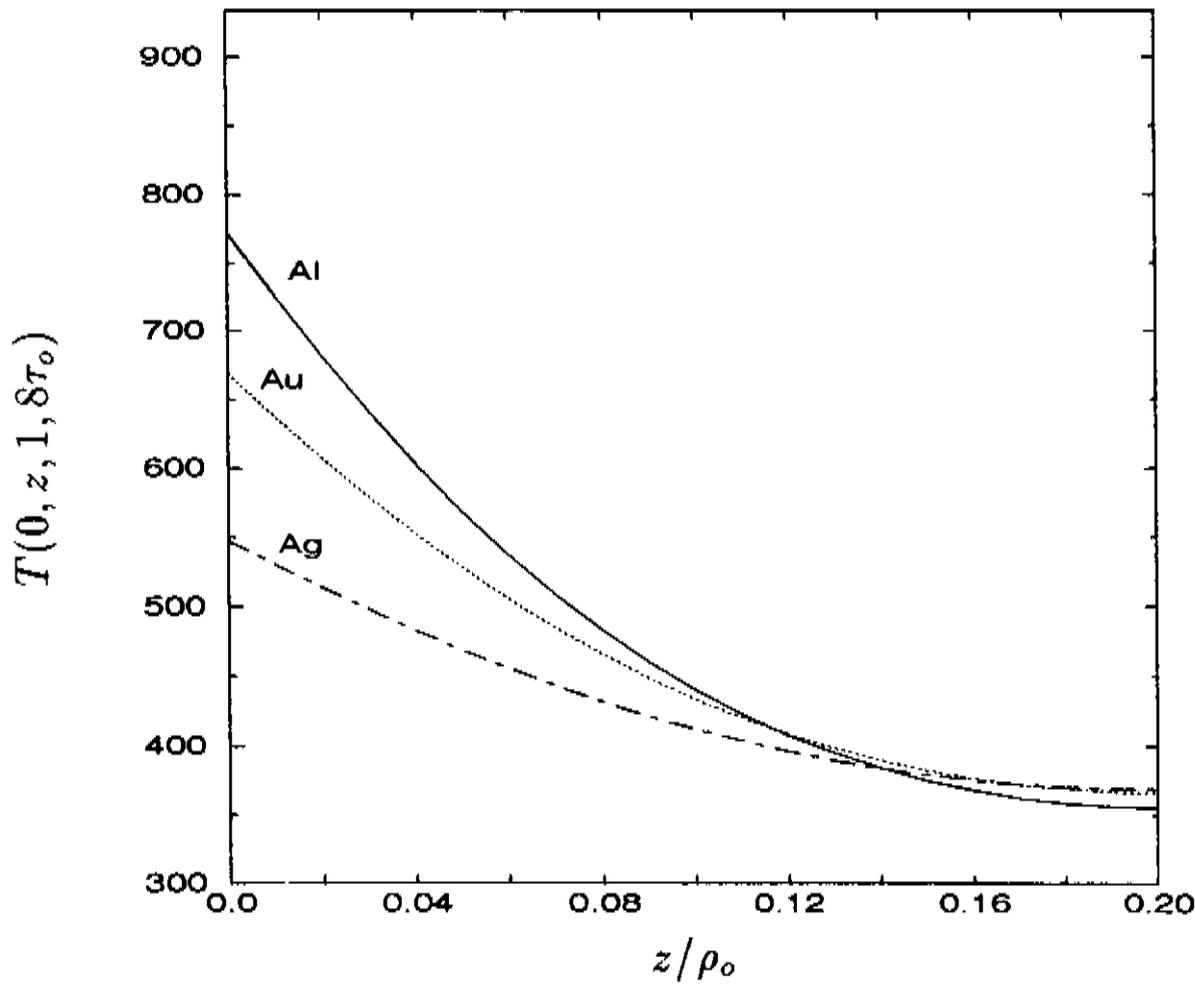


Figura 4.8: Perfil axial da temperatura máxima atingida, em função da profundidade, para amostras de Au, Ag, Al; $L = 10\mu m$, $\rho_s = 150\mu m$, $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$.

Uma de nossas propostas originais de maior relevância era a de desenvolvermos um método, com base num modelo adequado dos fenômenos físicos envolvidos, e numa formulação matemática que se adaptasse às suas características fundamentais, que fosse capaz de nos permitir simular computadorizadamente o comportamento térmico transiente de uma amostra metálica aquecida com laser. Em particular, deveríamos ser capazes de revelar, em detalhes, pelo cálculo, a influência isolada e/ou combinada do efeito da temperatura sobre os parâmetros dos materiais reguladores do processo de aquecimento e difusão. Um teste crucial, nesse sentido, para determinar a sensibilidade de detecção deste efeito e contra-examinar a correção de nossa formulação do modelo, é o de produzir uma seqüência de instantâneos para seguir 'pari passu' a evolução temporal dos perfis de temperatura. Isto foi possível fazer, com nosso modelo, e os resultados foram magistrais na riqueza de detalhes que se evidenciam nestas seqüências temporais. Na Fig.[4.9], isto está mostrado para os perfis axiais de temperatura. Nela vemos a importância do estudo da temperatura transiente no aquecimento induzido por um pulso laser curto. De fato, ele revela claramente que, nas nossas condições de irradiação, a diferença de temperatura entre o centro da superfície irradiada e a superfície oposta que é de 420 K, 450ns depois de iniciada a irradiação, desaparece completamente após 975ns. Nosso modelo prevê, também, um comportamento semelhante para distribuição transiente da temperatura radial na superfície irradiada da amostra, onde uma diferença de temperatura igualmente grande ocorre entre o centro e a borda da amostra, conforme veremos na Fig. [4.11a].

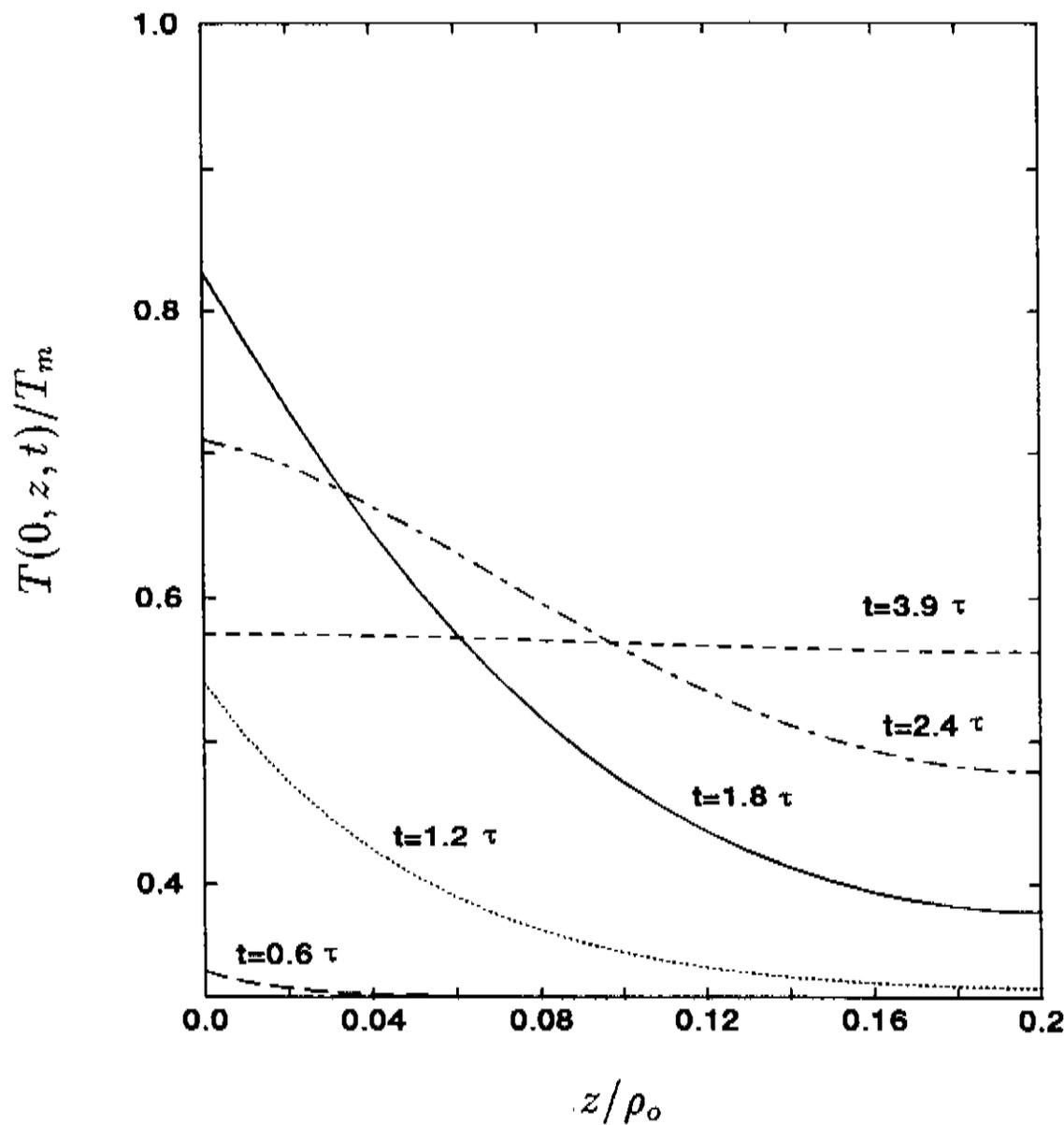


Figura 4.9: Seqüência temporal de perfis de temperatura axiais em função da profundidade na amostra. A temperatura está normalizada pela temperatura de fusão do alumínio, e a profundidade pela largura do feixe ρ_o . Parâmetros: $L = 10\mu m$, $\rho_s = 150\mu m$, $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$.

Esta capacidade de resolução de nosso modelo permitiu-nos estudar, em detalhe, um outro tipo de dependência paramétrica do processamento a laser de grande importância prática : a influência da forma espacial do pulso nos perfis térmicos obtidos na amostra. Este fator se revelou de crucial importância para a determinação das formas das isoterms, mesmo no caso de materiais metálicos, que possuem altas condutividades e difusividades térmicas. Isto pode ser acompanhado, com total clareza, nas duas seqüências temporais dos perfis térmicos numa amostra de alumínio aquecida com

um pulso laser, um com perfil espacial gaussiano, outro com perfil de cartola ('top hat' Eq.[4.2])

$$\begin{aligned}
 A(\vec{r}, t, T) &= I_o[1 - R(T)]\alpha(T)e^{-[\alpha(T)z] - \eta(t/\tau_o - 1,5)^2} \dots \text{para} \dots 0 \leq \rho \leq \rho_o \\
 A(\vec{r}, t, T) &= 0 \dots \text{para} \dots \rho > \rho_o
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Ambos os pulsos têm simetria axial, têm o mesmo perfil temporal gaussiano com $\tau_o = 250ns$, e carregam a mesma energia $E = 0,5890mJ$. Vê-se na Fig 4.10, claramente, que os perfis de temperatura acompanham o perfil do pulso correspondente.

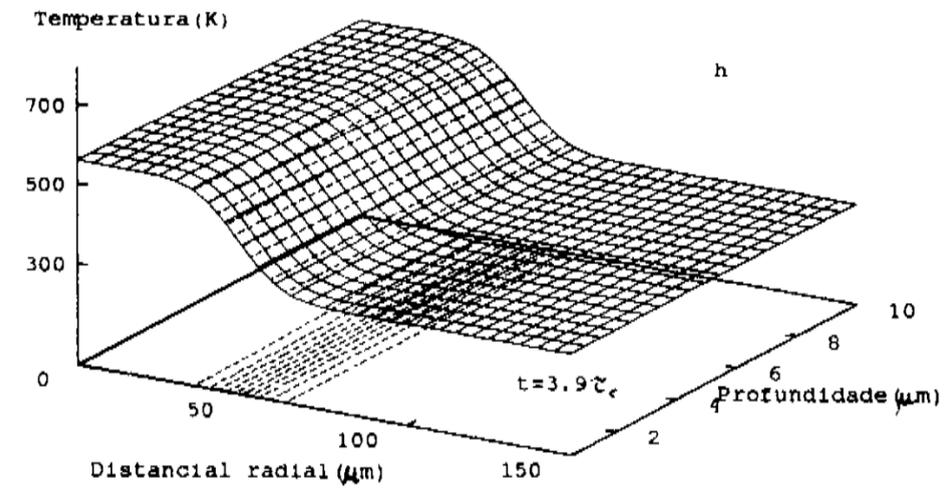
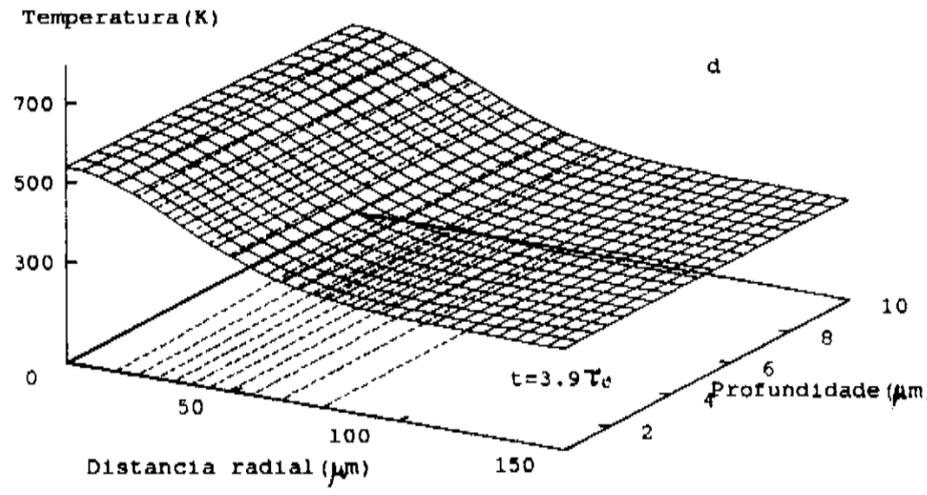
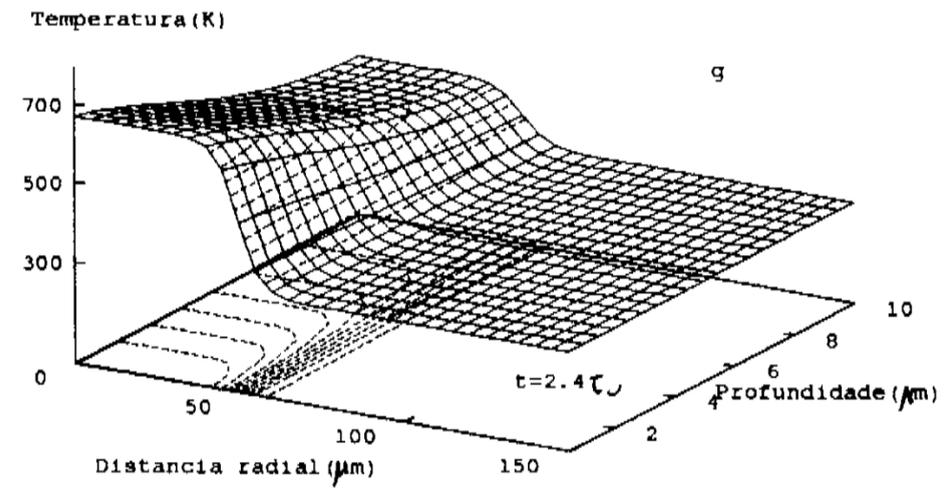
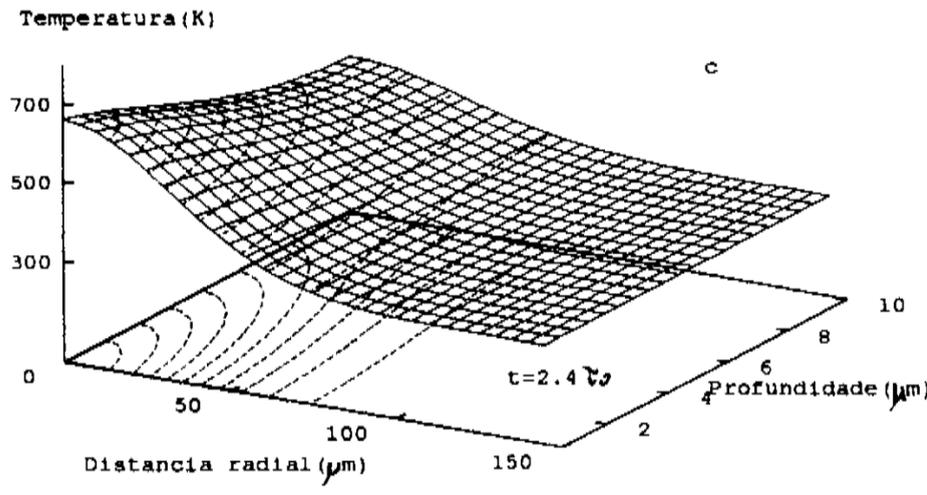
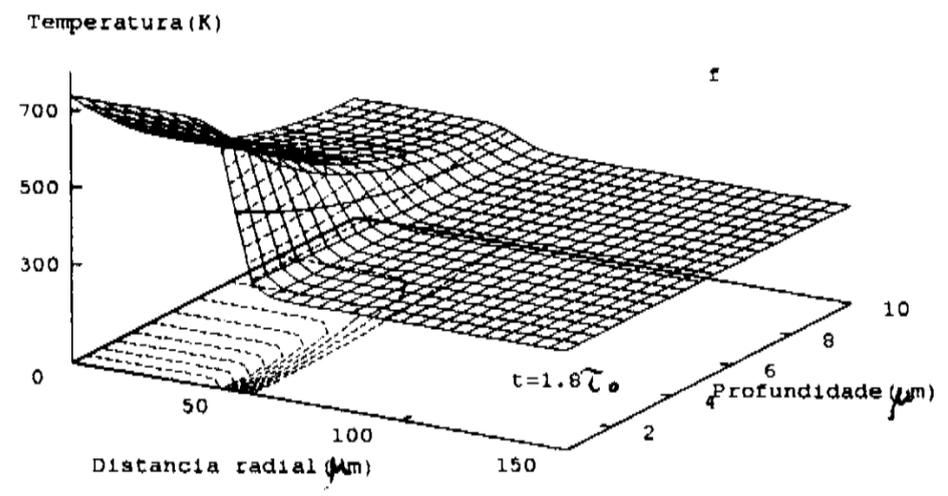
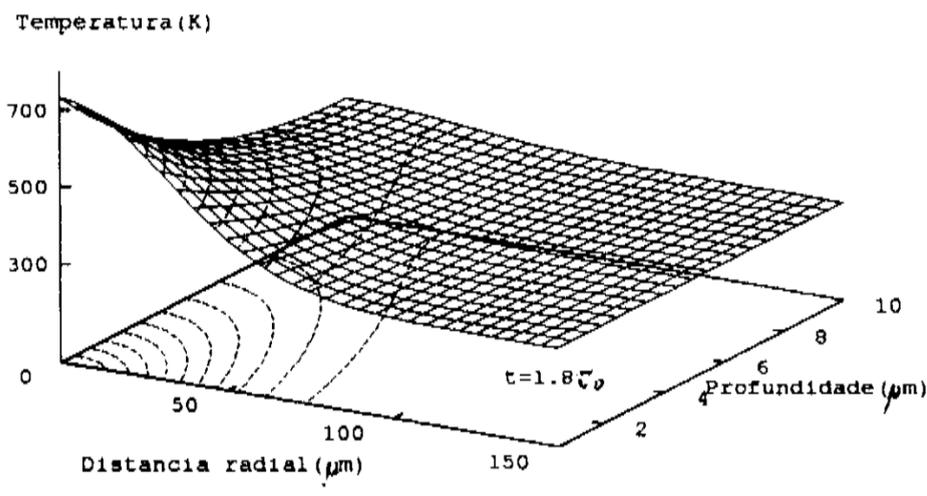
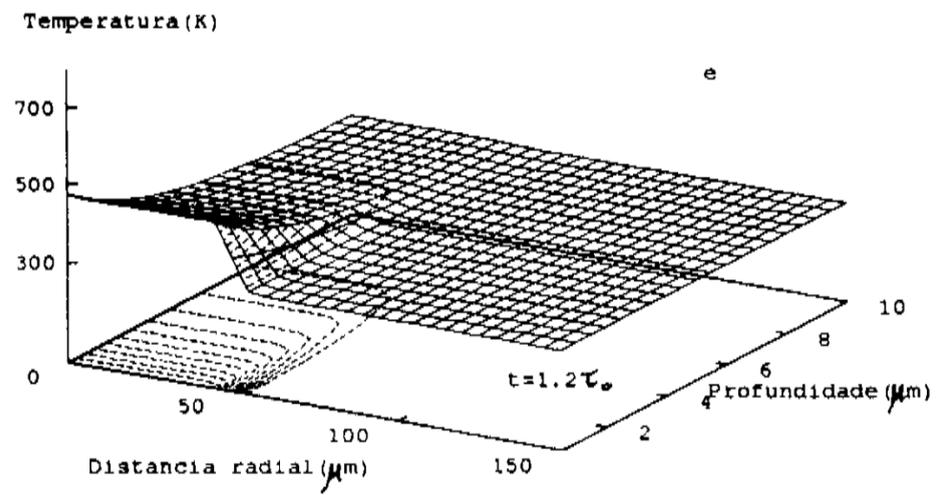
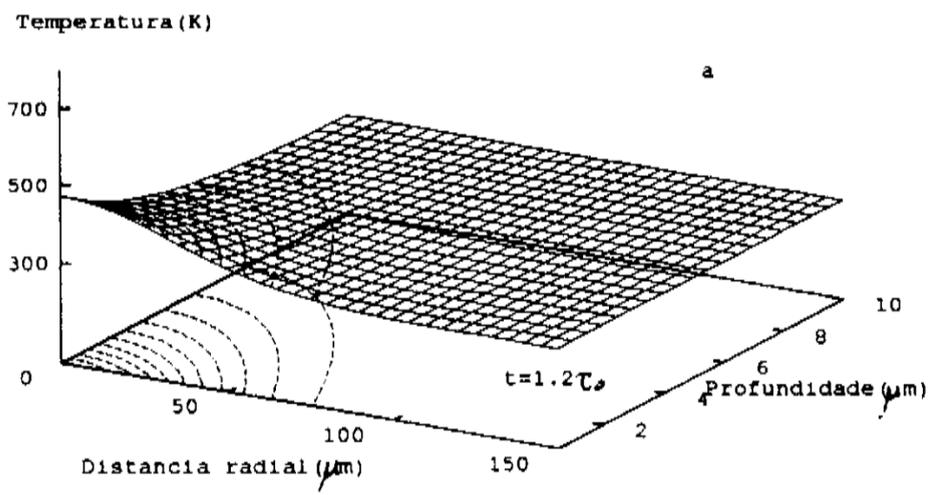


