

MEDIDAS DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$

(SUPERCONDUTOR DE ALTO T_c)

COM TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS

por : Alcides José de Paula Braga

orientador : Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar

*Este exemplar corresponde a
edição final da tese defendida
pelo aluno e aprovada pela comissão
de Campinas, 14 de janeiro de 1988
Carlos Lenz Cesar.*

Tese apresentada como pré-requisito
para a obtenção do Título de Mestre
em Física pela Universidade Estadual
de Campinas .

Janeiro/88

Classif. _____
Autor _____
V. _____ Ex. _____
Lote 20: 9443
IF

I. FÍSICA - UNICAMP
n.º de _____ TM
n.º de _____ 1373 m
_____ ed. v. _____ ex. _____
n.º Tombo. TM 709
0102188

CM 000 354/2 18

Agradecimentos

Agradeço ao amigo Carlos Lenz Cesar pela orientação deste trabalho .

Agradeço aos amigos

Prof. Alvin Kiel

Prof. Josué Mendes Filho

Prof. Antônio F. S. Penna

Prof. Spero P. Morato

Prof. Laércio Gomes

Prof. Marta M. F. Vieira

Prof. Aderbal C. Oliveira

Prof. Dimitrios G. Bozinis

Régis T. Neuenschwander

e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho .

A Denise e ao Flávio

RESUMO

Esta tese se constitui no projeto , construção e caracterização de uma célula fotoacústica para um intervalo extenso de temperaturas (77 K a 323 K) e , como aplicação principal , medidas da difusividade térmica em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ no intervalo de temperatura entre 77 K e 120 K . Obtivemos a caracterização das transições supercondutoras em três amostras diversas deste composto , manifestadas através da descontinuidade no comportamento normal da difusividade térmica .

Antes de sua aplicação ao supercondutor , a célula foi testada em todo o intervalo de temperatura entre 77 K e 300 K com uma amostra de Silício cristalino . A possibilidade de cobertura de uma faixa larga de valores para a difusividade térmica do Silício , com a utilização de nossa célula , permitiu pela primeira vez sua determinação direta abaixo de 200 K de temperatura .

Índice Geral

Introdução	1
Referências	7
Capítulo 1 - Métodos de Medida da Difusividade Térmica	
I. Métodos Fotoacústicos de Medida da Difusividade	
Térmica	10
Ia. A Técnica Fotoacústica	10
Ib. Método de Yasa e Amer	12
Ic. Método da Diferença de Fase	13
Id. Método do Feixe Transversal	15
II. Outro Tipo de Medida Fototérmica :	
Método de "Flash"	17
Referências	19
Capítulo 2 - Teoria de Difusão em Fotoacústica	
I. Introdução	21
II. Formalismo Geral de Funções de Green	22
IIa. Funções de Green	22
IIb. Solução de Uma Equação	
Linear Geral	23
IIc. Relação de Reciprocidade	26

III. Problema da Difusão em Três Dimensões	28
IIIa. Amostras Semi-Infinitas ou	
Termicamente Grossas	28
IIIb. Amostras Finas (Caso Geral)	30
IV. Sinal Fotoacústico	33
IVa. Geração do Sinal Fotoacústico	33
IVb. Função de Green para o Sinal	
Fotoacústico	35
IVc. Condições para a Validade do Modelo	
Unidimensional	36
V. Aplicações a Dois Métodos de Medida da	
Difusividade Térmica	41
Va. Método da Diferença de Fase	41
Vb. Método do Feixe Transversal	42
Referências	46

Capítulo 3 - Construção e Caracterização da Célula

Fotoacústica para Baixas Temperaturas

I. Apresentação	47
Ia. Sistema Óptico	49
Ib. Sistema de Vácuo e Suprimento de Hélio	50
Ic. Sistema de Detecção do Sinal	
Fotoacústico	51
Id. Sistema de Controle de Temperatura	55

II. Caracterização da Célula Fotoacústica	59
IIa. Medida da Primeira Ressonância de Helmholtz	59
IIb. Teste do Método em Baixas Frequências	60
III. Medida da Difusividade Térmica do Silício	61
Referências	62

Capítulo 4 - Medida da Difusividade Térmica do Supercondutor

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ e Discussão a Respeito dos Resultados

I. Caracterização da Amostra	63
II. Medida da Difusividade Térmica	64
III. Análise dos Resultados	67
Referências	71

INTRODUÇÃO

A medida da difusividade térmica permite obter informações sobre o comportamento da matéria, quando excitada por fontes térmicas não-estacionárias. Em uma primeira abordagem, ela determina quão rápido uma parte do corpo é capaz de responder a um desequilíbrio térmico local.

De um ponto de vista macroscópico, a difusividade térmica é a medida do aumento de temperatura em unidade de tempo para uma mudança unitária no gradiente de temperatura por unidade de comprimento (1). Esta definição é obtida diretamente da equação de continuidade de calor e da lei empírica de Fourier.

Por outro lado, de um ponto de vista microscópico, a difusividade, associada a um único tipo de portador de entropia, é a medida direta do produto da velocidade quadrática média e do livre caminho médio deste portador. Isto a difere da condutividade térmica, a qual envolve o calor específico do portador. Este fato pode ser entendido a partir da relação existente entre a difusividade térmica (α) e três outras propriedades físicas - calor específico (C), condutividade térmica (K) e densidade mássica (ρ): $\alpha = K / \rho C$. Esta relação, bem como a derivação da equação de difusão, são apresentadas em diversos trabalhos básicos sobre o assunto, entre eles o de Carslaw et al (2).

A despeito do fato de ser uma quantidade derivada, interrelacionando três outras propriedades, a difusividade térmica é reconhecida como uma quantidade física importante por

si (1) .Entretanto o desenvolvimento de técnicas de medidas e sua aplicação à métodos transientes (onde participam excitações não-estacionárias) , têm possibilitado o uso destes métodos como forma de derivação de valores para a condutividade térmica . Kaspar e Zehms (3) reconhecem que a medida de difusividade em sólidos é mais que um método indireto para a determinação da condutividade térmica . Sob certas condições esta medida revela fenômenos de condução térmica não manifestada nos métodos estacionários .

Todos os materiais , evidentemente , conduzem calor em maior ou menor quantidade , e tal como para a determinação da condutividade térmica em regime estacionário , os métodos de medida da difusividade são sensíveis ao problema de perdas de calor em contatos . Estas perdas são minimizadas quando o tempo de medida é reduzido . Os intervalos de tempo envolvidos em processos transientes são muito menores do que em processos estacionários ou mesmo periódicos (como no caso da fotoacústica). No último caso , entretanto , ondas térmicas propagantes são atenuadas em dimensões muito pequenas , controladas pela frequência de modulação da fonte geradora de calor , de forma que o problema de transferência possa ser minimizado com uma medida mais localizada na amostra .

Medidas de condutividade térmica em inúmeros materiais, apresentadas na literatura (1) , mostram uma grande dispersão , decorrente , não só das diferentes formas de preparação destes materiais , mas principalmente da dificuldade encontrada pelos pesquisadores nas medidas de condutividade térmica em regime estacionário . Entretanto , os valores atribuídos à difusividade

térmica dos mesmos materiais apresentam muito maior concordância entre os inúmeros métodos não-estacionários propostos para sua medida (1) .

Para cada conjunto de condições de contorno há uma solução única para a equação de difusão , a partir da qual surge um possível método para medida de α . Desde de que a escolha de condições de contorno é uma prerrogativa do pesquisador , uma variedade muito grande de métodos torna-se possível (1,2,4 e 5) .

Entre os métodos de medida da difusividade térmica se incluem os periódicos , nos quais se aplicam excitações térmicas periódicas . Entre estes se destacam os que utilizam o efeito fotoacústico . O princípio para a detecção do efeito fotoacústico (6) é a medida do sinal acústico produzido por uma amostra encerrada em uma célula fechada , preenchida com gás , quando iluminada por radiação modulada na frequência de áudio (7) . O processo de conversão de radiação luminosa em som depende das propriedades ópticas e térmicas da amostra , entre elas o coeficiente de absorção óptica , condutividade térmica , calor específico e difusividade térmica . Entre os métodos fotoacústicos destacamos o método de diferença de fase (5) , descrito no capítulo 1 desta tese . Sua simplicidade e precisão tornam-no ideal em nossas aplicações para a medida da difusividade térmica em um intervalo extenso de temperatura (8) .

O interesse crescente em fenômenos físicos que acompanham as transições de fase na matéria (9 a 14) , tem estimulado grande número de pesquisadores na área experimental ao desenvolvimento de técnicas capazes de acompanhar variações de propriedades

físicas específicas durante tal processo , como constante dielétrica , condutividade térmica , calor específico , coeficientes de expansão térmica e condutividade térmica . Entretanto não encontramos na literatura algo que afirmasse sobre a possibilidade de utilização da medida da difusividade térmica como forma de caracterização de algum tipo de transição de fase .

O grande interesse em torno das transições supercondutoras nos compostos cerâmicos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ nos estimulou à aplicação da técnica de medida da difusividade térmica na caracterização destas transições (8) . Além disso , a simples relação recíproca existente entre o calor específico e a difusividade , possibilitou confrontar nossos resultados com os obtidos por Kitazawa et al (15) na medida do calor específico destes compostos .

A parte experimental deste trabalho se resume em projeto , construção e caracterização de uma célula fotoacústica para um intervalo extenso de temperaturas (77 K a 323 K) e , como aplicação principal , medidas da difusividade térmica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ no intervalo de temperatura entre 77 K e 120 K (8) . Nesta aplicação obtivemos a caracterização das transições supercondutoras em três amostras diversas deste composto , manifestada através da descontinuidade da difusividade térmica . Além disso , este procedimento permitiu-nos obter uma estimativa do acoplamento elétron-fonon , partindo-se da temperatura crítica medida pela difusividade térmica , estimando-se a descontinuidade do calor específico , onde se supõe nenhuma variação significativa da condutividade térmica em torno da temperatura de transição (16) e aplicando-se o resultado do cálculo da

densidade de estados no nível de Fermi , a partir da teoria de " linear-argument-plane-wave (LAPW) " (15) para determinação do coeficiente linear do calor específico eletrônico em função da temperatura no estado normal deste composto (17) .

Três características básicas distinguem esta célula fotoacústica das convencionais : <1> aplicação do método de diferença de fase (5) para medida da difusividade térmica em função da temperatura ; <2> inserção do compartimento da amostra no criostato mergulhado em nitrogênio líquido , substituindo o sistema de resfriamento por contato com "dedo-frio" e <3> iluminação da amostra por dois feixes de laser guiados por fibras ópticas .

O método de diferença de fase já havia demonstrado sua versatilidade na aplicação efetuada por seus autores em Germânio e Silício à temperatura ambiente (5) . A inserção da amostra no criostato permitiu o desenvolvimento de um sistema de controle de temperatura capaz de manter o porta amostras em equilíbrio térmico durante horas , se necessário . As medidas de temperatura foram realizadas com uma sensibilidade de 0,06 K . Além disso , a amostra foi mantida afastada da região de altos gradientes de temperatura e pressão , minimizando as dificuldades normalmente encontradas na retenção de Hélio gasoso no interior da célula para realização de medidas em baixas temperaturas (18,19) .

A iluminação da amostra por meio de duas fibras ópticas multimodos substituiu o sistema de iluminação por meio de janelas ópticas , antes de tudo , simplificando o projeto da célula , porém limitando sua aplicação ao espectro de radiação guiável

pelas fibras .

Antes de sua aplicação ao supercondutor , a célula foi testada em todo o intervalo de temperatura entre 77 K e 300 K com uma amostra de Silício cristalino , e em seguida efetuada a comparação com valores obtidos por outras técnicas (1) . A possibilidade de cobertura de uma faixa larga de valores para a difusividade térmica do Silício , permitiu pela primeira vez sua determinação direta abaixo de 200 K de temperatura .

No capítulo 2 desta tese desenvolvemos uma teoria geral em fotoacústica , com o objetivo de estudar o comportamento dos modelos unidimensionais em geometrias tridimensionais (20) . Obtiveram-se assim , as condições necessárias para a validade destes modelos e sua aplicação à dois métodos fotoacústicos de medida da difusividade térmica , o método do feixe transversal (4) e o método da diferença de fase , este último aplicado em nossas medidas em Silício e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. A aplicação da técnica de funções de Green e do método de imagens possibilitou a descoberta de um comportamento diverso para a função de Green . Em condições muito específicas , observou-se sua dependência com a recíproca da condutividade térmica , relação esta livre de toda a interferência de outros parâmetros térmicos (20) .

REFERÊNCIAS DA INTRODUÇÃO

- (1) Touloukian , Y. S. ; Powell , R.W. ; Ho , C.Y. and Nicolaou M.C. ; "Thermal Diffusivity" ; Incluído na série Thermophysical Properties of Matter (volume 10) IFI/Plenum , New York - Washington (1973)
- (2) Carslaw , H.S. and Jaeger , J.C. ; " Conduction of Heat in Solids " ; The Calaredon Press , Oxford , segunda edição (1959)
- (3) Kaspar , J. and Zehms , E.H. ; "A Diffusivity Measurement Technique for very High Temperatures " ; Air Force Rept. No. SAMSO-TR-70 , Aerospace Rept. No. TR-0059(9250-02)-1.31 (1970)
- (4) Cesar , C.L. ; Vargas , H. ; Mendes Filho , J. and Miranda , L.C.M. ; Appl. Phys. Lett. 43 (6) , 5555 (1983)
- (5) Pessoa , O. ; Cesar , C.L. ; Patel , N.B. ; Vargas , H. ; Ghizoni , C.C. and Miranda , L.C.M. ; J. Appl. Phys. 59 (4) , 1316 (1986)
- (6) Bell , G.A. ; Am. Jour. Sci. , terceira série , XX , 118 (1880)
- (7) Rosencwalg , A. and Gersho , A. ; J. Appl. Phys. 47 (1) (1976)

- (8) Gomes , L. ; Vieira , M.M.F. ; Baldochi , S.L. ; Lima , N.B. Novak , M.A. ; Vieira Jr. , N.D. ; Morato , S.P. ; Braga , A.J.P. ; Cesar , C.L. Penna , A.F.S. and Mendes Filho , J. ;
" Thermal Diffusivity Measurements on Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ " : Appl. Phys. Lett. ; aceito para publicação em 30 de Dezembro de 1987
- (9) Florian , R. ; Pelzi , J. ; Rosenberg , M. ; Vargas , H. and Wernhardt , R. ; Phys. Stat. Sol. (A) 48 , K35 (1978)
- (10) Pichon , G. ; Leliboux , M. ; Fournier , D. and Boccara , A.C. ; Appl. Phys. Lett. 35 (6) , 435 (1979)
- (11) Siqueira , M.A.A. ; Ghizoni , G.C. ; Vargas , J.I. ; Menezes , E.A. ; Vargas , H. and Miranda , L.C.M. ; J. Appl. Phys. 51 (3) , 1403 (1980)
- (12) Korpiun , P. ; Baumann , J. ; Luscher , E. ; Papamokos , E. and Tilgner , R. ; Phys. Stat. Sol. (A) 58 , K13 (1980)
- (13) Korpiun , P. and Tilgner , R. ; Phys. Stat. Sol. (A) 67 , 201 (1981)
- (14) Bechthold , P.S. ; Campagna , M. and Schober , T. ; Sol. Stat. Commun. 36 , 225 (1980)
- (15) Kitazawa , K. ; Atake , Tooru ; Ishii , H. ; Sato , H. ; Takagi , H. ; Uchida , S. ; Salto , Y. ; Fueki , K. and Tanaka , S. ; Jap. J. Appl. Phys. 26 , L478 (1987)

- (16) Jezowski , A. et al ; " Thermal Conductivity and Eletrical Resistivity of the high-Tc superconductor $YBa_2Cu_3O_x$, a ser publicado em Phys. Lett.
- (17) Mattheiss , L.F. and Hamann , D.R. ; Phys. Rev. Lett. ; aceito para publicação
- (18) Fernández , J. ; Etxabarría J. ; Tello , M.J. and Echarri A.L. ; J. Phys. D : Appl. Phys. 16 (1983)
- (19) Betchthold , P. S. ; Campagna , M. and Chatzipetros , J. ; Opt. Comm. 36 (5) (1981)
- (20) Braga , A. J. P. ; Cesar , C.L. , and Penna , A.F. ; "Conditions for the Validity of Unidimensional Models Photoacoustic Measurements" ; J. Appl. Phys. ; enviado para publicação

CAPÍTULO 1

Métodos de medida da Difusividade Térmica

1. MÉTODOS FOTOACÚSTICOS DE MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A seguir apresentamos três métodos fotoacústicos de medida da difusividade térmica sem, no entanto, nos aprofundarmos na análise destes métodos, cujos resultados estão fortemente estabelecidos. O método de Yasa e Amer (6) é particularmente importante para o nosso trabalho, por dar origem ao método da diferença de fase (7), utilizado nas medidas de difusividade de Silício e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. O método do feixe transversal voltará a ser discutido no capítulo 2, devido ao seu interesse teórico.

Antes porém, apresentamos uma breve discussão a respeito da técnica fotoacústica.

1.a A técnica fotoacústica

A descoberta do efeito fotoacústico deveu-se aos trabalhos de Alexander Graham Bell (2). Ele observou que materiais opacos à incidência modulada da luz solar, quando encerrados no interior de um compartimento fechado, emitem uma onda acústica na frequência de modulação da luz, audível por meio de um tubo ligado ao compartimento. Entretanto, sua aplicação como técnica de medida só foi possível a partir do desenvolvimento de microfones mais sensíveis.

O efeito fotoacústico em sólidos só veio a ser investigado a partir de 1973, com o trabalho de Parker (3), o qual mostrou que a oscilação da pressão no gás circunvizinho, gerada pela

vibração mecânica da amostra devido ao seu aquecimento intermitente , é em geral desprezível em relação à mesma oscilação gerada pelo efeito de difusão térmica . Esta teoria foi generalizada através de um modelo proposto por Rosencwaig e Gersho (denominado modelo RG) (4) .

A figura 1 mostra o esquema de uma célula fotoacústica , com geometria unidimensional , onde é aplicável o modelo RG . A luz modulada , que incide numa das interfaces da amostra , é absorvida e posteriormente relaxada em forma de calor . A difusão do calor gerado provoca uma variação periódica da temperatura na outra interface , de forma que uma pequena camada do gás próxima à superfície sofra expansões e contrações na forma de um pistão térmico . A consequente variação de pressão do gás no interior da célula é detectada pelo microfone . Este modelo inclui somente os processos de difusão , desde que em condições normais , efeitos de expansão térmica , devido ao aquecimento intermitente da amostra , ou efeitos termoelásticos , provocados pelos gradientes de temperatura no interior da amostra , podem ser desprezados (9 ,10 e 11) .

O modelo unidimensional que desenvolveremos a seguir , serve muito bem para uma visualização do comportamento da temperatura no interior da amostra , devido ao processo de difusão térmica . Se uma amostra (cuja difusividade é α) é excitada no ponto $x = 0$, instantaneamente , longe o suficiente das bordas , a distribuição de temperatura em seu interior é $T(x,t) = (1/4\alpha t) * \exp(-x^2/4\alpha t)$ (5) .

A figura 2a mostra as distribuições de temperatura no interior da amostra em dois instantes diferentes . Verifica-se

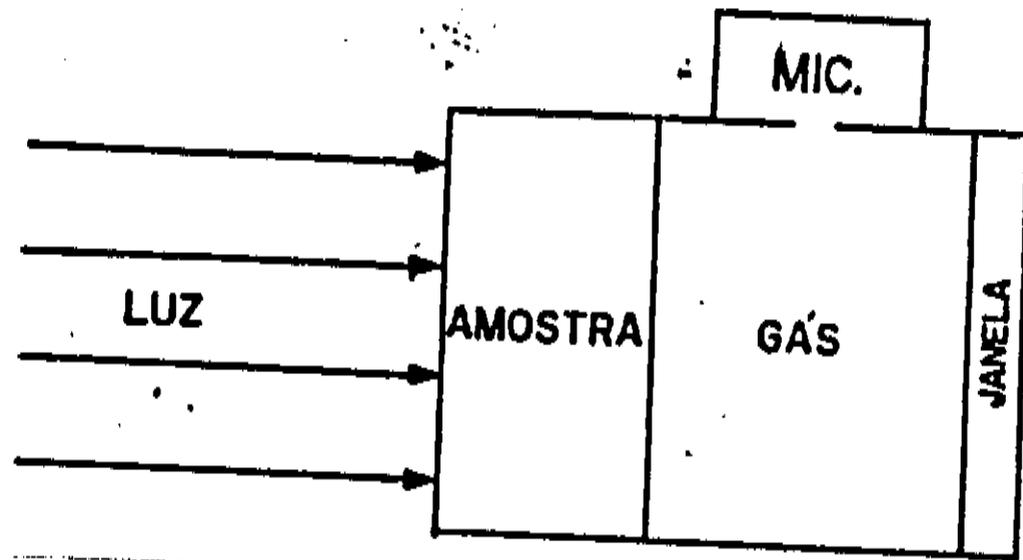
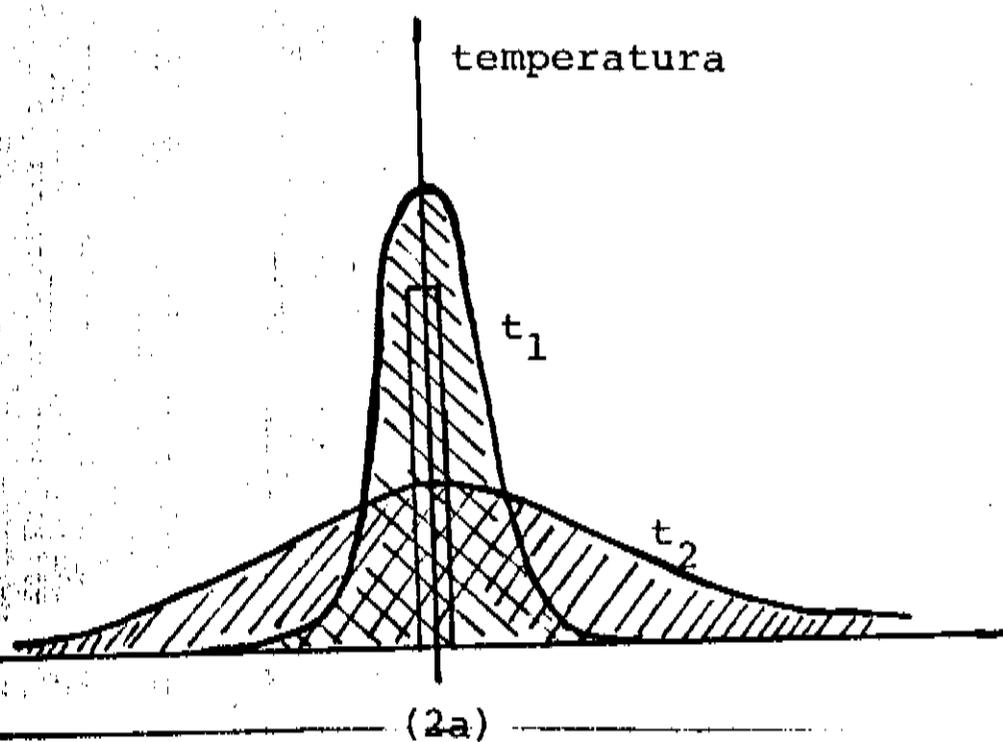
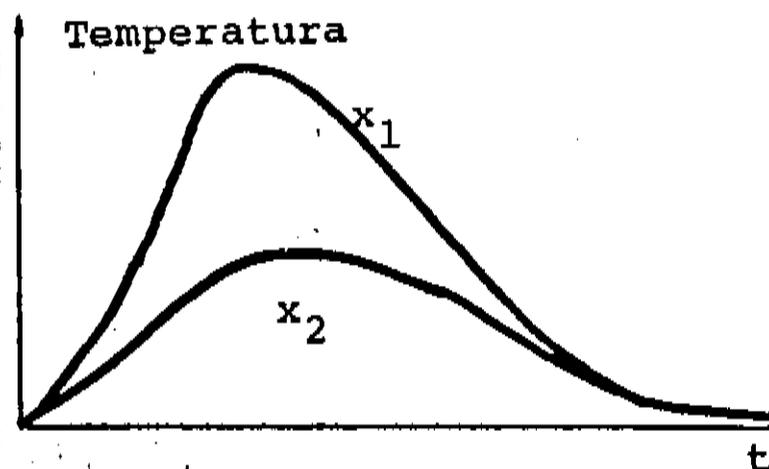


Figura 1 - Geometria unidimensional para uma célula fotoacústica



(2a)



(2b)

Figura 2 - (2a) Distribuição de temperatura em dois instantes diferentes ($t_1 < t_2$)
 (2b) Comportamento da temperatura em função do tempo para dois pontos diferentes ($x_1 < x_2$)

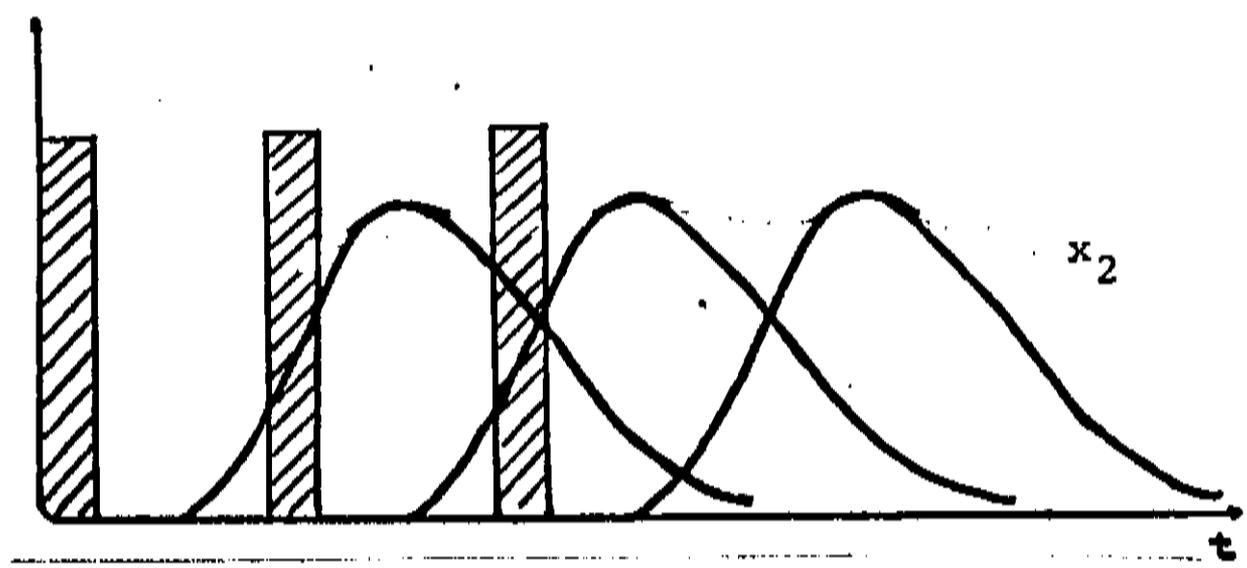
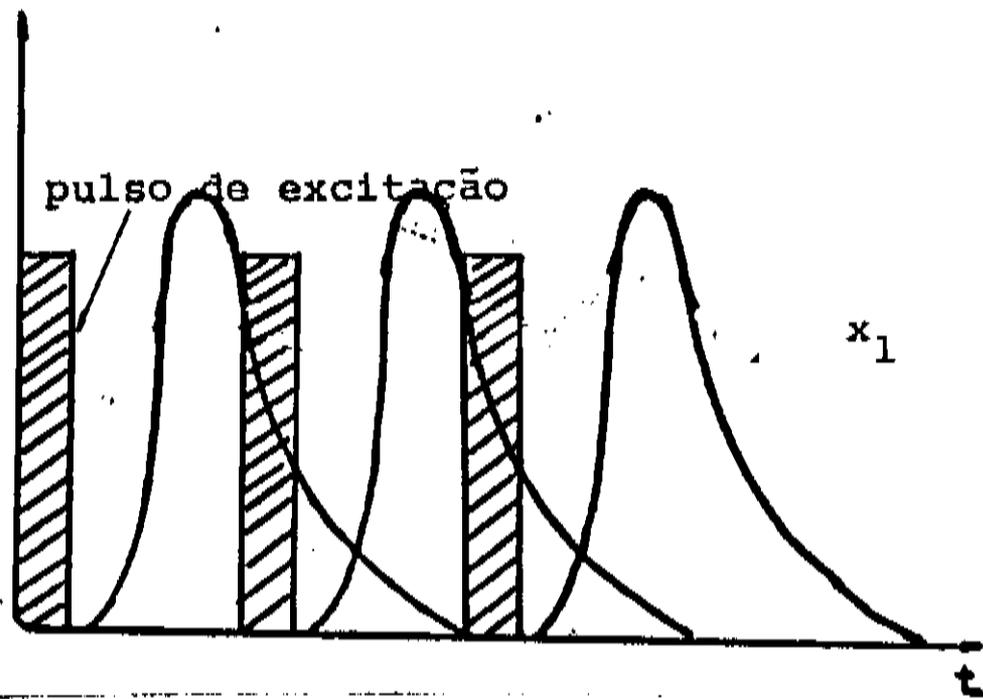


Figura 3a - Resposta da temperatura a uma excitação periódica de pulsos térmicos para dois pontos diferentes. Observa-se a atenuação da componente AC para pontos mais distantes. ($x_1 < x_2$)

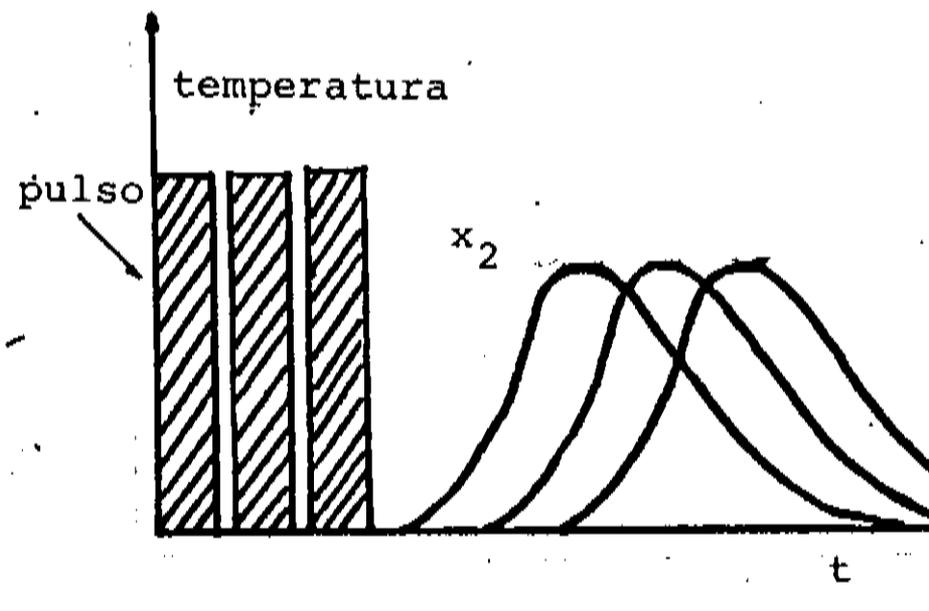
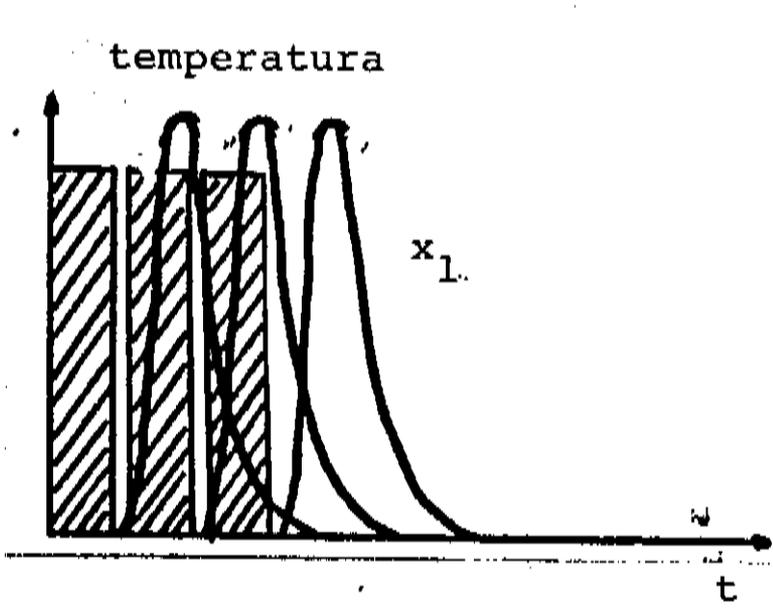


Figura 3b - Aumento da frequência de excitação, com consequente diminuição da componente AC. Para pontos mais distantes esta componente pode até se atenuar totalmente.

que as áreas sob as duas curvas nesta figura permanecem inalteradas , devido à conservação de energia .A figura 2b mostra o comportamento da temperatura no tempo em dois pontos diferentes da amostra .

