

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Caracterização Térmica de Filmes Finos através da Microscopia Fototérmica de Reflexão

LAURA RAMOS DE FREITAS

Dissertação apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

CAMPINAS
SETEMBRO DE 2000

Veja, não me diga que a
canção está perdida,
Tenha fé em Deus, tenha fé
na vida,
Tente outra vez.
Beba, pois a água viva ainda
está na fonte,
Você tem dois pés para cruzar
a ponte,
Nada acabou.
Tente, levante sua mão
sedenta e recomece a
andar,
Não pense que a cabeça
aguenta se você parar,
Há uma voz que canta, uma
voz que dança, uma voz
que gira bailando no ar.
Queira, basta ser sincero e
desejar profundo,
Você será capaz de sacudir o
mundo,
Tente outra vez.
Tente e não me diga que a
vitória está perdida,
Se é de batalhas que se vive
a vida,
Tente outra vez.

Raul Seixas

Dedico este trabalho aos meus pais pelo amor, pela educação e pelas oportunidades que eles me proporcionaram.

Agradecimentos

- Agradeço ao Antonio pela orientação e amizade;
- Ao Prof. Dr. Mário Bica pelo fornecimento das amostras poliméricas e pelo aprendizado;
- À Jochen Bolte, pelo crescimento dos filmes de ouro, no grupo do Prof. Josef Pelzl, na Ruhr-Universität-Bochum, Alemanha;
- Ao Sales pela deposição dos filmes de alumínio;
- Ao Costa pelos espectros dos filmes;
- À Priscila e ao Jefferson Bettini pelas fotos dos filmes;
- Ao pessoal do laboratório: Dinah, Jerias, Douglas, Paulo, Zé Roberto, Max, Manoel, Alberto e ao Prof. Edson, pela convivência agradável;
- Ao pessoal da Biblioteca pelo atendimento atencioso, em especial à Rita e à Dina;
- Às secretárias do DEQ pela simpatia e à Rose pelas figuras;
- Ao pessoal da secretaria de pós graduação pela paciência;
- À Roma, Jeferson Ortiz, Cabelo e ao Demétrio por me convencerem e ajudarem a utilizar o \LaTeX ;
- À Marta, à Pila e ao Newton pela ajuda com as figuras complicadas;
- À Roma e ao Lazáro pela ajuda na impressão e encadernação;
- À todos os amigos da pós: Pila, Martinha, Fran, Roma, Dani, Banana e Super, Lázaro, Ju, Eliana e Gabriel, Marcelo, Nury, Daniel, Larissa e Cláudio, Rodrigo, Tersio, Jef, Cabelo e Fe, Cibelle, Dedé, Henrique, Vitor, Cínthia, Doretto, Urbano e aos Júlios;
- À todos os meus amigos que me apoiaram de longe;
- Ao Luciano por ter aparecido e permanecido na minha vida;
- Aos meus pais, Célia e Cunha, pelo privilégio de ser filha deles e ao meu irmão João;
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

A caracterização térmica de filmes finos tem altíssima relevância tecnológica devido à sua ampla utilização na fabricação de dispositivos. Além disso, apresenta também um aspecto fundamental já que as propriedades térmicas podem ser alteradas neste tipo de estrutura devido ao rearranjo dos átomos ou moléculas. A Microscopia Fototérmica de Reflexão se mostrou adequada para realizar este tipo de caracterização, com a vantagem de ser uma técnica sem contato. Esta técnica fundamenta-se na variação da refletância da amostra, causada pela geração de calor quando se incide luz laser modulada sobre a mesma. A onda térmica assim gerada é sondada através de um segundo feixe laser contínuo que é refletido na superfície do material. Construimos, então, um modelo teórico tridimensional que descreve a propagação de ondas térmicas nestas estruturas, incluindo uma resistência térmica na interface filme/substrato. Foram feitas simulações computacionais para amostras de ouro sobre vidro, polímero sobre vidro e polímero sobre silício. Basicamente, pode-se realizar dois tipos de experimento (simulação): fixar a posição dos feixes e varrer a frequência de modulação, ou fixar a frequência de modulação e variar a posição relativa dos feixes. Neste segundo caso, privilegia-se a difusão lateral e através de uma solução assintótica (para grandes distâncias da fonte), encontra-se a relação de dispersão da onda térmica. Através dos resultados numéricos pudemos encontrar as condições experimentais mais apropriadas para evidenciar um determinado parâmetro envolvido neste problema. Foram realizadas medidas em filmes metálicos sobre vidro e filmes de polímeros depositados a plasma sobre substratos de vidro e de silício. Os resultados experimentais confirmaram o modelo proposto.