Figura 4.10: Seqüência de instantâneos exibindo perfis de temperatura de evolução térmica transiente numa amostra de Al. Nos instantes $t = 1,2\tau_0, 1,8\tau_0, 2,4\tau_0, 3,9\tau_0$; e estão dados, nessa ordem, para perfil espacial de pulso tipo gaussiano nas Fig.[4.10(a)] a fig.[4.10(d)] e para tipo 'cartola' nas Fig.[4.10(e)] a Fig.[4.10(h)]

A evidência experimental deixa pouca dúvida sobre a importância paramétrica, nos processos de aquecimento a laser, representada pelas dimensões da amostra, particularmente a espessura (dimensão axial), e pela duração do pulso. Na verdade, quando se considera o processo de aquecimento a laser como um todo (conversão foto-térmica) verifica-se que a espessura da amostra e duração do pulso (i.e. duração do aquecimento) combinam-se para determinar um condicionamento da amostra que permite distinguir dois regimes distintos para o processo. De fato, devemos estudar a influência destes dois parâmetros de forma conjunta, pois são eles que determinam se a peça a ser trabalhada é termicamente grossa ou fina, comparando-se a espessura com o chamado comprimento de penetração térmica $D = (4\kappa t)^{1/2}$. O valor de D expressa, a grosso modo, o quanto a frente de calor se desloca no tempo t . Para o material que estamos considerando, temos que amostras com espessuras acima de $10\mu m$, para pulsos de $250ns$, devem ser consideradas termicamente grossas, enquanto que só devemos considerar termicamente grossas amostras acima de $20\mu m$ para pulso $1\mu s$ de duração. Os cálculos feitos com o nosso modelo fornecem previsões plenamente compatíveis com isso. De fato, estudamos amostras de alumínio de $5\mu m$, $10\mu m$ e $20\mu m$ de espessura, irradiadas nas mesmas condições anteriormente citadas (vide Fig. [4.5]), porém com duas durações de pulso: $\tau_o = 250ns$ e $\tau_o = 1\mu$, escolhidos de forma a manter a mesma fluência, especificando-se a energia de pulso em $0,5890mJ$. Nas figuras [4.11a e 4.11b] apresentamos as distribuições das temperaturas radiais resultantes nas superfícies das amostras para $t = 1,8\tau_o$, calculadas com nosso método. Podemos, claramente, verificar que para o pulso de $250ns$ (figura [4.11a]) as temperaturas superficiais para amostras com espessuras acima de $10\mu m$ estão sobrepostas, indicando que o gradiente superficial de temperatura tornou-se independente da espessura da amostra quando esta é superior a $10\mu m$, i.e. para amostras termicamente grossas. Já para pulso de $1\mu s$ as curvas para as amostras de $10\mu m$ e $20\mu m$ estão ainda resolvidas(Fig. [4.11b]), pois são ambas termicamente finas.

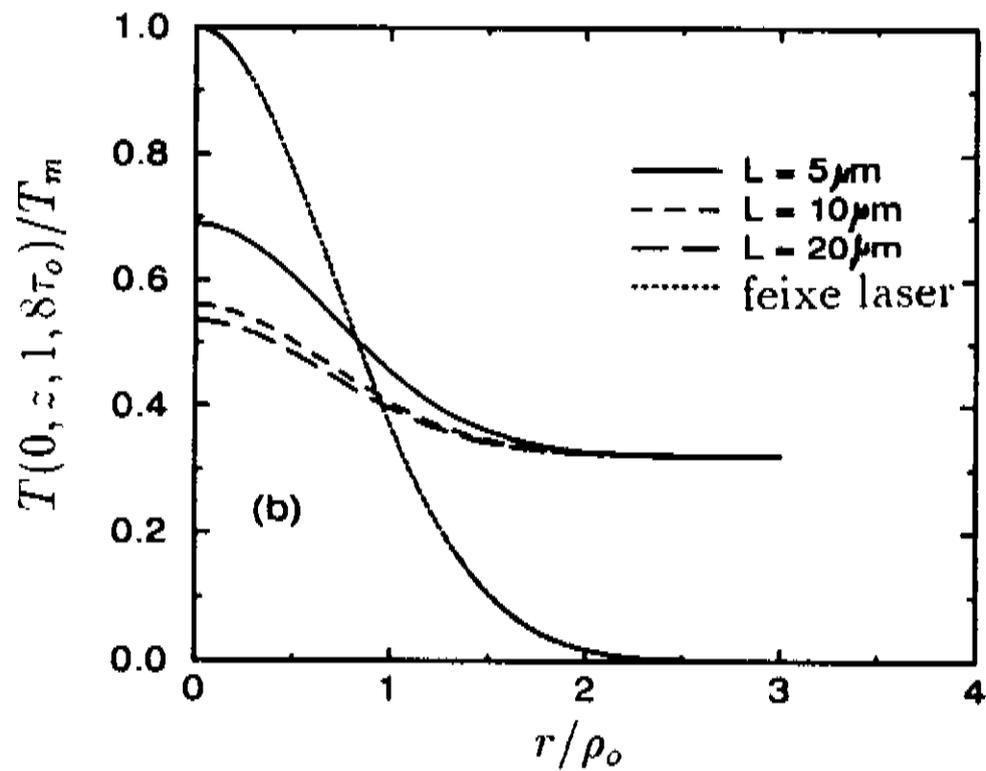
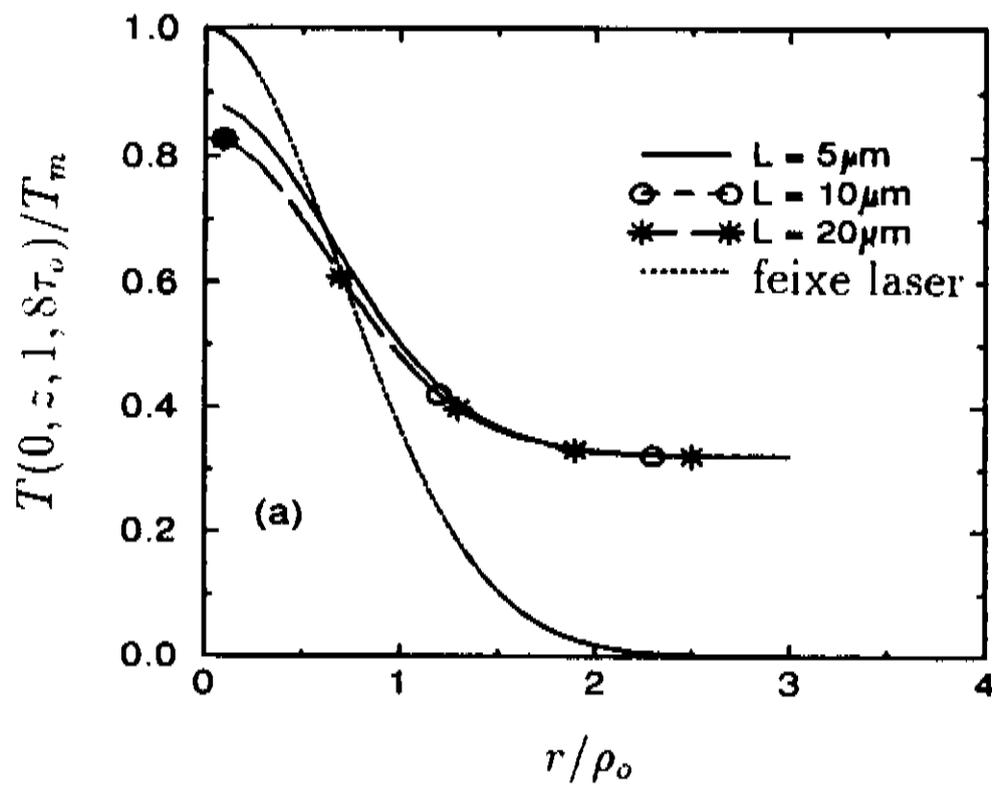


Figura 4.11: Perfis radiais de temperaturas na superfície das amostras de Al, com espessuras variando de $5\mu m$ a $20\mu m$. $\tau_o = 250ns$ para Fig. [4.11(a)], $\tau_o = 1\mu s$ para Fig.[4.11(b)]. Os outros parâmetros são: $\rho_s = 150\mu m$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$. Superposto, nas figuras, está o perfil radial do pulso laser, para permitir associar o perfil térmico com a distribuição local de energia eletromagnética

Experimentos recentes com lasers pulsados[3], estudando as características do processo de furação a laser, revelaram a distinta dependência do diâmetro final do furo com a espessura de amostras metálicas que cessava de existir quando a espessura delas superava certo valor. Nosso modelo, diferentemente dos demais, é capaz de oferecer uma explicação convincente para esta verificação experimental. De fato, o diâmetro da cratera está fundamentalmente ligado às dimensões da curva isotérmica em torno do ponto de incidência para uma temperatura igual à temperatura de fusão. Esta dimensão, por sua vez, depende da temperatura máxima (T_{\max}) atingida no ponto de incidência. Segundo nosso modelo, T_{\max} se torna independente da espessura da amostra quando a espessura supera o comprimento de penetração térmica. Temos assim a explicação qualitativa com nosso modelo dos fatos experimentais acima citados. Uma investigação quantitativa, mais detalhada, confirmou nossa previsão inteiramente.

Ainda como parte da investigação anteriormente comentada, da dependência do aquecimento a laser nos parâmetros espessura da amostra e duração do pulso, examinamos em detalhe, a evolução temporal da temperatura de três pontos do eixo z , a saber, no topo, no centro, e na base da amostra. Foram, novamente, tratadas amostras com espessuras de $5\mu m$, $10\mu m$ e $20\mu m$, e consideramos pulsos de $250ns$ e $1\mu s$. Os resultados de nossos cálculos estão nas figuras [4.12a] e [4.12b]. A taxa de variação temporal destes perfis é uma informação preciosa sobre o comportamento transiente das amostras submetidas ao aquecimento com laser. Por isso, calculamos também para estas mesmas condições a taxa de aquecimento e resfriamento (dT/dt), que se revelou um parâmetro fundamental para a compreensão e controle do aquecimento a laser. Os resultados estão sintetizados nas Figs.[4.13a-d] para o pulso de $1\mu s$ e nas Figs.[4.13e-h] para o pulso de $250ns$. Novamente, observamos que a temperatura no centro da superfície irradiada é independente da espessura para $L > 10\mu m$, no caso do pulso de $250ns$ (Figs.[4.13e-d]).

Esta saturação não ocorre para o pulso de $1\mu s$ (Figs. [4.13e-h]). É claro que para amostras com $L < (4\kappa\tau_0)^{1/2}$, quanto menor a espessura mais alta será a temperatura máxima e maior será o tempo necessário para atingi-la (ver Figs. [4.13(d) e 4.13(h)]).

De uma análise detalhada das Figs. [4.12] e [4.13], e uma reflexão ponderada sobre os cálculos, com nosso modelo, que levaram a elas, ressaltam alguns pontos importantes relativos ao processamento térmico de materiais com laser.

a) Tanto os valores máximos (taxas máximas de aquecimento) como os valores mínimos (taxas máximas de resfriamento) do material são fundamentalmente afetados pela duração do pulso, ambos crescendo com a compressão temporal do pulso.

b) No regime termicamente fino, tanto as temperaturas máximas atingidas como as taxas máximas de aquecimento e resfriamento são fortemente afetadas pela espessura da amostra.

c) Há também evidência de um atraso de cerca de $0,3\tau_0$ entre o instante em que a temperatura no centro da amostra atinge seu máximo valor e o instante em que o pulso laser atinge sua máxima intensidade, sendo que este atraso aumenta quando se diminui a espessura da amostra.

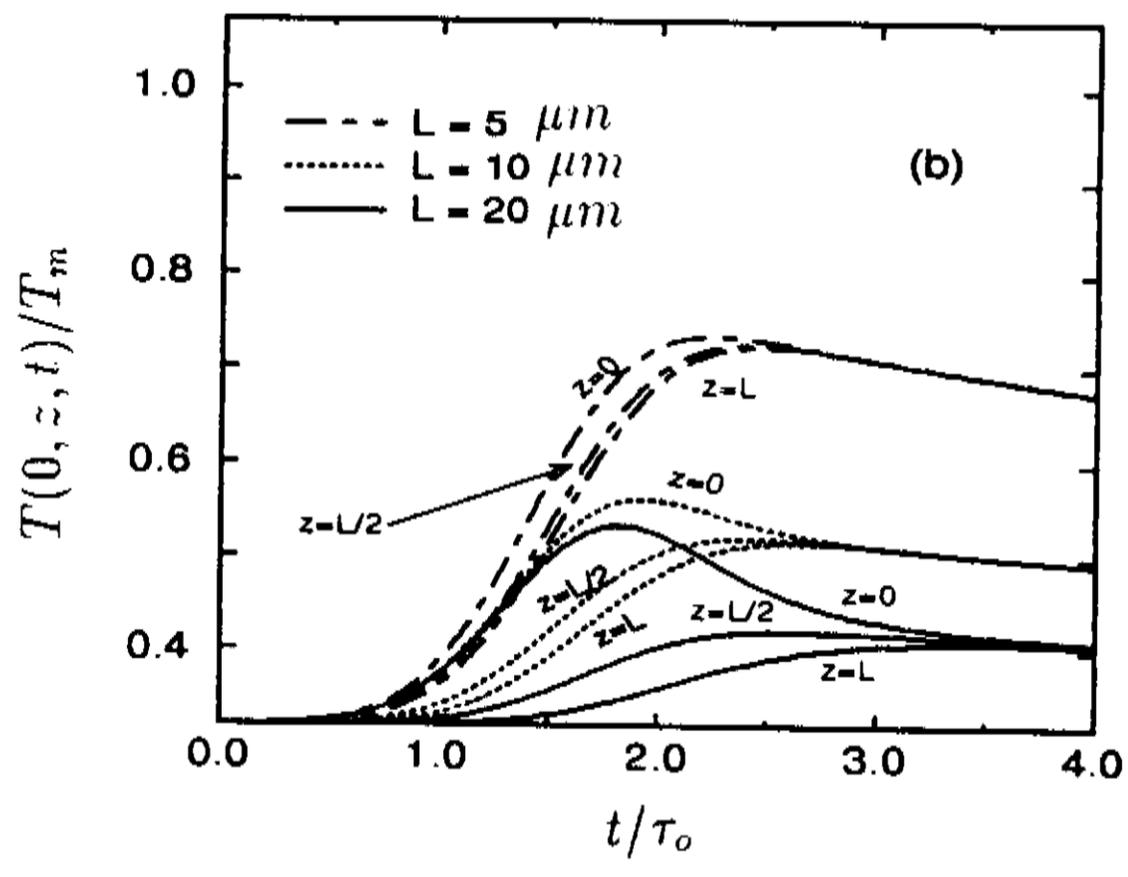
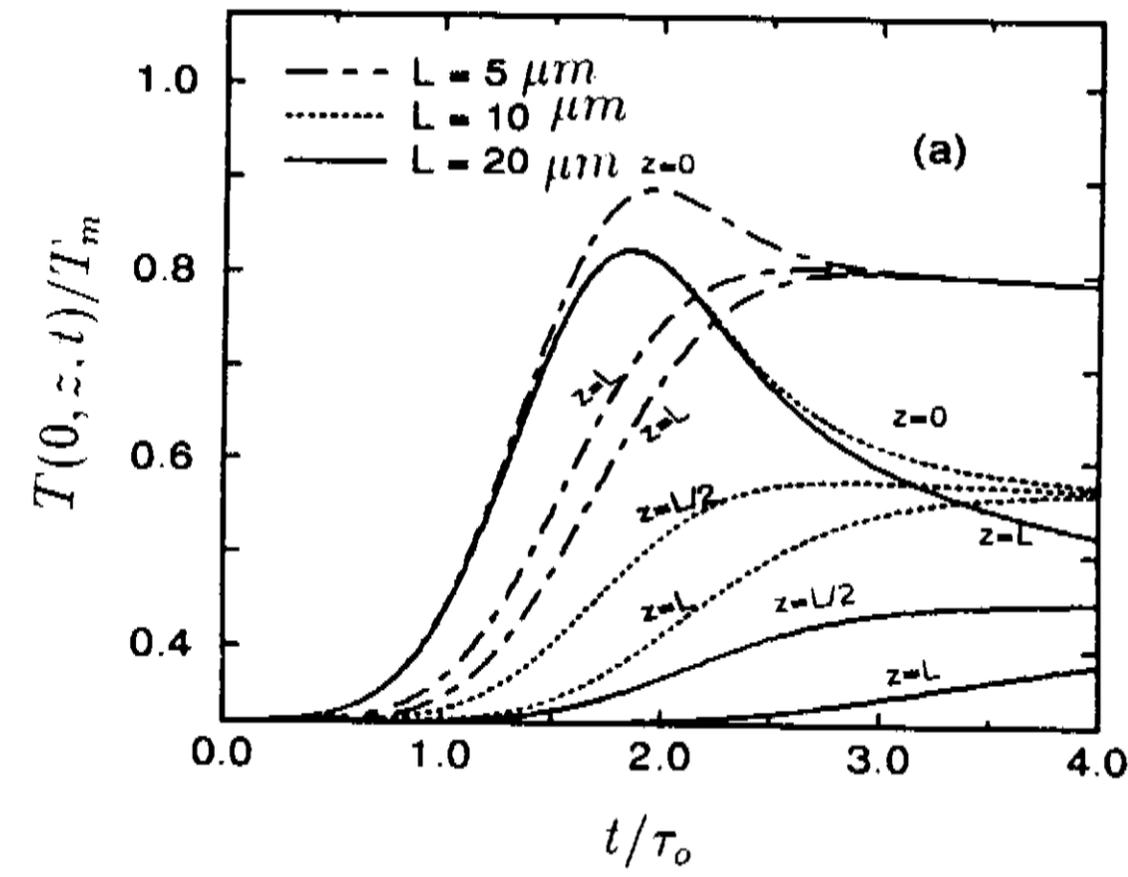