Se uma sequência periódica de pulsos de calor é gerada num certo ponto da amostra , a temperatura em seu interior sofre variações de mesmo período , com uma componente AC superposta à componente DC . Esta última somente contribui para a elevação da temperatura da amostra . .A figura 3a mostra a resposta da temperatura devido à série periódica de pulsos , para dois pontos diferentes da amostra ($x_1 < x_2$) . A superposição temporal das curvas de temperatura mostra o surgimento da componente AC . Esta componente é atenuada nos pontos mais distantes da região inicialmente excitada . A figura 3b mostra a atenuação da componente AC com o aumento da frequência de modulação da fonte. Para pontos mais distantes , esta quase se anula .

Em estudos posteriores estaremos sempre interessados na componente AC , por ser a única capaz de trazer-nos informações a respeito da difusividade térmica .

1.b Método de Yasa e Amer (6)

Este método de medida da difusividade térmica , utiliza a geometria de transmissão mostrada na figura 4 . Dois feixes modulados incidem nas interfaces opostas de uma amostra encerrada no interior de uma célula fotoacústica . As duas interfaces da amostra estão em contato com gás . A fim de simplificar o modelo teórico , o método exige uma absorção superficial dos feixes

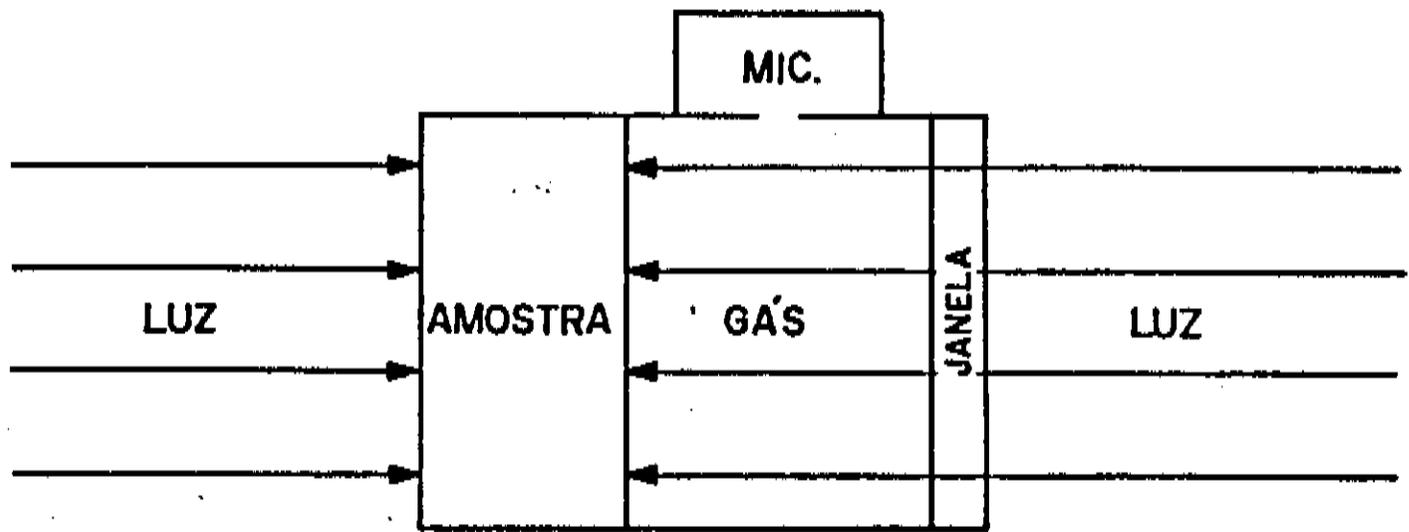


Figura 4 - Geometria do Método de Yasa e Amer (a luz que incide frontalmente possui intensidade I_F e a luz que incide no lado oposto I_T)

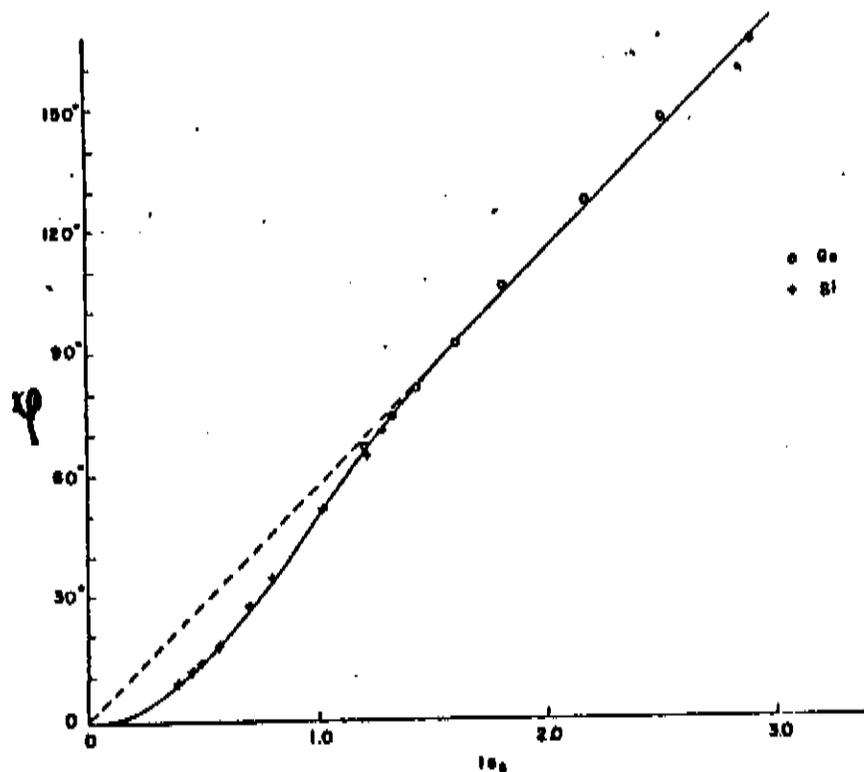


Figura 5 - Diferença de fase em função de la_s (onde $a_s = 1/\mu_s$) (figura retirada da referência 7)

Incidentes . Desta forma a relação dos sinais fotoacústicos gerados nas duas superfícies pode ser escrita na forma simplificada :

$$\frac{S_F}{S_T} = \frac{I_F}{I_T} \left[\cosh^2(l/\mu_s) - \operatorname{sen}^2(l/\mu_s) \right]^{1/2} e^{i\varphi}$$

onde $\operatorname{tg}(\varphi) = \operatorname{tgh}(l/\mu_s) * \operatorname{tg}(l/\mu_s)$, I_F e I_T são as intensidades de luz absorvidas pela frente e por trás , respectivamente , l é a espessura da amostra e μ_s seu comprimento de difusão . O comprimento de difusão está relacionado com a difusividade através da fórmula :

$$\mu_s^2 = \frac{2\alpha}{\omega}$$

O método consiste na medida da intensidade dos sinais gerados pela frente e por trás em função da frequência , e a determinação do comprimento de difusão térmica através do módulo da razão entre os sinais . Entretanto , o método é sensível às intensidades absorvidas pelas duas interfaces , ou seja , exige-se uma preparação cuidadosa das superfícies , a fim de que estas intensidades sejam iguais .

1.c Método da diferença de fase (7)

Este método é uma extensão do método de Yasa e Amer , descrito anteriormente . Pessoa et al (7) perceberam a simplificação considerável na determinação do comprimento de difusão térmica , medindo a diferença de fase entre os sinais, ao

Invés das suas intensidades . Desta maneira , a difusividade térmica pode ser determinada em uma única operação de medida , qualquer que seja a frequência , desde de que haja , obviamente , sinal de transmissão . Evita-se assim , a necessidade de interpolação da curva de intensidade em função da frequência , uma simplificação considerável em relação ao método anterior . A medida de fase independe das intensidades absorvidas , evitando o efeito das imperfeições superficiais .

O gráfico da diferença de fase em função do parâmetro $l a_s$, obtido da teoria e comparado às medidas sobre Germânio e Silício (7) é mostrado na figura 5 .

A utilização de um amplificador sintonizável ("lock-in") com ajustamento de fase permite uma rápida determinação da fase do sinal . Para uma boa relação sinal-ruído , o lock-in é capaz de medir diferenças de fase com precisão de 0.1 grau . Uma difusividade tão alta quanto $100 \text{ cm}^2/\text{s}$, superior aos valores normalmente encontrados para sólidos à temperatura ambiente , em princípio , pode ser medida pela técnica , com uma frequência não superior a 1000 Hz , desde que a amostra tenha uma espessura não inferior a 300 microns .

A possibilidade de medida de difusividades tão altas quanto à exemplificada anteriormente , nos incentivou ao desenvolvimento da célula fotoacústica de baixa temperatura , utilizando o método . A escassez de dados sobre difusividade a temperaturas baixas , é entendida , em parte , pela dificuldade dos métodos convencionais na medida de difusividades térmicas mais altas , (como o caso do Silício , que atinge até $20 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 80 kelvin) .

Além disso , a rapidez na determinação do comprimento de difusão, evita a necessidade de estabilização térmica do sistema por longos períodos .

1.d Método do feixe transversal (8)

Uma geometria unidimensional do método é mostrado na figura 6 . Um feixe de luz modulado incide transversalmente numa amostra termicamente grossa , a uma distância Z_0 da interface gás-amostra . Supõe-se a espessura l muito maior que os comprimentos de difusão térmica envolvidos , de forma que o sinal fotoacústico , medido na interface $Z = 0$, não sofra influência das reflexões de calor na outra interface . Como proposto pelos seus autores , o modelo teórico simplificado exige uma absorção praticamente uniforme ao longo de todo o seu caminho no interior da amostra . No capítulo seguinte , apresentamos nossa discussão a respeito desta condição restritiva à aplicação do modelo unidimensional . Para a geometria da figura 6 , o sinal fotoacústico gerado na interface $Z = 0$ é expresso na forma :

$$S_{ph}(z=0) = S_0 e^{(1+i)Z_0/\mu_s}$$

onde Z_0 é a posição do feixe e S_0 , a intensidade do sinal para $Z = 0$. Sabendo-se que $\sigma_s = (1+i) / \mu_s$, reescrevemos o sinal na forma :

$$S_{ph}(z=0) = |S_{ph}| e^{i\varphi}$$

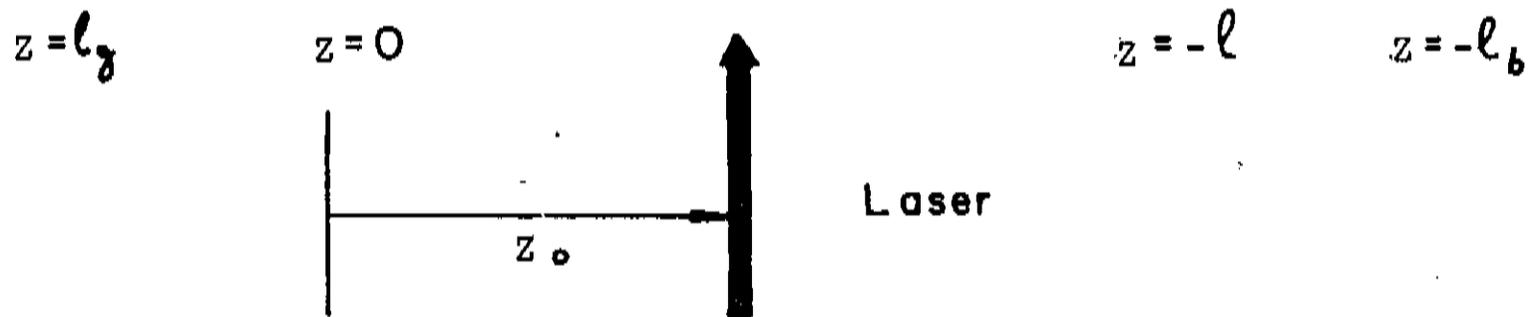
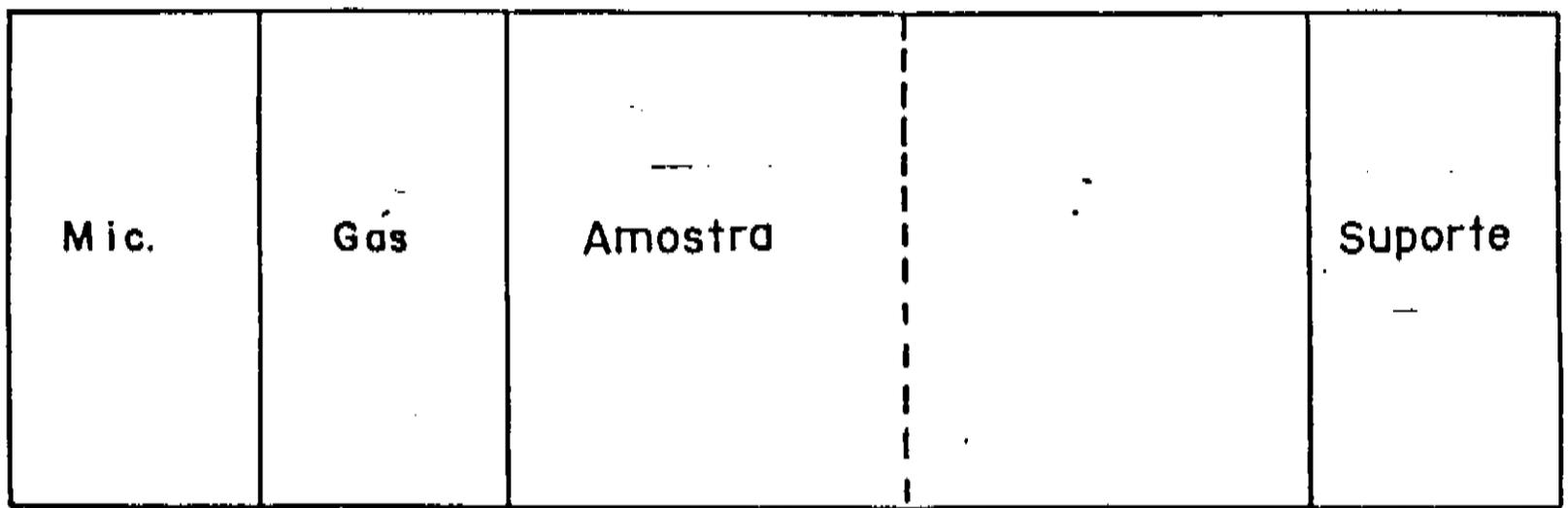


Figura 6 - Geometria unidimensional do método do feixe transversal

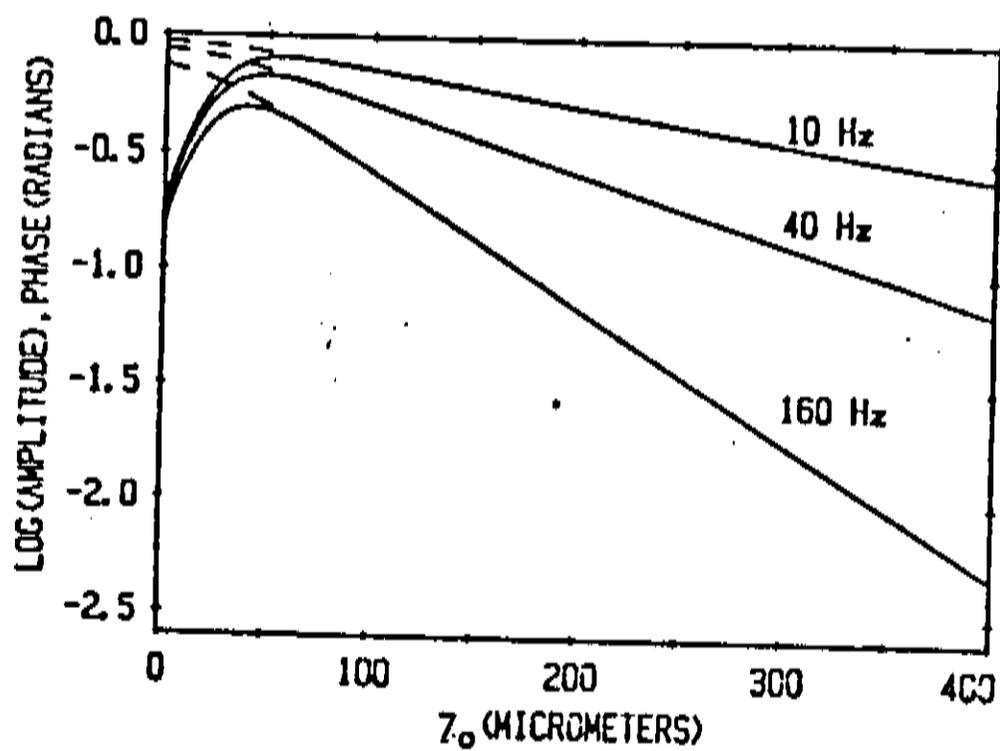


Figura 7 - Comportamento do sinal e fase (linha tracejada) em função da posição do feixe (z_0) como calculado por McDonald .
 Raio do feixe 50 m .
 (figura retirada da referência 10)

onde $|S_{pn}| = |S_0| \exp(z_0/\mu_s)$ é o módulo do sinal complexo, e $\psi = \psi_0 + z_0/\mu_s$, a fase (onde ψ_0 é a fase para $Z_0 = 0$) ambos dependentes de uma forma muito simples da posição do feixe (Z_0).

O comprimento de difusão térmica pode ser determinado na interpolação das curvas de fase e sinal em função da posição Z_0 .

McDonald (9) propôs uma extensão ao modelo utilizado, para incluir o efeito da largura finita do feixe incidente. Seu modelo prevê a temperatura média na superfície dependente do raio (R) do feixe. No limite, quando R tende a zero, o sinal se reduz ao obtido pelo modelo de Cesar et al (8). Seus resultados teóricos demonstram que o método originalmente proposto somente falha, quando a incidência ocorre em distâncias menores que o raio do feixe. Isto não constitui uma limitação séria ao método. Sua validade é preservada exigindo-se apenas, a varredura do sinal à distâncias maiores que o raio do feixe, mantendo-a restrita a alguns comprimentos de difusão distante da outra interface. O gráfico da figura (7) mostra o comportamento da fase e do logarítmo neperiano do sinal em função da posição Z_0 , para três frequências diferentes, na mesma amostra de Cds, iluminada por um feixe de $50 \mu\text{m}$ de raio. O comportamento linear para o logarítmo neperiano do sinal é restabelecido acima de $50 \mu\text{m}$. A diminuição do sinal fotoacústico para distâncias menores que $50 \mu\text{m}$, se deve à perda de energia devido à não-absorção de parte do feixe.

II. OUTRO TIPO DE MEDIDA FOTOTÉRMICA : Métodos de " Flash "

A inclusão destes métodos em nossa breve discussão se deve à sua aplicação por parte do grupo de óptica do IPEN nas medidas de difusividade térmica nas amostras supercondutoras , incluídas neste trabalho . Os métodos de " flash " , como são chamados na literatura (1) , consistem na medida da temperatura transiente numa interface da amostra , excitada por um pulso curto de luz , que incide na interface oposta (figura 8) . O tempo de duração do pulso deve ser muito pequeno , comparado ao tempo necessário para o transiente térmico resultante propagar-se até a interface oposta .

A figura 8 ilustra esquematicamente os elementos essenciais, necessários para a realização da medida . Uma fonte térmica fornece , à uma das faces da amostra , energia intensa o bastante para o registro gráfico da temperatura na outra face em função do tempo . Variações da ordem de poucos graus célsios devem ser medidas pelo sensor de temperatura , cuja resposta à excitações térmicas deve ser rápida o bastante , para permitir o acompanhamento preciso da temperatura em dezenas de mseg .

A figura 9 mostra o comportamento qualitativo do transiente de temperatura . Duas maneiras convenientes foram propostas (1) para a determinação de α , a partir do gráfico da figura 9 . Um deles relaciona a difusividade com o tempo necessário para a interface atingir metade da sua temperatura máxima ($t_{1/2}$) , supondo nenhuma perda de calor :

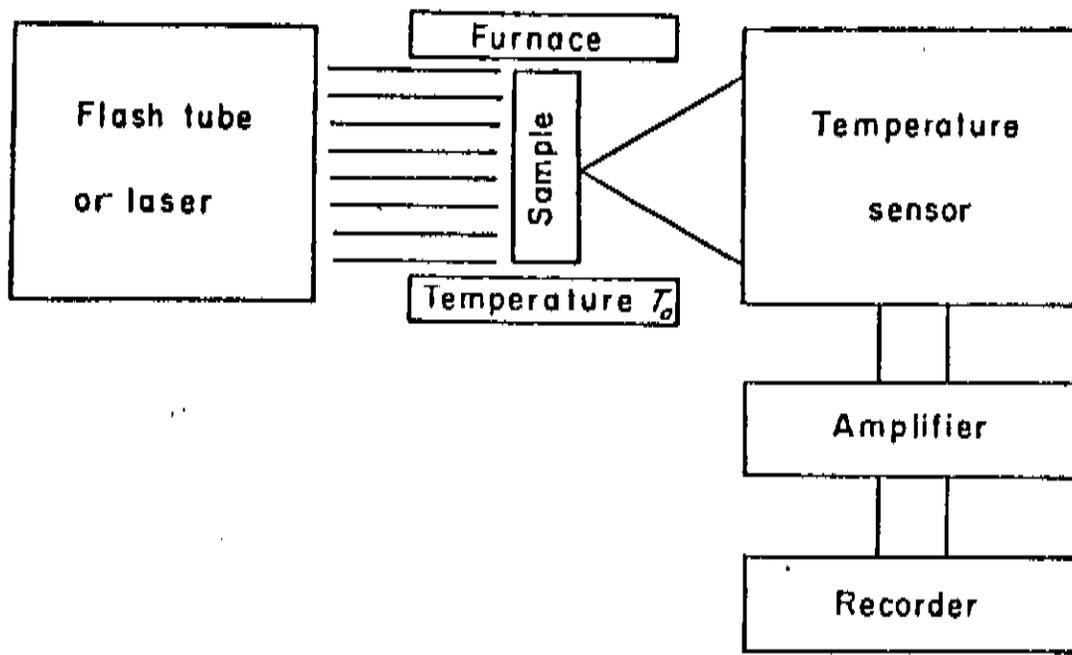


Figura 8 - Geometria do método de "flash" . A amostra é iluminada por uma interface , e posteriormente faz-se o acompanhamento do transiente de temperatura na interface oposta . (figura retirada da referência 1)

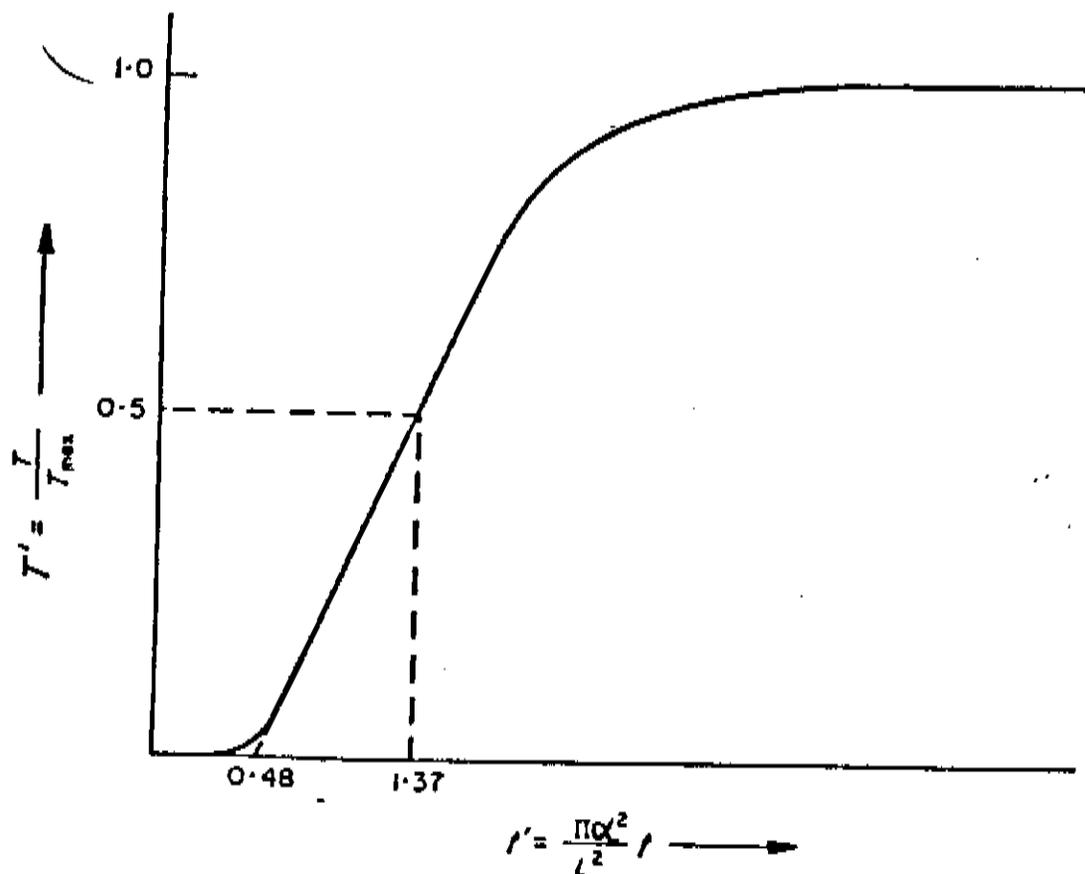


Figura 9 - Comportamento qualitativo da temperatura na interface do sensor . (T_{max} é a temperatura máxima no transiente) (figura retirada da referência 1)

$$\alpha = \frac{1,37 l^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

Neste caso , deve-se fazer o acompanhamento do transiente até o instante que a temperatura atinja seu máximo . Se não é conveniente determinar T_{max} ou se a amostra não está bem isolada a fim de permitir a determinação com certeza , uma extrapolação da porção linear da curva da figura 9 pode ser empregada para o cálculo da difusividade . A intersecção desta extrapolação com o eixo x determina t_i , de forma que :

$$\alpha = \frac{0,48 l^2}{\pi^2 t_i}$$

Este procedimento requer uma varredura precisa da porção linear do transiente . Um pequeno erro em sua extrapolação acarreta um erro considerável na determinação de α .