Abstract

Thin film characterization is extremely important in many technological areas. Besides, it has also a fundamental aspect, for the thermal properties can be modified in these systems (in comparison with bulk values). Photothermal Microscopy is widely used with this purpose, because it is a noncontact sensitive technique. This technique is based on the dependence of the sample reflectance with temperature. A modulated laser beam is used to heat the sample, and the thermal waves generated are monitored by a second continuous laser beam. A tridimensional model was developed to describe the thermal wave propagation in these structures, including a thermal resistance at the film/substrate interface. We have made numerical calculations for: gold and polymer films on glass and polymer films on silicon. One can make two kinds of measurement: set a distance between the beams and vary the modulation frequency or set a frequency and vary the position between the beams. In the second case, the lateral heat diffusion is evidenced, and one can find the dispersion relation of the thermalwave. By numerical results we could determine the experimental conditions which emphasize a parameter involved in this problem. We have made measurements in metallic films on glass and in polymer films on glass and on silicon. The experimental results confirmed the model.

Conteúdo

Epígrafe	v
Dedicatória	vii
Agradecimentos	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
1 Introdução à caracterização térmica de filmes finos: técnicas experimentais	1
1.1 Introdução	1
1.2 Técnicas Convencionais	2
1.3 Técnicas Fototérmicas	5
1.3.1 Fotoacústica	5
1.3.2 Efeito Miragem	6
1.3.3 Lente Térmica	7
1.3.4 Método Piroelétrico	7
1.3.5 Método Calorimétrico AC	7
1.3.6 Deflexão de Feixe por deformação de superfície	8
1.3.7 Grade de difração fototérmica	8
1.3.8 Método Flash	8
1.3.9 Técnicas fototérmicas pulsadas	9
1.4 Microscopia Fototérmica de Reflexão	10
2 Propagação de calor em filmes sobre substrato: teoria e cálculos numéricos	13
2.1 Definição do problema	13
2.2 Dedução da equação de difusão de calor	14

2.3	Problema unidimensional	14
2.4	Problema tridimensional	18
2.4.1	Resultados numéricos em função da frequência - Influência de R_T	25
2.4.2	Resultados numéricos em função da frequência - Influência de L	30
2.4.3	Resultados numéricos em função da frequência - Influência de α	32
2.5	Relação de dispersão da onda térmica	34
2.5.1	Relação de dispersão modificada	35
3	Resultados experimentais: filmes metálicos e poliméricos	49
3.1	Metodologia experimental	49
3.2	Resultados Experimentais	50
3.2.1	Filmes Finos Metálicos	50
3.2.2	Filmes Finos Poliméricos	60
3.2.3	Filmes Finos de Sílica	66
3.3	Discussão dos resultados experimentais	68
4	Conclusões e perspectivas	71
A	Transformada de Hankel	73
B	Programas utilizados nas simulações	77
B.1	Coeficiente de Reflexão	77
B.2	Temperatura 3D em função da frequência	80
B.3	Temperatura 3D em função da posição	83
B.4	Relação de dispersão	87
	Bibliografia	89

Lista de Figuras

1.1	Esquema de aparato experimental convencional	3
1.2	Esquema experimental do método 3ω	4
1.3	Princípio básico do efeito miragem	6
1.4	Princípio básico do método de grade de difração fototérmica.	9
1.5	Princípio de funcionamento da termo-refletância de pico-segundo.	10
1.6	Esquema da montagem experimental da Microscopia Fototérmica de Reflexão.	11
2.1	Reflexão e transmissão da onda térmica na interface filme/substrato.	13
2.2	Onda térmica numa interface (Caso unidimensional).	15
2.3	Módulo e fase do coeficiente de reflexão na interface ouro/ouro	19
2.4	Módulo e fase do coeficiente de reflexão na interface ouro/vidro	20
2.5	Módulo e fase do coeficiente de reflexão na interface polímero/vidro	21
2.6	Módulo e fase do coeficiente de reflexão na interface polímero/ silício	22
2.7	Esquema da amostra.	23
2.8	Temperatura na superfície do ‘filme’ de ouro de $1\mu m$ sobre ouro em função da frequência - influência de R_T	27
2.9	Temperatura na superfície do filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro em função da frequência - influência de R_T	28
2.10	Temperatura na superfície do filme de polímero de $1\mu m$ sobre silício em função da frequência - influência de R_T	29
2.11	Temperatura na superfície do filme de ouro sobre vidro em função da frequência - influência de L	31
2.12	Temperatura na superfície do filme de polímero sobre vidro em função da frequência - influência de L	33
2.13	Temperatura na superfície do filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro em função da frequência - influência de α	34
2.14	Temperatura na superfície do filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro em função da posição	36