Figura 4.12: Evolução da temperatura, normalizada pela temperatura de fusão do Al, para várias profundidades e diferentes espessuras. O pulso gaussiano e as condições são: $\rho_s = 150 \mu m$, $I_o = 30 MW/cm^2$, $\rho_o = 50 \mu m$. A Fig.[4.12-(a)] refere-se a $\tau_o = 250 ns$, e a Fig.[4.12-(b)] refere-se a $\tau_o = 1 \mu s$

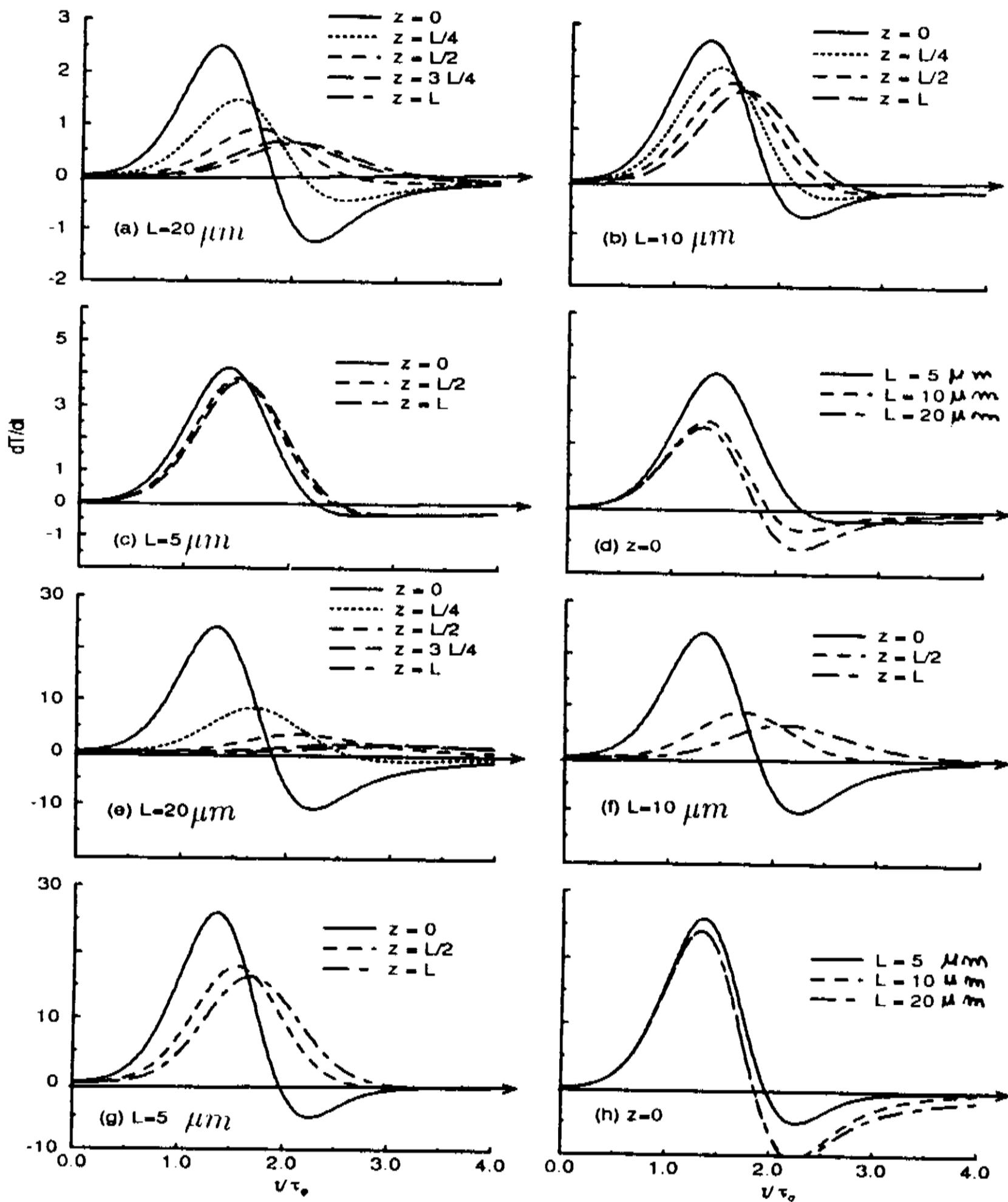


Figura 4.13: Evolução da taxas de aquecimento e resfriamento em unidades de $10^9 K/s$, para várias profundidades e diferentes espessuras, em amostras de Al. O pulso gaussiano e as condições são: $\rho_s = 150 \mu m$, $I_o = 30 MW/cm^2$, $\rho_o = 50 \mu m$. As Fig.[4.13(a) a (d)] referem-se a uma duração de pulso de $\tau_o = 1 \mu s$ e as Fig.[4.13(e) a (h)] referem-se a $\tau_o = 250 ns$. As figuras d e h mostram o perfil das taxas de aquecimento na superfície para diferentes espessuras de amostras, para $\tau_o = 1 \mu s$ e $\tau_o = 250 ns$, respectivamente.

Para finalizar, devemos registrar que a análise destes resultados, de grande relevância prática, revela a importância de se considerar a influência da temperatura sobre todos os parâmetros envolvidos no processo de aquecimento a laser, e que a retro-alimentação de seus efeitos sobre o processo de aquecimento, em si, impõe mecanismos autoregulatórios, que tornam a formulação matemática correspondente intrinsecamente não-linear, possível apenas de solução numérica por métodos iterativos auto-consistentes. Os cálculos dos perfis transientes de temperatura são profundamente afetados pela omissão dessas considerações. Em particular, os valores de pico da temperatura e as taxas máximas de aquecimento e resfriamento mudam significativamente. Além disto, temos a satisfação de verificar que nossos resultados foram comprovados, direta e indiretamente, por evidências experimentais [3] [6].

4.3 Aquecimento de materiais estratificados

Com o intuito de estender os limites de aplicação de nosso modelo para o processo de aquecimento a laser, desenvolvemos na secção 3.3 um método numérico para tratar o caso de aquecimento de materiais estratificados com lasers. No que se segue, apresentaremos aplicações do método para sólidos estratificados compostos de duas ou três camadas. Em todos os cálculos apresentados nesta secção, tomaremos para o pulso laser $\rho_o = 50\mu m$, $\tau_o = 250ns$ e $I_o = 30MW/cm^2$. As dimensões das amostras consideradas são : $L = 10\mu m$, $\rho_i = 150\mu m$. Sob a hipótese de que as amostras estão no vácuo, as condições de contorno são as mesmas da secção anterior, ou seja, só haverá consideração de perdas de calor por radiação térmica, que é proporcional a T^4 .

Consideramos inicialmente o aquecimento a laser de amostras compostas de dois materiais: Au-Ag, Ag-Au, Al-Au, Al-Ag e Al-Al₂O₃. Os parâmetros pertinentes ao processamento a laser, referentes a estes materiais, estão dados nas Tabs. [4.1], [4.2], e [4.3] .

Os resultados do cálculo, com nosso modelo, dos perfis tridimensionais de temperatura e algumas isoterms, estão dadas nas Figs.[4.14-(a)] e [4.14-(b)] para $t = 1,8\tau_o$, para o caso de uma amostra na qual a primeira camada é (onde incide o laser) constituída de ouro, com de $5\mu m$ de espessura, seguida por uma camada de prata, também com $5\mu m$ de espessura. Nas Figs.[4.15-(a)] e [4.15-(b)] mostramos os resultados dos cálculos quando a ordem das camadas é invertida.

A análise das distribuições espaciais, Figs[4.14-(a)] e [4.15-(a)], e das isoterms, Figs.[4.14-(b)] e [4.15-(b)], mostra que, como se esperava, as características gerais das distribuições e das isoterms são semelhantes. As diferenças residem em detalhes como a temperatura máxima atingida e posicionamento das isoterms na superfície aquecida, as quais se devem, obviamente, à inversão das posições das camadas de ouro e prata relativamente à incidência do laser. Para examinar estes fatos em mais detalhes, calculamos, com nosso modelo, e apresentamos nas Figs. [4.16-(a)] e [4.16-(b)] os resultados para a evolução temporal dos perfis de profundidade térmicos axiais. As diferenças citadas ficam agora evidentes. A amostra Au-Ag atinge temperaturas mais altas, no centro da amostra, que a amostra Ag-Au devido ao ouro ter refletividade menor que a prata e, portanto, acoplar-se melhor, opticamente, ao feixe laser .

Temperatura (K)

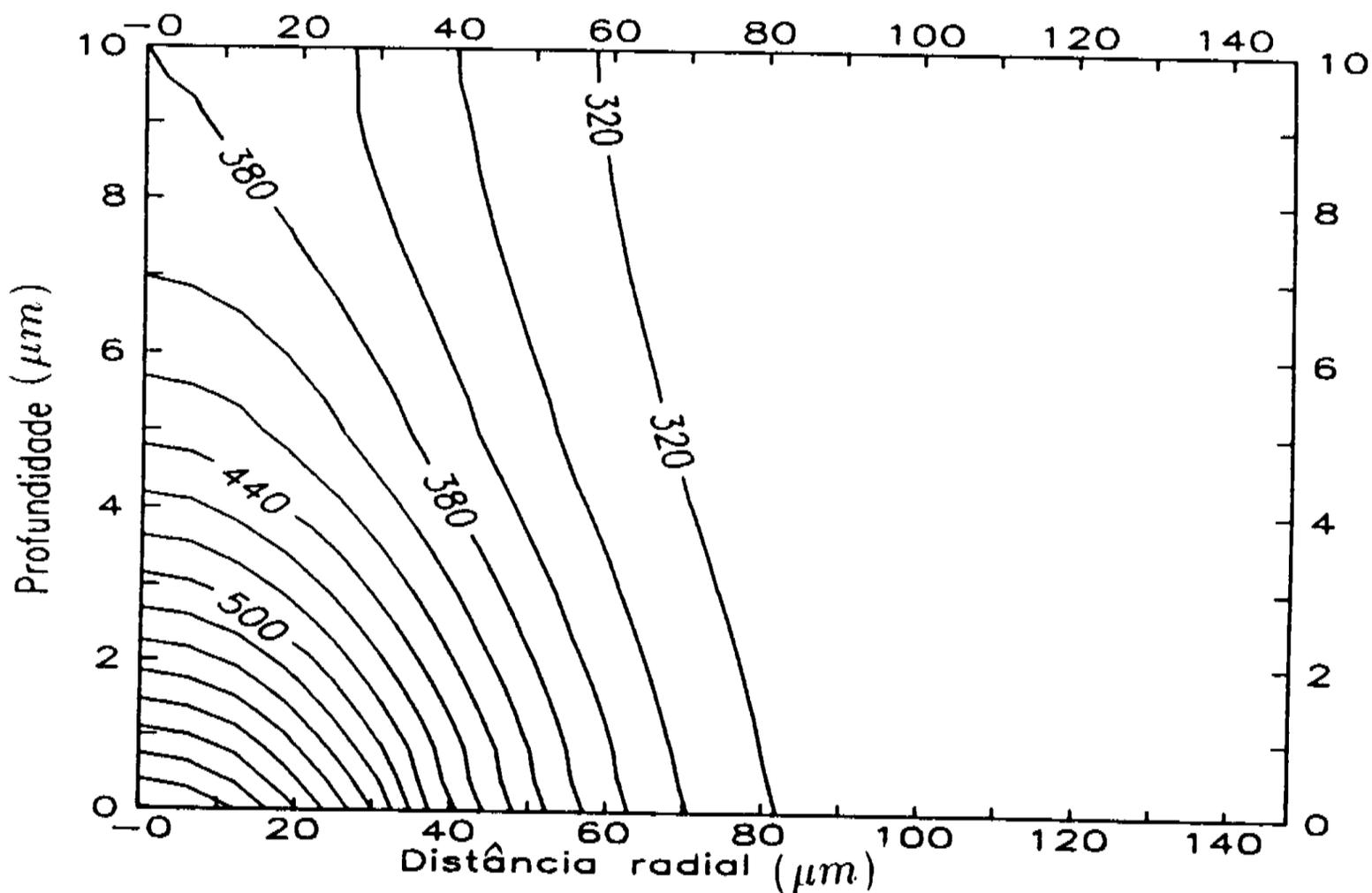
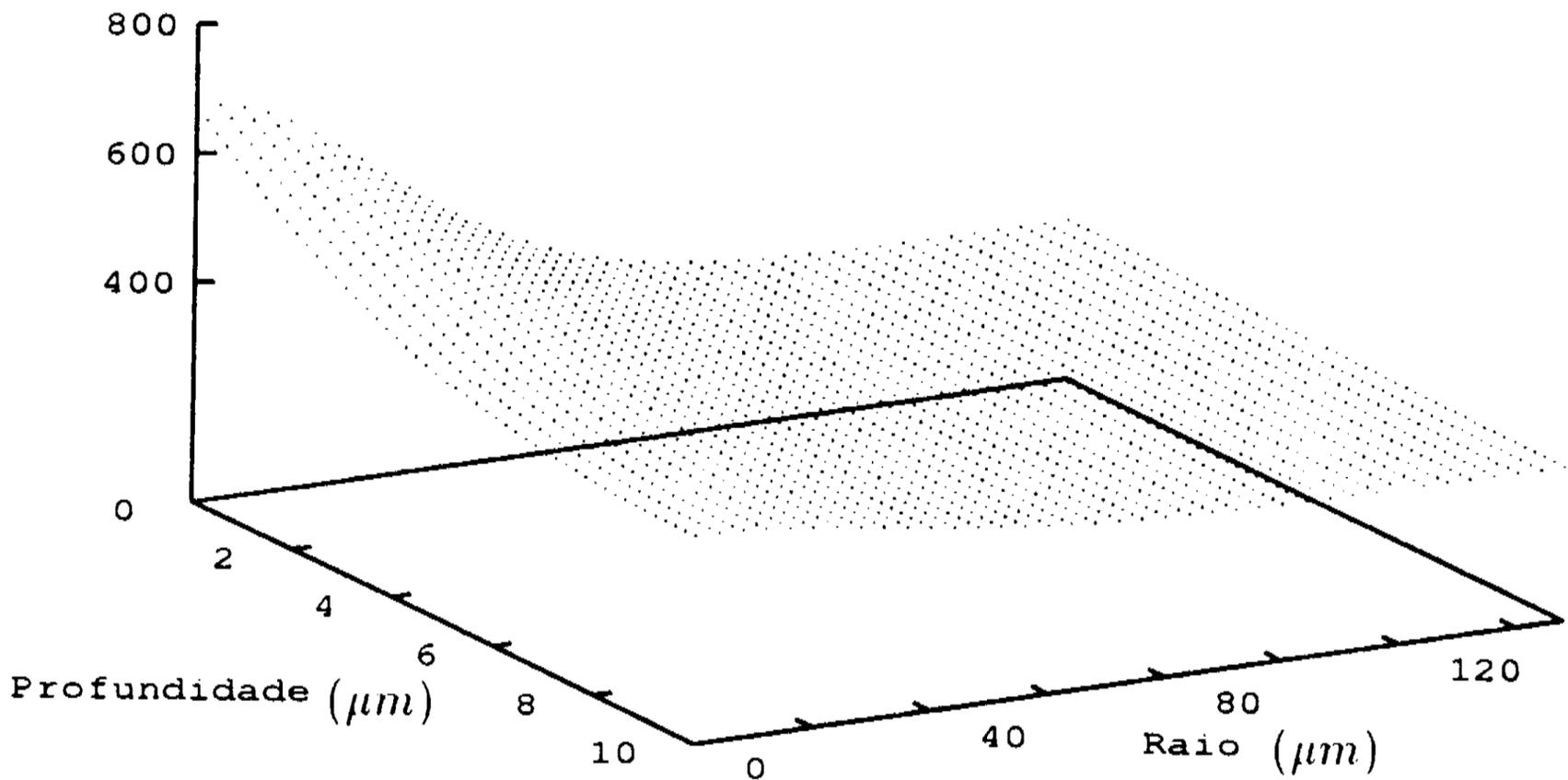


Figura 4.14: Distribuição espacial de temperatura (Fig.[4.14-(a)]) e isothermas (Fig[4.14-(b)]), no instante $t=1,8 \tau_o$, para amostra de Au-Ag de $10 \mu m$ de espessura, $150 \mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250 ns$, $I_o = 30 MW/cm^2$, $\rho_o = 50 \mu m$; cada isoterma difere de 10 K de suas vizinhas mais próximas.