A exigência de um pulso muito rápido comparado com o tempo necessário para a propagação até a outra interface , impõe limites na redução da espessura da amostra .

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1

- (1) Touloukian , Y. S. ; Powell , R.W. ; Ho , C.Y. and Nicolaou M.G. ; "Thermal Diffusivity" ; Incluído na série Thermophysical Properties of Matter (volume 10) IFI/Plenum , New York - Washington (1973)
- (2) Bell , G.A. ; Am. Jour. Sci. , terceira série , XX , 118 (1880)
- (3) Parker , J.G. ; Appl. Opt. 12 (12) (1973)
- (4) Rosencwalg , A. and Gersho , A. ; J. Appl. Phys. 47 (1) (1976)
- (5) Carslaw , H. S. and Jaeger , J. C. ; " Conduction of Heat in Solids " (Clarendon , Oxford , 1959)
- (6) Yasa , Z. and Amer , N. M. ; Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy , Ames 1979 , paper WA5-1
- (5) Pessoa , O. ; Cesar , C.L. ; Patel , N.B. ; Vargas , H. ; Ghizoni , C.C. and Miranda , L.C.M. ; J. Appl. Phys. 59 (4) , 1316 (1986)
- (8) Cesar , C. L. ; Appl. Phys. Lett. 43 , 5555 (1983)
- (9) Rousset , G. and Lepoutre , L. ; J. Appl. Phys. 54 (5) (1983)
- (10) McDonald , F. A. and Wetsel Jr. , G. C. W. ; J. Appl. Phys. 49 (4) (1978)

(11) Opsal , J. and Rosencwaig , A. ; J. Appl. Phys. 53 , 4240

(1982)

CAPÍTULO 2

Teoria de Difusão em Fotoacústica

Condições para a validade de modelos unidimensionais em medidas
Fotoacústicas

1. INTRODUÇÃO

Muitos métodos fototérmicos foram desenvolvidos utilizando o modelo unidimensional de Rosencwaig e Gersho (RG) (1). Entretanto à primeira vista, as condições experimentais exigidas neste modelo restringem muito o tipo de amostras a serem estudadas, impondo limites indesejáveis em suas aplicações. Neste capítulo usamos funções de Green e teoria de imagens para obter a solução geral da equação de difusão e analisar as condições que reduzem o problema ao modelo simplificado em uma dimensão (secções III e IV).

Thomas et al (2) e Opsal e Rosencwaig (3) já haviam usado funções de Green e teoria de imagens em fotoacústica. Entretanto Thomas et al tomaram $\partial G/\partial z = 0$ como condições de contorno nas duas superfícies da amostra (onde G é a função de Green), usaremos as condições de contorno mais gerais de RG (1), continuidade do fluxo de calor e temperatura. Além do mais nos restringiremos ao problema de difusão térmica de uma amostra simples, negligenciando efeitos termoelásticos considerados por Opsal e Rosencwaig em seu modelo unidimensional de multicamadas. Encontramos um exemplo de comportamento térmico de amostras termicamente finas com uma dependência sobre a recíproca da condutividade térmica, até então não apresentada na literatura.

Aplicações desta teoria aos métodos de diferença de fase (4) e do feixe transversal (5), em geometrias tridimensionais (secção V), usados para medida da difusividade térmica, permitem reduzir seu tratamento ao modelo fotoacústico

unidimensional .

Na secção II introduzimos o conceito de função de Green e desenvolvemos o método de maneira formal , a fim de obter algumas propriedades gerais da função , aplicadas em nosso problema de difusão .

Neste capítulo usaremos a seguinte nomenclatura :

$\phi_s(r)$ = temperatura modulada da amostra no ponto r ;

k_i , ρ_i , C_i = condutividade térmica , densidade e calor específico do meio i , onde i referencia-se a amostra (i=s) , suporte (i=b) ou gás (i=g) ;

$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$ (difusividade térmica)

ω = frequência angular de modulação da luz

$\sigma_i = (1+J) a_i = (1+J) / \mu_i$ onde $J = (-1)^{1/2}$

$\mu_i = 1/a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ = comprimento de difusão térmica

l = espessura da amostra

β = coeficiente de absorção óptico

II. FORMALISMO GERAL DE FUNÇÕES DE GREEN

IIa. Funções de Green

O método de funções de Green , aplicado a soluções de equações diferenciais , nos permite distinguir claramente o que é uma propriedade particular da distribuição de fontes que gera o campo , ou uma característica geral do processo descrito pelo operador diferencial . A técnica baseia-se numa intuição física muito clara para operadores diferenciais lineares : o campo

gerado por uma fonte distribuída no espaço é a superposição linear dos campos gerados por porções elementares que compõem esta fonte .

A função que descreve o campo gerado por um elemento da fonte , se calculada no volume , sem incluir condições de contorno , é definida como a função de Green para o volume . Entretanto , a solução que satisfaz às condições de contorno pode ser calculada como o campo gerado por uma distribuição adequada de fontes sobre a superfície de fronteira . Desta forma, a função de Green no contorno defini-se como o campo gerado por uma porção elementar desta distribuição superficial .

Assim a função de Green é uma solução de um problema não-homogêneo com uma fonte pontual _ quando o ponto situa-se sobre a superfície de fronteira , a função é usada para satisfazer condições de contorno não-homogêneas ; quando o ponto pertence ao volume , a função de Green é usada para satisfazer equações não-homogêneas. Na próxima secção veremos que em ambos os casos a função é idêntica , e isto a especifica unicamente .

11b. Solução de uma equação linear geral

Nesta secção estamos interessados na solução de um problema do tipo :

$$\Delta \psi(\vec{x}) = -4\pi \rho(\vec{x})$$

(11.1)

onde Δ é um operador linear diferencial de segunda ordem definido

no espaço quadridimensional de $\vec{X} = (\vec{r}, t)$ e $\rho(\vec{X})$ a distribuição de fontes que geram o campo neste espaço. Para isto utilizam-se condições de contorno não-homogêneas sobre uma superfície S fechada.

A função de Green $G(\vec{X}/\vec{X}_0)$ é definida como o campo no ponto \vec{X} gerado por uma fonte pontual situada em \vec{X}_0 , no interior de S . A solução do problema é obtida a partir da forma generalizada do teorema de Green, uma equação de operadores que relaciona o operador A a sua forma adjunta (\tilde{A}):

$$u(\vec{X}) A v(\vec{X}) - v(\vec{X}) \tilde{A} u(\vec{X}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{P}(u, v) \quad (11.2)$$

onde $\vec{P}(u, v)$ é uma função vetorial bilinear das funções $u(\vec{X})$ e $v(\vec{X})$ representada na base de \vec{X} , e $\vec{\nabla}$ é o operador gradiente descrito na mesma base.

Devido à presença da forma adjunta do operador A (\tilde{A}) na equação (11.2), aplicar-se-á a equação satisfeita pelo complexo conjugado da função de Green (\tilde{G}), isto é:

$$A \tilde{G}(\vec{X}|\vec{X}_0) = -4\pi \delta(\vec{X}-\vec{X}_0) \quad (11.3)$$

onde $\delta(\vec{X}-\vec{X}_0)$ é a função delta de Dirac. Multiplicando (11.1) por \tilde{G} e a equação (11.3) por ψ , e subtraindo uma da outra, obtemos:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\vec{X}|\vec{X}_0) A \psi(\vec{X}) - \psi(\vec{X}) \tilde{A} \tilde{G}(\vec{X}|\vec{X}_0) &= \\ = 4\pi \psi(\vec{X}) \delta(\vec{X}-\vec{X}_0) - 4\pi \rho(\vec{X}) \tilde{G}(\vec{X}|\vec{X}_0) \end{aligned} \quad (11.4)$$

Aplicando o teorema (11.2) e integrando sobre o volume V envolvido pela superfície S , tem-se :

$$\psi(\vec{x}_0) = \int_V \rho(\vec{x}) \tilde{G} dV + \frac{1}{4\pi} \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{P}[\tilde{G}, \psi(\vec{x})] dV \quad (11.5)$$

ou, ao aplicar o teorema da divergência :

$$\psi(\vec{x}_0) = \int_V \rho(\vec{x}) \tilde{G} dV + \frac{1}{4\pi} \oint_S \hat{n} \cdot \vec{P}[\tilde{G}, \psi(\vec{x}^s)] ds \quad (11.6)$$

onde \hat{n} é um vetor unitário ortogonal à superfície no ponto \vec{x}^s , apontando para fora.

A solução $\psi(\vec{x}_0)$ é expressa em termos de uma função $G(\vec{x}/\vec{x}_0)$ que representa o campo de uma parte infinitesimal da fonte. Entretanto esta solução não é única, desde que nenhuma consideração sobre condições de contorno foi levantada. Por exemplo, a exigência simultânea de condições de contorno de Neumann e Dirichlet homogêneas sobre a função $\psi(\vec{x})$ leva a solução (11.6) a ser expressa na forma simplificada :

$$\psi(\vec{x}_0) = \int_V \rho(\vec{x}) \tilde{G}(\vec{x}|\vec{x}_0) dV \quad (11.7)$$

A integral de superfície na equação (11.6) é identicamente nula, independente das condições de contorno satisfeitas pela função $\tilde{G}(\vec{x}/\vec{x}_0)$; portanto a solução (11.7) não é única. Entretanto a exigência de que a função de Green satisfaça às mesmas condições

de contorno de ψ sobre S , permite a simplificação de forma única. Utilizamos este critério para obter a função de Green no problema de difusão.

11c. Relação de reciprocidade

As funções G e \tilde{G} mantêm uma relação algébrica muito simples quando algumas restrições são impostas. Comparem-se as equações:

$$AG(\vec{x}|\vec{x}_0) = -4\pi \int (\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (11.8a)$$

$$A\tilde{G}(\vec{x}|\vec{x}_1) = -4\pi \int (\vec{x} - \vec{x}_1) \quad (11.8b)$$

onde (11.8a) descreve a propagação do campo gerado por uma fonte pontual em \vec{x}_0 , e (11.8b) descreve o efeito da fonte em \vec{x}_1 . Multiplicando a primeira por $\tilde{G}(\vec{x}/\vec{x}_1)$ e a segunda por $G(\vec{x}/\vec{x}_0)$, subtraindo uma da outra e integrando sobre o volume V , obtém-se:

$$\begin{aligned} 4\pi [G(\vec{x}_0|\vec{x}_1) - \tilde{G}(\vec{x}_1|\vec{x}_0)] &= \\ &= \oint_S \hat{n} \cdot \vec{P}[\tilde{G}(\vec{x}^s|\vec{x}_0), G(\vec{x}^s|\vec{x}_1)] ds \quad (11.9) \end{aligned}$$

Nos problemas físicos em geral, impõe-se que $G(\vec{x}/\vec{x}_0)$ e $\tilde{G}(\vec{x}/\vec{x}_1)$ satisfaçam às mesmas condições de contorno sobre S , independente das posições \vec{x}_0 e \vec{x}_1 das fontes que as geram. A relação de reciprocidade é uma consequência desta escolha, desde

que a integral de superfície na equação (11.9) se anula :

$$G(\vec{x}_0 | \vec{x}) = \tilde{G}(\vec{x} | \vec{x}_0)$$

(11.10)

A escolha adequada das condições de contorno preserva a intuição física da simetria da função de Green , sob a mudança da posição relativa das variáveis de campo e de fonte . A solução expressa na fórmula (11.6) pode ser representada diretamente em termos da função de Green , ao invés da sua forma conjugada.

Se $G(\vec{x}/\vec{x}_0) = \tilde{G}(\vec{x}/\vec{x}_0)$, típico de problemas auto-adjuntos (ou seja $A = \tilde{A}$) , então pela relação de reciprocidade (11.10) , $G(\vec{x}/\vec{x}_0) = G(\vec{x}_0/\vec{x})$. Neste caso a simetria é total , não havendo direcionalidade no tempo e no espaço.

Para a equação de difusão , onde $A = [\nabla^2 - (1/\alpha) \partial/\partial t]$, também deve valer a relação de reciprocidade (11.10), onde, numa mudança de representação, $G(\vec{x}_0/\vec{x}) = G(\vec{r}_0, t_0/\vec{r}, t)$ e $\tilde{G}(\vec{x}/\vec{x}_0) = G(\vec{r}, -t/\vec{r}_0, -t_0)$. Entretanto $G(\vec{r}, -t/\vec{r}_0, -t_0)$ é diferente de $G(\vec{r}, t/\vec{r}_0, t_0)$, desde que a troca da variável t por $-t$ altera o sinal da primeira derivada no tempo da equação de difusão , e conseqüentemente a solução que a satisfaz. Isto indica que o operador que descreve a difusão possui uma direcionalidade no tempo , característico de um sistema termodinâmico que busca um estado de equilíbrio térmico de máxima entropia .

IIIa. Amostras semi-infinitas ou termicamente grossas

Nosso problema matemático em fotoacústica é encontrar a função de Green independente do tempo associada com a equação de Helmholtz :

$$\nabla^2 G(\vec{r}|\vec{r}_0) - \sigma_s^2 G(\vec{r}|\vec{r}_0) + \frac{1}{K_s} \delta(\vec{r}-\vec{r}_0) = 0 \quad (III.1)$$

onde $\sigma_s = (1+i) a_s$, para uma amostra infinita no plano X-Y da figura 1, com uma fonte pontual periódica em $z = z_0$, sujeita a condições de contorno de fluxo e temperatura contínuos nas interfaces gás-amostra e amostra-suporte. A solução particular da equação não-homogênea (III.1), independente das condições de contorno é :

$$G_p(\vec{r}|\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \frac{e^{-\sigma_s |\vec{r}-\vec{r}_0|}}{|\vec{r}-\vec{r}_0|} \quad (III.2)$$

correspondendo a uma distribuição espacial de temperatura oscilante e decrescente, gerada por uma fonte pontual longe de superfícies.

A solução da equação homogênea é obtida através da teoria de imagens. Supondo uma amostra de espessura infinita, tal que as reflexões na interface gás-suporte possam ser desprezadas, esta solução é a temperatura na amostra gerada por uma imagem convenientemente distribuída no gás. Se forem assumidas as condições de Thomas et al (2) (nenhum fluxo de calor na superfície), a imagem é uma fonte pontual refletida em $z = 0$.

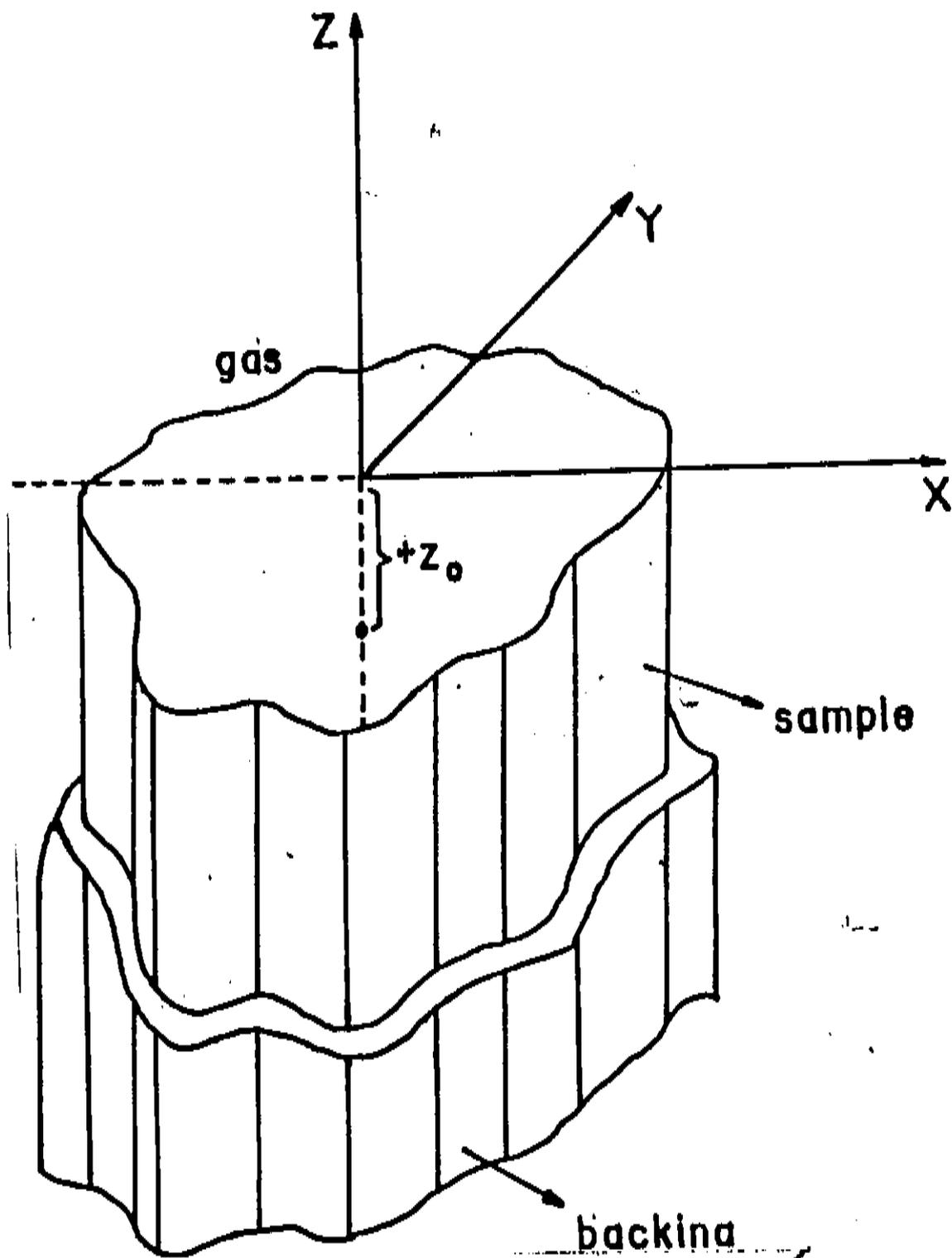


Figura 1 - Geometria Tridimensional para o problema fotoacústico
(o plano XY supõe-se infinito)
(figura retirada da referência 20 da Introdução)

Entretanto quando condições mais gerais são impostas (continuidade da temperatura e do fluxo de calor) a imagem pontual não é mais uma solução. Sabemos que, para o caso unidimensional onde a fonte de calor é uniformemente distribuída sobre um plano infinito a $z = z_0$, a imagem é uma distribuição plana uniforme a $z = -z_0$. Assim espera-se que a imagem em três dimensões também seja distribuída num plano, porém não uniformemente. A função de Green neste caso pode ser escrita em termos de uma integral de superfície:

$$G_H(\vec{r}|\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{e^{-\sigma_s \sqrt{|\vec{\rho} - \vec{\rho}_0 - \vec{\rho}'|^2 + (z+z_0)^2}}}{\sqrt{|\vec{\rho} - \vec{\rho}_0 - \vec{\rho}'|^2 + (z+z_0)^2}} d\varphi' \quad (III.3)$$

onde $f(\rho')$, ainda a ser encontrada, é a densidade superficial da distribuição de imagem em $z = -z_0$, e ρ_0, φ_0 e ρ', φ' são as coordenadas cilíndricas que descrevem a fonte e a imagem, respectivamente. Usando as identidades:

$$\frac{e^{-\sigma_s \sqrt{\xi^2 + \eta^2}}}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} = \int_0^\infty \frac{e^{-m_s |\eta|}}{m_s} J_0(\lambda \xi) \lambda d\lambda \quad (III.4)$$

e

$$\int_0^{2\pi} J_0(\lambda |\vec{\rho} - \vec{\rho}'|) d\varphi' = 2\pi J_0(\lambda \rho_0) J_0(\lambda \rho') \quad (III.5)$$

onde $m_s = (\lambda^2 + \sigma_s^2)^{1/2}$, a equação (III.3) pode ser escrita como:

$$G_H(\vec{r}|\vec{r}_0) = \frac{1}{2K_s} \int_0^\infty \int_0^\infty f(\rho') J_0(\lambda \rho') \rho' d\rho' \frac{e^{-m_s |z+z_0|}}{m_s} J_0(\lambda \rho_0) J_0(\lambda \rho') \lambda d\lambda \quad (III.6)$$

Por outro lado, impondo a continuidade do fluxo da função de Green geral ($G_p + G_H$), podemos determinar a função $G_H(\vec{r}/\vec{r}_0)$ diretamente em termos dos parâmetros térmicos, na forma:

$$G_H(\vec{r}/\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \int_0^\infty \frac{m_s K_s - m_g K_g}{m_s K_s + m_g K_g} \frac{e^{-m_s |z+z_0|}}{m_s} J_0(\lambda |\vec{r}-\vec{r}_0|) \lambda d\lambda \quad (III.7)$$

que comparada com a equação (III.6) e tomando a transformada de Hankel resulta para $f(\rho')$:

$$f(\rho') = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{m_s K_s - m_g K_g}{m_s K_s + m_g K_g} J_0(\lambda \rho') \lambda d\lambda \quad (III.8)$$

Para os casos limites em que $K_s a_s \gg K_g a_g$ (nenhum fluxo de calor) ou $K_s a_s \ll K_g a_g$ (temperatura nula na superfície) esta densidade vem a ser:

$$f(\rho') = \pm \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty J_0(\lambda \rho') \lambda d\lambda = \pm \frac{1}{2\pi} \frac{\delta(\rho')}{\rho'} \quad (III.9)$$

$\delta(\rho')$ é a função delta de Dirac, de forma que a distribuição da imagem corresponde a uma fonte pontual (sinal +) ou a um sumidouro pontual (sinal -), em concordância com os resultados de Thomas et al (2).

Os resultados obtidos para amostras termicamente grossas podem ser entendidos como um caso particular do problema mais geral que inclua os efeitos da interface amostra-suporte.

IIIb. Amostras finas (caso geral),

Neste caso as múltiplas reflexões nas duas interfaces (figura 1) devem ser incluídas . Em outras palavras , uma fonte pontual na amostra gera uma sequência infinita de imagens presentes no gás e no suporte , as quais interferem na distribuição de temperatura no interior da amostra . Supõe-se que a fonte gere duas imagens , uma no suporte e outra no gás . A cada uma destas imagens corresponde uma outra imagem simetricamente oposta em relação à interface posterior . Assim a sequência infinita de imagens é gerada .

A fórmula de recursão que determina a distribuição superficial da imagem $f'_K(\rho)$ a partir da distribuição da imagem que a gera $f_K(\rho')$, pode ser calculada para as interfaces gás-amostra ($i=g$) ou amostra-suporte ($i=b$) , usando as equações (III.5) e (III.8) :

$$f'_K(\rho) = \int_0^{\infty} A_i(\lambda) J_0(\lambda\rho) \left[\int_0^{\infty} f_K(\rho') J_0(\lambda\rho') \rho' d\rho' \right] \lambda d\lambda \quad (III.10)$$

onde $A_i(\lambda) = (m_s K_s - m_i K_i) / (m_s K_s + m_i K_i)$ e $m_i = (\lambda^2 + \sigma_i^2)^{1/2}$

Considerando todas as possíveis imagens planas , é possível escrever suas densidades superficiais numa forma geral :

$$f_K(\rho) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} [A_b(\lambda)]^K [A_g(\lambda)]^N J_0(\lambda\rho) \lambda d\lambda \quad (III.11)$$

$K = 0, 1, 2, \dots$ (veja figura), onde : $N = K + 1$ nos planos $z = (2Kl - z_0)$; $N = K$ nos planos $z = (2Kl + z_0)$ e $z = -(2Kl - z_0)$ com K não nulo ; e $N = K - 1$ nos planos $z = -(2Kl + z_0)$ com K não nulo .

Cada densidade superficial $f_K(\rho)$, localizada no plano $z = z_K$ dará uma contribuição $G_K(\vec{r})$ para a temperatura no ponto \vec{r} da amostra . Usando a equação (III.6) e a equação (III.11) obtém-se:

$$G_K(\vec{r}|\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \int_0^\infty \frac{e^{-m_s |z-z_K|}}{m_s} [A_b(\lambda)]^K [A_g(\lambda)]^N * J_0(\lambda |\vec{\rho}-\vec{\rho}_0|) \lambda d\lambda \quad (III.12)$$

A função de Green total é a soma das funções $G_K(\vec{r}|\vec{r}_0)$ definidas em (III.12) para todo K ($K = 0, 1, 2, \dots$) , e a solução particular (III.2) , reescrita numa forma integral pelo uso da equação (III.4) . Em todas as parcelas os termos independentes de K são fatorados , e a série geométrica remanescente toma a forma:

$$\sum_{K=p}^{\infty} (A_g A_p e^{-m_s l})^K = \frac{A_g A_b e^{-2m_s l}}{1 - A_g A_b e^{-2m_s l}} \quad p=0,1$$

A função de Green total é dada por :

$$G(\vec{r}|\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \int_0^\infty \frac{H_1(\lambda) + H_2(\lambda) + H_3(\lambda)}{e^{m_s l} - A_g(\lambda) A_b(\lambda) e^{-m_s l}} \frac{J_0(\lambda |\vec{\rho}-\vec{\rho}_0|)}{m_s} \lambda d\lambda \quad (III.13)$$

com

$$H_1(\lambda) = [e^{-m_s |z-z_0|} + A_g(\lambda) e^{m_s |z+z_0|}] e^{m_s l}$$

$$H_2(\lambda) = [e^{-m_s z} + A_g(\lambda) e^{m_s z}] A_b(\lambda) e^{-m_s (l+z_0)}$$

$$H_3(\lambda) = [e^{-m_s (z-z_0)} - e^{-m_s |z-z_0|}] A_g(\lambda) A_b(\lambda) e^{-m_s l}$$

IV. SINAL FOTOACUSTICO

IVa. Geração do sinal fotoacústico

O sinal fotoacústico, gerado a partir das oscilações de pressão no volume da célula, depende da distribuição de temperatura no gás ($\phi_g(\rho, z)$). Esta distribuição é expressa em termos de uma transformada de Hankel, na forma:

$$\phi_g(\rho, z) = \int_0^{\infty} G(\lambda) e^{-m_g z} J_0(\lambda \rho) \lambda d\lambda$$

(IV.1)

onde $G(\lambda)$ é determinada a partir da condição de continuidade de temperatura na interface gás-amostra, o que resulta em:

$$G(\lambda) = \int_0^{\infty} \phi_s(\rho', 0) J_0(\lambda \rho') \rho' d\rho'$$

(IV.2)

onde $\phi_s(\rho', 0)$ é a temperatura da amostra no plano $z = 0$.

O termo exponencial na equação (IV.1) se anula dentro de um comprimento $2\pi\mu_g$. Apenas esta camada mais próxima da superfície é capaz de responder às variações de temperatura da amostra. O modelo de Rosencwaig e Gersho supõe que esta camada se expande devido ao aumento de temperatura, como um gás ideal à pressão constante, e que esta expansão é transmitida adiabaticamente ao resto do gás, gerando uma onda acústica. Para a expansão, considera-se a temperatura média na camada, supondo as dimensões dos planos XY infinitas:

$$\delta T(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g A} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(\rho, z, t) dz \quad (IV.3)$$

onde A é uma constante de normalização com dimensão de comprimento ao quadrado.

A substituição de (IV.2) em (IV.1) e por conseguinte em (IV.3), resulta para a temperatura média:

$$\delta T(t) = \frac{1}{2\pi(1+i)A} \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi} \Phi_s(\rho, 0) e^{i\omega t} \quad (IV.4)$$

A variação de espessura da camada é:

$$\delta Z(t) = 2\pi\mu_g \frac{\delta T(t)}{T_0} = \frac{\mu_g}{(1+i)AT_0} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho d\rho \Phi_s(\rho, 0) e^{i\omega t}$$

O resto do gás responde adiabaticamente, de forma que a variação da pressão no interior da célula seja expressa na forma:

$$\int P(t) = \frac{C_p}{C_v} P_0 \frac{\int V(t)}{V_0} = \frac{(C_p/C_v) P_0 N_g}{(1+i) V_0 T_0} \bar{\Phi}_s(\rho, 0) e^{i\omega t}$$

(IV.5)

Esta variação é diretamente proporcional à temperatura média da amostra no plano $z = 0$, como mostra a expressão (IV.5), um resultado fundamental na técnica fotoacústica.

IVb. Função de Green para o sinal fotoacústico

Desde que o sinal fotoacústico é proporcional a média da temperatura modulada na interface gás-amostra, somente a função de Green calculada no plano $z = 0$ é necessária. Desta forma:

$$G(\vec{\rho} | \vec{\rho}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \int_0^\infty \frac{e^{m_s(l+z_0)} + A_b e^{-m_s(l+z_0)}}{e^{m_s l} - A_g A_b e^{-m_s l}} \frac{(1+A_g)}{m_s} J_0(\lambda |\vec{\rho} - \vec{\rho}_0|) \lambda d\lambda$$

(IV.6)

Além do mais, para todo o propósito prático, a condição de nenhum fluxo nesta interface ($A_g(\lambda) = 1$) é razoável, devido às péssimas características térmicas do gás.

Integrando a equação (IV.6) sobre toda a superfície, considerada aqui como infinita, a função de Green para o sinal fotoacústico, gerado por uma fonte pontual é proporcional a:

(IV.7)

onde $b = (K_b a_b)/(K_s a_s)$ e $g = (K_g a_g)/(K_s a_s)$. Esta é essencialmente a função de Green unidimensional, já obtida por Afromowitz (6). Assumindo uma fonte de calor do tipo $f(z_0) = \beta I_0 \exp(\beta z_0)$, a integral da equação (IV.2) sobre z_0 dará o resultado conhecido de RG. O fato de uma fonte pontual gerar um sinal fotoacústico característico do modelo unidimensional, é uma consequência da simetria da função de Green $G(\vec{r}/\vec{r}_0) = G(\vec{r}_0/\vec{r})$, que torna o resultado da integração sobre a superfície $z = U$ idêntico ao da integração sobre o plano da fonte $z = z_0$.

IVc. Condições para a validade do modelo unidimensional

Se as dimensões laterais da amostra podem ser consideradas infinitas, o sinal fotoacústico toma a forma simplificada do modelo unidimensional, como visto na seção anterior. Entretanto na prática é necessário conhecer os critérios que tornam esta suposição aplicável. Estes critérios são obtidos através do estudo de propriedades das funções de Green em diferentes geometrias e condições físicas, e a determinação do seu comportamento assintótico.

a. Amostras termicamente grossas

Neste caso $\|m_s \lambda\| > a_s \lambda \gg 1$, de forma que a equação (IV.1) com $A_g(\lambda) = 1$ possa ser reduzida com o auxílio da equação (III.4) a :

$$G(\vec{r}|\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi K_s} \left[\frac{e^{-\sigma_s \sqrt{\Delta\rho^2 + (z-z_0)^2}}}{\sqrt{\Delta\rho^2 + (z-z_0)^2}} + \frac{e^{-\sigma_s \sqrt{\Delta\rho^2 + (z+z_0)^2}}}{\sqrt{\Delta\rho^2 + (z+z_0)^2}} \right] \quad (IV.8)$$

onde $\Delta\rho = |\vec{r} - \vec{r}_0|$. Esta é a solução correspondente a uma fonte pontual e sua imagem gerada no gás. Considerando que para $\sigma_s (\Delta\rho^2 + (z \pm z_0)^2)^{1/2} \gg 5$ as exponenciais se anulam, conclui-se que, para $\Delta\rho > 5/\mu_s$, as dimensões laterais podem ser assumidas como infinitas.

b. Amostras termicamente finas

Estamos interessados no comportamento assintótico da função de Green (IV.6). Observa-se que para $\Delta\rho$ suficientemente grande, somente valores do integrando com λ próximos a zero contribuirão para integral, devido ao comportamento oscilatório muito rápido da função de Bessel. Para amostras termicamente finas, as exponenciais e da equação (IV.6) podem ser aproximadas em primeira ordem a $(1+x)$, para $x < \mu_s/(4\lambda)$, de forma que :

$$G(\Delta\rho, \infty) = \frac{1}{2\pi K_s} \int_0^\infty \frac{m_s K_s + m_s m_b K_b}{m_b K_b + m_s^2 K_s \lambda} \Theta(z, z_0) \frac{J_0(\lambda \Delta\rho) \lambda d\lambda}{m_s} \quad (IV.9)$$

onde

$$\Theta(z, z_0) = \begin{cases} l + z_0 & p/ & 0 > z > z_0 > -l \\ l + z & p/ & 0 > z_0 > z > -l \end{cases}$$

Apesar da equação (IV.9) ser uma boa aproximação somente para $\Delta\rho$ grande, sua média sobre a superfície infinita resulta no comportamento unidimensional correto. Este resultado pode ser entendido a partir da propriedade da função de Bessel expressa na equação (III.9).

A relação entre os parâmetros térmicos do suporte e da amostra levam a dois casos distintos:

1. $\|m_b K_b\| \ll \|m_s^2 K_s l\|$ ou $b \ll l/\mu_s$. Esta condição é equivalente a um fluxo de calor nulo na interface com o suporte, gerando uma sequência infinita de imagens pontuais no gás e no suporte. O comportamento assintótico para esta função de Green é:

$$G(\Delta\rho \rightarrow \infty) = \frac{1}{2\pi K_s} K_0(\sqrt{s} \Delta\rho) \quad (IV.10)$$

a qual, integrada sobre o plano infinito $z = 0$, dá o resultado unidimensional:

$$G(z_0) = \frac{1}{K_s \sqrt{s} l} \quad (IV.11)$$

O comportamento assintótico da função de Green em termos da função de Bessel modificada, expressa em (IV.10), é equivalente à temperatura gerada num plano transversal à uma linha infinita e

contínua de cargas positivas. Nesta região da amostra, a temperatura é insensível ao pequeno intervalo existente entre as cargas (veja figura 2). Observa-se que para $\Delta\rho \gg 5\mu_s$, a função se anula.

O resultado (IV.11) já havia sido desenvolvido por Crowley et al (7), utilizando um modelo simplificado em uma dimensão, o que confirma as suposições desta teoria.

2. $\|m_b K_b\| \gg \|m_s^2 K_s \lambda\|$ ou $b \gg \lambda/\mu_s$. Neste caso o suporte é muito melhor condutor térmico do que a amostra. A função de Green assintótica é dada por:

$$G(\Delta\rho \rightarrow \infty) = \frac{1}{2\pi K_b} \frac{e^{-\sigma_b \Delta\rho}}{\Delta\rho} + \frac{\Theta(z, z_0)}{2\pi K_s} \frac{C(\Delta\rho)}{\Delta\rho} \quad (IV.12)$$

A média sobre o plano infinito $z = 0$ resulta em:

$$G(z_0) = \frac{1}{K_b \sigma_b} + \frac{\lambda + z_0}{K_s} \quad (IV.13)$$

Os dois termos na equação (IV.12) tem interpretações físicas distintas. O primeiro é a solução para uma amostra termicamente grossa com σ_b ao invés de σ_s . Neste caso a amostra comporta-se como um absorvedor de luz superficial para um suporte termicamente grosso. Para $\Delta\rho \gg 5\mu_b$, o qual pode ser muito maior que $5\mu_s$, as dimensões laterais da amostra podem ser consideradas infinitas.

O último termo é interessante por exibir uma dependência com z_0 , alterando a resposta do sinal fotoacústico a um perfil de

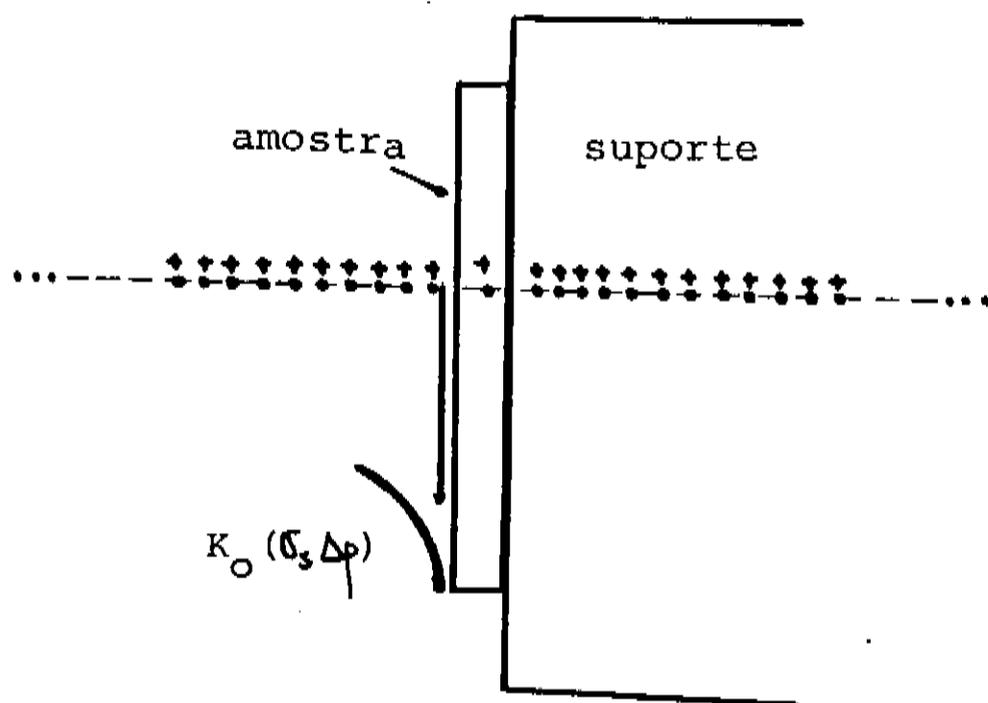


Figura 2 - No limite para $\Delta \rho \rightarrow \infty$ a linha de cargas positivas pontuais é vista quase que contínua, resultando no comportamento assintótico em termos da função de Bessel Modificada K_0

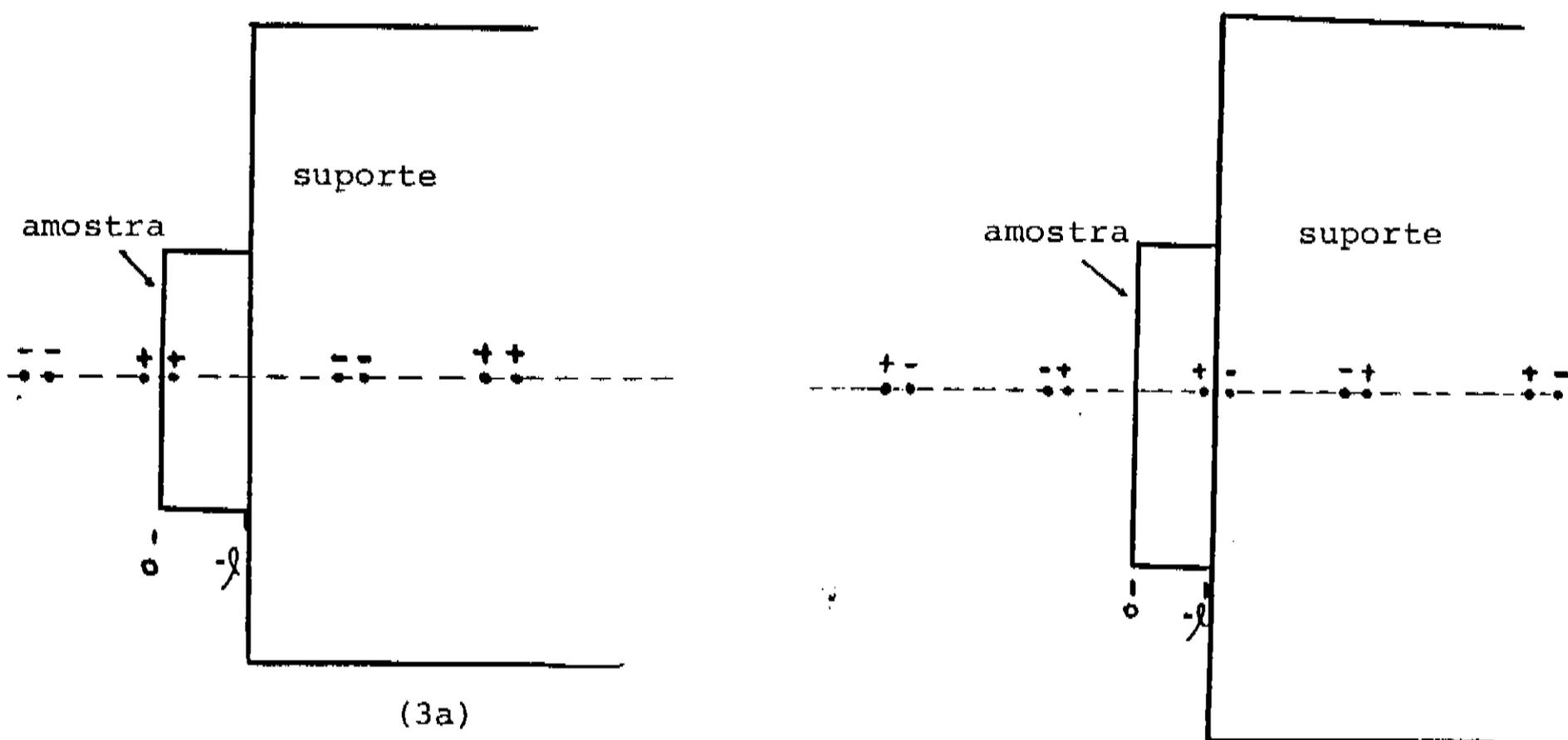


Figura 3 - (3a) À medida que a fonte se aproxima da interface $z = 0$ as imagens de mesmo sinal tendem a se aproximar. (3b) À medida que a fonte se aproxima da interface $z = -1$, uma série de "dipolos" nos dois lados da amostra começa a se formar. Para $\Delta \rho \rightarrow \infty$ a distância entre cada polo é imperceptível, anulando-se sua contribuição para a temperatura.

absorção convencional na forma $\beta \exp(\beta z_0)$. Ao invés da forma usual :

$$\int_{-\lambda}^0 \beta e^{\beta z_0} dz_0 = 1 - e^{-\beta \lambda}$$

o sinal apresenta um comportamento anômalo :

$$\int_{-\lambda}^0 \beta (\lambda + z_0) e^{\beta z_0} dz_0 = \frac{-\beta \lambda + e^{-\beta \lambda} - 1}{\beta}$$

A dependência térmica com $(1/K_s)$, que não havia sido apontada na literatura, aumenta o potencial da técnica fotoacústica, permitindo medidas diretas da condutividade térmica. Em amostras termicamente grossas, supondo absorção superficial, esta dependência é com $1/(K_s \rho_s C_s)$ e para amostras termicamente finas com um suporte muito mal condutor de calor, como o gás, esta dependência é com $(1/\rho_s C_s)$.

Este termo predomina à medida que b tende a infinito, originando uma série intercalada de fontes e sumidouros pontuais ao longo do eixo de simetria (veja a figura 3). Para a observação do fenômeno sem interferência do primeiro termo, supomos que o segundo seja ao menos dez vezes maior que este, ou seja, $b > 10 \mu_s / (\lambda + z_0)$ ou, $b > 10 \mu_s / \lambda$ para $z_0 = 0$. Por outro lado, para uma amostra ser considerada termicamente fina é necessário que $\lambda / \mu_s < 1/4$, o que exige b ser maior que 40. Esta condição é muito difícil de ser satisfeita à temperatura ambiente. Somente bons metais como ouro, prata ou cobre cobertos com plásticos à satisfaz. Entretanto, para baixas temperaturas,

onde os materiais em geral sofrem um sensível aumento de sua condutividade térmica , esta condição é satisfeita mais facilmente .

Além disso o segundo termo não apresenta "spread" radial , o que sugere o desenvolvimento de uma técnica de medida localizada da condutividade térmica sobre a superfície da amostra . Entretanto sua aplicação seria condicionada às fortes restrições exigidas pelo modelo .

V. APLICAÇÕES A DOIS MÉTODOS DE MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Va. Método da diferença de fase

Este método , proposto por Pessoa et al (4) , consiste na medida da diferença de fase entre os sinais gerados em faces opostas de uma amostra fina . Seus autores interpretaram os resultados baseados num modelo unidimensional . Apesar deles terem usado um laser com a largura do feixe maior que o comprimento de difusão térmica da amostra , é claro da secção IV que isto não é necessário . As seguintes condições tornam aplicável o modelo em uma dimensão :

1. A região iluminada pelo laser deve estar distante do suporte alguns comprimentos de difusão térmica (μ_s) , para diminuir sua influência sobre o sinal gerado .

2. O suporte é substituído por gás ($A_g(\lambda) = 1$) . Esta condição é satisfeita fazendo-se um orifício no suporte da amostra com um diâmetro da ordem de seis a dez comprimentos de

difusão térmica (μ_s) .

3. A luz deve ser absorvida na superfície . Esta condição é sempre satisfeita por amostras altamente absorvedoras ou quando esta tenha um "coating" metálico na superfície .

Com estas condições satisfeitas , o modelo unidimensional pode ser usado com segurança .

Vb. Método do feixe transversal

Uma outra maneira de se medir a difusividade térmica de amostras sólidas foi proposto por Cesar et al (5) . Este método consiste em medir o sinal fotoacústico de amostras termicamente grossas como uma função da distância z_0 de um feixe de laser incidente transversalmente (figura 4) .

McDonald (9) não concordou com o modelo unidimensional utilizado , argumentando que a largura finita do laser requeria um tratamento em três dimensões . Entretanto a largura finita pode ser incluída no modelo unidimensional . O resultado deste tratamento , em concordância com o resultado de McDonald , diz que para uma distância maior que a largura do feixe Gaussiano , o perfil de absorção pode ser aproximado a uma linha centrada em $z = z_0$. O comportamento predito pelo modelo , só falha quando parte do feixe incide nas bordas da amostra . Mas isto não pode ser considerado uma restrição do método , como mostrou Cesar et al (8) . De fato , a restrição mais importante no uso deste modelo

deve-se ao perfil de absorção exponencial ao longo do caminho do feixe no interior da amostra (veja a figura 4) . A dimensão X não pode mais ser considerada infinita . A partir de algumas restrições , demonstramos abaixo a validade do modelo unidimensional :

1. Amostra é um paralelepípedo e a área de coleta é um retângulo , onde qualquer dimensão é muito maior que o comprimento de difusão térmica .

2. As dimensões da superfície X-Y são maiores que a área de coleta por muitos comprimentos de difusão (veja figura 2)

3. O perfil de absorção óptico na amostra pode ser representado matematicamente na forma :

$$f(\vec{r}_0) = \beta e^{-\beta(a+x_0)} \delta(y_0) \delta(z-z_0) \quad (V.1)$$

Com estas condições satisfeitas , o sinal fotoacústico pode ser calculado através da integração da função de Green apropriada (equação IV.8) sobre a distribuição (V.1) , tomando a média sobre a área de coleta , o que resulta em :

$$S_{Ph} = C \beta \int_{-b}^{+b} dx \int_{-a}^{+a} dx_0 \iiint dy dy_0 dz_0 f(\vec{r}_0) G(\vec{r}|\vec{r}_0) \quad (V.2)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade . Realizando as integrais em Y_0 e Z_0 e extendendo os limites da integral sobre Y de $-\infty$ a $+\infty$, a equação (V.2) leva a :

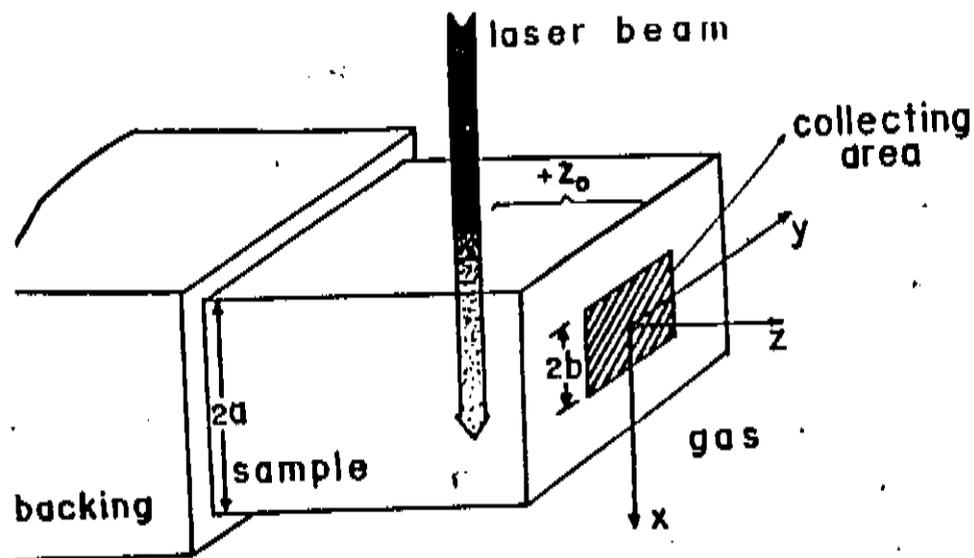
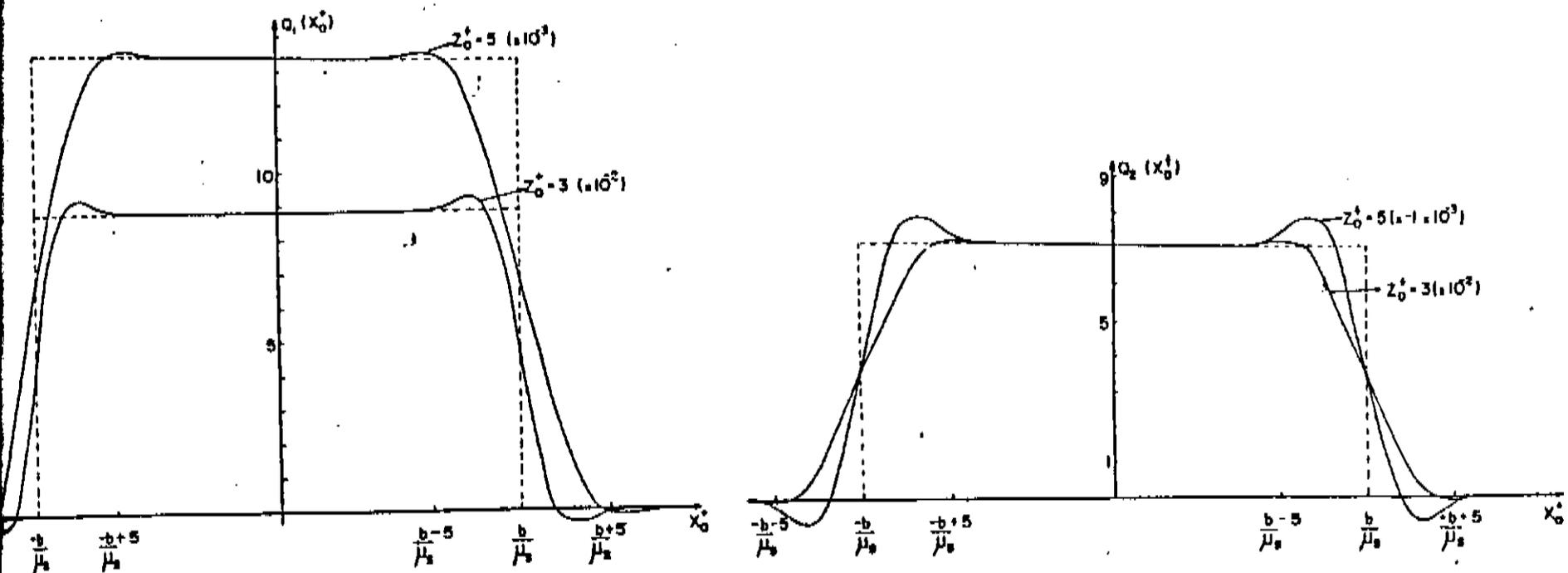


Figura 4 - Geometria tridimensional para o método do feixe transversal. Por simplicidade, supõe-se a área de coleta um retângulo de largura $2b$ e comprimento muito maior que o comprimento de difusão térmica. (figura retirada da referência 20 da Introdução)



Figuras 5 e 6 - São apresentadas as funções $Q_1(x_0^+)$ e $Q_2(x_0^+)$ para dois valores diferentes de z_0^+ . Para z_0^+ acima de 5, estas funções se anulam. Observa-se que as áreas sob as funções Q_1 e Q_2 são iguais às áreas sob os retângulos tracejados. (figura retirada da referência 20 da Introdução)

$$S_{PH} = C' \beta \int_{-a/\mu_s}^{+a/\mu_s} e^{-\beta \mu_s (a/\mu_s + x_0^+)} Q(x_0^+) dx_0^+ \quad (V.3)$$

com $Q(x_0^+)$ dado por :

$$Q(x_0^+) = Q_1(x_0^+) + i Q_2(x_0^+) = \int_{-b/\mu_s}^{+b/\mu_s} K_0 \left[(1+i) \sqrt{z_0^2 + (x^+ + x_0^+)^2} \right] dx_0^+ \quad (V.4)$$

onde $x_0^+ = x_0 / \mu_s$, $x^+ = x / \mu_s$, $z_0^+ = z_0 / \mu_s$ e $K_0(x)$ é a função de Bessel modificada de ordem zero, resultando da integral sobre Y . Q_1 e Q_2 são relacionadas as funções de Kelvin (Ker e Kei).

As figuras 5 e 6 mostram o comportamento de $Q_1(x_0^+)$ e $Q_2(x_0^+)$ respectivamente para $z_0^+ = 3$ e $z_0^+ = 5$. Note que $Q(x_0^+)$ anula-se para $z_0^+ > 5$. Desde que as funções $Ker(x)$ e $Kei(x)$ caem rapidamente no intervalo $x_0^+ > 5$ (muito menor que b/μ_s , por hipótese) o valor constante das figuras 5 e 6 é inalterado, se as integrais são extendidas de $-\infty$ a $+\infty$. Então $Q(x_0^+)$ na equação (V.3) (partes real e imaginária) pode ser substituída pela área sob os retângulos tracejados das figuras 5 e 6, se a exponencial no integrando de (V.3) não variar significativamente no intervalo $(b/\mu_s - 5) < x_0^+ < (b/\mu_s + 5)$. Por outro lado, se a exponencial decair rapidamente neste intervalo, o sinal fotoacústico se anula, desde que a restrição 2 assume que $(a/\mu_s - b/\mu_s) \gg 1$. Estas considerações permitem reescrever a equação V.3 como :

$$S_{PH} = C' \beta F(\beta) Q(x_0^+ = 0) \quad (V.5)$$

onde

$$F(\beta) = \int_{-b/\mu_s}^{+b/\mu_s} e^{-\beta \mu_s (a/\mu_s + x^+)} dx^+ = \frac{e^{\beta(b-a)} - e^{-\beta(b+a)}}{\beta}$$

e

$$Q(x_0^+) \Big|_{x_0^+=0} = \int_{-\infty}^{+\infty} K_0 [(1+i) \sqrt{x^{+2} + z_0^{+2}}] dx^+ = \frac{\pi}{\sigma_s} e^{\sigma_s z_0}$$

Exceto por um fator constante, o resultado final (equação V.5) é idêntico ao modelo unidimensional. Desta forma conclui-se que com as restrições 1 a 3, facilmente obtidas na experiência, as condições para a validade do modelo unidimensional são as mesmas condições para a existência do sinal fotoacústico.

- (1) Rosencwaig , A. and Gersho , A. : J. Appl. Phys. 47 , 64
(1976)
- (2) Thomas , R. L. ; Pouch , J.J. ; Wong , Y.H. ; Favro , L.D.
and Kuo , P.K. ; J. Appl. Phys. 51, 1152 (1980)
- (3) Opsal , J. and Rosencwaig , A. ; J. Appl. Phys. 53 , 4240
(1982)
- (4) Pessoa Jr. , D. ; Cesar , C.L. ; Patel , N.B. ; Vargas , H. ;
Ghizoni , C.C. and Miranda , L.C.M. ; J. Appl. Phys. 59 ,
1316 (1986)
- (5) Cesar , C. L. ; Vargas , H. ; Mendes Filho , J. and Miranda ,
L.C.M. ; Appl. Phys. Lett. 43 , 5555 (1983)
- (6) Afromowitz , M. A. ; Yeh , P.S. and Yee , S. ; J. Appl. Phys.
48 , 209 (1977)
- (7) Crowley , T. P. ; Faxvog , F.R. and Roessler , D.M. ; Appl.
Phys. Lett. 36 , 641 (1980)
- (8) Cesar , C. L. ; Vargas , H. ; Mendes Filho , J. and Miranda ,
L.C.M. ; Appl. Phys. Lett. 47 , 434 (1985)
- (9) McDonald , F. A. ; Appl. Phys. Lett. 47 , 434 (1985)

CAPÍTULO 3

Construção e caracterização da Célula Fotoacústica para Baixas
Temperaturas

Medida da Difusividade Térmica do Silício

1. APRESENTAÇÃO

Neste capítulo apresentamos a célula fotoacústica para baixas temperaturas, construída para a aplicação do método de diferença de fase. A simplicidade e rapidez do método torna este sistema particularmente interessante para medidas em grandes intervalos de temperatura.