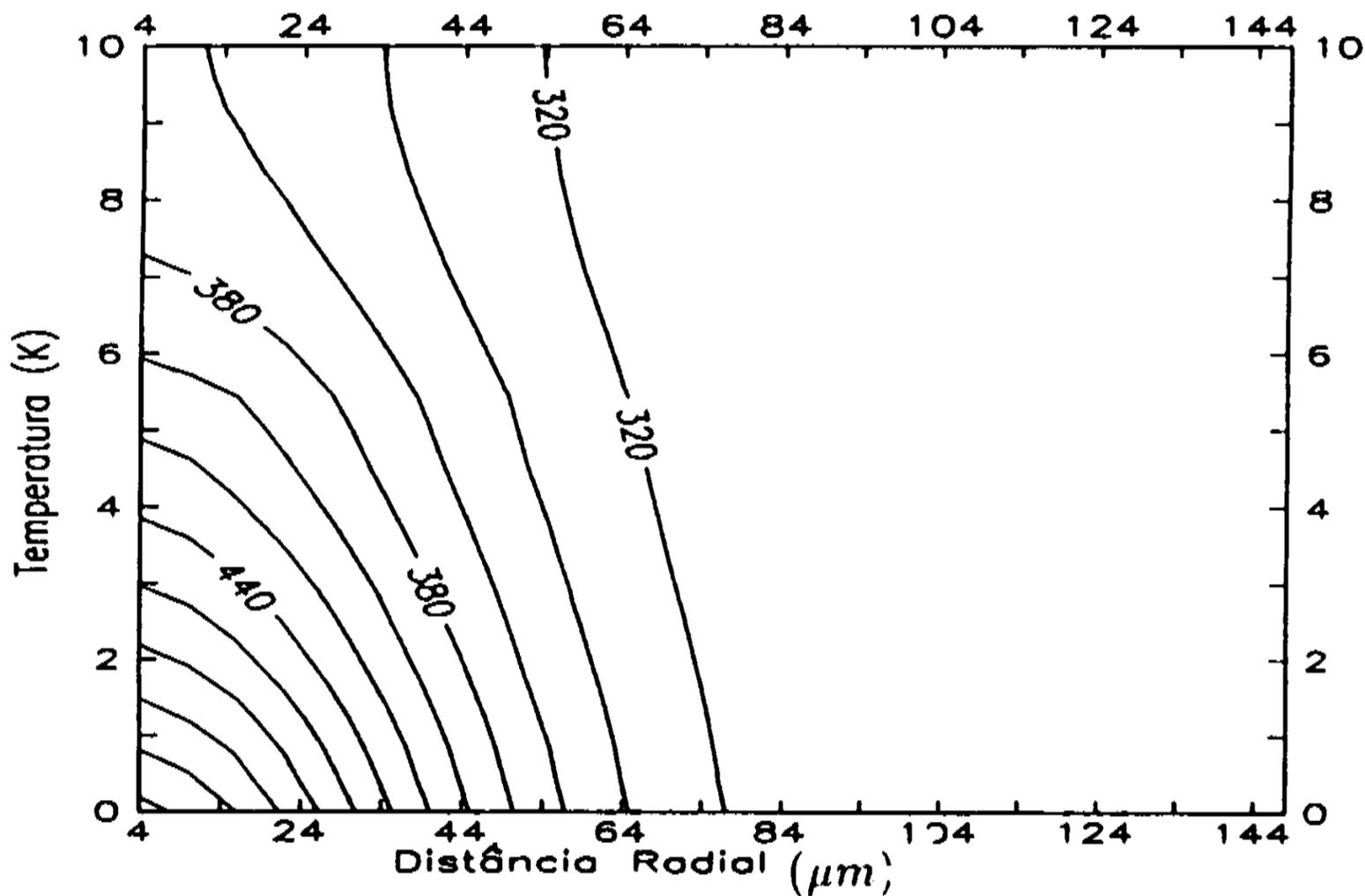
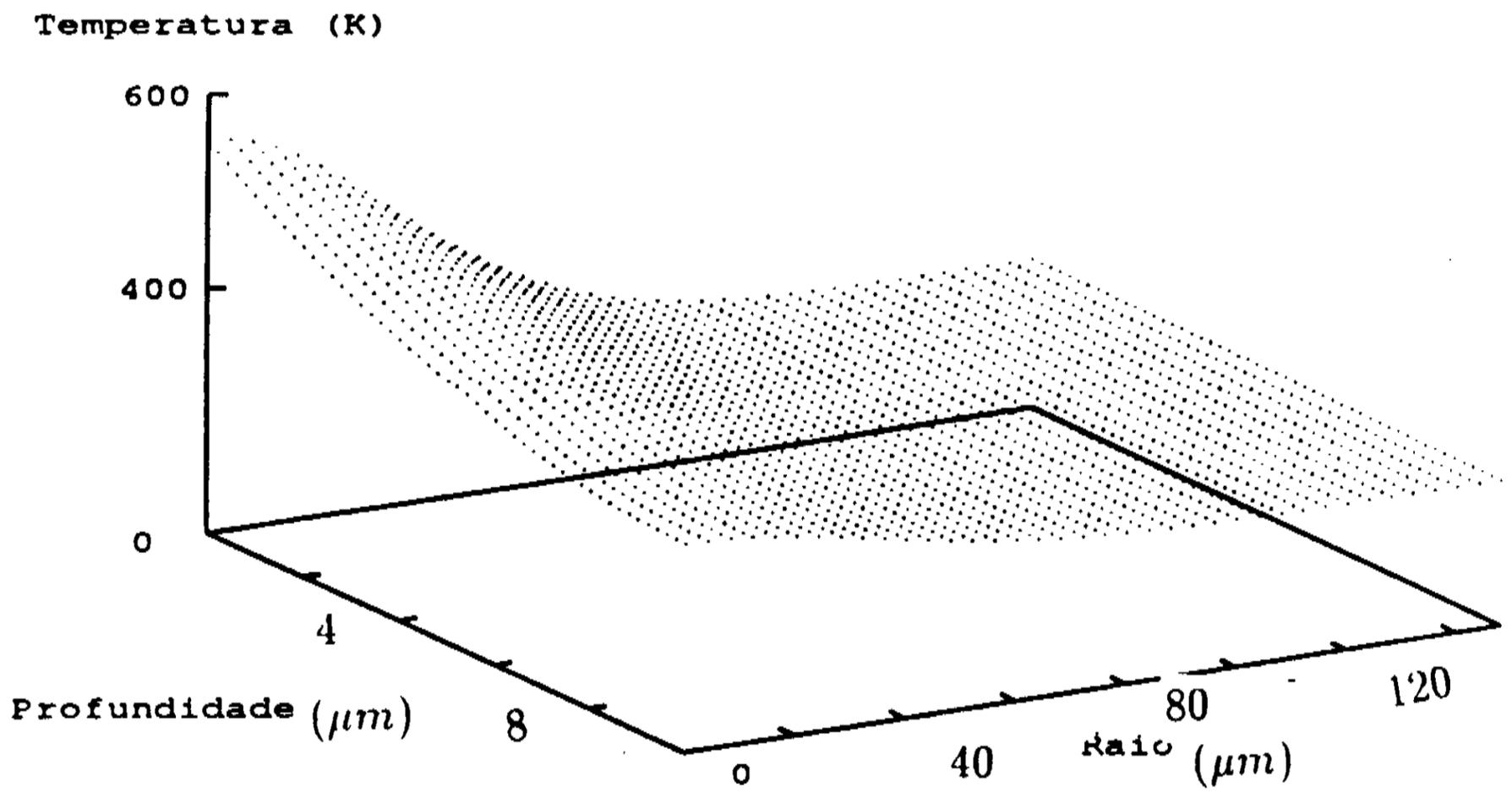


Figura 4.15: Distribuição espacial de temperatura (Fig.[4.15-(a)]) e isotermas (Fig.[14.5-(b)]), no instante $t=1,8 \tau_o$, para amostra de Ag-Au de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$, $\rho_o = 50\mu m$; cada isoterma difere de 10 K de suas vizinhas mais próximas.

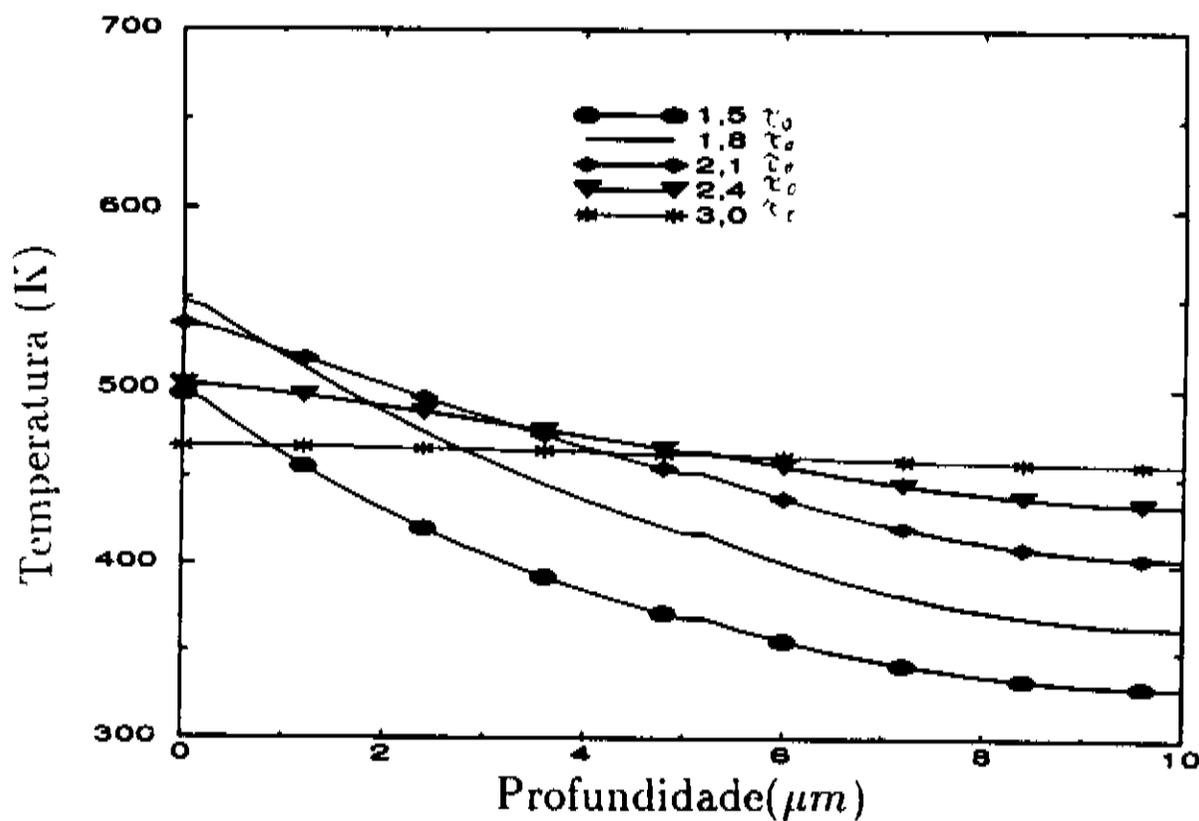
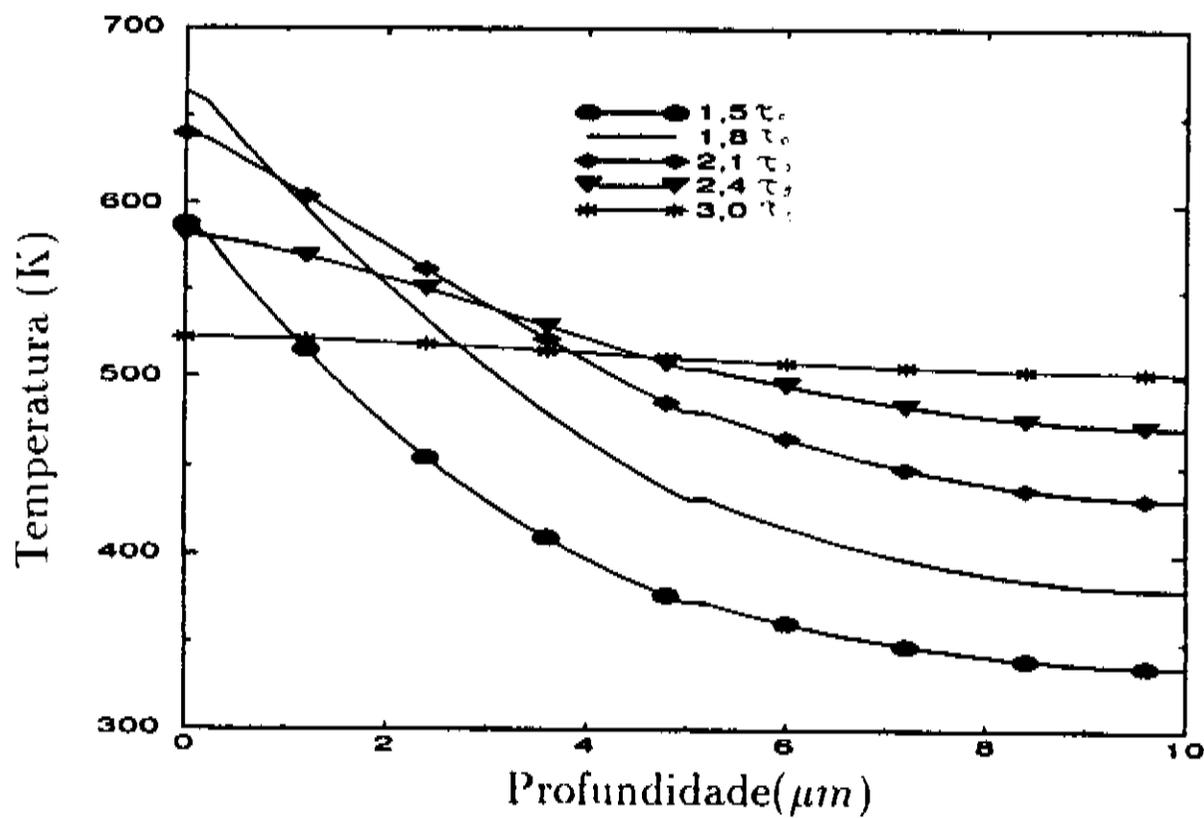


Figura 4.16: Evolução temporal dos perfis de profundidade térmicos axiais em função da profundidade para as amostras cilíndricas de Au-Ag (Fig.[4.16-(a)]) e de Ag-Au (Fig.[4.16-(b)]), de $10\mu m$ de espessura. $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$.

Uma questão sempre relevante nos processos de aquecimento a laser é a natureza do substrato. Isto tem particular relevância para o caso de filmes finos suportados que devam ser processados a laser. Para investigar como o substrato afeta as temperaturas na superfície de uma amostra termicamente fina, estudamos sistematicamente o caso de amostras em que a primeira camada era de alumínio, com $5\mu m$ de espessura, e na segunda camada foi considerada como contendo um dos seguintes materiais: Ag, Au e Al_2O_3 . Estes materiais tem diferentes parâmetros térmicos e foram dados acima em ordem decrescente de difusividade térmica. Os resultados dos cálculos com nosso modelo estão nas Figs. [4.17-(a)] e [4.17-(b)], onde mostramos os perfis tridimensionais de temperatura para a amostra Al- Al_2O_3 em $t = 1,8\tau_o$ e $t = 3,6\tau_o$, respectivamente. Nas Figs.[4.18-(a)] e [4.18-(b)] estão as isotermas correspondentes. Os resultados para as distribuições tridimensionais de temperatura para as amostras Al-Au e Al-Ag em $t = 1,8\tau_o$ estão dados nas Figs.[4.19-(a)] e [4.19-(b)]. As isotermas correspondentes estão nas Figs.[4.20-(a)] e [4.20-(b)]. As Figs. [4.21-(a)] [4.21-(b)] mostram os perfis de profundidade térmicos axiais em $t = 1,8\tau_o$ e $t = 3,6\tau_o$, respectivamente, para todas as amostras. Para comparação incluímos, também, o perfil correspondente para o caso de uma amostra homogênea de Al de $10\mu m$ de espessura.

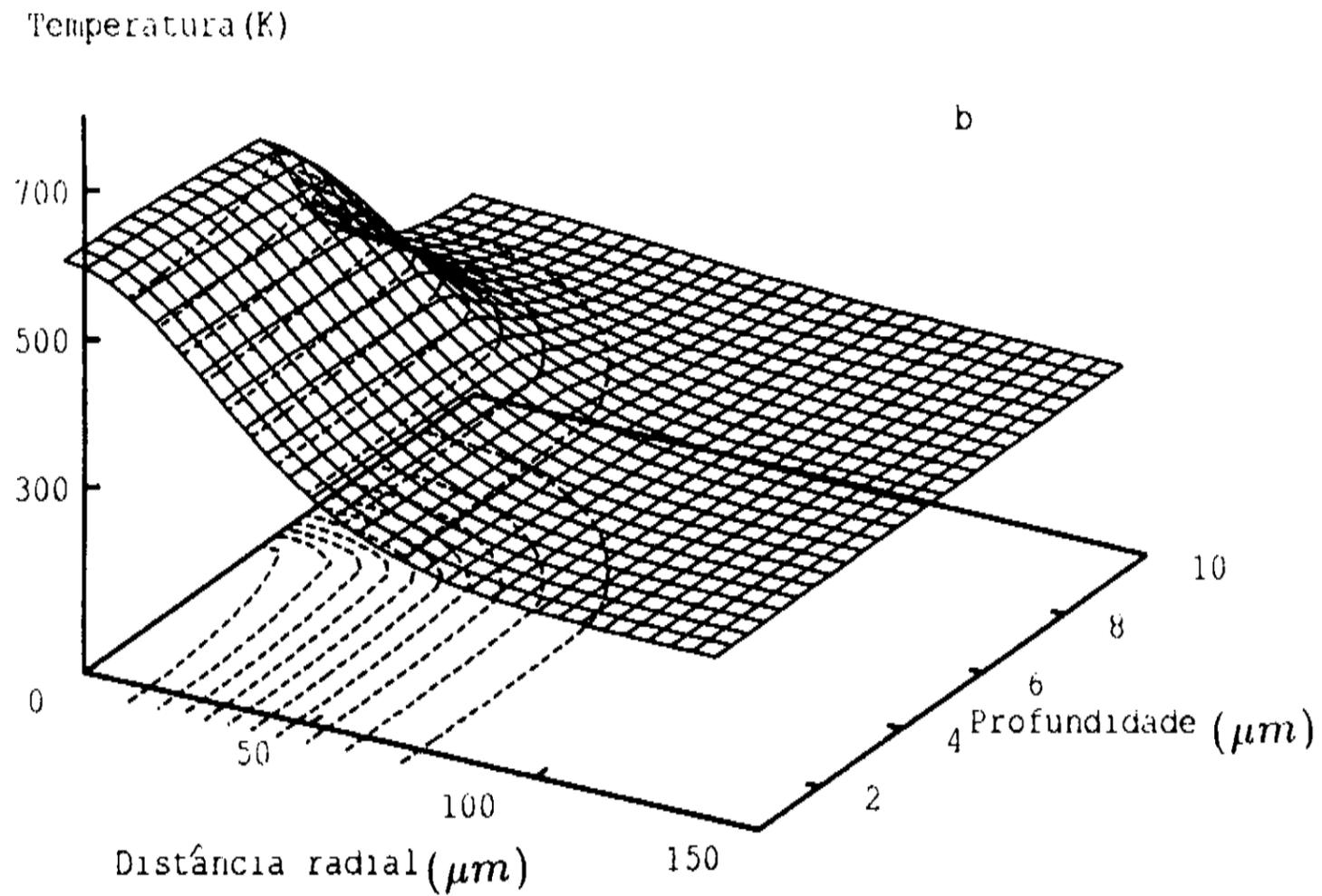
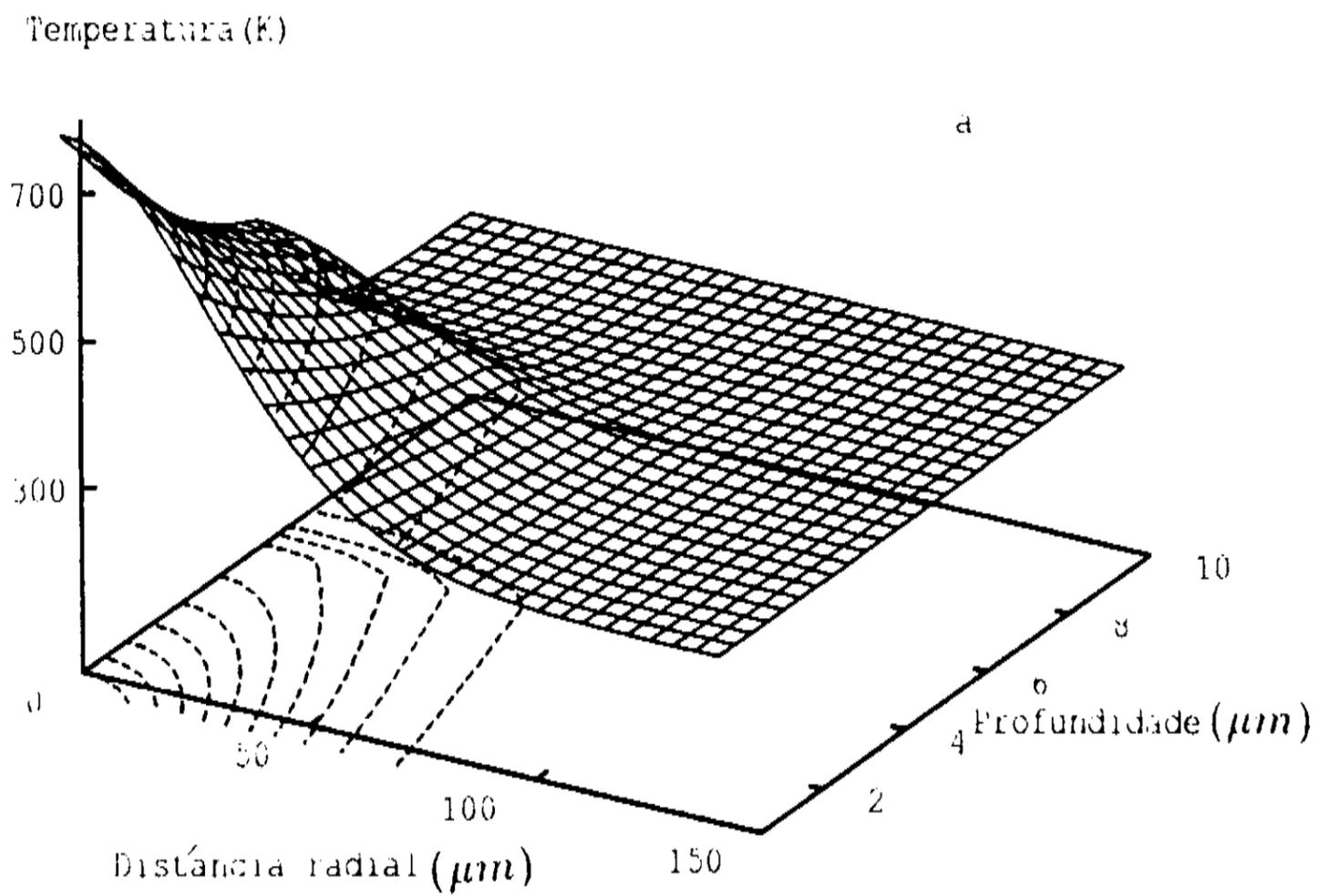


Figura 4.17: Distribuição espacial de temperatura, nos instantes $t = 1,8\tau_0$ (Fig.[4.17-(a)]) e $t = 3,6\tau_0$ (Fig.[4.17-(b)]), para a amostra de $Al - Al_2O_3$ de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250ns$, $I_0 = 30MW/cm^2$ e $\rho_0 = 50\mu m$.