A figura 1 ilustra esquematicamente as partes externa e interna do criostato, utilizado para resfriamento da amostra em nitrogênio líquido, no interior do qual é mantida a célula fotoacústica. O criostato é uma peça cilíndrica em aço de 45 cm de comprimento e 7,3 cm de diâmetro externo. Um anel de latão de 2,5 cm de espessura, 10,0 cm de diâmetro externo e 4,5 cm de diâmetro interno, está fixo, com solda prata, à parte superior do criostato. A célula, na forma de um ressonador de Helmholtz, é acoplada ao criostato na sua parte superior, vedada por dois "o-rings". Um tubo de aço, de 35 cm de comprimento e 12,7 mm de diâmetro, serve de sustentação ao porta amostras na sua extremidade inferior. Por seu interior segue o tubo de ressonância (de german silver) de 1 mm de diâmetro, que interliga o porta-amostras ao compartimento do microfone situado na base superior da célula. Esta última é um cilindro de latão de 30,9 mm de espessura e 63,3 mm de diâmetro, pela qual atravessam duas fibras ópticas, dois termopares e uma conexão para fornecimento de potência ao sistema de aquecimento (descrito na seção V). Na parede lateral da base superior existe uma conexão para a válvula

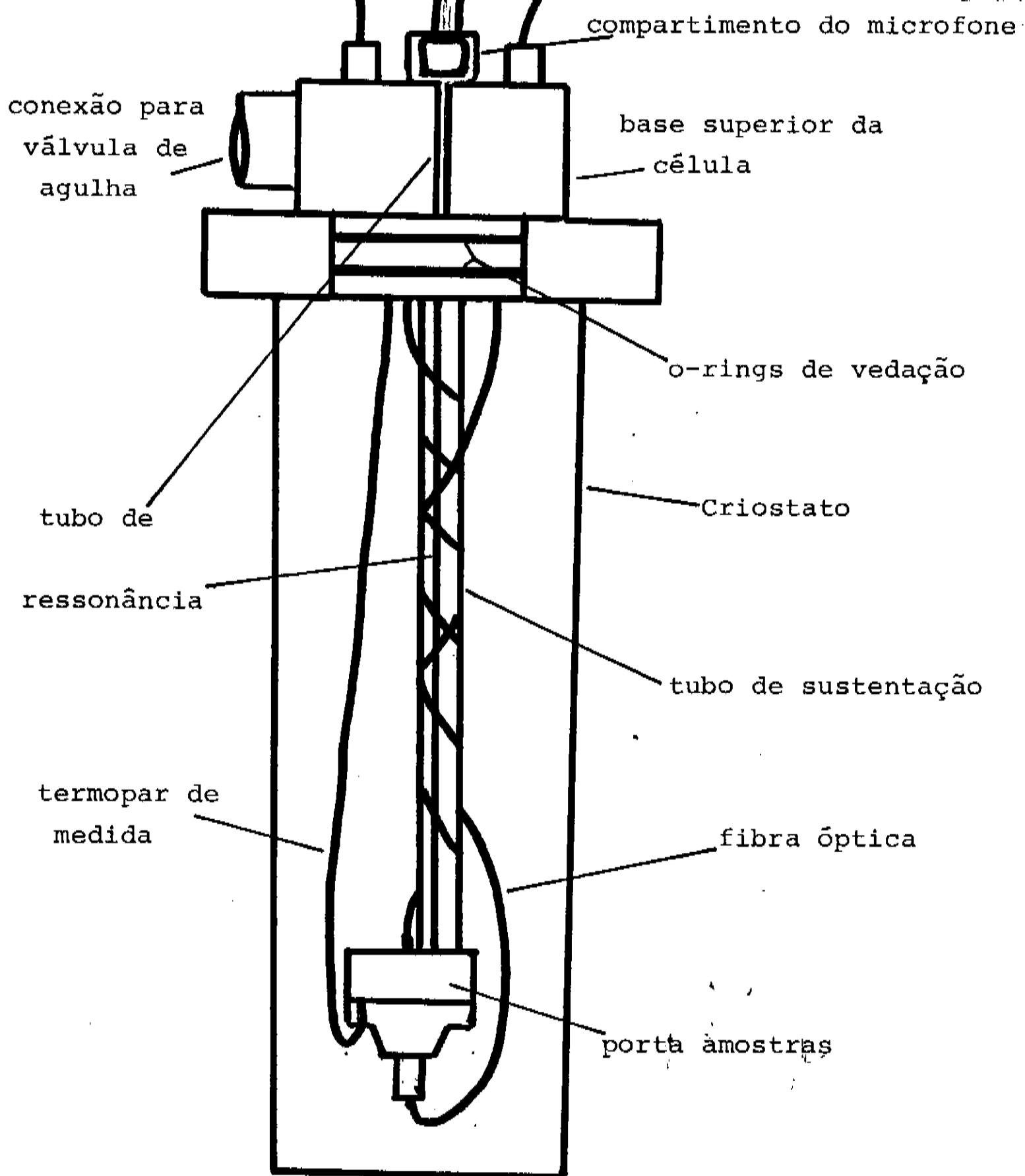


Figura 1 - Interior do criostato , sem a inclusão do aquecedor de pedra-sabão . O sistema fica mergulhado em nitrogênio líquido , enquanto o interior do criostato é preenchido com Hélio .

de agulha , utilizada para controle de pressão e fluxo de hélio gasoso .

O porta amostras (figura 2) , confeccionado em latão , constitui-se de duas partes cilíndricas unidas e vedadas por um sistema de rosca . À parte superior acoplamos uma das fibras , cuja extremidade é isolada do volume interno (de 160 mm^3) por uma janela de vidro de 5mm de diâmetro . A amostra é fixada ao suporte com graxa de vácuo , vedando um orifício de 6 mm de diâmetro e 10,2 mm de comprimento , no interior do qual fixamos a extremidade da segunda fibra , mantendo uma distância de 5 mm da amostra .

O tubo de ressonância é rosqueado ao porta amostras , de forma que o microfone possa detectar as variações de pressão no seu interior . A célula fotoacústica , projetada na forma de um ressonador de Helmholtz , permite manter o microfone longe da região de baixas temperaturas , evitando , antes do seu congelamento , mudanças de sensibilidade com a temperatura .

O criostato é mergulhado em nitrogênio , contido num recipiente aberto de $0,024 \text{ m}^3$ de capacidade .

Quatro sistemas complementares constituem o restante do aparato experimental :

1. Sistema óptico ;
2. Sistema de vácuo e suprimento de Hélio ;
3. Sistema de detecção do sinal fotoacústico ;
4. Sistema de aquecimento e controle de temperatura .

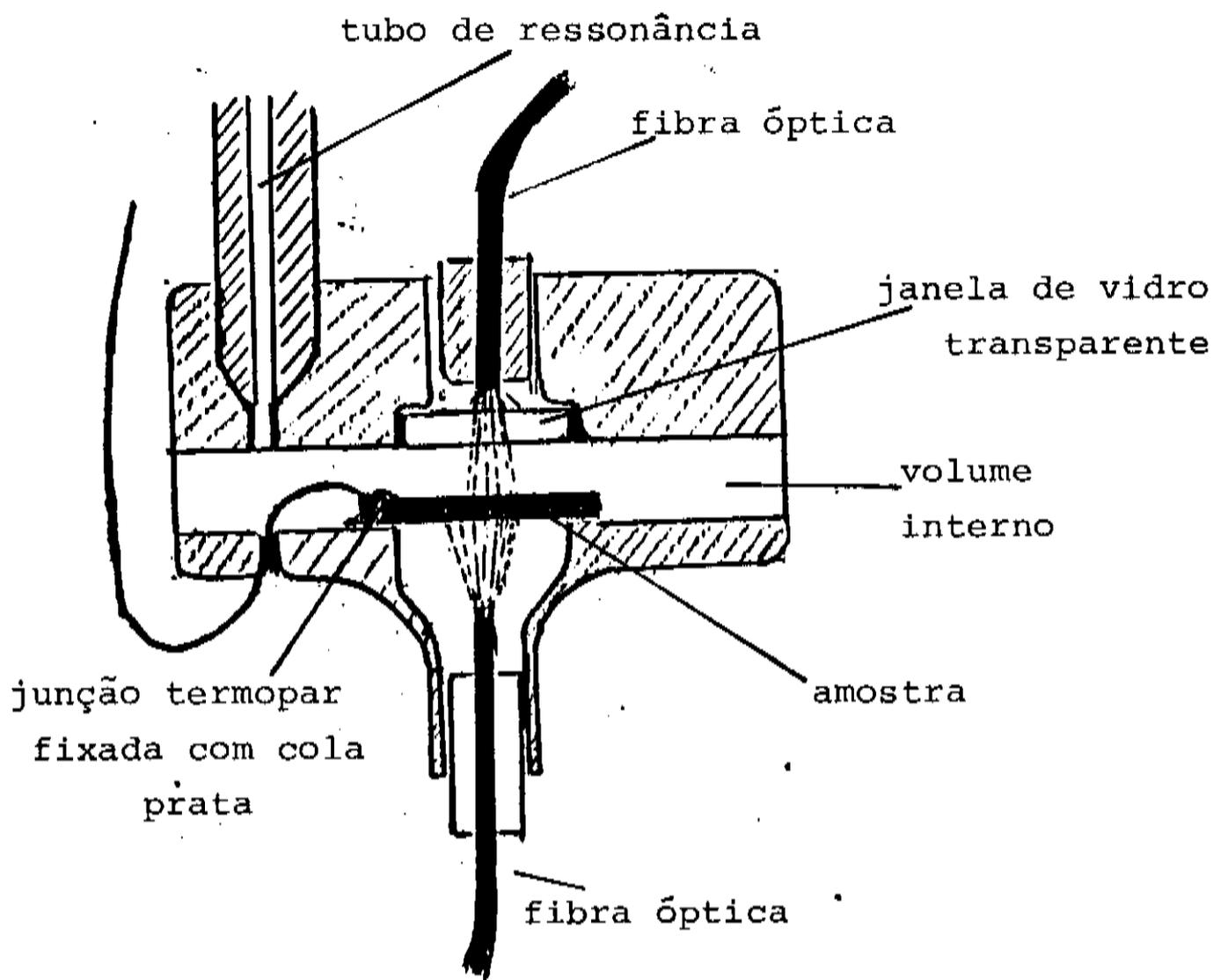


Figura 2 - Esquema simplificado do porta amostras . Observa-se que o volume interno é isolado das extremidades das duas fibras ópticas .

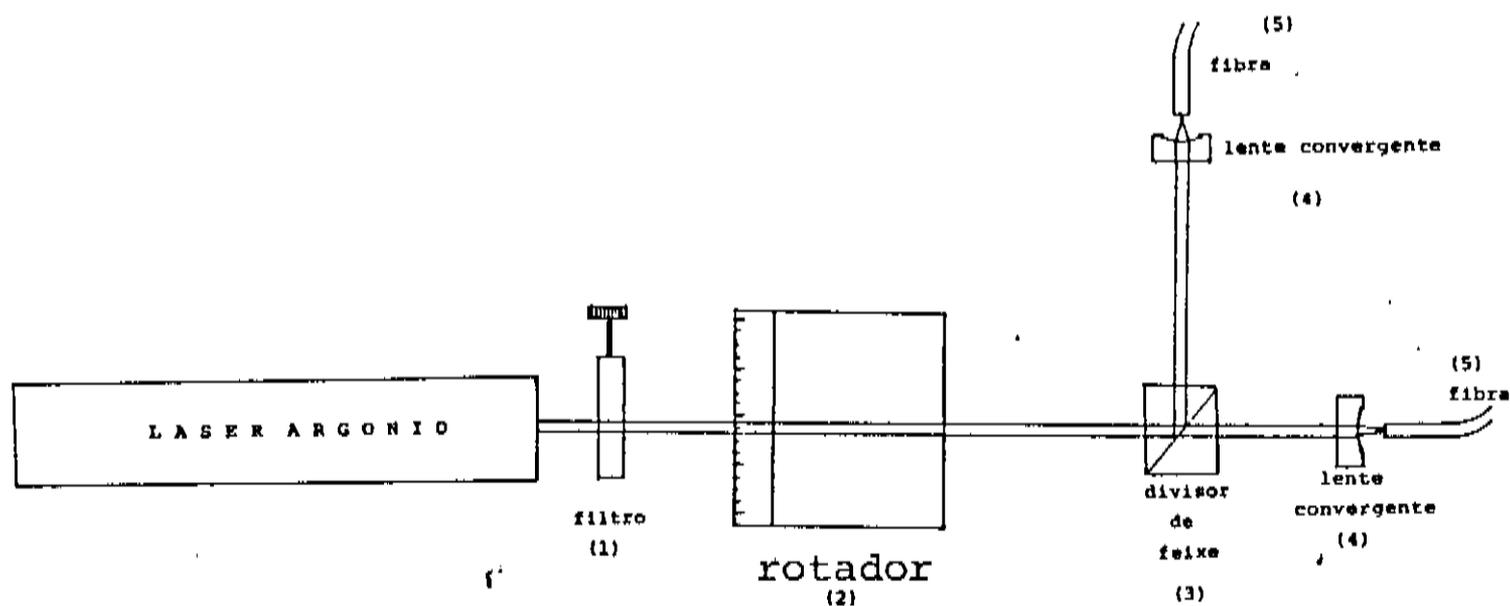


Figura 3 - Sistema de acoplamento das fibras . A luz é modulada antes de atingir o rotador de polarização .

1a. SISTEMA ÓPTICO

O feixe polarizado de uma fonte de laser de Argônio (Coherent Radiation - Model CR-8 Ion Laser) , com um comprimento de onda de 520 nm , e uma potência de 1.2 W , é conduzido até a amostra , depois de atravessar um divisor de feixe , através de duas fibras ópticas (multimodais) . Cada uma das fibras (com abertura numérica de 0.21) de 1,5 m de comprimento e 100 μm de diâmetro total , constitue-se de um núcleo de sílica de 50 μm de diâmetro , revestido com uma camada de silicone e , mais externamente , uma capa de nylon para lhe dar sustentação mecânica .

A figura 3 mostra o sistema de acoplamento das fibras . Um filtro com 10% de transmissão , um modulador de luz ("chopper") e em seguida um rotador de polarização , são atravessados pelo feixe antes de atingir o divisor . Duas objetivas de microscópio focalizam os feixes nos núcleos das fibras .

O aquecimento intermitente das extremidades das fibras , causado pela absorção de feixes de alta potência , gera sinal fotoacústico detectável pelo microfone . Entretanto a janela de vidro na parede superior do porta amostras e a própria amostra , impedem a transmissão destes sinais . Além disso , a fim de evitar que sinais gerados nas paredes internas do porta amostras atinjam o microfone , revestimo-las com uma camada fina e transparente de parafina fundida . Sua baixa absorção óptica e alta absorção térmica , permitem a transmissão de quase toda luz incidente ,

atenuando qualquer sinal gerado no metal .

1b. SISTEMA DE VÁCUO E SUPRIMENTO DE HÉLIO

Antes do suprimento de hélio para medidas em baixas temperaturas , é necessário a evacuação da atmosfera presente no interior do sistema , para evitar condensação de água sobre a amostra no refriamento . Uma bomba de vácuo (Edwards High Vacuum - ES50) e um tanque de hélio pressurizado são conectados à célula através de uma válvula de agulha , acoplada à base superior do criostato (figura 4) . Com uma vazão controlada , a fim de evitar danificação da membrana do microfone , atingimos pressões da ordem de 1/10 Torr (à temperatura ambiente) , suficiente para a evacuação quase que completa da umidade presente no interior da célula . A vedação foi testada , mantendo o sistema nesta pressão durante 24 horas .

Após a limpeza do sistema , o interior do criostato preenchido com hélio , é mantido à pressão atmosférica em todo o intervalo de temperatura , através do balão de volume variável , conectado ao corpo da válvula de agulha .

O porta amostras , vedado a sinais acústicos , não necessita vedação de vácuo , devido à equalização da pressão do hélio interno e externo . Isto simplifica demasiadamente a confecção do porta amostras , ao contrário da maioria dos sistemas de resfriamento por "dedo frio" , que mantém a célula em contato com a atmosfera ambiente . Devido a gradientes intensos da pressão parcial de hélio , estes sistemas exigem vedações muito mais complexas .

Microfone

A sensibilidade e a relação sinal-ruído do microfone são fatores importantes na detecção do sinal fotoacústico . O desenvolvimento de microfones mais sofisticados (como os modelos Bruel & Kjaer e Knowles) permite às técnicas fotoacústicas convencionais mais precisão e confiabilidade , num intervalo de frequência maior . O método de diferença de fase , aplicado ao intervalo de frequência entre 10 e 500 Hz , nos permite a utilização de microfones mais simples , facilmente adquiridos no mercado nacional .

Para a caracterização completa da célula fotoacústica determinamos a curva de resposta de sensibilidade do microfone em função da frequência . A variação da sensibilidade do microfone altera significativamente o comportamento do sinal medido em função da frequência . O gráfico da figura 5 mostra o sinal gerado pelo microfone capacitivo (alimentado por uma bateria de 6 volts) em função da frequência . Sua sensibilidade é aproximadamente proporcional a $f^{1/2}$ no intervalo entre 10 e 250 Hz.

A figura 6 ilustra esquematicamente o interior do microfone que inclui o circuito RC de conversão e pré-amplificação . O pequeno duto equaliza à pressão atmosférica , o interior do microfone , evitando rompimento do diafragma na mudança brusca de pressão . Ao mesmo tempo o duto impede a transmissão de ondas de

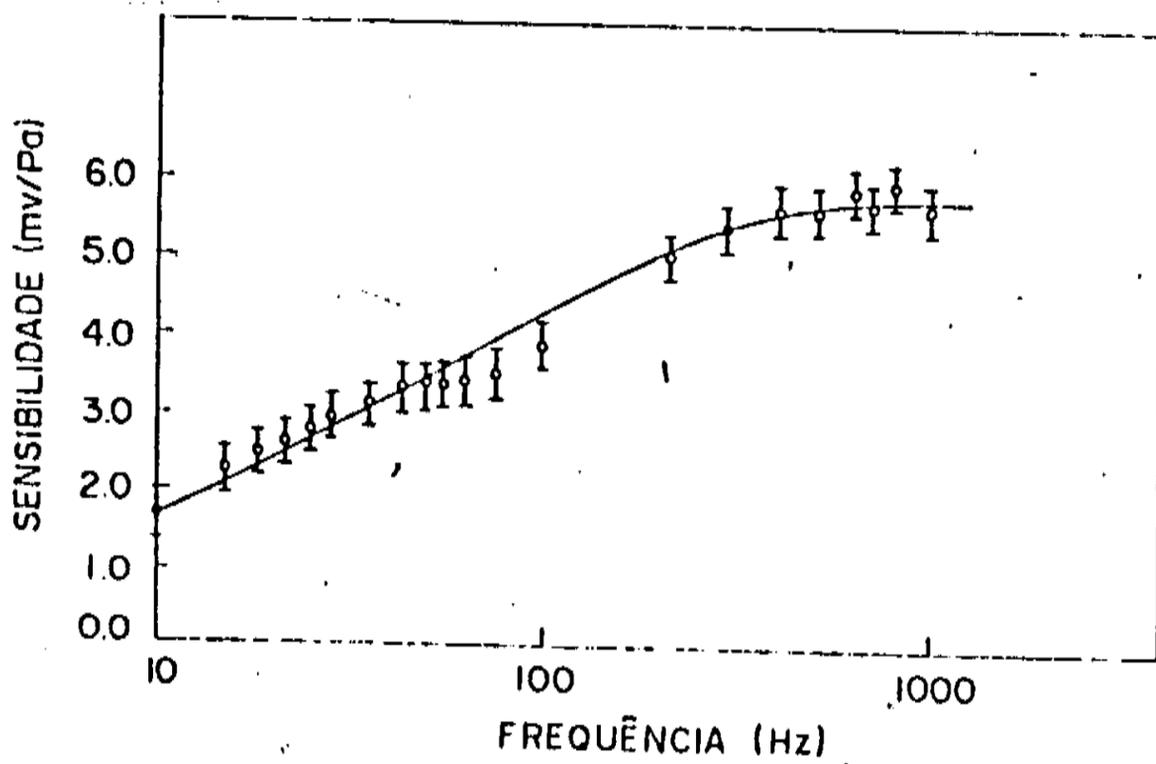
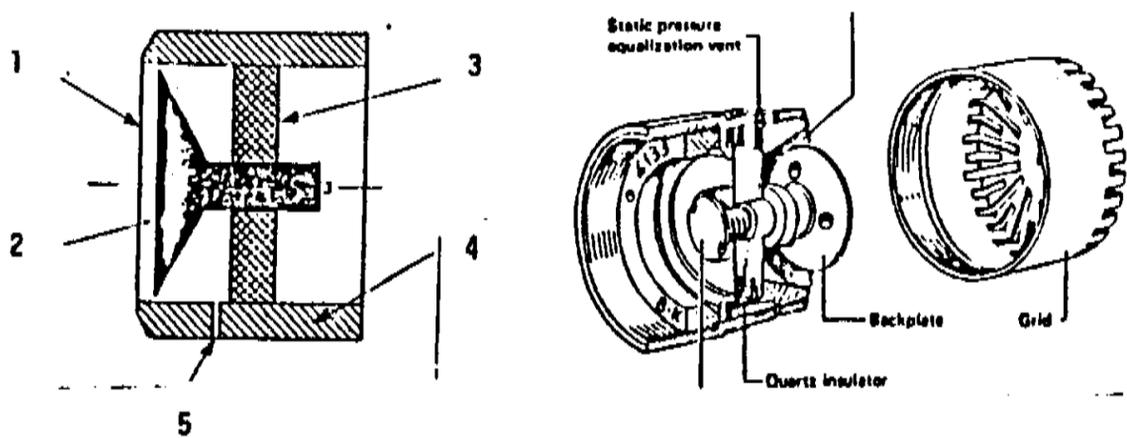
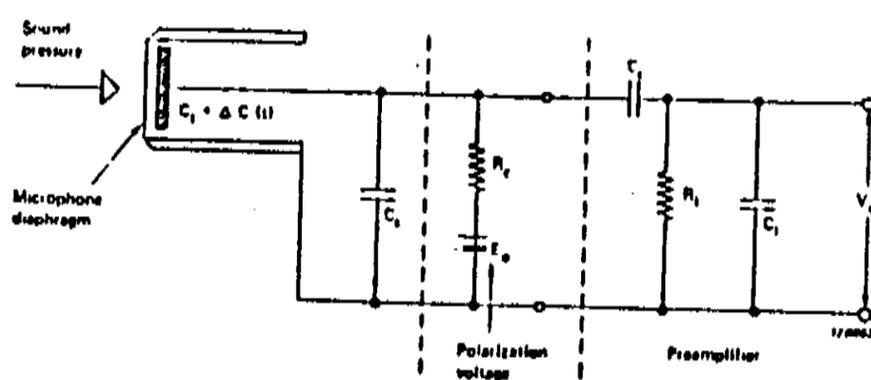


Figura 5 - Sensibilidade do microfone (mV/Pa) em função da frequência .

(figura retirada da referência 1)



1-Diafragma ; 2-Placa de trás ; 3-Isolante ; 4-Suporte
5-Duto de equalização de pressão estática



C_s = capacitância de fuga ; C_c = capacitância de acoplamento
 C_1 = capacitância de entrada do pré ; C_t = capacitância do microfone
 R_c = resistência de carga ; R_1 = resistência de entrada do pré
 E_0 = tensão de polarização ; $\Delta C(t)$ = variação da capacitância

$$V_o(t) = (\Delta C(t)/C) E_0 (j\omega R C / (1 + j\omega R C))$$

$$C = C_t + C_s + C_1 \quad ; \quad R = R_1 R_c / (R_1 + R_c)$$

Figura 6 - Esquema do interior do microfone e circuito de conversão .

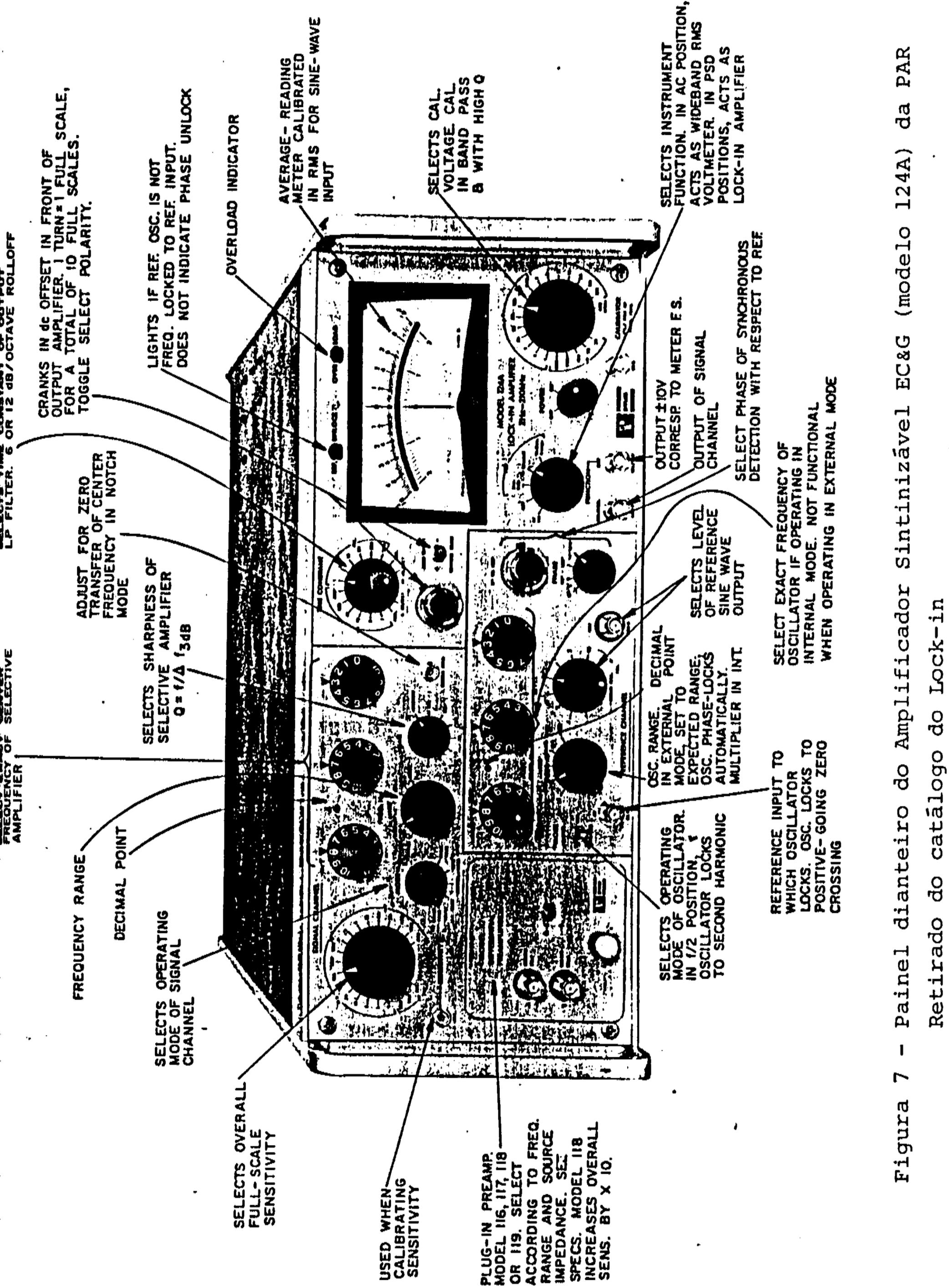
(figura retirada da referência 1)

pressão numa faixa de frequência mais alta . O comportamento deste ressonador de Helmholtz , em conjunto com a resposta do circuito RC , define a curva de sensibilidade do microfone em função da frequência .

Amplificador Sintonizável

Um amplificador sintonizável ("lock-in amplifier") é basicamente um filtro altamente seletivo de passagem de banda . A frequência central do filtro é determinada por uma referência que retifica o sinal de interesse . O sinal retificado é integrado num circuito RC com uma constante de tempo variável . Na saída do amplificador obtém-se uma voltagem DC que é proporcional à média do sinal coerente (sinal coerente é definido como qualquer sinal que mantenha uma relação de fase e frequência com a onda retificadora do lock-in) . Este tipo de filtragem , dependente da constante de tempo de integração , é mais seletiva que a obtida com filtros convencionais , mesmo na presença de ruídos de amplitude muitas ordens de grandeza superiores ao do sinal coerente .

O sinal na saída do "lock-in" , em outras palavras , é o produto de convolução entre o sinal de entrada e a onda quadrada gerada pela referência , supondo que o tempo de integração seja muito maior que a recíproca da frequência fundamental da referência . Ao efetuar a operação matemática de convolução sobre os sinais de entrada e referência , o lock-in , na verdade , está gerando na saída uma voltagem rms destes sinais depois de



SELECTS FREQUENCY OF SELECTIVE AMPLIFIER
 CRANKS IN dc OFFSET IN FRONT OF OUTPUT AMPLIFIER. 1 TURN = 1 FULL SCALE, FOR A TOTAL OF 10 FULL SCALES. TOGGLE SELECT POLARITY.

LIGHTS IF REF. OSC. IS NOT FREQ. LOCKED TO REF. INPUT. DOES NOT INDICATE PHASE UNLOCK

OVERLOAD INDICATOR

AVERAGE - READING METER CALIBRATED IN RMS FOR SINE-WAVE INPUT

SELECTS CAL. VOLTAGE CAL IN BAND PASS & WITH HIGH Q

SELECTS INSTRUMENT FUNCTION. IN AC POSITION, ACTS AS WIDEBAND RMS VOLTMETER. IN PSD POSITIONS, ACTS AS LOCK-IN AMPLIFIER

ADJUST FOR ZERO TRANSFER OF CENTER FREQUENCY IN NOTCH MODE

SELECTS SHARPNESS OF SELECTIVE AMPLIFIER $Q = f/\Delta f$ 3dB

SELECTS OVERALL FULL-SCALE SENSITIVITY

USED WHEN CALIBRATING SENSITIVITY

PLUG-IN PREAMP. MODEL 116, 117, 118 OR 119. SELECT ACCORDING TO FREQ. RANGE AND SOURCE IMPEDANCE. SEL. SPECS. MODEL 118 INCREASES OVERALL SENS. BY X 10.

OUTPUT ±10V CORRESP. TO METER E.S.

OUTPUT OF SIGNAL CHANNEL

SELECT PHASE OF SYNCHRONOUS DETECTION WITH RESPECT TO REF

OSC. RANGE. DECIMAL POINT IN EXTERNAL MODE. SET TO EXPECTED RANGE. OSC. PHASE-LOCKS AUTOMATICALLY. MULTIPLIER IN INT.

SELECTS LEVEL OF REFERENCE SINE WAVE OUTPUT

SELECT EXACT FREQUENCY OF OSCILLATOR IF OPERATING IN INTERNAL MODE. NOT FUNCTIONAL WHEN OPERATING IN EXTERNAL MODE

SELECTS OPERATING MODE OF OSCILLATOR. IN 1/2 POSITION, OSCILLATOR LOCKS TO SECOND HARMONIC

REFERENCE INPUT TO WHICH OSCILLATOR LOCKS. OSC. LOCKS TO POSITIVE-GOING ZERO CROSSING

Figura 7 - Painel dianteiro do Amplificador Sintinizável EC&G (modelo 124A) da PAR
 Retirado do catálogo do Lock-in

retificados . Naturalmente , a voltagem rms (num tempo relativamente longo) de qualquer sinal retificado , que não mantenha relação de fase e frequência com a referência (ruídos por exemplo) , se anula . As diferenças de fase entre as componentes da onda quadrada da referência e as componentes do sinal de entrada de mesma frequência são preservadas pela operação de filtragem do lock-in .

Utilizamos no sistema de detecção um amplificador sintonizável EC&G (modelo 124A) da PAR (cujo painel dianteiro é mostrado na figura 7) , com uma banda de passagem de 2 a 210 KHz de frequência , impedância de entrada de 100 M Ω , com fundo de escala variando de 100 nV a 500 mV .

Neste sistema o tratamento do sinal é feito da seguinte forma : o sinal de referência satura um sistema de amplificação que passa a gerar uma onda quadrada entre ± 1 (3 , figura 8) . Esta onda pode ser defasada manualmente (4 , figura 8) , através do dial de ajuste de fase presente no painel frontal (figura 7) . Enquanto isso o sinal de entrada sofre uma pré-amplificação e , em seguida , passa por um dos modos de filtragem selecionado . O multiplicador (5 , figura 8) deixa inalterado o sinal de entrada no semiciclo positivo da onda quadrada , e o inverte no semiciclo negativo . A partir de então , o sinal na saída do multiplicador é integrado (6 , figura 8) num tempo de integração escolhido entre 1 mseg e 300 segundos . O fato do lock-in multiplicar o sinal de entrada por uma onda quadrada , permite obter na saída todos os harmônicos ímpares da frequência fundamental . Este modelo de amplificador sintonizável (figura 7) permite a medida simultânea da intensidade e da fase do sinal de entrada (num

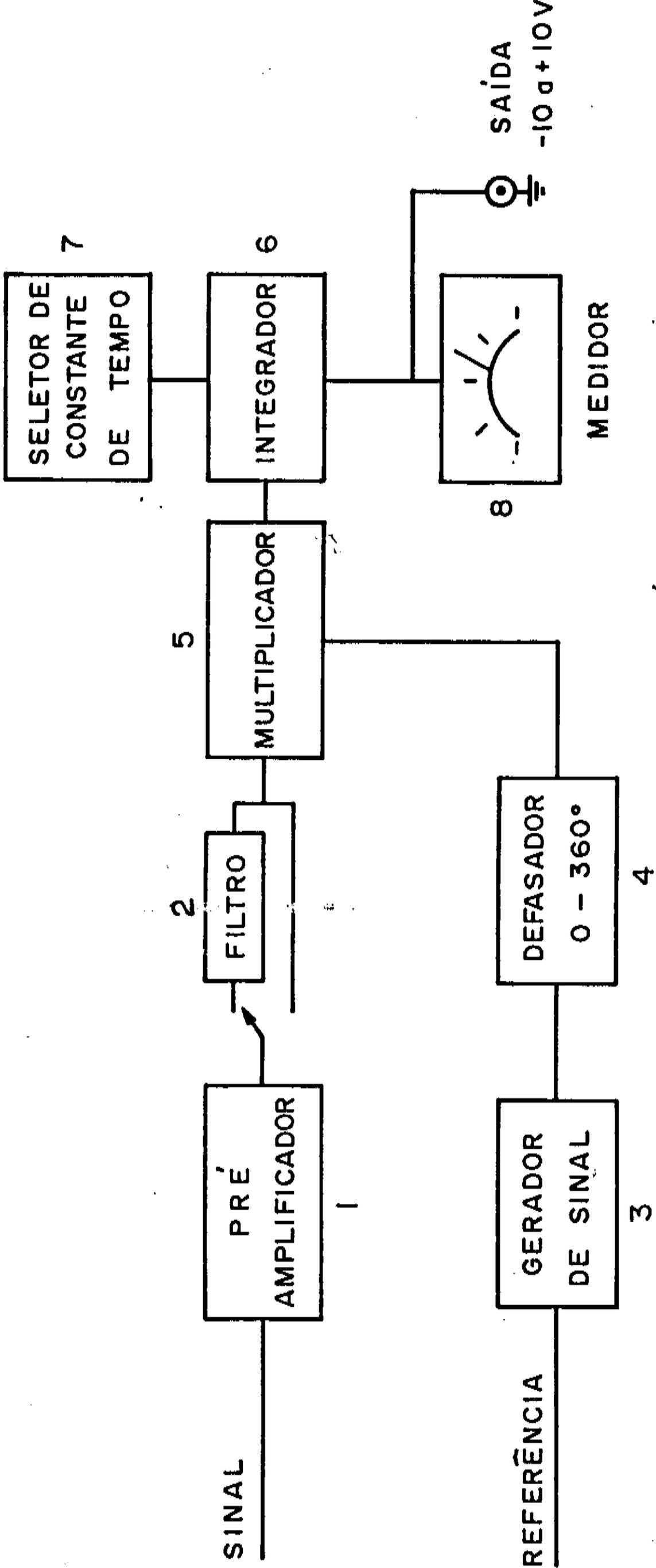


Fig. 8

Diagrama de blocos do Lock-in

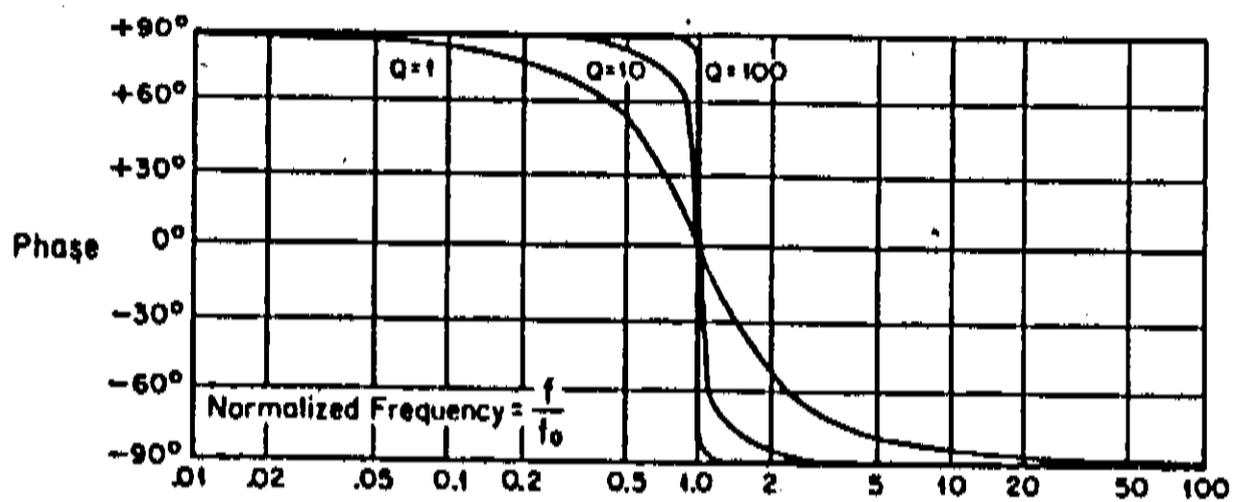
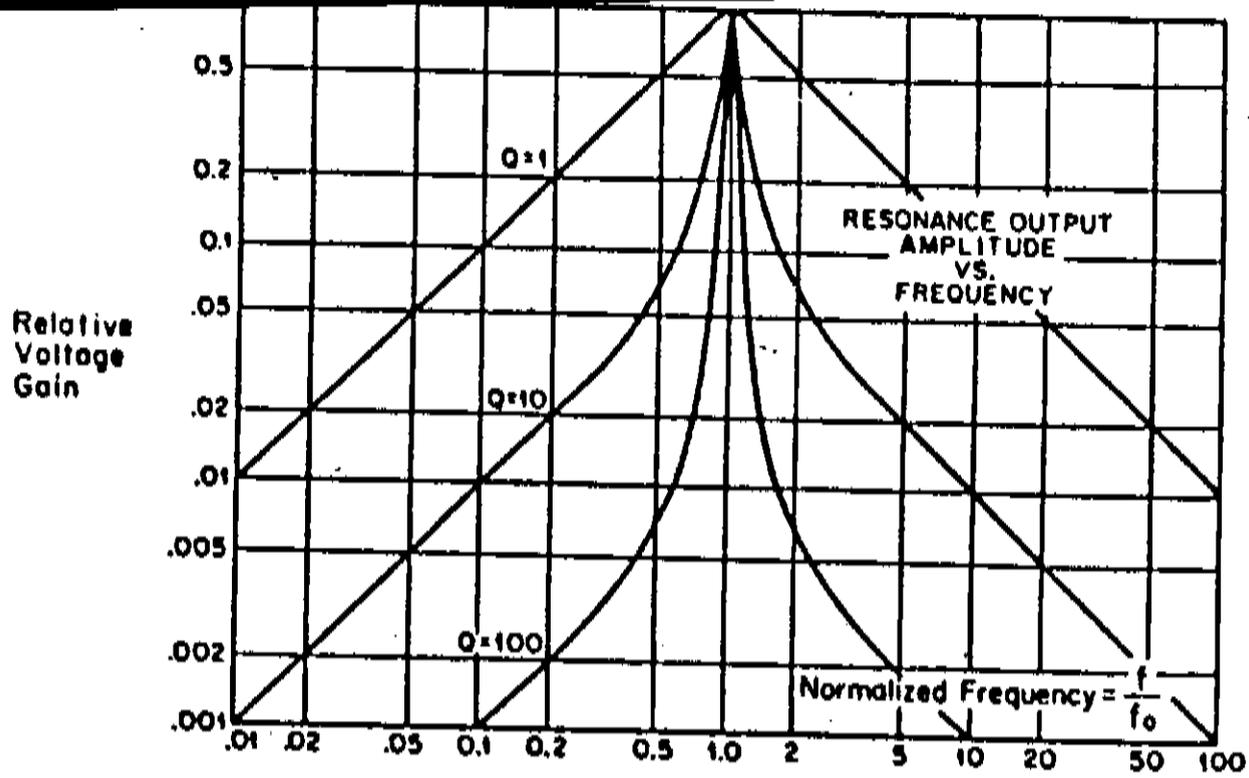


Figura 8 - Função transferência do modo "band-pass" (figura retirada do catálogo do EC&G - modelo 124A)

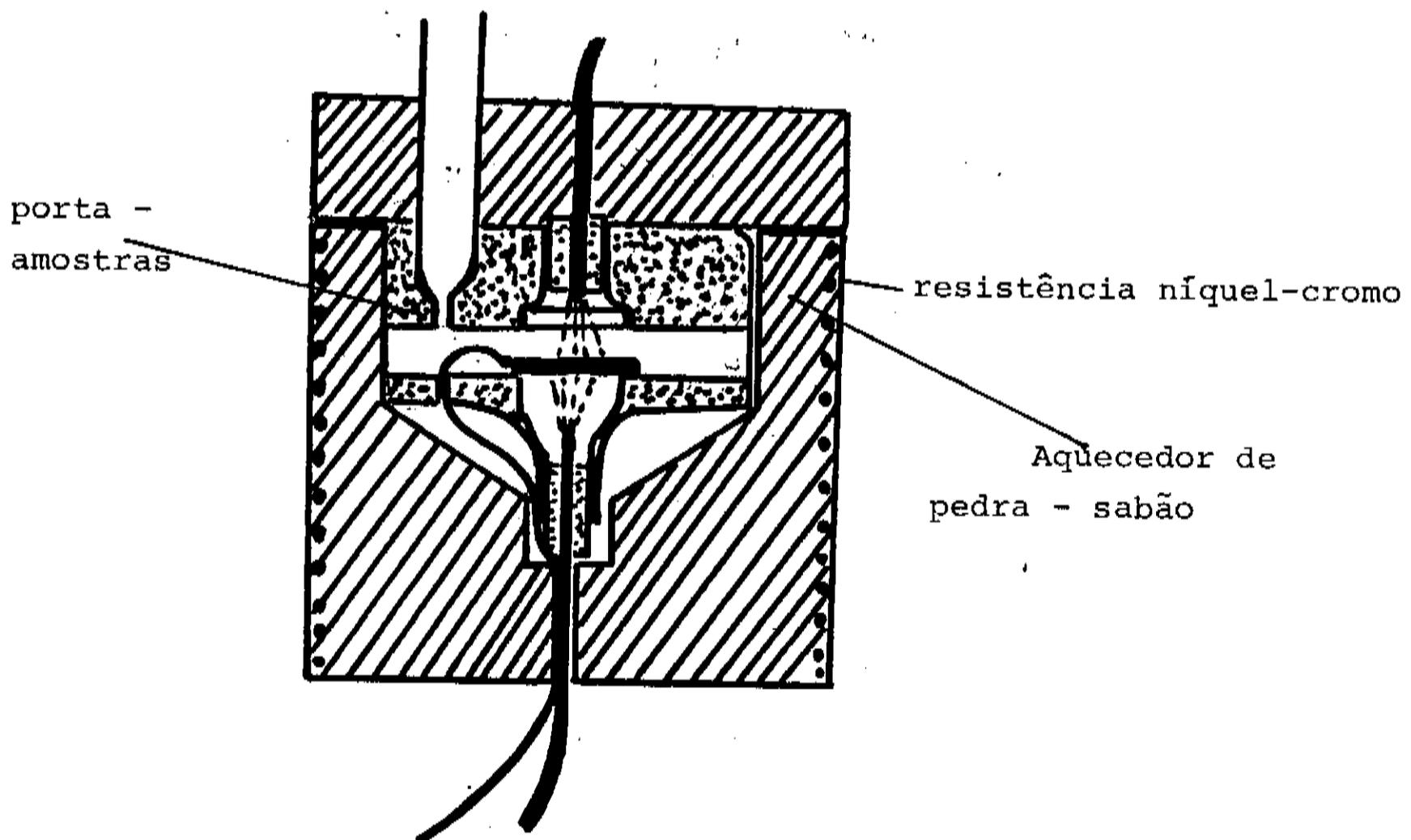


Figura 9 - Esquema do aquecedor do porta amostras

sistema de referência retangular).

A medida de fase consiste na determinação da posição angular da referência, para a qual o sinal se anula. A fase do sinal é obtida somando-se (ou subtraindo-se) 90 graus ao (do) valor previamente determinado. Esta forma de se medir a fase é mais precisa que a determinação direta do máximo do sinal, em torno do qual a derivada com relação à fase é nula. O ajuste de fase permite uma sensibilidade mínima de 0.1 grau.

O ajuste do seletor de filtros ("MODE") permite trabalharmos em cinco modos de operação diferentes: "flat", "bandpass", "notch", "lo pass" e "hi pass" (figura 7). Entretanto, utilizamos apenas os modos "flat" e "bandpass" para a realização das medidas. No modo "flat" o amplificador permite a passagem do sinal integralmente, dentro de $\pm 1\%$ na faixa de 10 a 110 KHz e $\pm 2\%$ de 110 a 210 KHz, com uma atenuação considerável abaixo dos 10 Hz. No modo "bandpass", ou passa-banda, a seletividade $Q(f/\Delta f)$ do filtro assume valores entre 1 e 100. A figura 8 apresenta as curvas de resposta em fase e frequência para o modo "bandpass".

Trabalhar no modo "bandpass" com alta seletividade, introduz erros consideráveis na medida de fase. Apesar da alta seletividade deste circuito, um pequeno erro na determinação da frequência central, introduz um desvio de fase muito grande, característico da sua curva de resposta em fase (figura 8). Desta forma nos restringimos ao modo "flat" (e em casos especiais ao modo "bandpass" com seletividade de no máximo 2).

V. SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA

Para o aquecimento do porta amostras , uma corrente elétrica (de no máximo 2 A) é conduzida por uma resistência de níquel-cromo de 250 cm de comprimento (cuja resistividade é de $10 \Omega/m$) enrolada em torno de uma peça cilíndrica de pedra-sabão , na forma helicoidal dos sulcos traçados em torno da peça (8 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro) , revestida com uma massa composta (Durepox) . Esta peça em contato com o porta amostras , envolvendo-o totalmente (figura 9) , permite a condução até a amostra , do calor gerado no filamento . A condução via sólido diminui a convecção no hélio provocada pelo seu aquecimento localizado .

Um teste preliminar mostrou que , para uma tensão de 50 V aplicada ao filamento , quando o sistema estava imerso em nitrogênio líquido , a temperatura variou de $-192^{\circ} C$ a $+31^{\circ} C$ num tempo de 15 minutos , com 100 W de potência fornecida . Temperaturas mais altas podiam ser atingidas com a diminuição da quantidade de nitrogênio presente no tanque .

Para controle e acompanhamento da temperatura utilizamos dois termopares diferentes . Uma das junções de um termopar de ferro-constantan (0.5 mm de espessura) , revestida com cola prata úmida , foi introduzida num orifício de 1 cm de profundidade na base da peça cilíndrica de pedra-sabão , enquanto a outra junção foi mantida numa referência de água e gelo picado a $0^{\circ} C$. Este termopar e a bobina de níquel-cromo foram ligados

ao controlador de temperatura .

Um outro termopar de Cromel-Ouro (0.07% de Fe) , utilizado para medida da temperatura , possui uma das junções (de 0.01 mm de espessura) fixada com cola prata na borda da amostra a ser estudada , mantendo uma distância mínima de 3 mm da região iluminada pelo laser . A outra junção foi mergulhada em nitrogênio líquido . Este termopar foi ligado a um voltímetro digital da Keithley (modelo 163) , com fundos de escala de 1 , 10 e 100 mV . Com este multímetro , obteve-se uma sensibilidade nominal de ± 0.001 mV até 179 K e de ± 0.01 mV acima desta temperatura . A resposta do termopar à temperatura ambiente é cerca de 0.02 mV/ $^{\circ}$ C . Neste caso tivemos condições de medir uma variação mínima de 0.5° C . Para temperaturas próximas a 77 K a sensibilidade atingia 0.06° C . As junções do termopar de Cromel-Ouro (0.07% de Fe) foram obtidas enrolando-se as pontas dos dois fios e revestindo-os com solda de índio , aquecida a 400° C com um soprador de ar quente . Os termopares foram calibrados em nitrogênio líquido e água com gelo picado (0° C) , utilizando os valores do NBSIR (National Bureau of Standards Interim Report 9712) .

Utilizamos um controlador de temperatura Artronix (modelo 5301-E) (figura 10) com controle "on-off" e um sistema complementar PID (proporcional , integrativo e derivativo) . O primeiro botão girante à direita do painel frontal ("Set Point") (figura 10) possibilita a regulagem da temperatura à qual desejamos estabilizar o sistema . O outro botão girante ("Power Out") regula a potência fornecida ao sistema . As chaves abaixo do VU possibilitam a escolha de saída de corrente ou tensão para

o aquecedor , além de referenciar a tensão em torno do termopar positiva ou negativa .

O controlador de temperatura permite a seleção de circuitos estabilizadores , através das chaves "Prop" e "Full" . Se nenhuma destas chaves é acionada , o sistema fica sujeito ao controle "on-off" . Com este controle , uma potência constante (ajustada pelo "Power Out") é fornecida ao sistema , enquanto sua temperatura for menor que a temperatura registrada no "Set Point" . Acima desta temperatura , o controlador interrompe o fornecimento de potência , até que a temperatura caia abaixo da desejada , quando então , novamente , o controlador passa a fornecer a potência fixada inicialmente .

Sabendo-se que o termopar fixado à base do forno de pedra-sabão , leva um certo tempo para responder às excitações térmicas geradas na bobina , o sistema controlado por "on-off" jamais se estabiliza , mantendo uma oscilação em torno da temperatura de "Set Point" , de amplitude constante , proporcional à potência injetada . A melhor forma de minimizar a amplitude de oscilação é diminuir o tempo de resposta do termopar . Tomamos o cuidado de fixar o termopar de controle o mais próximo possível da bobina de aquecimento . Além disso , o alto valor do calor específico do sistema (pedra sabão + porta amostra) contribui para a minimização das oscilações .

Quando a chave "Prop" é ligada , aciona-se um circuito gerador de tensão proporcional à diferença entre a temperatura do sistema e a temperatura de "Set Point" . Neste caso o sistema deve entrar em equilíbrio térmico para uma temperatura superior à

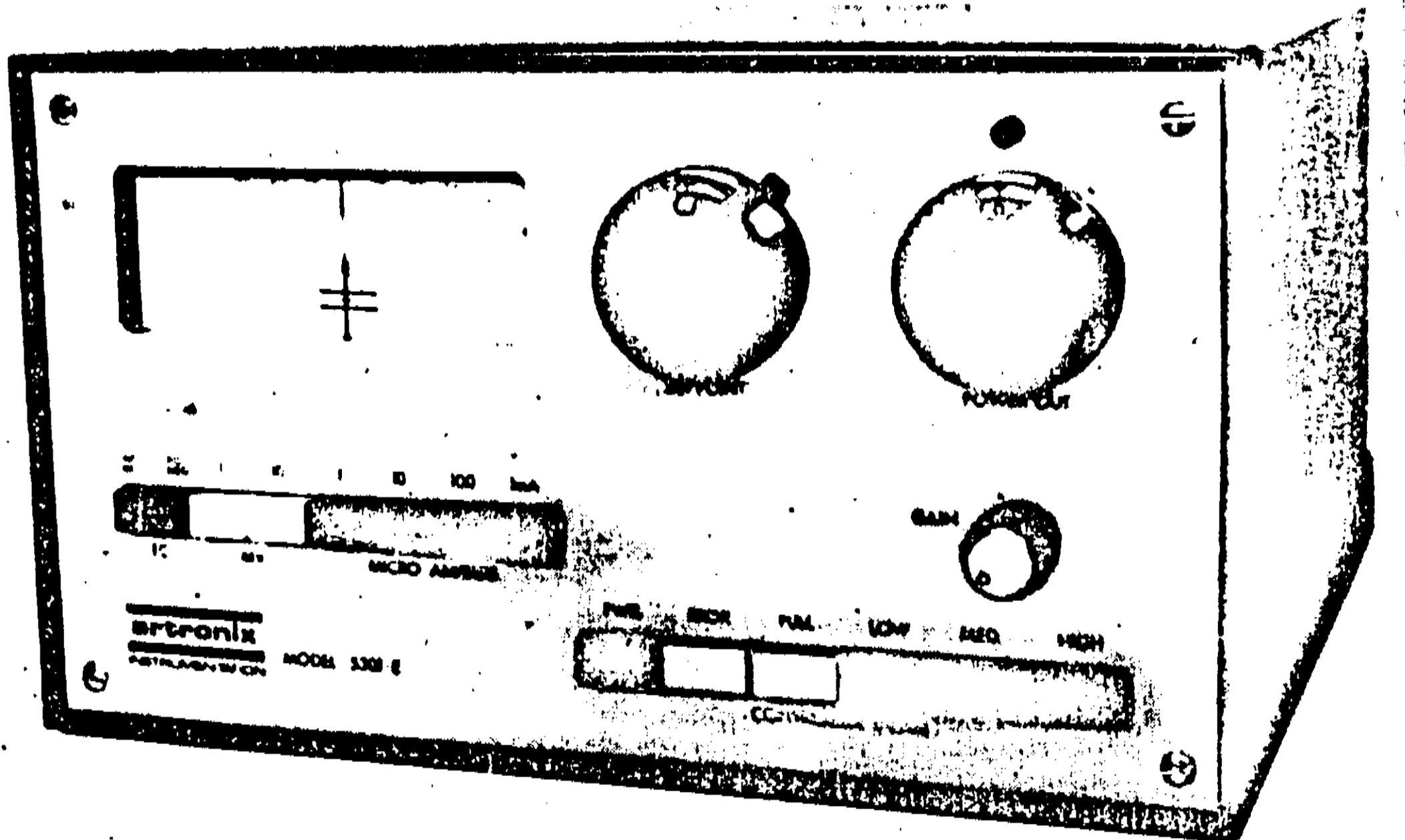


Figura 10 - Painel dianteiro do controlador de temperatura Artronix (modelo 5301-E) retirado do catálogo

temperatura desejada . O aumento do ganho de amplificação (botão girante abaixo do "Power Out" , figura 10) diminui a diferença entre estas temperaturas . Entretanto , o aumento excessivo deste ganho pode levar o sistema a um comportamento instável .

Se a chave "Full" for acionada simultaneamente à chave "Prop" , o controlador passa a trabalhar com circuitos que geram tensões proporcionais à derivada e à integral da temperatura em relação ao tempo . O circuito derivativo permite uma estabilização mais rápida , sem garantir , entretanto , que a temperatura de equilíbrio seja igual à temperatura desejada . A tensão gerada pelo circuito integrativo é proporcional à área entre a curva de temperatura e a linha horizontal que representa a temperatura desejada , num intervalo de tempo fixo . Este controle é o único capaz de estabilizar o sistema na temperatura de "Set Point" . Um procedimento padrão foi estabelecido para a estabilização da temperatura : se a temperatura de "Set Point" estivesse muito distante da temperatura do sistema , primeiro acionávamos o controle proporcional . Quando o equilíbrio térmico era estabelecido , acionávamos o controle PID . Por outro lado , se a temperatura de "Set Point" estivesse próxima da temperatura do sistema , com uma diferença menor que 5° C , acionávamos diretamente o controle PID .

II. CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA FOTOACÚSTICA

II.a Medida da primeira ressonância de Helmholtz

O tubo de ressonância , que interliga o porta-amostras ao compartimento do microfone , introduz uma resposta em frequência dependente do volume interno de ambos , do comprimento e área seccional do tubo , e da densidade , viscosidade e velocidade do som no gás presente na célula. Este fenômeno é explicado a partir do modelo de Helmholtz .

Neste modelo , as variações de pressão detectadas no microfone podem ser escritas em termos do deslocamento da coluna de gás presente no interior do tubo . A equação de movimento para a coluna , para tubos curtos , é equivalente à equação do movimento de cargas num circuito ressonante RLC . Esta analogia permite uma simplificação considerável no tratamento de sistemas fluido-dinâmicos . Uma discussão deste modelo é apresentada na referência 1 .

A extensão do modelo para tubos longos , proposta por Nordhaus e Peiz (2) , levou seus autores a propor o " Ressonador de Helmholtz Extendido " (EHR) . Este modelo introduz as perdas de energia devido à expansão não-adiabática da coluna de gás no interior do tubo , provocando o aparecimento de novas ressonâncias para frequências mais altas .

A caracterização da primeira ressonância de Helmholtz foi obtida com a medida da intensidade do sinal fotoacústico , gerado na superfície superior de uma amostra de Silício

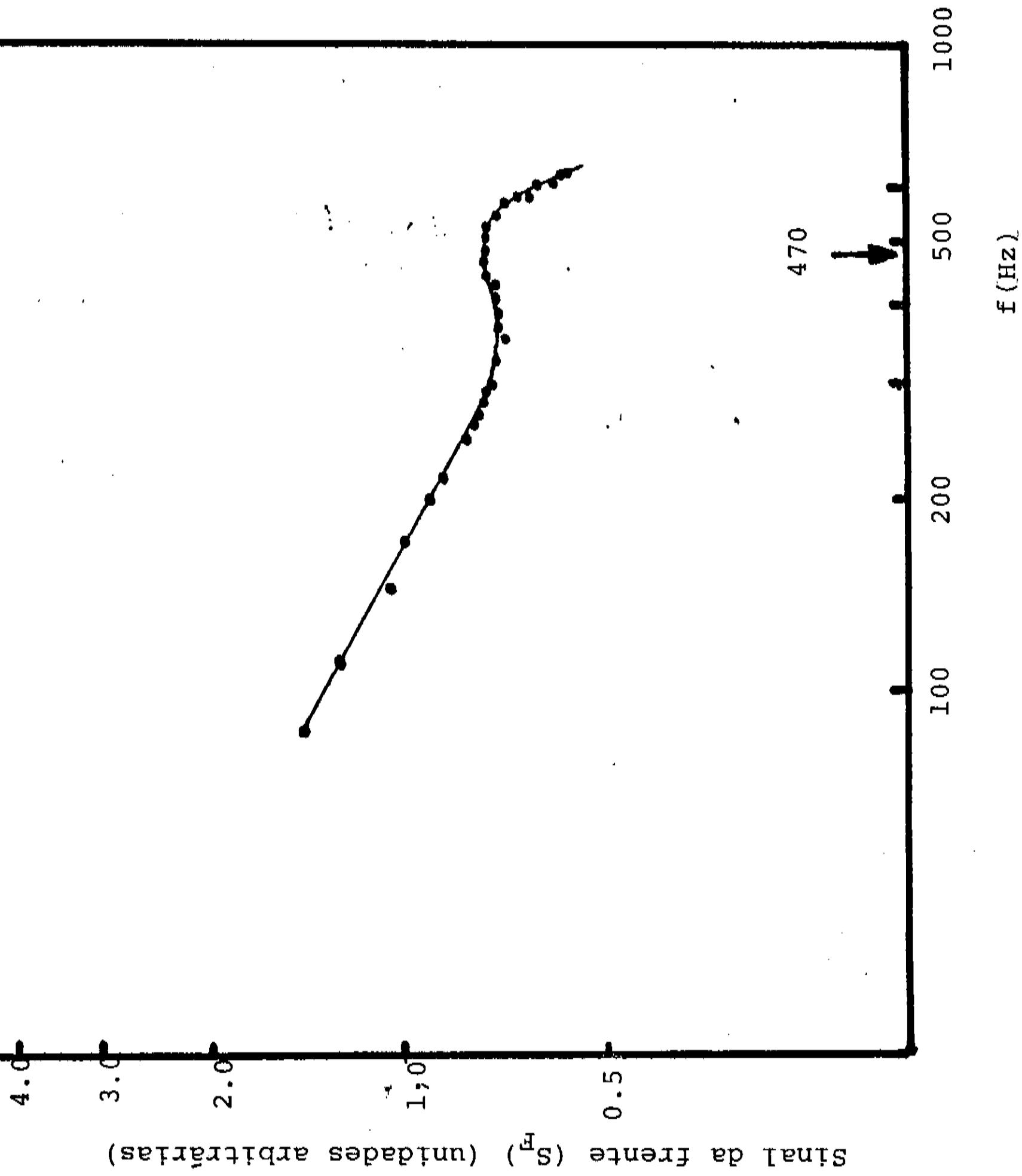


Figura 11 - Ressonância de Helmholtz

cristalino (100) tipo p , com uma espessura de 2,1 mm . A amostra foi iluminada por um feixe de 150 mW de potência . A célula foi preenchida com hélio à temperatura ambiente e pressão atmosférica .