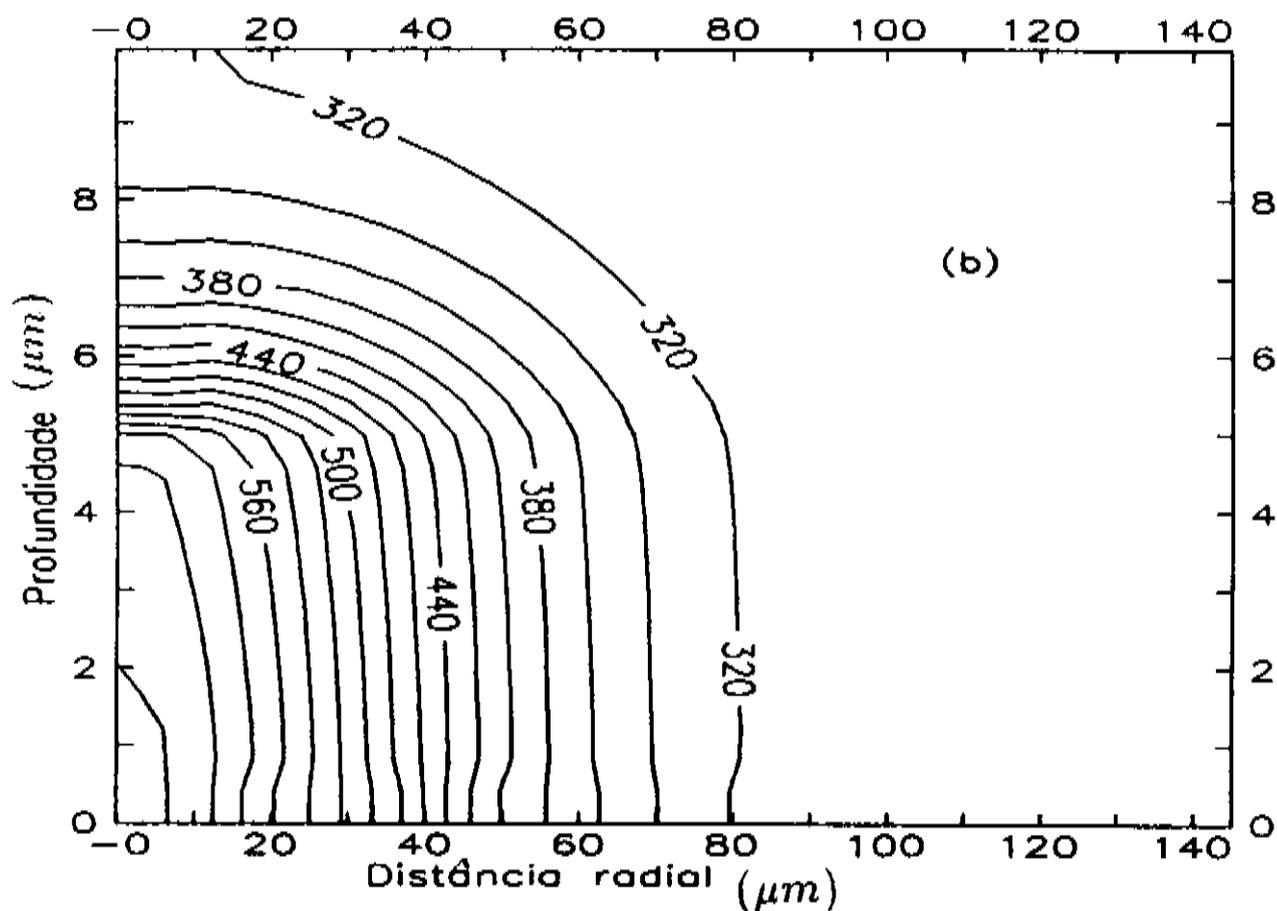
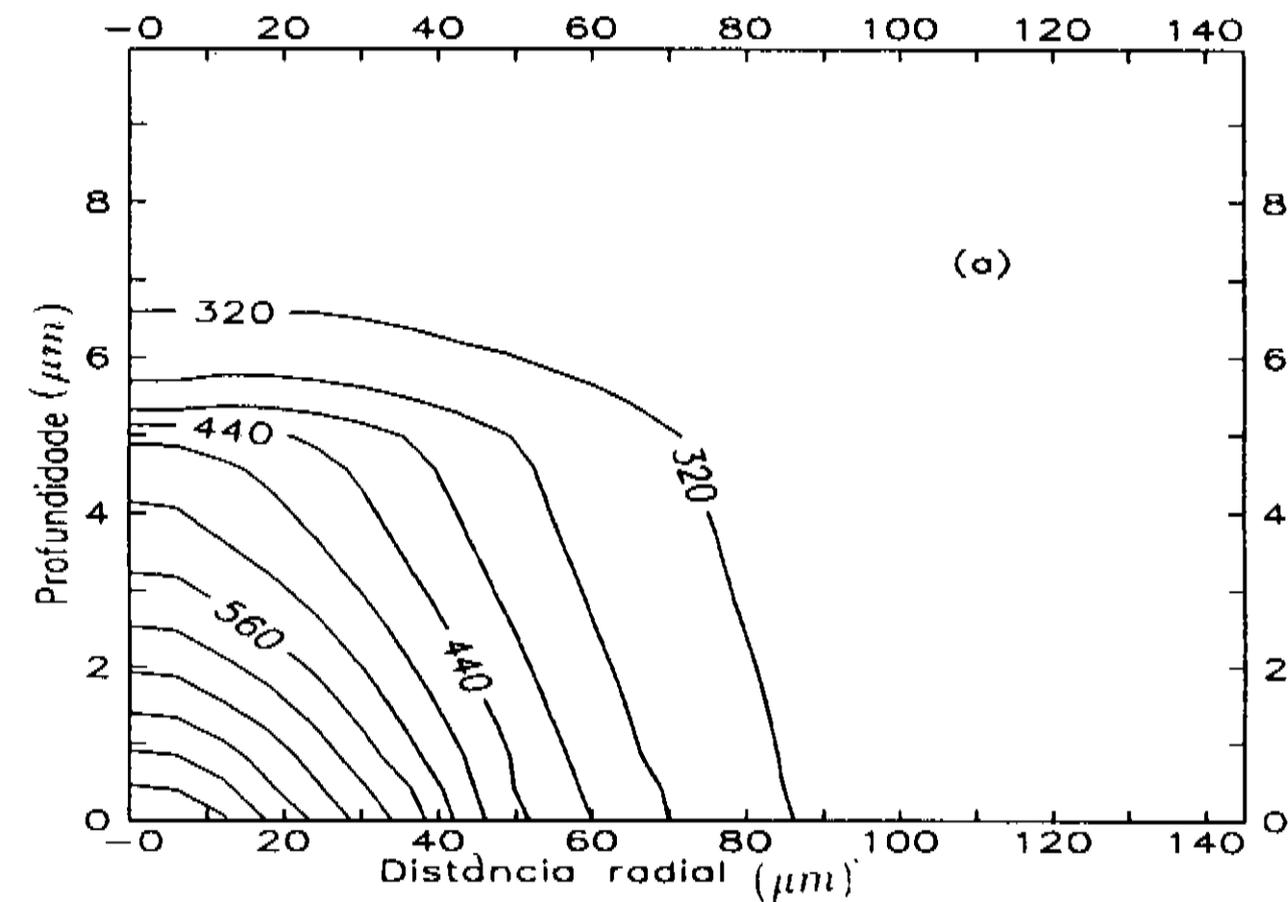
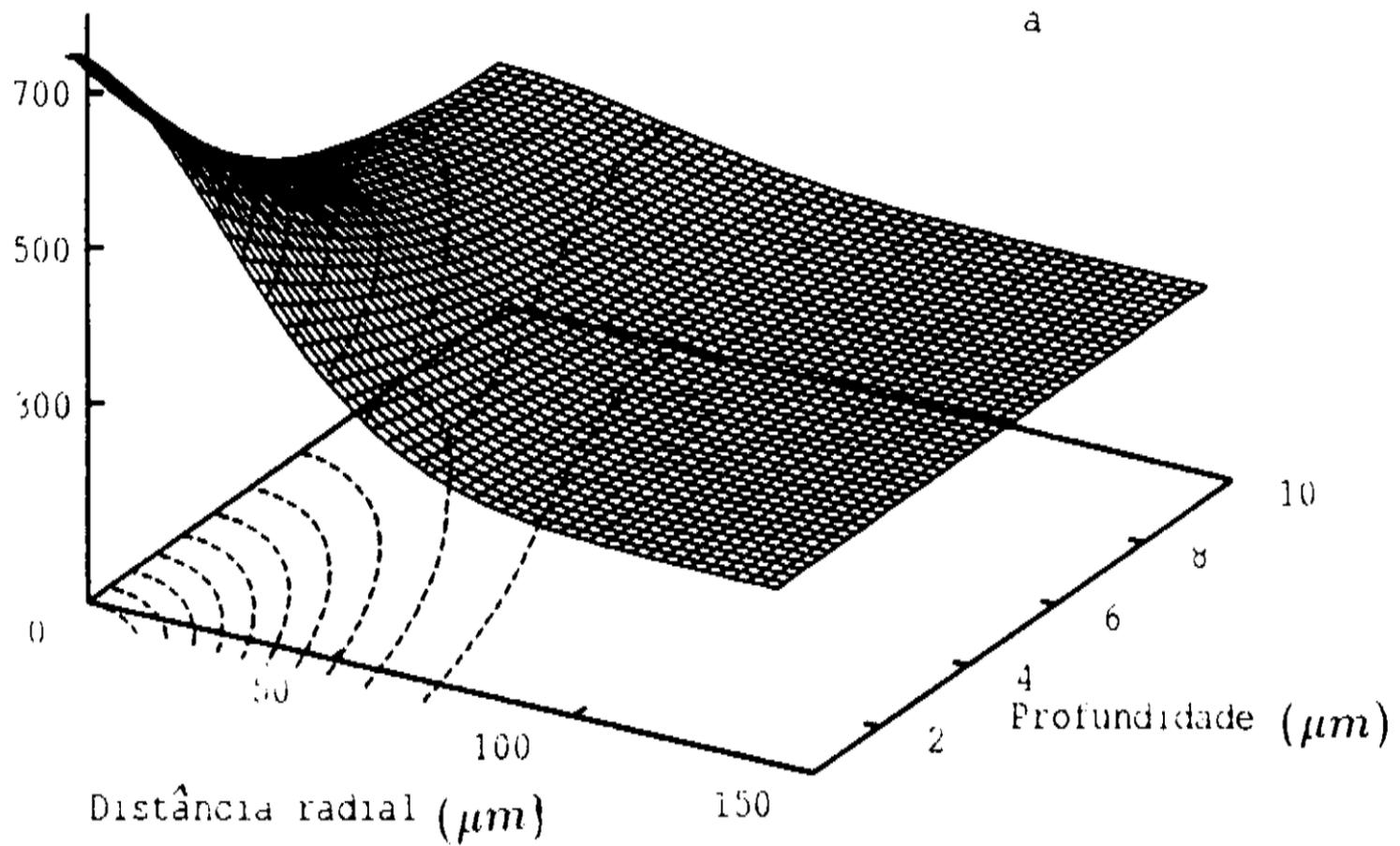


Figura 4.18: Isotermas nos instantes $t=1,8 \tau_0$ (Fig.[4.18-(a)]) e $t=3,6 \tau_0$ (Fig.[4.18-(b)]) para amostra de $Al - Al_2O_3$ de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250ns$, $I_0 = 30MW/cm^2$ e $\rho_0 = 50\mu m$; cada isoterma difere de 10 K de suas vizinhas mais próximas.

Temperatura (K)



Temperatura (K)

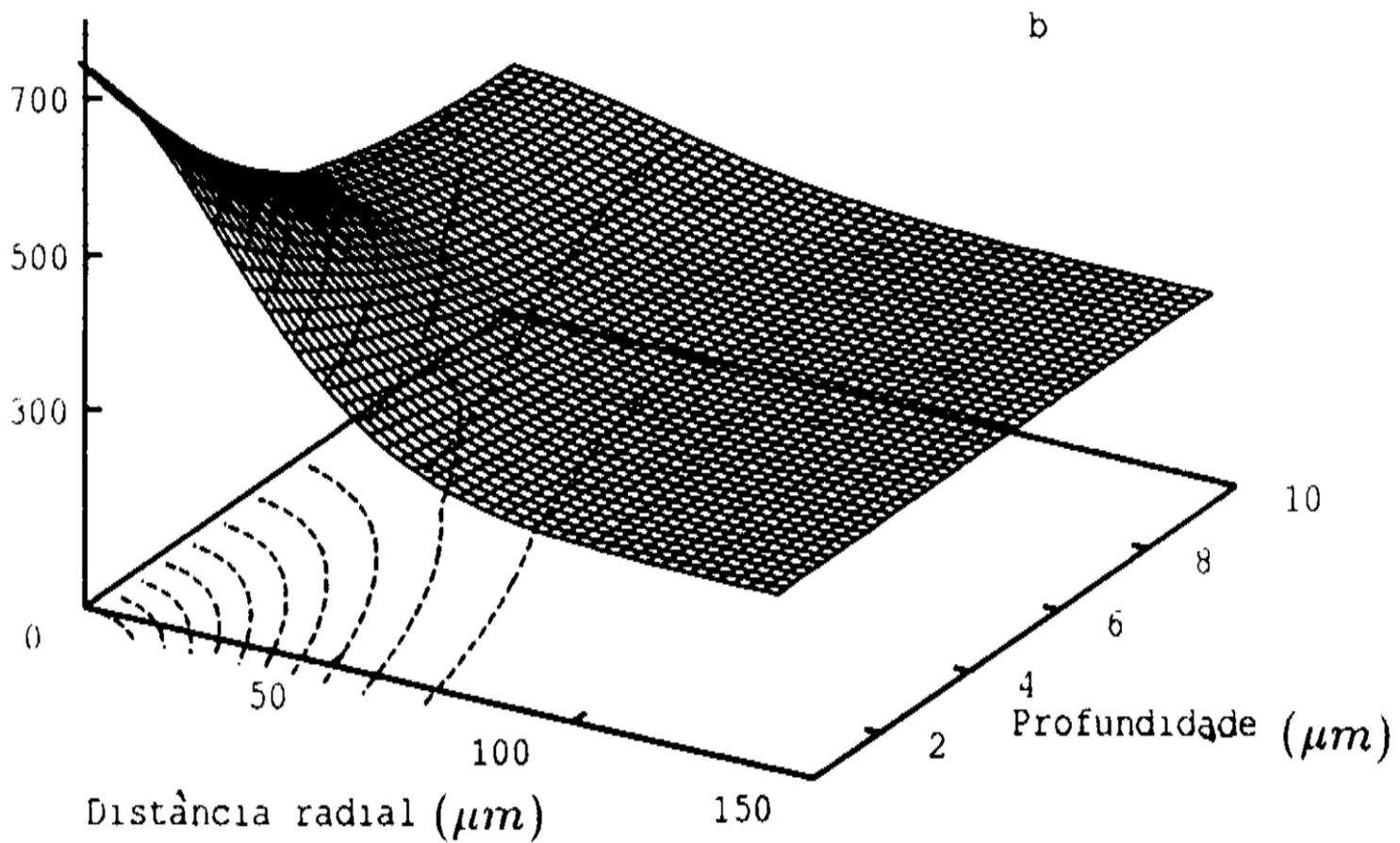


Figura 4.19: Distribuição espacial de temperatura, no instante $t=1,8 \tau_o$ para amostra de Al-Au (Fig.[4.19-(a)]) e Al-Ag (Fig.[4.19-(b)]) de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$.

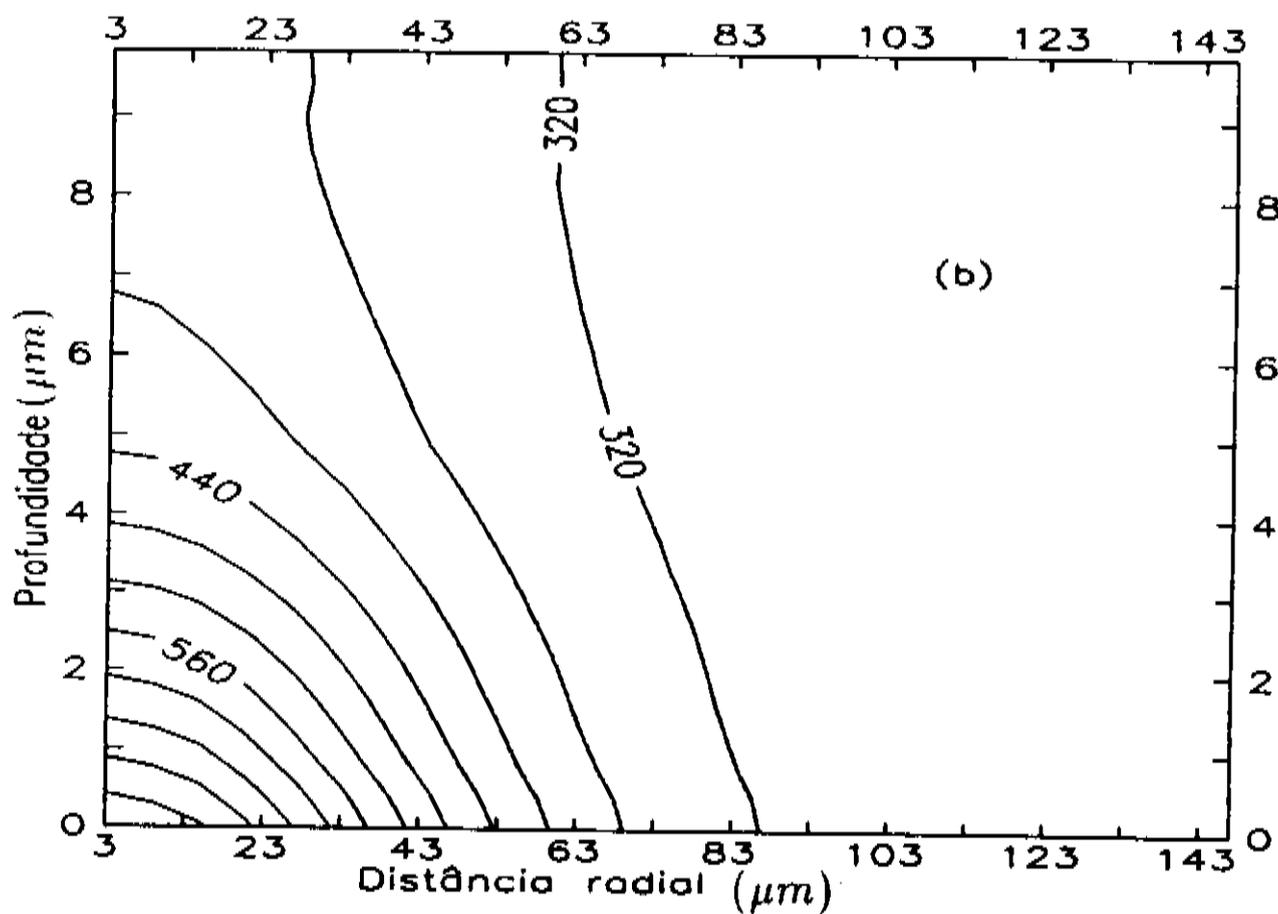
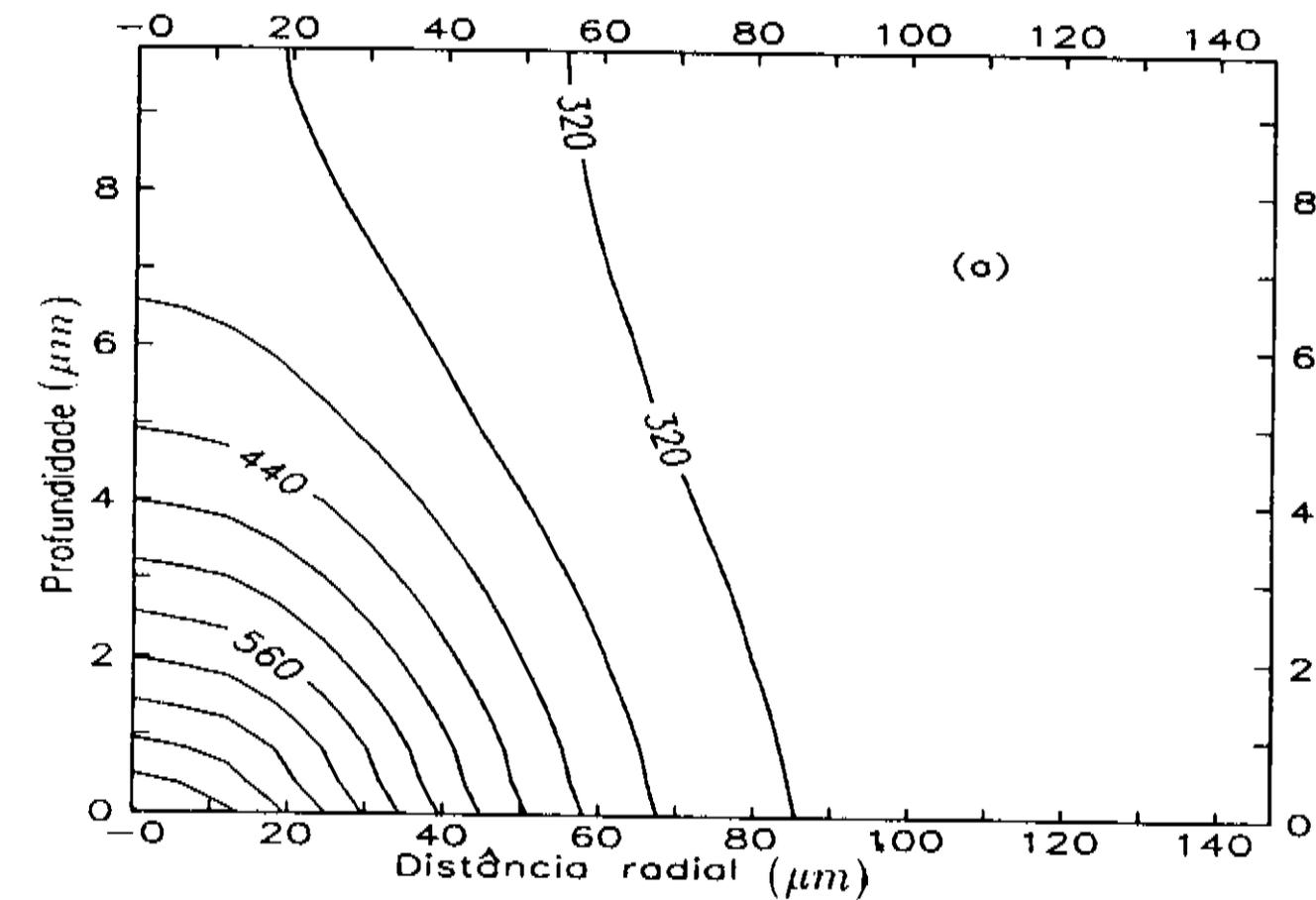


Figura 4.20: Distribuição espacial de temperatura, no instante $t=1,8 \tau_0$ para as amostras de Al-Au(Fig.[4.20-(a)]) e Al-Ag(Fig.[4.20-(b)]) de $10 \mu m$ de espessura, $150 \mu m$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250 ns$, $I_0 = 30 MW/cm^2$ e $\rho_0 = 50 \mu m$.

Conclusões interessantes, e de grande valor prático para o processamento de materiais com lasers, emanam da análise detalhada dos resultados acima apresentados. Nota-se, por exemplo, a profunda diferença entre as isotermas no caso em que o substrato é um bom condutor e no caso em que ele é mau condutor de calor. Quando, por exemplo, o substrato é metálico, a distribuição de temperatura acompanha o perfil espacial do pulso laser. Se, ao contrário, o substrato é um isolante térmico, como o Al_2O_3 , o perfil é significativamente modificado. Outra conclusão importante emerge da inspeção das Figs.[4.21-(a)], [4.21-(b)]: quanto maior a difusividade térmica do substrato menor a temperatura da superfície exposta ao laser e maior a temperatura da superfície oposta (base do substrato), o que se dá em consequência da maior facilidade da difusão do calor pelo substrato.

É digno de registro a extrema sensibilidade do nosso algoritmo de cálculo permitindo que variações, mesmo que pequenas, nos parâmetros controladores do processo global de aquecimento a laser, se traduzam em variações concretas, ainda que pequenas, na temperatura do sólido em pontos localizados quer na superfície exposta ao laser, quer no corpo da amostra e mesmo na sua face oposta, i.e. na base do substrato, mesmo quando a diferença entre as difusividades térmicas dos componentes é pequena, como para o caso do ouro e da prata. Veja, por exemplo, as temperaturas máximas atingidas são 798K, 768K, 765K e 763K na superfície, enquanto que em pontos simetricamente opostos, na base, os resultados correspondentes são 300K, 356K, 371K e 380K respectivamente para as amostras de Al- Al_2O_3 , Al, Al-Au e Al-Ag.

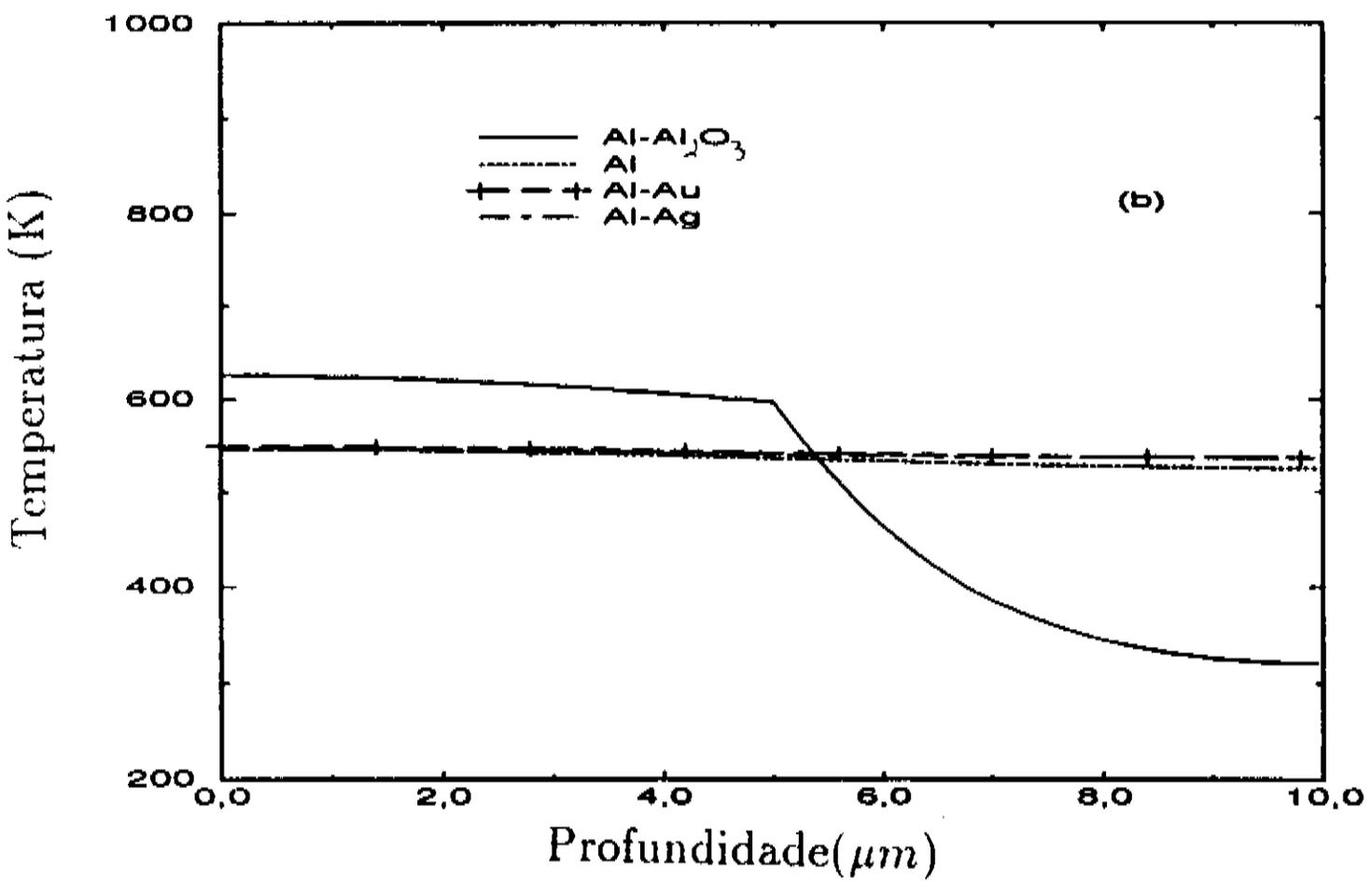
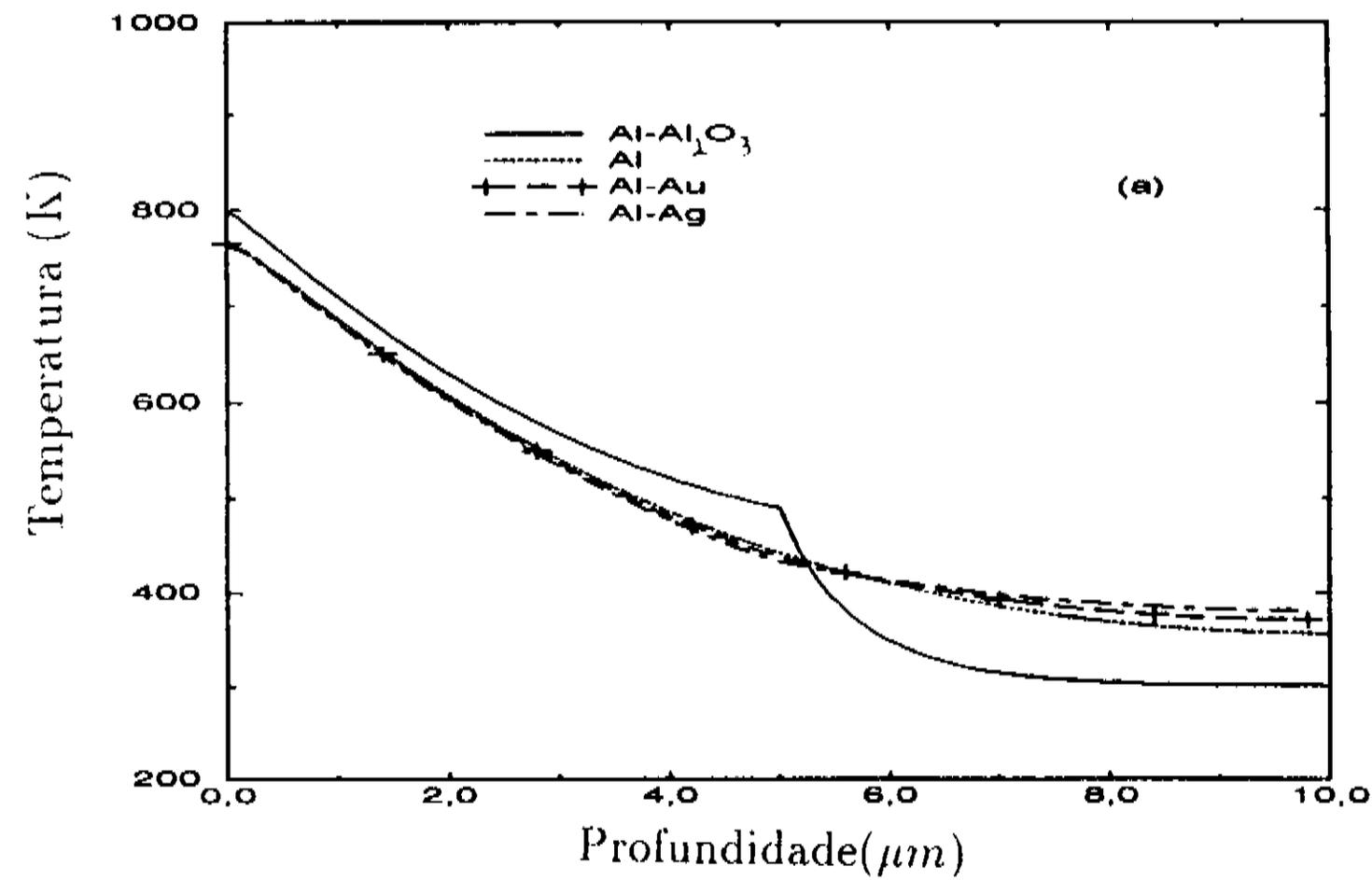
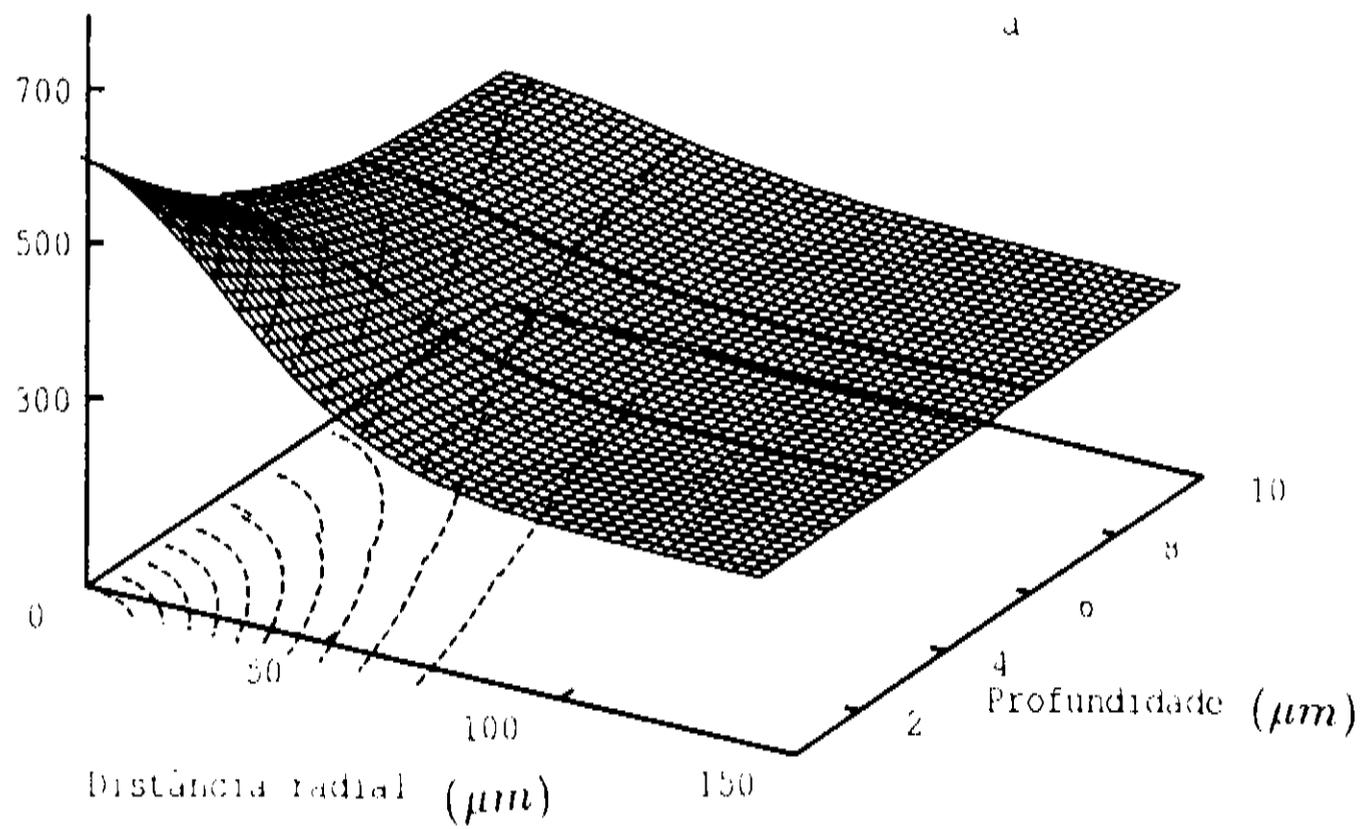


Figura 4.21: Temperaturas nos centros das amostras , nos instantes $t = 1,8\tau_0$ (Fig.[4.21-(a)]) e $t = 3,6\tau_0$ (Fig.[4.21-(b)]) para amostras de $Al - Al_2O_3$, Al, Al-Au, Al-Ag de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250ns$, $I_0 = 30MW/cm^2$ e $\rho_0 = 50\mu m$.

Finalmente, analisando detidamente a forma das isotermas, em cada caso, pode-se concluir que, pelo menos em princípio, a variação dos parâmetros térmicos com a profundidade pode fornecer um mecanismo operacional factível de conformação paramétrica da forma dos furos produzidos com laser, que são tipicamente conificados da superfície de incidência para o interior do material. Buscando examinar este fato em maiores detalhes apresentamos na próxima secção os resultados de cálculos com nosso modelo para o aquecimento de materiais heterogêneos não-estratificados. Antes, vejamos o caso de amostras estratificadas em multicamadas.

Esta conformação tem, além do mais, um grande interesse prático, pois materiais de múltiplas camadas constituem, hoje em dia, materiais de uso comum em vários campos da tecnologia de ponta e nos laboratórios de pesquisa. Enfim, como mais um teste do nosso algoritmo de cálculo, vamos aplicá-lo em amostras de três camadas. Na primeira amostra arranjaremos os materiais em ordem crescente de difusividade térmica, a saber, Al-Au-Ag. Na segunda, vamos colocá-los em ordem oposta Ag-Au-Al. As resistências térmicas nas interfaces serão desprezadas, e as temperaturas nas faces de contato serão iguais. Os resultados de nossos cálculos, sob a forma de perfis de temperatura, quando a temperatura no centro da superfície atinge o valor máximo, estão dadas nas Figs.[4.22-(a)] e [4.22-(b)] . As isotermas correspondentes estão nas Figs.[4.23-(a)] e [4.23-(b)] e a evolução temporal dos perfis de profundidade térmicos axiais é mostrada na Fig. [4.24], para as amostras Ag-Au-Al e Al-Au-Ag.