A figura 11 mostra o comportamento do sinal fotoacústico (em unidades arbitrárias) em função da frequência de modulação do feixe . A primeira ressonância foi observada em torno da frequência central de 470 Hz . Uma regressão linear do tipo $\ln(S_p) = \ln A + B \ln f$, entre as frequências de 87 Hz e 252 Hz resulta em $B = - 0.56$, com um coeficiente de correlação linear de $- 0.9985$. Este comportamento é explicado a partir de dois fenômenos diferentes : dependência do sinal fotoacústico para amostras termicamente grossas com $1/f$; e dependência da sensibilidade do microfone com $f^{1/2}$, como determinada na secção 1c.

11.b Teste do método em baixas frequências

A fim de verificar se o arranjo experimental satisfazia às condições que permitem a aplicação do método de diferença de fase , efetuamos duas séries de medidas da difusividade térmica em diferentes frequências de modulação . As tabelas 1 e 2 apresentam estas medidas em duas temperaturas ligeiramente diferentes .

Os valores médios obtidos nas duas séries de medida estão em boa concordância com dados da literatura (3) . O desvio quadrático médio se apresenta em torno de 5% para medidas em diferentes frequências .

Tabela 1 - Difusividade Térmica de Silício (100) a $T = 295$ K
($l = 2.1$ mm)

$$\alpha = (0.91 \pm 0.06) \text{ cm}^2/\text{s}$$

frequência (Hz)	α (cm ² /s)
31.3	0.923
47.2	0.908
62.8	0.892
78.8	0.912
117	0.930

Tabela 2 - Difusividade Térmica de Silício (100) a $T = 292$ K
($l = 2.1$ mm)

$$\alpha = (0.95 \pm 0.04) \text{ cm}^2/\text{s}$$

frequência (Hz)	α (cm ² /s)
6.12	0.974
8.23	0.934
12.4	0.961
16.5	0.957
20.6	0.946
24.8	0.942
29.2	0.937

Novos testes do método foram realizados com a amostra supercondutora , os quais são apresentados na secção III do capítulo 4 .

III. MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO SILÍCIO

A caracterização final da célula foi realizada a partir da medida da difusividade térmica do silício em função da temperatura (80 a 297 K), e seu confronto com dados da literatura. A amostra é a mesma utilizada nas medidas anteriores.

Devido à grande variação da difusividade neste intervalo de temperatura , foi necessário a redução da frequência de modulação do feixe para medidas em temperaturas mais altas . Trabalhamos em 197 Hz (de 80 a 117 K) , em 96 Hz (de 133 a 196 K) e 57,2 Hz (de 209 a 297 K) . A diminuição da frequência permite o aumento do comprimento de difusão térmica , elevando a intensidade do sinal para difusividades menores .

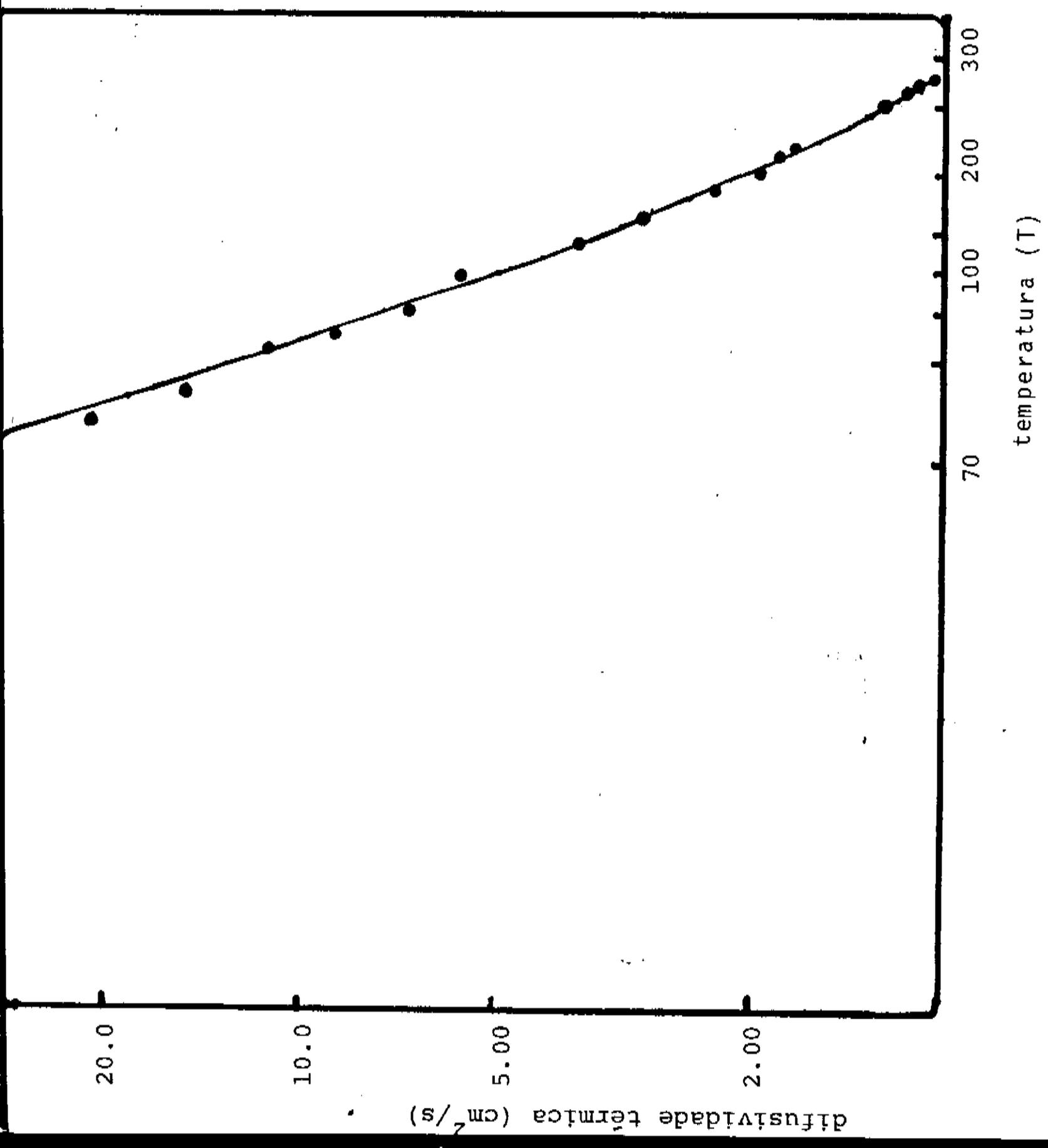
A tabela 3 apresenta nossos valores confrontados com dados obtidos de outras técnicas (3) . Abaixo de 200 K nenhum dado de medida direta da difusividade térmica foi encontrado na literatura . Os valores aqui apresentados foram calculados a partir de medidas de calor específico e condutividade térmica , largamente publicados na literatura (3) . O comportamento da difusividade térmica em função da temperatura é melhor visualizado no gráfico da figura 12 .

Tabela 3 - Difusividade Térmica de Silício (100) em função da Temperatura (l = 2.1 mm)

Temperatura (K)	difusividade medida (cm ² /s)	difusividade ⁽³⁾ literatura (cm ² /s)
70	-	42,0*
77	21,0	-
80	-	26,2*
90	15,0	17,6*
103	11,2	12,7*
111	8,81	-
123,5	6,82	-
138,0	5,74	-
150	-	4,10*
156	3,68	-
169	2,93	-
188	2,25	-
200	-	2,03*
201	1,92	-
214	1,80	-
220	1,71	-
250	-	1,26
257	1,22	-
268	1,13	-
273,2	-	1,06
274	1,10	-
279	1,06	-
282	1,02	-
300	-	0,880
302	0,898	-

valores obtidos indiretamente de medidas de condutividade térmica e calor específico (3)

Figura 12 - Difusividade Térmica do Silício
(os pontos correspondem a nossas
medidas e a linha cheia aos va-
res encontrados na literatura) (3)



REFERÊNCIA DO CAPÍTULO 3

- (1) Cesar , C. L. : " Aplicações do Efeito Fotoacústico " , Tese de Doutoramento em Física na Universidade Estadual de Campinas (1985)
- (2) Nordhaus , O. and Pelzi , J. ; J. Appl. Phys. 25 , 221 (1981)
- (3) Touloukian , Y. S. et al ; " Thermal Diffusivity " (IFI/PLENUM , New York) (1973)

CAPÍTULO 4

Medida da Difusividade Térmica do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$
e discussão a respeito dos resultados

I. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

As amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$, fornecidas pelo Prof. Spero P. Morato do IPEN (1), foram preparadas misturando-se Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO na proporção 1:4:6 em massa. A mistura foi moída e aquecida por 12 horas a 950°C , sob um fluxo constante de O_2 à pressão atmosférica. Logo em seguida, a mistura sofreu um resfriamento a uma razão de 25°C por hora. Depois deste procedimento, aplicou-se no composto um método padrão de metalurgia do pó. O composto foi novamente moído, prensado e sinterizado a 950°C , sob atmosfera de O_2 por 12 horas, e novamente resfriado à temperatura ambiente a uma razão de 25°C por hora (1).

O padrão de difração de raios X para uma porção do composto em pó (figura 1), obtido por um equipamento comercial Rigaku, demonstra a presença da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$, identificada conforme dados publicados (2). A quantidade desta fase presente na amostra depende criticamente das condições de preparo. Amostras preparadas em diferentes fornadas, podem apresentar pequenas diferenças na resposta a excitações elétricas, magnéticas e térmicas. Estudamos quatro amostras, identificadas como B-1, B-7, B-8 e B-15, de diferentes fornadas.

O comportamento supercondutor das amostras foi caracterizado com medidas de efeito Meissner. O sistema necessário para tais medidas foi projetado e construído pelo grupo de óptica do IPEN (1). O sistema consiste de três bobinas enroladas em torno dos três braços de uma peça de nylon em forma de T (figura 2),

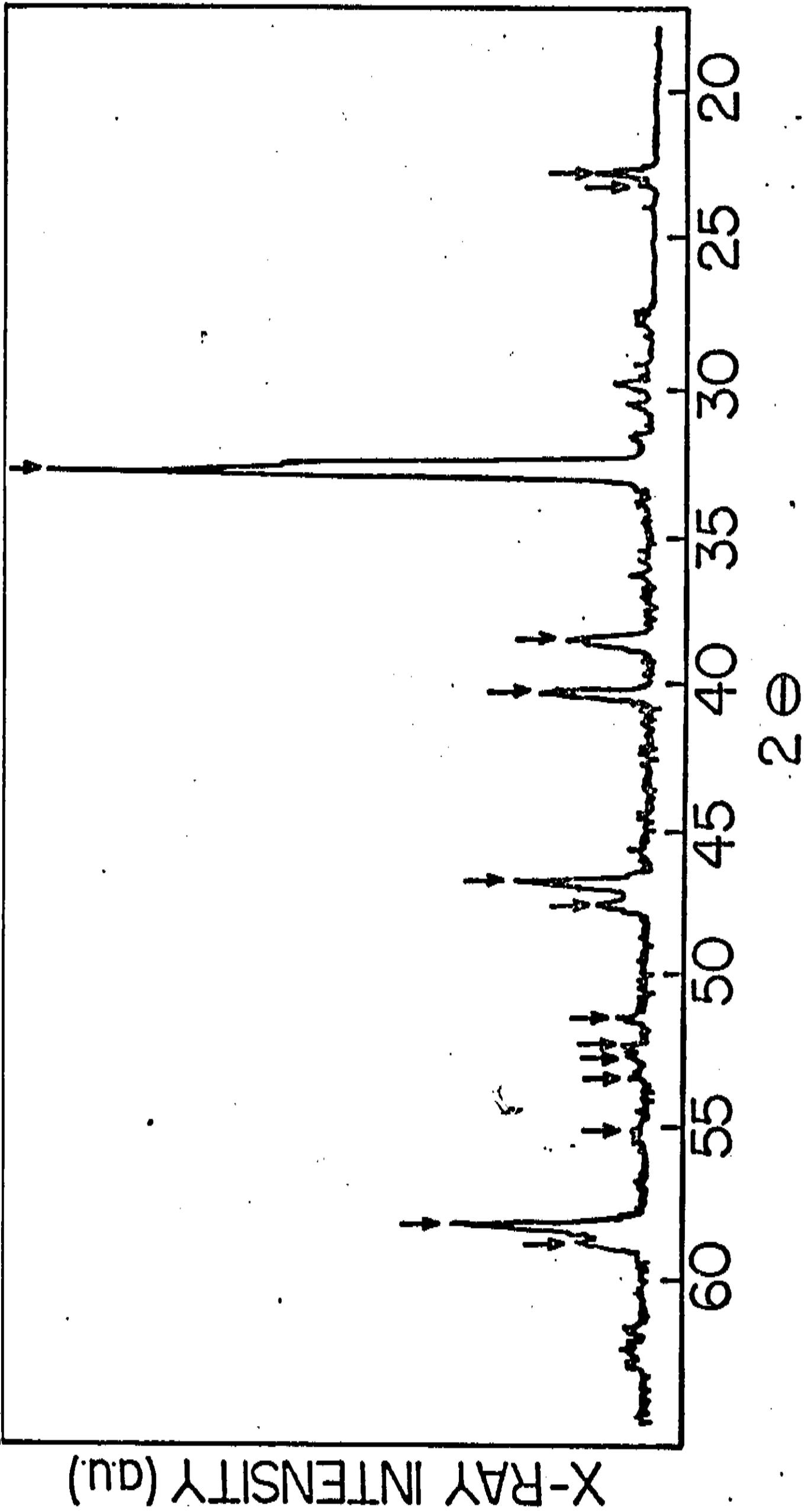


Figura 1 - Padrão de raio X do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ em pó . As flechas indicam as fases supercondutoras já identificadas por outros autores .
(figura retirada da referência 1)

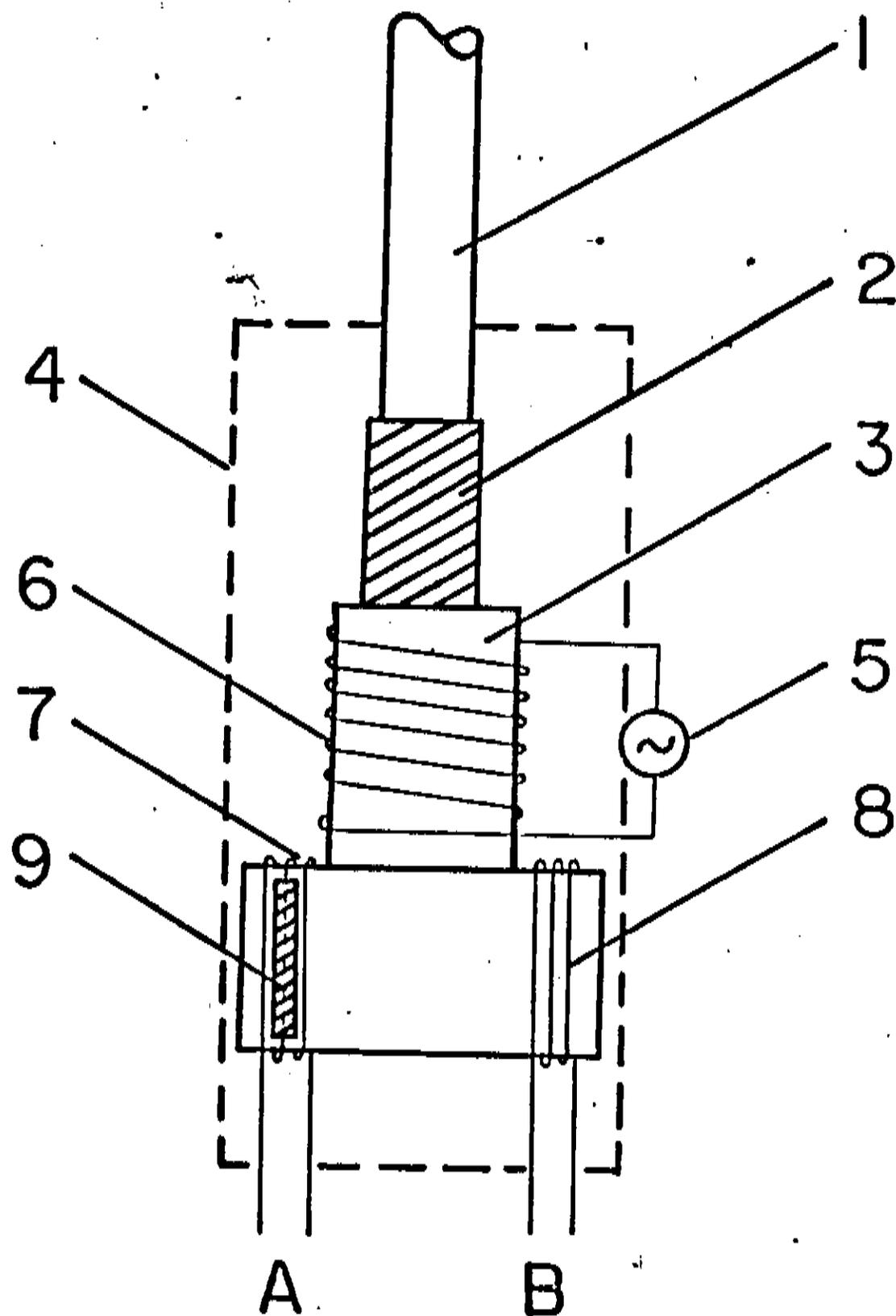


Figura 2 - Diagrama esquemático do sistema de medida do efeito Meissner : (1) tubo de aço ; (2) borracha para acoplamento ; (3) suporte de nylon (em T) ; (4) Isolamento magnético ; (5) gerador de frequência ; (6) bobina indutora ; (7-8) bobina s A e B ; (9) amostra .

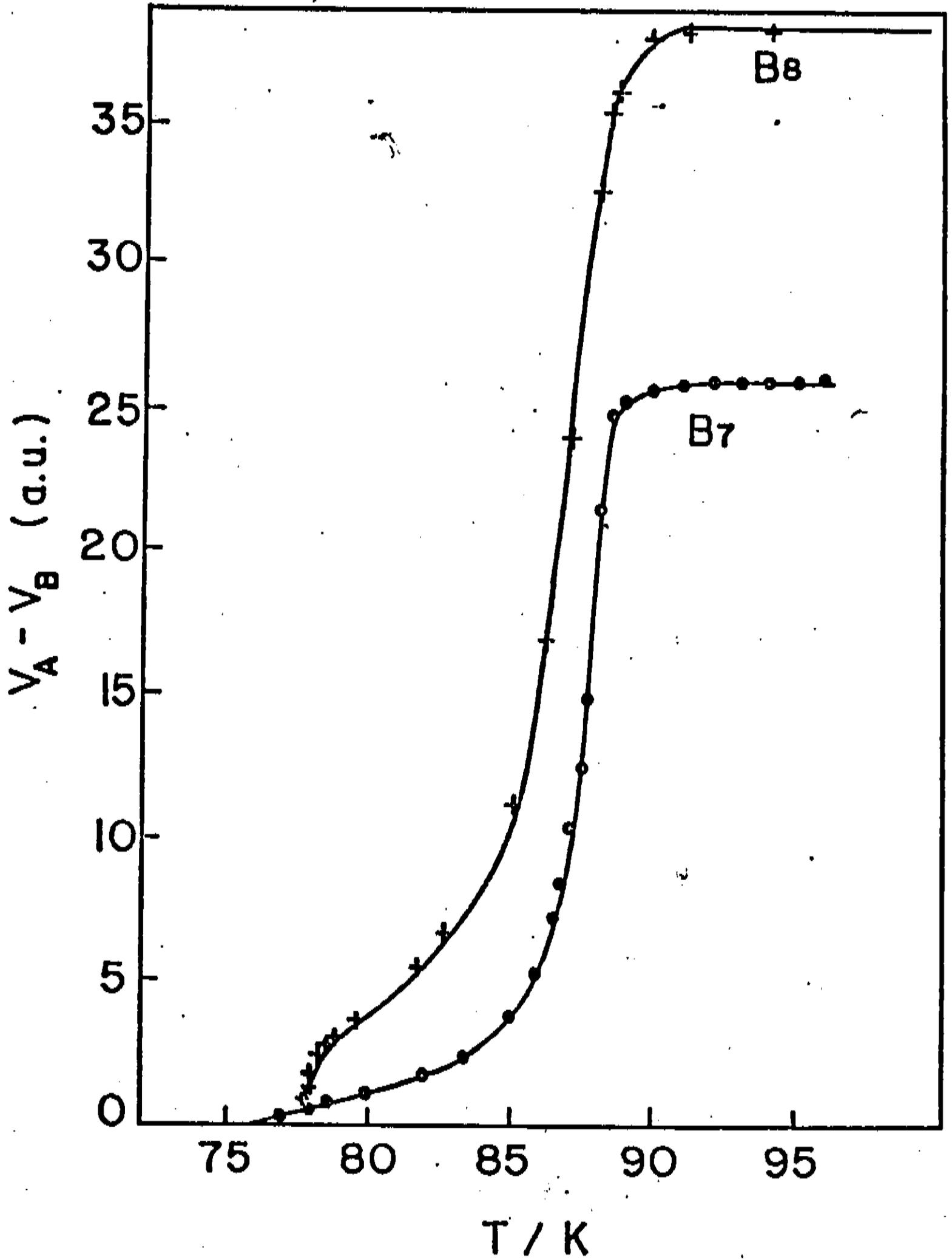


Figura 3 - Efeito Meissner sobre as amostras B-7 e B-8
(figura retirada da referênciã 1).

Isolado de campos magnéticos externos . A bobina vertical induz um campo magnético AC sobre as duas bobinas horizontais A e B idênticas , produzindo dois sinais que são analisados e subtraídos por um amplificador sintonizável ("lock-in") . A amostra , com a ponta muito estreita de um termopar tipo T (da Omega) fixado sobre sua superfície , foi colocada no interior da bobina A (figura 2) . Quando a amostra se torna supercondutora , o fluxo magnético originalmente presente é atenuado pela amostra, decrescendo o sinal induzido na bobina A. Conseqüentemente , a diferença dos sinais , medida pelo "lock-in" ($V_A - V_B$) , desvia de zero (nível de referência do estado não-magnético) , quando a amostra está num estado magnético específico . No caso ($V_A < V_B$) , a amostra está no estado diamagnético ou supercondutor . Para ($V_A > V_B$) ela está no estado paramagnético.

O acompanhamento deste efeito foi observado durante lento aquecimento , a partir da temperatura de nitrogênio líquido . O efeito Meissner é apresentado na figura 3 , para as amostras B-7 e B-8 . Observa-se uma transição entre 80 e 90 K, com uma largura de aproximadamente 3 K , para as duas amostras .

II. MEDIDA DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Para a medida da difusividade térmica do supercondutor , recebemos duas amostras , identificadas por B-1 e B-15 .

Iniciamos os testes com a amostra B-1 de 450 μm de espessura e 1 cm^2 de área . Observou-se inicialmente que a difusividade térmica , medida pelo método de diferença de fase , variava com a potência do laser incidente , para potências acima de 50 mW .

Isto se deve à baixa difusividade destas amostras, que ao absorverem a luz incidente, elevam localmente sua temperatura, causando uma diminuição da difusividade térmica. Um teste realizado à temperatura de 82 K, com o termopar de medida fixado na extremidade da amostra com cola prata, mostrou que a difusividade térmica medida permanecia constante para potências menores que 50 mW. Desta forma, as medidas subsequentes passaram a ser realizadas com uma potência incidente de 10 mW, suficiente para a geração de sinal fotoacústico com boa relação sinal-ruído. Para esta potência, nenhuma variação de temperatura foi detectada pelo termopar.

Realizamos alguns testes preliminares (a 82 K), a fim de caracterizar o funcionamento da célula. Medidas de intensidade e fase do sinal fotoacústico em função da frequência permitem a detecção de possíveis ruídos no sistema, bem como a identificação de sinais gerados em outras partes do sistema. A figura 4a mostra o comportamento do sinal gerado na superfície frontal da amostra em um intervalo de baixas frequências, longe da primeira ressonância de Helmholtz. Ambos os eixos estão em escala logarítmica. A variação da sensibilidade do microfone introduz uma dependência com a raiz quadrada da frequência. A normalização do sinal é obtida, multiplicando-se o valor medido pela raiz quadrada da frequência.

A medida do sinal trazido em função da frequência é mostrado no gráfico monolog da figura 4b. Observa-se, após a normalização, o comportamento esperado:

$$S = K (1/f) * \exp(-a f^{1/2}), \text{ onde } K \text{ é uma constante de}$$

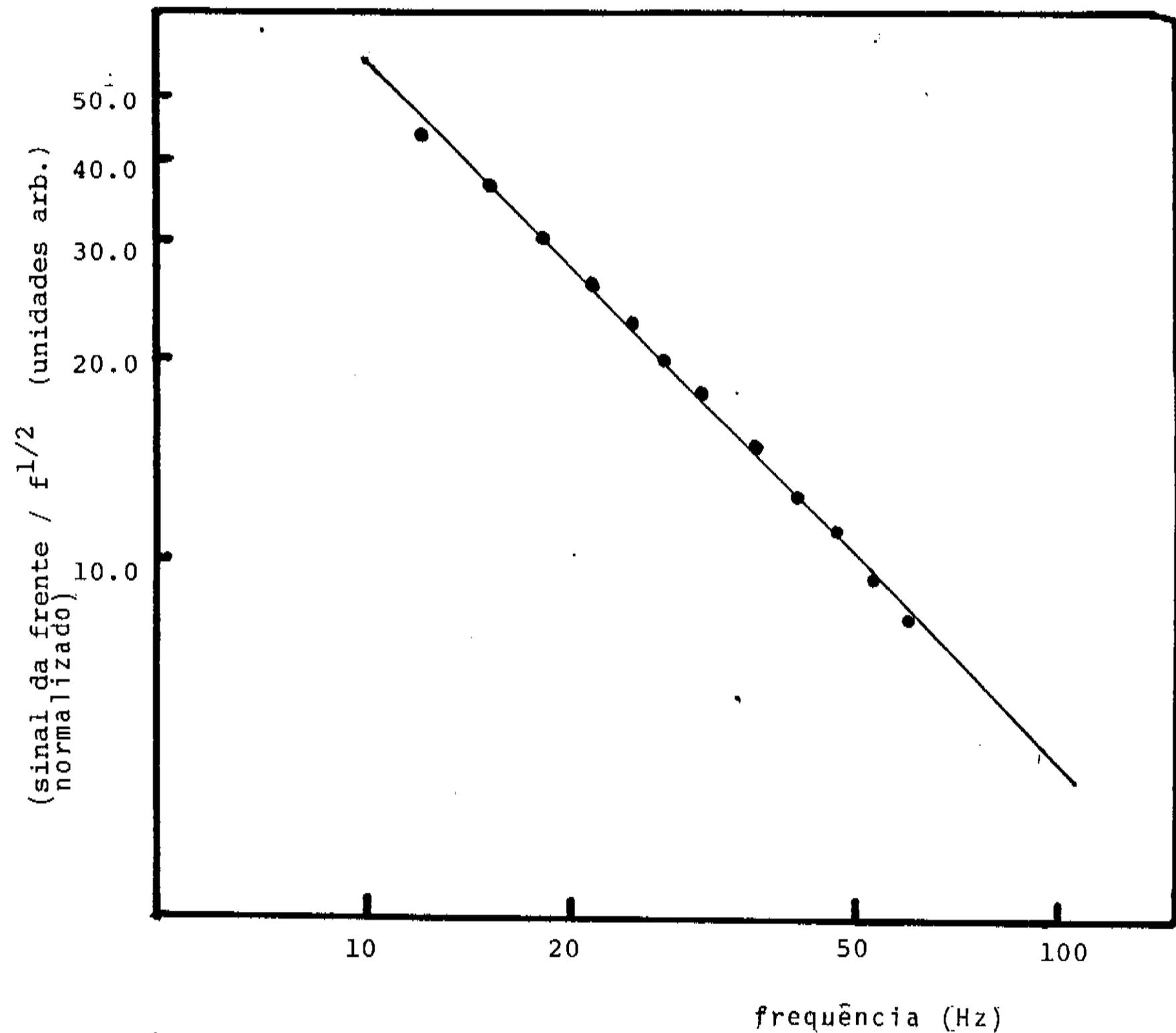


Figura 4a - Medida do sinal da frente em função da frequência para amostra B-1 ($l = 450 \mu\text{m}$) à 80 K

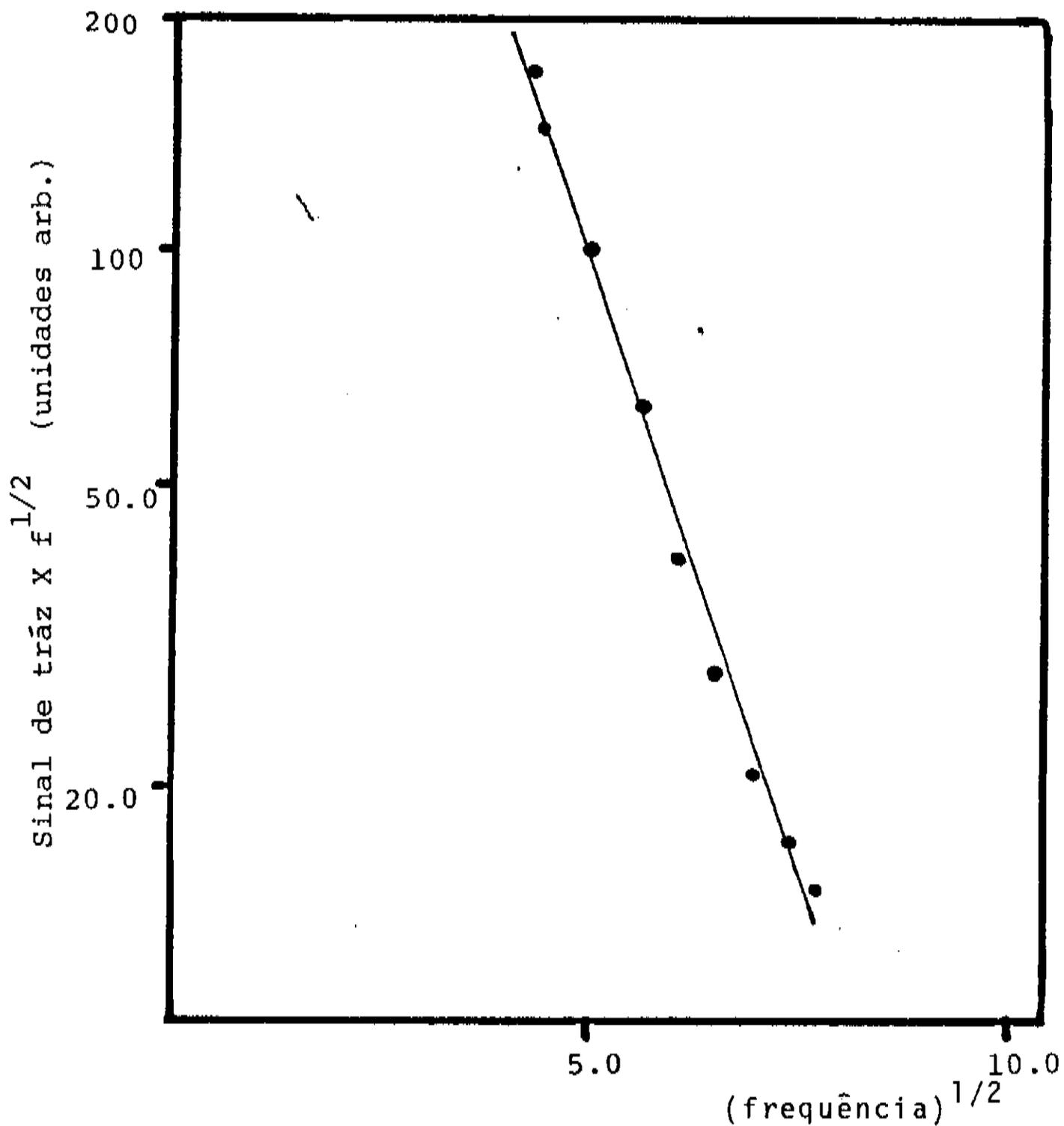


Figura 4b - Sinal de tráz normalizado em função da frequência para a amostra B-1 ($l = 450 \mu\text{m}$) à temperatura de 80 K .