Temperatura (K)



Temperatura (K)

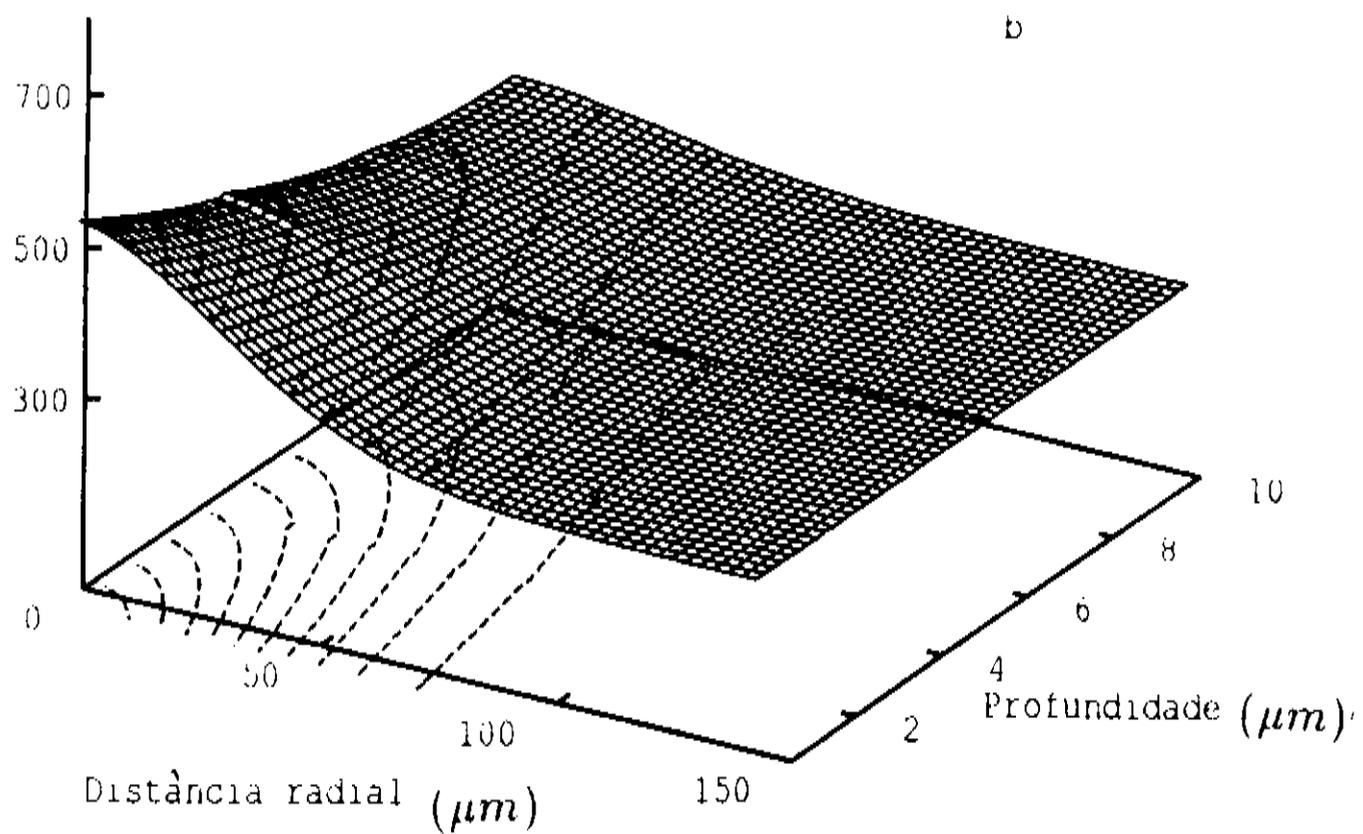


Figura 4.22: Distribuição espacial de temperatura, no instante $t=1,8 \tau_o$, para as amostras de Al-Au-Ag (Fig.[4.22-(a)]) e Ag-Au-Al (Fig.[4.22-(b)]) de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$.

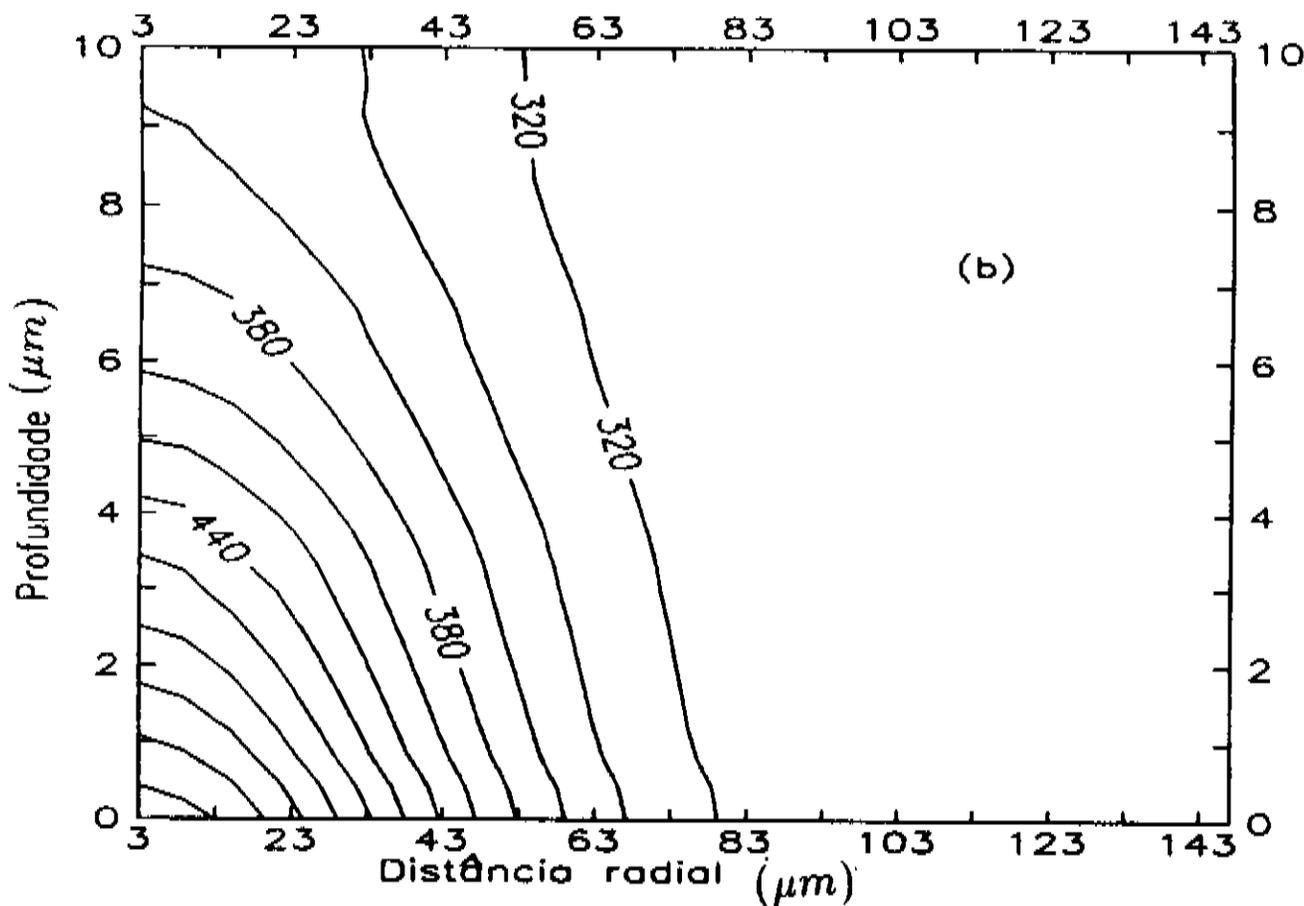
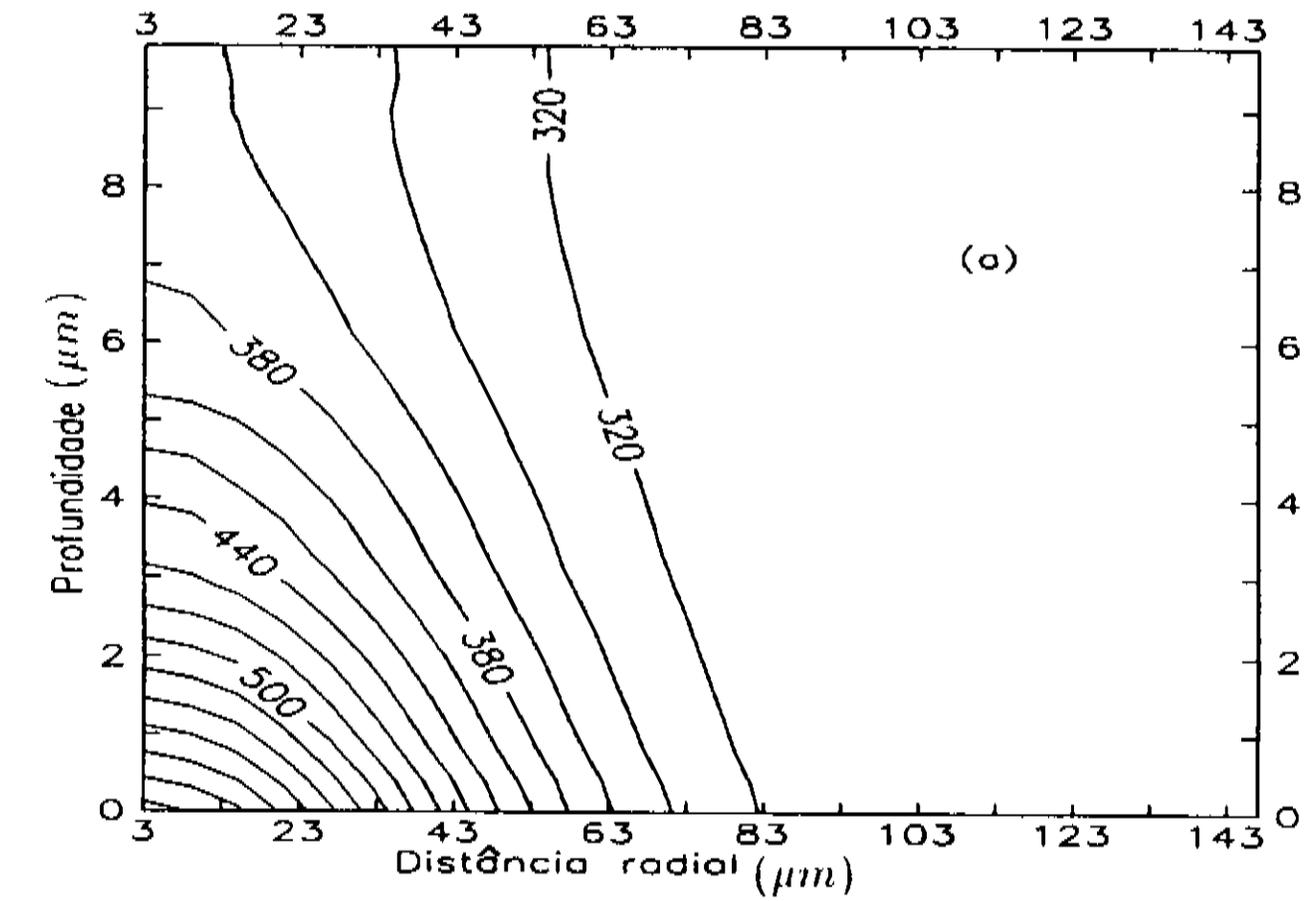


Figura 4.23: Isotermas de temperaturas, no instante $t=1,8 \tau_o$, para as amostras de Al-Au-Ag (Fig.[4.23-(a)]) e Ag-Au-Al (Fig.[4.23-(b)]), de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$.

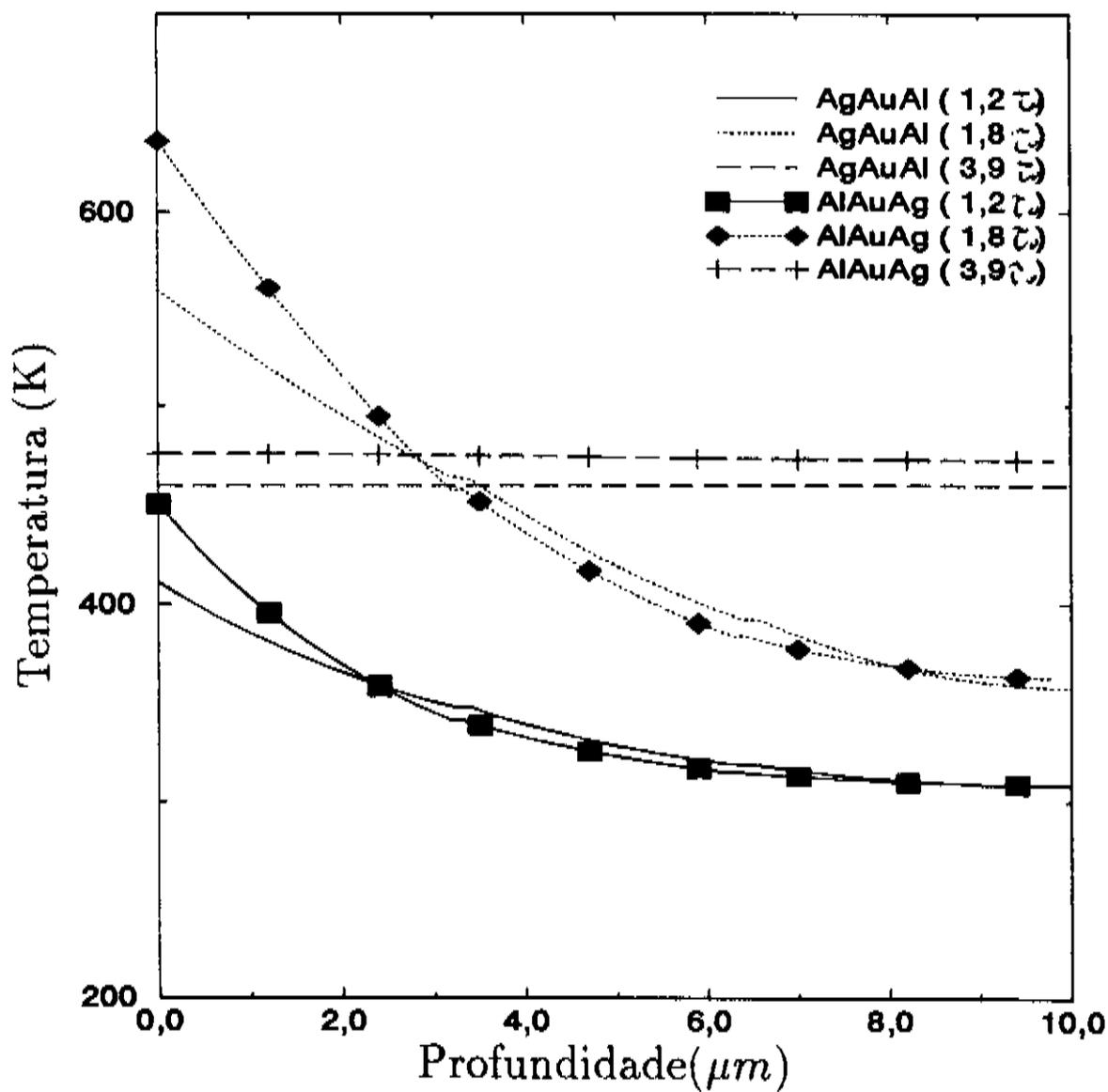


Figura 4.24: Evoluções temporais das temperaturas axiais em função da profundidade para amostras de Ag-Au-Al e Al-Au-Ag de $10\mu m$ de espessura, $150\mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_o = 250ns$, $I_o = 30MW/cm^2$ e $\rho_o = 50\mu m$.

4.4 Aquecimento de materiais sólidos heterogêneos

Enfim, conforme comentamos na secção anterior, e como aplicação final de nosso modelo, no contexto desta Tese, vamos considerar o aquecimento de sólidos cujos parâmetros térmicos variam continuamente com a profundidade, além de variarem com a temperatura. Nosso sólido tem em uma de suas superfícies as mesmas grandezas paramétricas

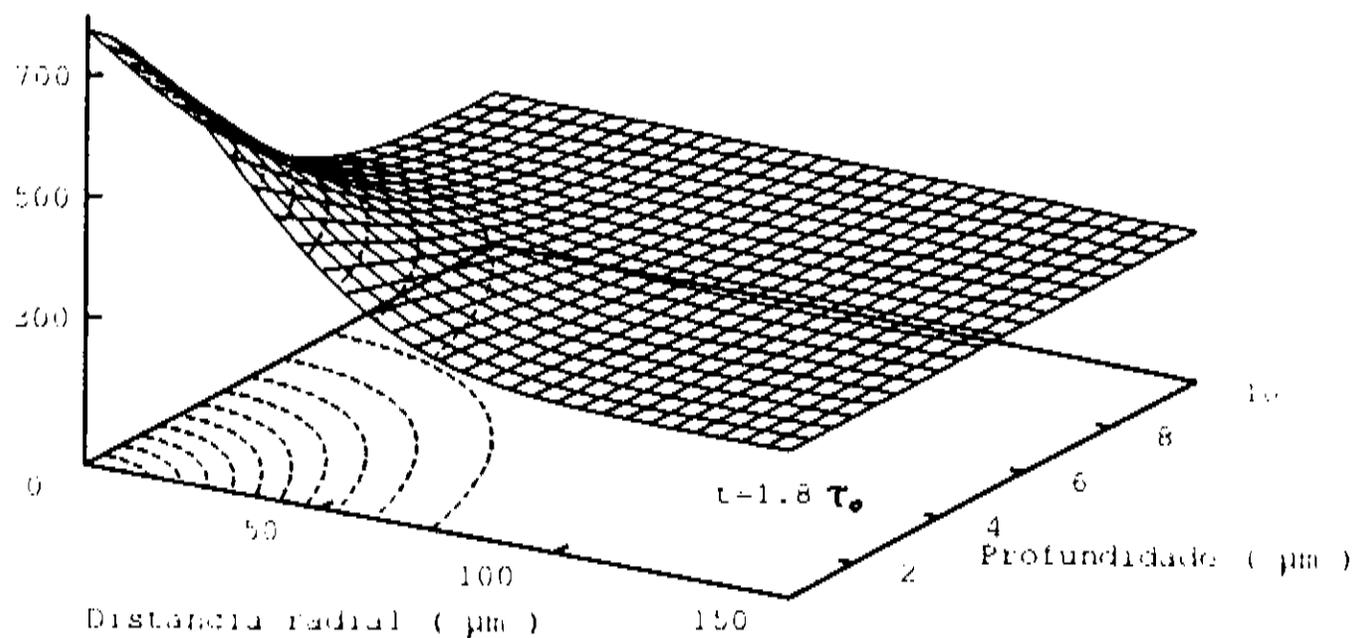
do alumínio e, à medida que penetramos no material, sua difusividade térmica e sua condutividade térmica decrescem exponencialmente. Sejam :

$$K(T, Z) = a_o e^{a_i z} K(T) \quad (4.3)$$

$$\kappa(T, Z) = b_o e^{b_i z} \kappa(T) \quad (4.4)$$

as expressões correspondentes para a condutividade e a difusividade térmicas. Aqui as constantes a_o , a_i , b_o e b_i são determinadas de tal modo que os parâmetros na superfície irradiada pelo laser sejam os mesmos do alumínio e, na superfície oposta, os mesmos do óxido de alumínio (Al_2O_3), com $K(T)$ e $\kappa(T)$ dadas nas Tabs. [4.1], [4.2] e [4.3].