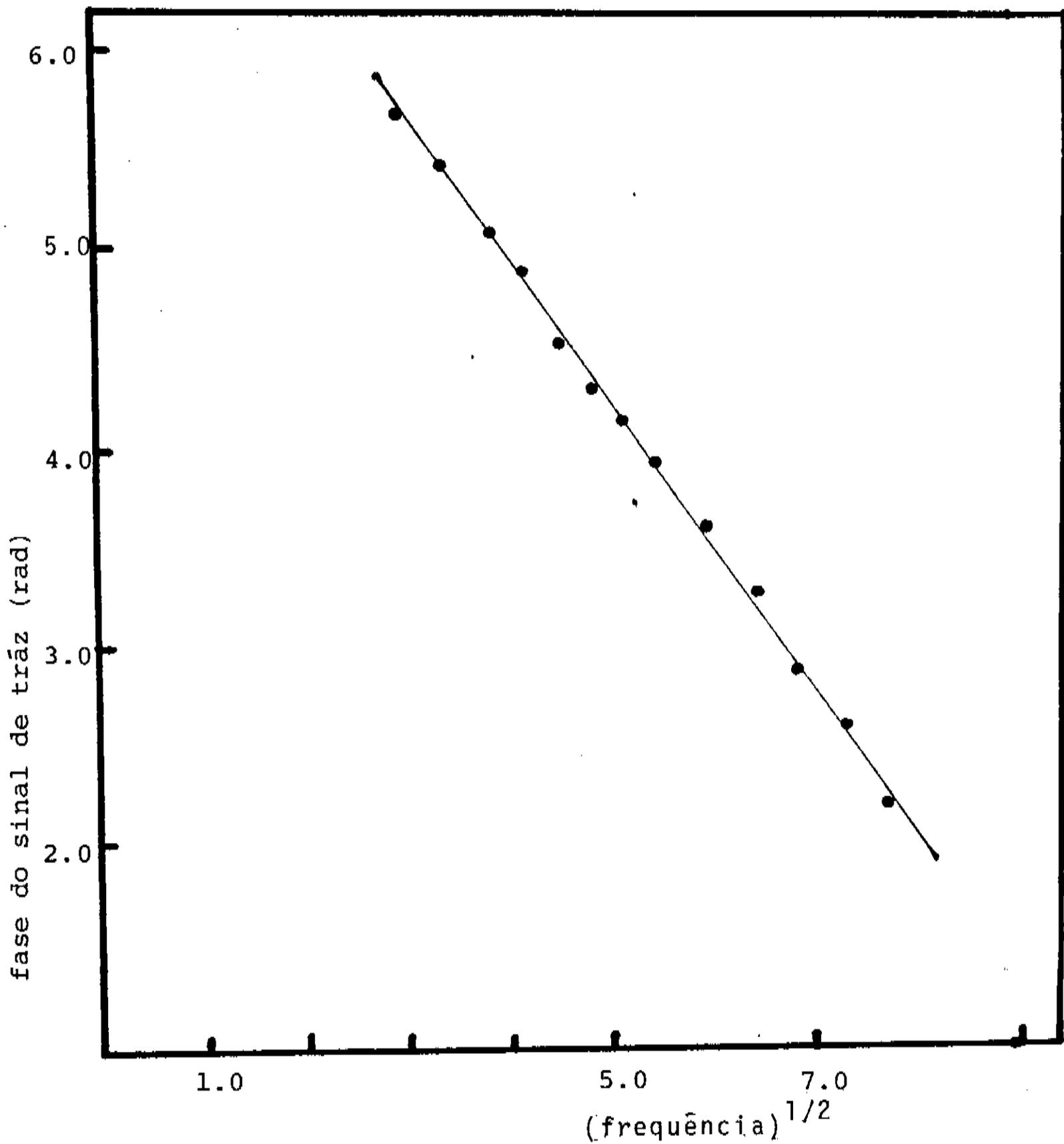


Figura 4c - Medida da fase em função da frequência para a amostra B-1' ($l = 450 \mu\text{m}$) à 80 K .

proporcionalidade . A normalização do sinal é efetuada dividindo-se o valor medido por $f^{1/2}$, fator correspondente à resposta do microfone . A partir do coeficiente de inclinação (tangente do ângulo de inclinação) da curva normalizada , obteve-se $113 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a difusividade térmica do supercondutor . A curva 4c apresenta os valores medidos da fase do sinal trazeiro em função da frequência . Efetuada idêntica normalização , o coeficiente de inclinação desta curva resulta em uma difusividade térmica de $119.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Um último teste , a fim de verificar se estas amostras satisfazem às condições exigidas , consistiu na medida da difusividade térmica em diferentes frequências , através do método de diferença de fase . Este método , como já foi discutido , independe da frequência de modulação . A tabela 1 mostra os valores medidos para a amostra B-15 à temperatura ambiente . A média destes valores resulta em $5.0 \text{ cm}^2/\text{s}$, com um desvio quadrático médio de $\pm 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tendo sido confirmado o funcionamento correto do sistema , iniciamos as medidas de difusividade térmica em função da temperatura . Realizamos uma varredura no intervalo de temperatura entre 77 e 120 K . Os valores são apresentados no gráfico da figura 5 , para a amostra B-15 .

As outras duas curvas da figura 5 representam as medidas para as amostras B-7 e B-8 , obtidas pelo pessoal do Ipen utilizando o método de Flash . Para isto , eles utilizaram um laser pulsado de Nd:YLF , efetuando a medida de $t_{1/2}$. O transiente de temperatura foi medido por um termopar (tipo E da Omega , com espessura de 0.003 polegadas) , colado à interface oposta com

tela 1 - Difusividade Térmica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ à temperatura ambiente em diversas frequências (amostra B-15 , espessura = 340 μm)

$$\alpha = (5.01 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

frequência (Hz)

α (cm^2/s)

8.23

5.06×10^{-3}

12.4

4.97

16.5

4.95

18.6

5.07

20.7

4.98

cola prata . O tempo de resposta deste termopar (0.001 seg.) é muito menor que o tempo característico do transiente de temperatura . As condições experimentais garantiram que este tempo característico fosse menor que o tempo necessário para a amostra atingir seu estado de equilíbrio . A amostra foi fixada sobre um suporte de cobre em contato com o dedo frio de um criostato de hélio líquido da Janis . Este criostato possuía dois "dewars" concêntricos preenchidos com nitrogênio líquido . Temperaturas inferiores a 77 K foram obtidas com o bombeio contínuo do nitrogênio contido no "dewar" interno , através de uma bomba de alto fluxo , permitindo baixar a temperatura próxima ao nitrogênio sólido .

III. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A maneira como são preparadas as amostras supercondutoras (envolvendo prensagem , sinterização e ciclos de aquecimento e resfriamento) parece criar um teor de porosidade não controlado . Sabemos que a medida da difusividade térmica é muito sensível à presença destes poros , os quais funcionam como espalhadores de fonons e elétrons , aumentando a impedância térmica média das amostras . A presença de alto teor de porosidade é uma possível explicação para os valores reduzidos obtidos para a difusividade térmica . Além disso , o fato deste teor não ser controlado provoca grande discrepância nos valores medidos em diferentes amostras .

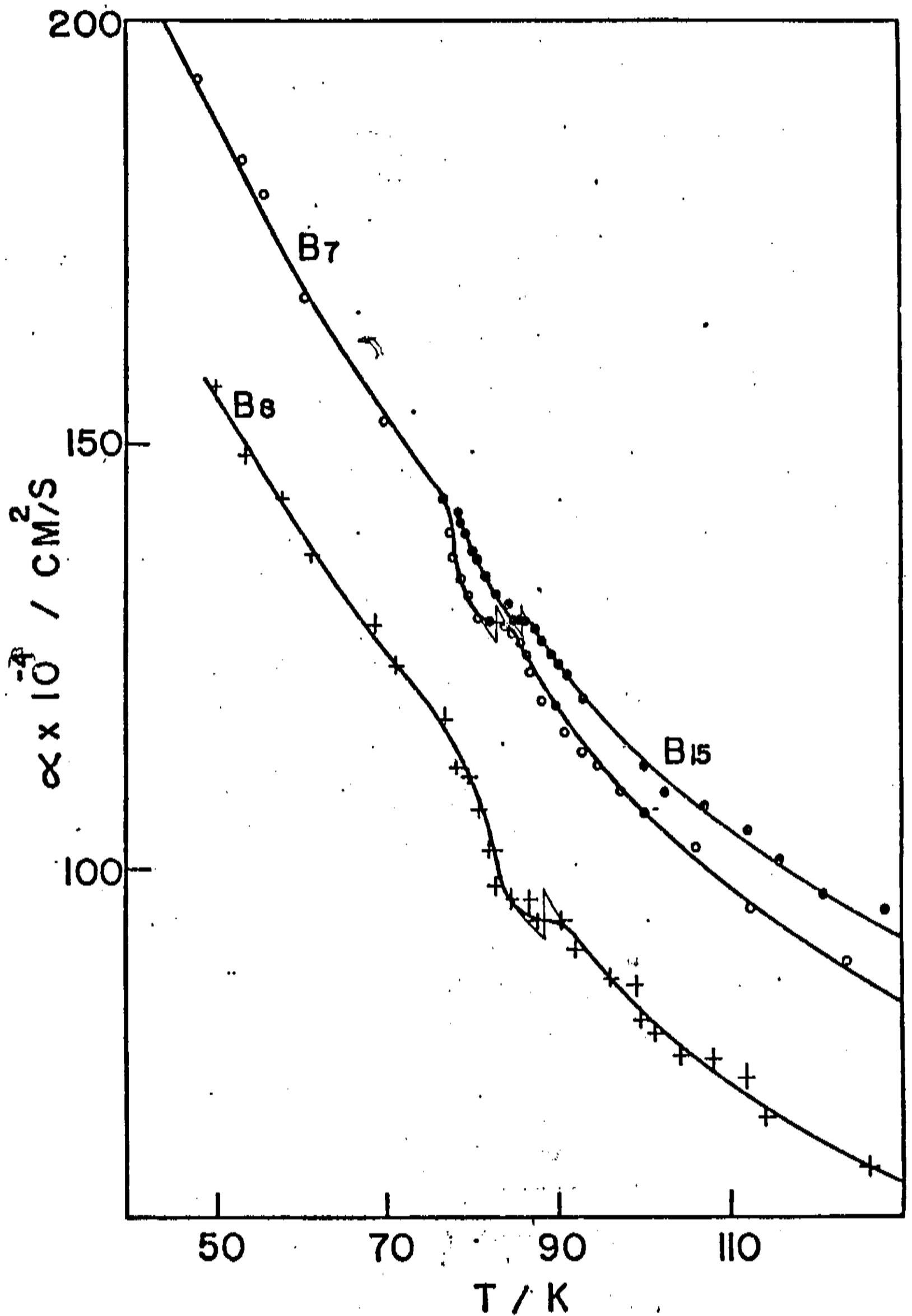


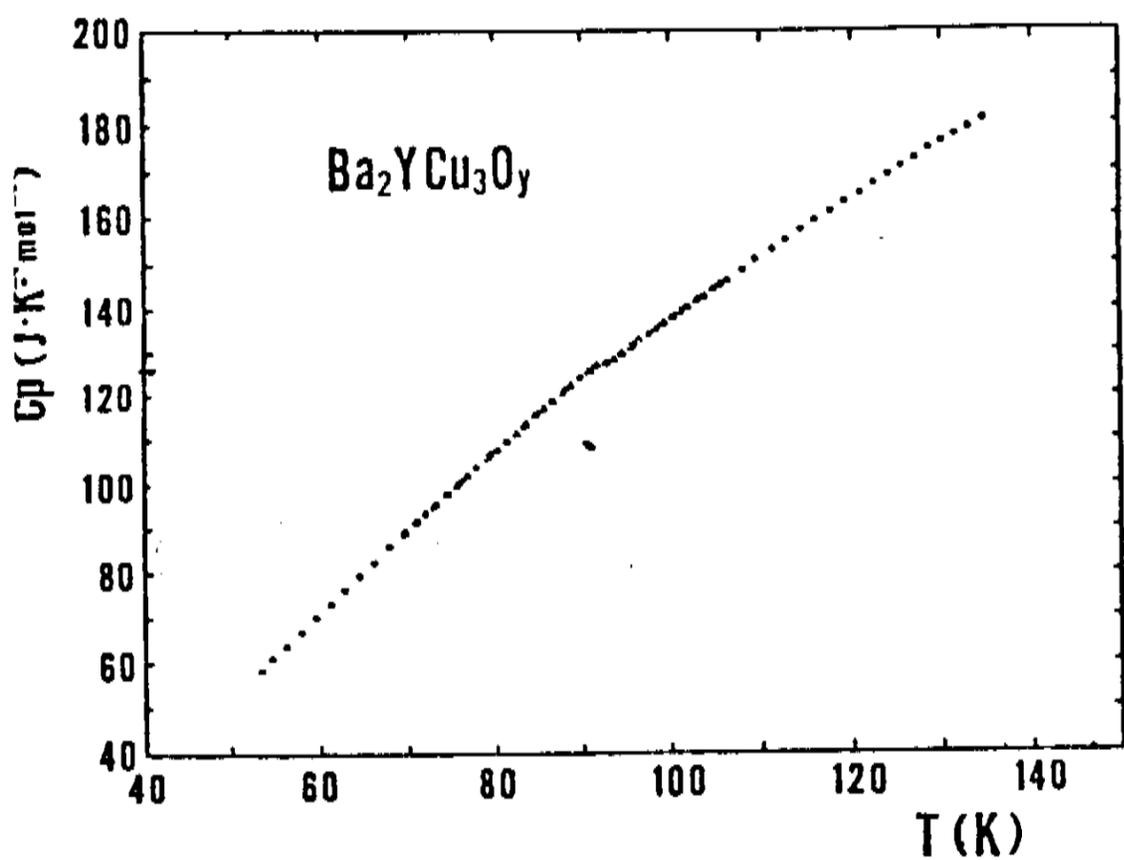
Figura 5 - Difusividade de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ em função da temperatura .
 Medidas : método de flash (B-7 e B-8) e método da diferença de fase (B-15)

O comportamento anômalo das três curvas da figura 5 é evidente . A correlação entre as curvas B-7 e B-8 e as curvas B-7 e B-8 da figura 3 mostra que há uma correspondência entre a temperatura onde inicia-se o desvio do comportamento normal da difusividade térmica (temperatura de "onset") e a temperatura onde o material se torna diamagnético . Observa-se para estas amostras , que a temperatura de "onset" , envolvendo o fenômeno de transporte de calor , é sempre igual ou menor que o "onset" observado pelas medidas de efeito Meissner . Para a amostra B-7 , esta temperatura é 89 K e para a amostra B-8 , esta temperatura é 90 K .

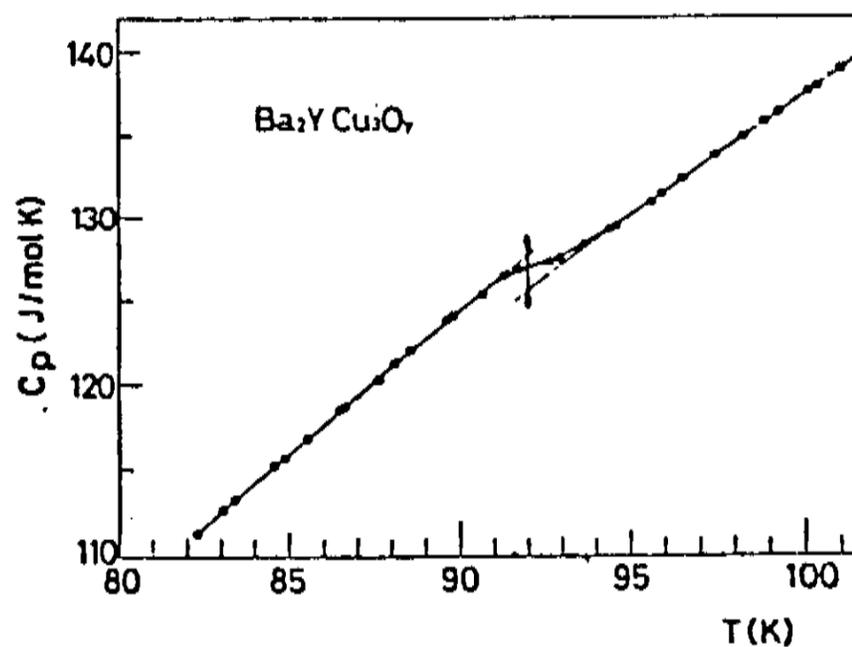
A mudança quase contínua da difusividade em torno da temperatura de transição , quando se espera uma descontinuidade advinda da transição de segunda ordem no calor específico , nos faz crer na existência de uma distribuição de fases com diferentes T_c , presentes em uma mesma amostra .

Medidas de calor específico , realizadas por Kitazawa et al (3) , confirmam nossos resultados (figura 6) . Estes autores observaram um salto no calor específico de $2 \text{ J} / \text{K}^2 \text{ mol}$, correspondente a 1.6% do calor específico total (rede + eletrônico) na temperatura de transição . O salto de $2 \text{ J} / \text{K}^2 \text{ mol}$ deve ser encarado como um limite inferior , devido à distribuição inhomogênia de fases , também observada nestas amostras .

Jezowski et al (4) mostraram que a condutividade térmica de um composto com a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$, não apresenta descontinuidade na transição (figura 7) . Isto nos permite propor a relação $\Delta\alpha/\alpha = - \Delta C / C$, a partir da qual estimamos que



(a)



(b)

Figura 6 - Medida de calor específico em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ realizadas por Kitazawa et al (3) .

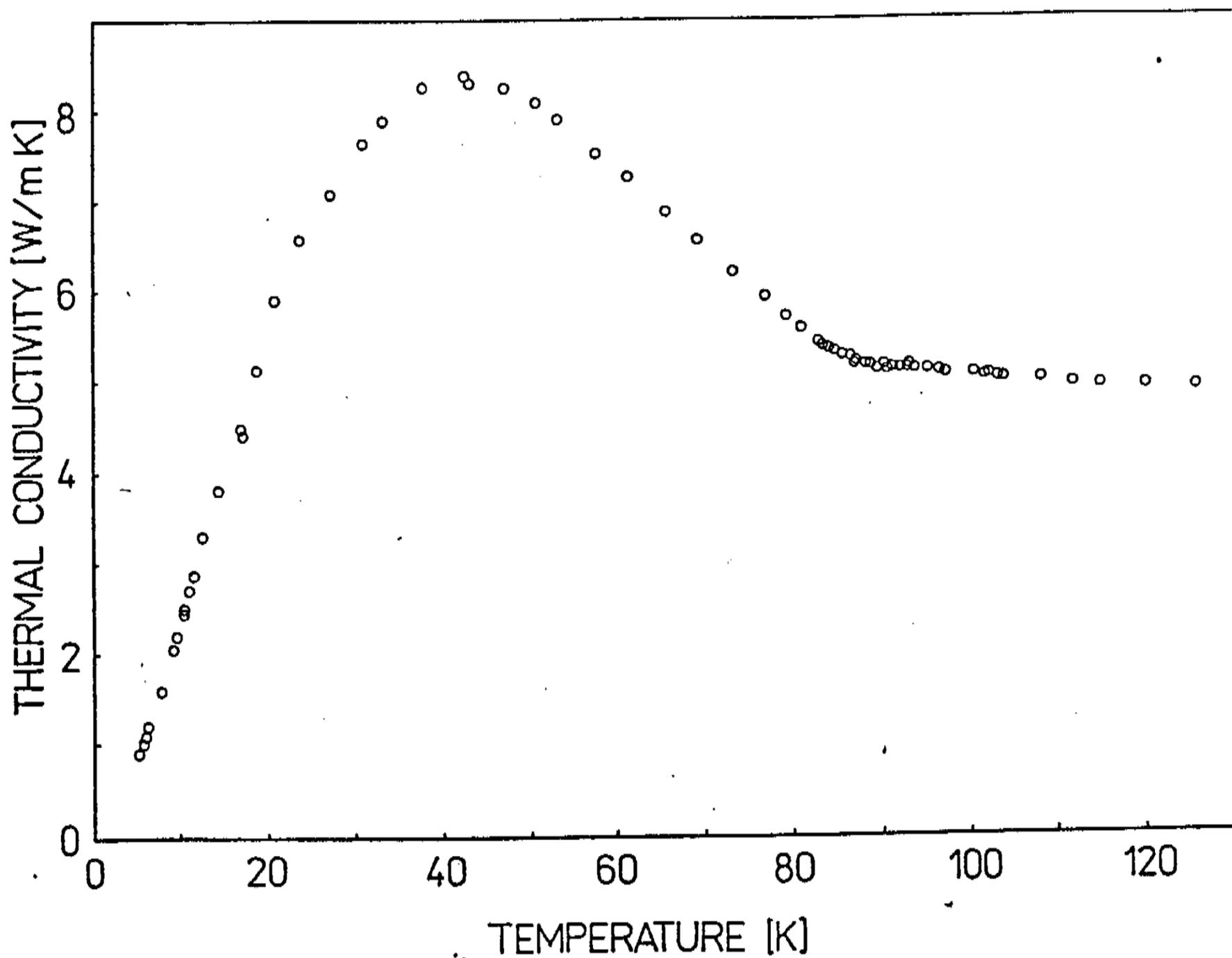


Figura 7 - Medidas de condutividade térmica realizadas por Jezowski et al (4) . Observa-se que não há descontinuidade na transição , apesar de haver forte mudança no comportamento .

ΔC em nossas amostras representa de 4% a 5% do calor específico total, novamente encarado como um limite inferior. Utilizando o valor medido por Kitazawa et al, estimamos $C = 6 \text{ J} / \text{K}^2 \text{ mol}$.

A partir do valor de ΔC podemos fazer uma estimativa do acoplamento elétron-fonon, através da relação $b = \Delta C / \gamma T_c$ (8) onde γ é o coeficiente do calor específico eletrônico como função da temperatura para o estado normal. O valor de γ pode ser estimado usando a expressão para o calor específico eletrônico de um gás de elétrons livres, assumindo que somente os elétrons do átomo de cobre (estado 3d) contribuem para a supercondutividade. A densidade de estados do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ no nível de Fermi foi estimado em 2.6 estados/eV, a partir da susceptibilidade magnética do estado normal (5). Matheiss e Hamann (6) calcularam 3 estados/eV para a densidade de estados no nível de Fermi (usando a teoria de "linear-argumented-plane-wave (LAPW)"). Assumindo 3 estados/eV para a densidade de estados no nível de Fermi, obtemos $\gamma = 21 \text{ mJ} / \text{mol K}$.

Com o valor estimado de γ , obtivemos $b = 3.3$, maior que o valor calculado para b (1.43) no limite de fraco acoplamento, a partir da teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS). Supondo que as estimativas estejam corretas, este valor indica um forte acoplamento elétron-fonon para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$.

Kresin e Parkhomenko (7) derivaram da equação de Eliashberg a expressão:

$$b = 1,4 \left\{ 1 + 1,8 \left[\ln(\omega/T_c) + 0,5 \right] (\pi T_c/\omega)^2 \right\}$$

onde ω é a frequência característica para os fonons envolvidos na supercondutividade. A partir do valor estimado para b , obtemos

uma frequência característica de 320 cm^{-1} . Observações recentes sobre um cristal de mesma composição (8) determinaram o modo Raman ativo em 338 cm^{-1} .

Por um lado, estes resultados confirmam nossas medidas quando comparadas a de outros pesquisadores, e por outro, quando incluídas estimativas de densidades de estados, representam mais um teste positivo aos que acreditam em um forte acoplamento elétron-fonon como mecanismo predominante na transição supercondutora em altas temperaturas para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$.

- (1) Gomes , L. ; Vieira , M.M.F. ; Baldochi , S.L. ; Lima , N.B. ;
 Novak , M.A. ; Vieira Jr. , N.D. and Morato , S.P. (IPEN)
 Braga , A.J.P. ; Cesar , C.L. ; Penna , A.F.S. and Mendes
 Filho , J. (UNIGAMP)
 " Thermal Diffusivity Measurements on Superconducting
 $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$ " ; Appl. Phys. Lett. , aceito para publicação em
 30 de Dezembro de 1987
- (2) Cava , R. J. ; Batlogg , B. ; Dover , R.B. ; Murphy , D.W. ;
 Sunshine , S. ; Siegrist , T. ; Remelka , J.P. ; Rietman ,
 E.A. ; Zahurak , S. and Espinosa , G.P. ; Phys. Rev. Lett. 58
 408 (1987)
- (3) Kitazawa , K. ; Atake , T. ; Ishii , H. ; Sato , H. ; Takagi
 H. ; Uchida , S. ; Saito , Y. ; Fueki , K. and Tanaka , S. ;
 Jap. J. Appl. Phys. 26 , L478 (1987)
- (4) Jezowski , A. et al ; "Thermal Conductivity and Electrical
 Resistivity of the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_f$,
 submetido ao Phys. Letters
- (5) Takagi , H. ; Uchida , S. ; Sato , H. ; Ishii , H. ; Kishio ,
 K. Hasegawa , T. ; Kitazawa , K. ; Fueki , K. and Tanaka , S.
 Jpn. Appl. Phys. , 26 (1987) (a ser publicado)
- (6) Mattheiss , L. F. and Hamann , D. R. : a ser publicado no
 Phys. Rev. Lett.

(7) Kresin , V. Z. and Parkhomenko , V. P. ; Sov. Phys. Solid State 16 , 2180 (1975)

(8) Ashcroft , N. W. and Mermin , N. D. ; " Solid State Physics " ; Ed. Holt , Rinehart and Winston (1976)