Temperatura (k)



Temperatura (k)

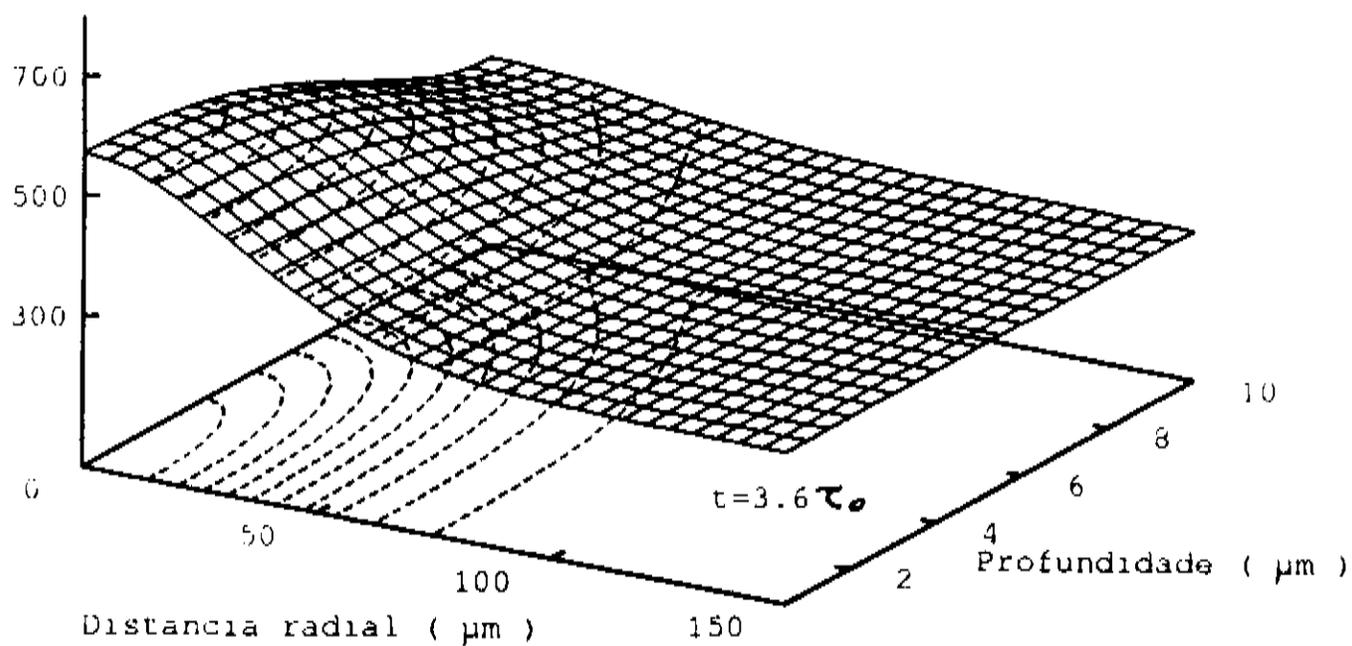


Figura 4.25: Distribuição espacial de temperatura, nos instantes $t = 1,8 \tau_0$ (Fig.[4.24-(a)]) e $t = 3,6 \tau_0$ (Fig.[4.24-(b)]) para uma amostra cujos parâmetros térmicos variam com a profundidade, de $10 \mu\text{m}$ de espessura, $150 \mu\text{m}$ de raio, aquecida com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250 \text{ns}$, $I_0 = 30 \text{MW}/\text{cm}^2$ e $\rho_0 = 50 \mu\text{m}$.

Consideramos uma amostra deste material de forma cilíndrica com $10\mu m$ de espessura e $150\mu m$ de raio, irradiada com um pulso laser gaussiano com as seguintes características: $\rho_o = 50\mu m$, $\tau_o = 250ns$ e $I_o = 30MW/cm^2$. Nossos cálculos levaram aos perfis tridimensionais de temperatura mostrados na Fig. [4.25(a)-(b)] para dois instantes diferentes, juntamente com as curvas de contorno que mostram as isoterms. As Figs. [4.26a] e [4.26b] mostram os resultados de nossos cálculos para os perfis axiais térmicos para a nossa amostra. Para comparação damos, também, os perfis para amostras semelhantes de Al , Al-Al₂O₃. Nota-se que a curva para o material em questão ocupa uma posição intermediária entre a curva para o alumínio puro e para a amostra de dupla camada.

É interessante ver que estes resultados corroboram definitivamente nossa hipótese de que se quisermos dirigir a forma do avanço da frente de calor, temos que controlar (conformar) além da forma espacial do pulso laser, os parâmetros térmicos do material. Compare as isoterms figuras [4.5],[4.18] e [4.25] e veja como elas se modificam com as mudanças nas difusividades e condutividade térmicas. Isto lança o interessante desafio de gerar perfis de $K(z, T)$ e $\kappa(z, T)$ que levem a um perfil axial térmico pré-determinado.

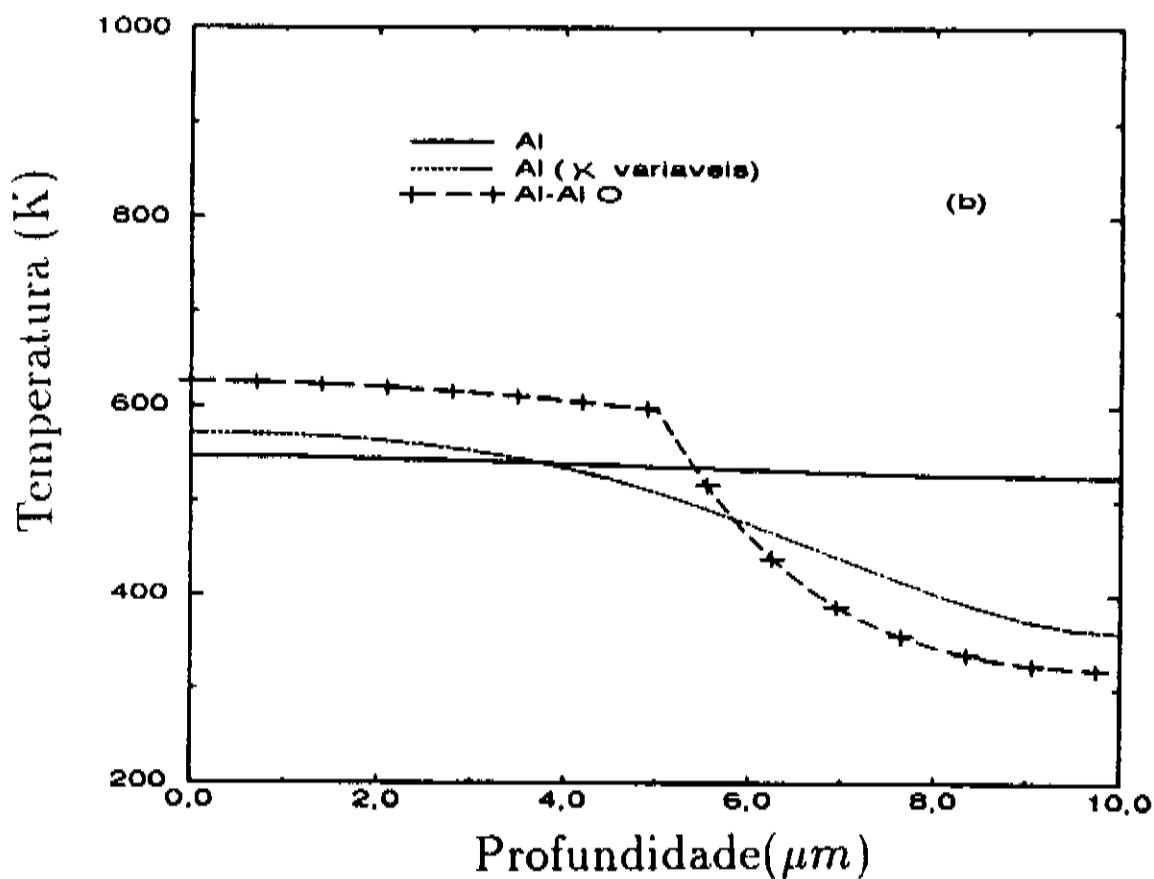
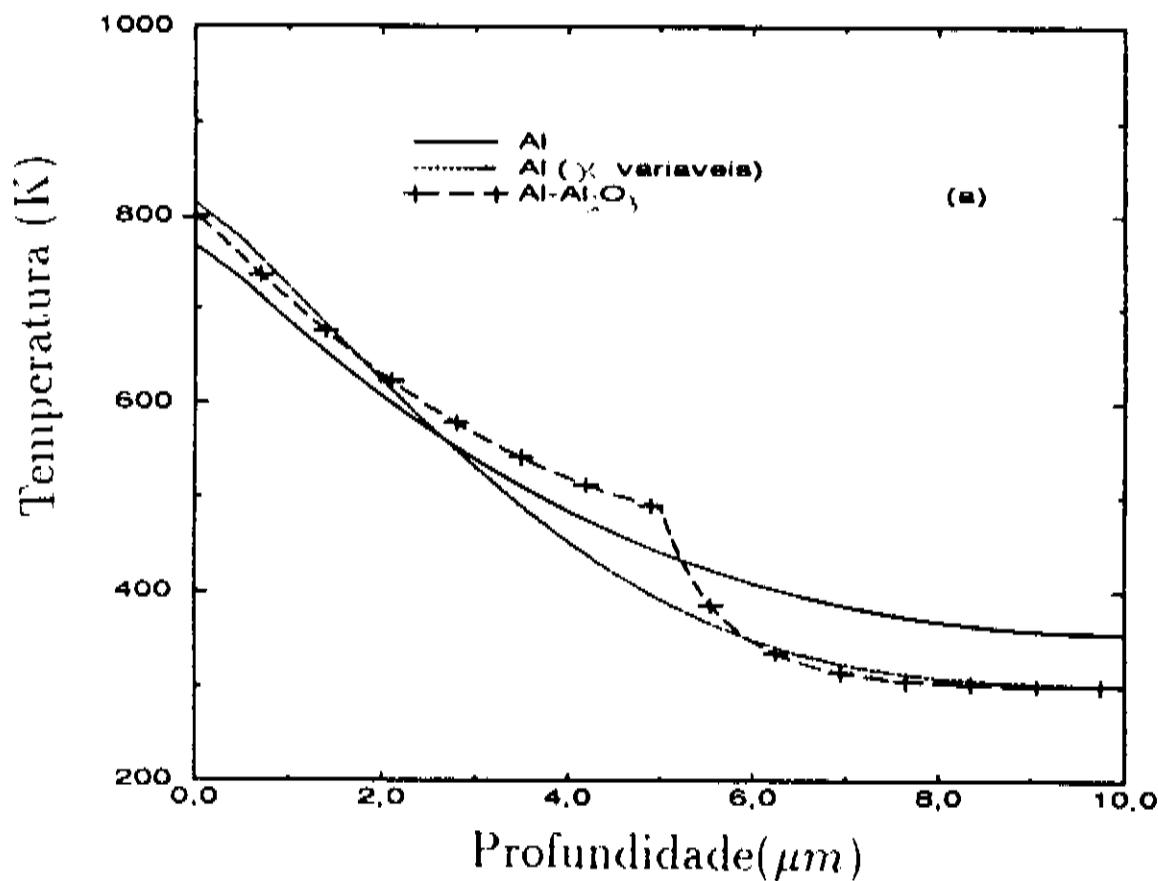


Figura 4.26: Temperaturas em função da profundidade, nos instantes $t = 1,8 \tau_0$ (Fig.[4.25-(a)]) e $t = 3,6 \tau_0$ (Fig.[4.25-(b)]) para amostras de Al, Al (parâmetros térmicos variando com a profundidade), Al_2O_3 de $10 \mu m$ de espessura, $150 \mu m$ de raio, aquecidas com um pulso laser gaussiano com $\tau_0 = 250 ns$, $I_0 = 30 MW/cm^2$ e $\rho_0 = 50 \mu m$.

4.5 Considerações finais

Tratamos nesta Tese, na forma mais completa possível, o problema do aquecimento de um material qualquer tendo como fonte de calor a conversão térmica da energia eletromagnética transportada por um feixe de laser pulsado. Formulamos um modelo do processo físico que, contemplando a teoria de difusão do calor de Fourier, inclui os efeitos de retro-alimentação sobre o processo de aquecimento em si que advém do fato de que os próprios parâmetros determinantes do processo são continuamente modificados pelo próprio aquecimento que causam ou controlam.

Começamos tratando o caso em que um pulso de laser de Nd-YAG é usado para aquecer amostras metálicas homogêneas [1]. Ficou demonstrada a importância de se levar em conta os efeitos da temperatura sobre todos os parâmetros físicos relevantes, ao compararmos os resultados obtidos com nosso modelo, e aqueles obtidos com o tratamento linear, e com os resultados experimentais. As temperaturas máximas calculadas para as amostras variam bastante de um tratamento para outro. Um dos parâmetros cuja variação com T é da maior importância é a refletividade, visto que ela determina a parcela da energia do pulso laser que se acopla ao material, e é convertida em calor. O fato é que, apesar da refletividade dos metais estudados variar em torno de 4% ao longo do intervalo de temperaturas de interesse, a energia absorvida pode sofrer variações acima de 50%, quando a temperatura varia da temperatura ambiente à temperatura de fusão dos metais. A variação do coeficiente de absorção com a temperatura tem importância menor no processo, pelo fato de que nos metais o comprimento de penetração óptico é da ordem de 10nm, e para nossos cálculos numéricos a malha espacial tem dimensões típicas de 100nm (menor valor permitido pela teoria de Fourier). Portanto,

a quase totalidade da energia do pulso transmitido é absorvida na superfície do metal. Nosso modelo permitiu revelar, de maneira clara, a influência da espessura da amostra e da duração do pulso óptico sobre a distribuição de temperatura nas amostras, suas taxas locais de variação, e seus perfis axiais térmicos. Mostramos que em amostras termicamente finas as amostras com menor espessura atingem temperaturas maiores e que, mantida a fluência do pulso, quanto mais curto ele for maiores serão as temperaturas atingidas e as taxas máximas de aquecimento e resfriamento. Um dos fatores determinantes da forma da frente de calor é o perfil espacial do pulso laser. Estes fatos foram especificamente demonstrados para o caso de amostras metálicas usando pulsos gaussianos e em forma de cartola.

A sensibilidade de nosso modelo foi comprovada quando o aplicamos ao estudo do aquecimento de materiais estratificados [2]. Estudando sistematicamente o efeito do substrato sobre as temperaturas nas superfícies das amostras, conseguimos evidenciar mesmo pequenas variações de temperaturas, ainda que os parâmetros térmicos dos substratos se modificassem muito pouco, como no caso de uma amostra de alumínio com substrato de ouro ou de prata. Ficou claro que quanto menor forem as condutividades e as difusividades térmicas dos substratos, maiores serão as temperaturas atingidas na superfície das amostras. A forma das isothermas depende, também, significativamente dos substratos.

Finalmente, quando aplicado ao problema do aquecimento de materiais heterogêneos nosso modelo revelou, de forma definitiva, a influência da temperatura sobre os parâmetros térmicos que variam espacialmente, e como isto se reflete no avanço das frentes de calor, na forma das isothermas, e daí, sobre a provável forma dos furos praticados no material com pulsos de laser.

Concluimos, enfim, que é possível o controle paramétrico do aquecimento a laser, controlando a forma e a duração do pulso laser , modificando ou modulando os parâmetros físicos do material e do substrato.

Bibliografia

- [1] O. O. Diniz Neto and C.A.S. Lima, Nonlinear three-dimensional temperature profiles in pulsed heated solids, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 1795-1804 (1994)
- [2] O. O. Diniz Neto, P. H. Sakanaka e C. A. S. Lima, *Anais do V Simpósio Estadual de Laser e Aplicações* , 317-320, S.P.(1992)
- [3] J.R. Berreta, F.E. Costa, W. Rossi, N.D. Vieira, *Anais do V Simpósio Estadual de Laser e Aplicações* , 325-329, S.P.(1992)
- [4] R.E. Harrington, *J. Appl. Phys.* **38**, 3266-3270 (1967)
- [5] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G. Klemens, *Thermophysical Properties of Matter: Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys*, New York / Washington: IFI / Plenum, Vol. 1 (1970)
- [6] B. Luther-Davies, A.P. Radlinski, A. Calka, *J. Appl. Phys.* **66** 3293 (1989)

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Desenvolvemos nesta Tese um modelo físico e uma metodologia especial de cálculo numérico iterativo auto-consistente para determinar a distribuição de temperatura transiente em materiais aquecidos a laser, levando em conta a influência da variação da temperatura sobre todos os parâmetros físicos que regem aquele processo. O processo de realimentação que isto enseja torna a equação diferencial parabólica, que descreve a difusão de calor no sólido, matematicamente não-linear. Nosso tratamento é bastante completo. Não impomos nenhuma restrição quanto ao tipo, forma e dimensões das substâncias irradiadas, nem tampouco quanto à natureza, forma espacial ou temporal do pulso laser, e nem às relações entre as dimensões da amostra e do feixe laser. Levamos em conta as variações do coeficiente de absorção e da refletividade com a temperatura e as perdas de energia por radiação nas superfícies das peças aquecidas com lasers. Assim, as condições de contorno variam com o tempo e com a temperatura, o que torna nosso método extremamente geral. Para os casos onde se irradiam amostras com lasers contínuos, obtivemos além das soluções transientes, as soluções es-

tacionárias. A precisão obtida por nossos cálculos é determinada pelos limites da teoria clássica de difusão de calor de Fourier. Foram desenvolvidos três algoritmos de cálculo. O primeiro aplica-se aos sólidos homogêneos, o segundo aos materiais estratificados e o terceiro às substâncias heterogêneas onde as condutividades e difusividades térmicas variam continuamente com a profundidade. Nosso trabalho tinha como principal objetivo permitir-nos investigar, de forma sistemática, a possibilidade do controle paramétrico do processamento de materiais com lasers.

Quando aplicamos nossa metodologia para estudar detalhadamente amostras metálicas homogêneas, foi possível por em evidência o efeito da dependência térmica dos vários parâmetros do material sobre o processamento a laser. Demonstramos a importância de se levar em conta as variações dos parâmetros físicos com a temperatura, quando comparamos os resultados obtidos com nosso modelo, (tratamento não-linear completo) com os resultados do tratamento linear, e estes, com os resultados experimentais diretos ou indiretos. Os valores das temperaturas máximas atingidas pelas amostras variam significativamente de acordo com o tratamento usado. A refletividade revelou-se um parâmetro fundamental. A influência de parâmetros como a espessura da amostra, a forma e a duração do pulso foi devidamente mapeada. Estudamos como a difusividade térmica controla o processo no interior do material. A influência destes parâmetros sobre a distribuição de temperatura, taxas de aquecimento e resfriamento e perfis axiais térmicos foi longamente estudada. As aplicações foram amplas, incluindo desde amostras homogêneas a materiais multi-camadas e materiais heterogêneos. Concluímos que se quisermos controlar o avanço e a forma da frente de calor no sólido, a temperatura máxima e o tempo necessário para alcançá-la, as taxas de aquecimento e resfriamento, dentre outros, devemos trabalhar tanto com os parâmetros térmicos, que controlam o fluxo de calor dentro do material, como com os parâmetros ópticos, que representam

como a radiação laser interage com o sólido e, portanto, controlam a captação de energia eletromagnética e sua conversão térmica.

Esta Tese fornece, enfim, a ferramenta necessária para se estudar o controle paramétrico do processamento de materiais com laser.

Há muito ainda a ser feito a partir da sólida base aqui lançada, pela primeira vez. Assim, quanto as perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos em primeiro lugar, aplicar nosso método ao estudo do laser de diodo com heteroestruturas de materiais semicondutores para verificar a influência dos efeitos térmicos gerados pela corrente de injeção e a própria radiação na sintonização do laser. Em segundo lugar, vamos ampliar nosso algoritmo de cálculo para incluir o efeito das mudanças de fase termodinâmicas em nossas amostras, ou seja, para ultrapassarmos o limiar de fusões e alcançarmos a temperatura de vaporização, resolvendo conjuntamente com a equação de difusão de calor a equação de difusão de matéria. Paralelamente, pretendemos desenvolver uma interface interativa para nosso programa de tal maneira que outros pesquisadores, com conhecimento básico de computação, possam usar nosso método. Finalmente, queremos partir para a realização de experimentos que possam ser interpretados com nosso modelo e comprovar suas previsões. Entre eles estão a irradiação de amostras de filmes metálicos, com diferentes substratos, com laser de Nd-YAG e determinar a potência do laser no limiar de dano à superfície, examinando o dano produzido com um microscópio de tunelamento. Inclui-se também, a perfuração de amostras com laser, a determinação dos perfis das crateras, suas dimensões, os tempos necessários para iniciar a fusão da superfície e outros parâmetros do processamento, e verificar se os resultados experimentais são compatíveis com as previsões teóricas de nosso modelo. Enfim, a generalidade do modelo desenvolvido, e as características únicas da metodologia de cálculo numérico

iterativo auto-consistente, que produzimos nesta Tese, permitem-nos antever imensas aplicações, inclusive fora do campo específico de trabalho a que nos cingimos aqui.