2.15	Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro - resultado numérico	37
2.16	Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro - resultado analítico	41
2.17	Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro - influência de L	41
2.18	Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro - influência de α	42
2.19	Temperatura na superfície do filme de polímero de $1\mu m$ sobre silício em função da posição	43
2.20	Relação de dispersão da onda térmica para filme de polímero sobre vidro e sobre silício	44
2.21	Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro - influência de R_T - resultado numérico	45
2.22	Relação de dispersão da onda térmica para filme de polímero sobre vidro - influência de R_T	46
2.23	Relação de dispersão da onda térmica para filme de polímero sobre silício - influência de R_T	47
2.24	Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro - influência de R_T - resultado analítico	47
3.1	Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de ouro 2 sobre vidro em função da posição	52
3.2	Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas nos filmes de ouro 1 e 2 sobre vidro em função da posição	53
3.3	Resultados experimentais \times Relação de dispersão calculada para o filme de ouro 1 sobre vidro - influência de α	54
3.4	Resultados experimentais \times Relação de dispersão calculada para o filme de ouro 1 sobre vidro - influência de L	55
3.5	Medida da espessura para o filme de ouro 1 sobre vidro	56
3.6	Medida da espessura para o filme de ouro 2 sobre vidro	56
3.7	Resultados experimentais \times Relação de dispersão calculada para o filme de ouro 2 sobre vidro	57
3.8	Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de alumínio de 100nm sobre vidro em função da posição	58
3.9	Resultados experimentais \times Relação de dispersão calculada para o filme de alumínio de 100nm sobre vidro	59
3.10	Resultados experimentais em função da frequência para o filme de ouro 2	61

3.11 Resultados experimentais em função da frequência para o filme de alumínio de 100nm sobre vidro	62
3.12 Micrografia de uma região da amostra de polímero sobre silício mostrando a ação do laser sobre o filme	63
3.13 Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de polímero de $1,4\mu m$ sobre vidro	64
3.14 Resultados experimentais \times Relação de dispersão calculada para o filme de polímero de $1,4\mu m$ sobre vidro	65
3.15 Espectro de transmitância do filme de polímero de $1,4\mu m$ sobre vidro . . .	66
3.16 Micrografia do filme de polímero após vácuo	67
3.17 Micrografia do filme de polímero implantado	68
3.18 Amplitude, fase e componente DC do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de polímero implantado	69
3.19 Resultados experimentais da relação de dispersão para o filme de polímero de $1,8\mu m$ sobre vidro recoberto de alumínio	70
B.1 Diagrama de blocos dos programas de simulação	80

Capítulo 1

Introdução à caracterização térmica de filmes finos: técnicas experimentais

1.1 Introdução

A caracterização térmica de filmes finos ganhou extrema importância tecnológica, visto que a indústria de dispositivos eletrônicos está cada vez mais baseada em processos que envolvem diversas camadas muito finas. A presença de filmes finos também é fundamental em dispositivos ópticos. Esta importância advém do fato de que as propriedades térmicas destas estruturas podem diferir das propriedades do mesmo material maciço (*bulk*), devido ao rearranjo dos átomos ou moléculas. Dependendo do processo de crescimento, das condições de deposição ou até mesmo da espessura, pode-se obter filmes com propriedades físicas distintas. O desempenho de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, bem como defeitos e falhas nos mesmos, está intimamente ligado ao escoamento do calor nestas estruturas.

O objetivo deste trabalho foi a utilização da Microscopia Fototérmica de Reflexão na caracterização térmica de filmes finos sobre substratos. Como veremos adiante, esta técnica apresenta alta resolução espacial (μm), e permite portanto a caracterização local dos filmes. O principal parâmetro térmico obtido neste tipo de investigação é a difusividade térmica. Além disso, em certas condições experimentais pode-se observar, eventualmente, uma resistência térmica de contato entre filme e substrato.

Dentro do objetivo acima, dividimos o trabalho em duas partes: a primeira, de cunho teórico e a segunda experimental. A primeira volta-se para a modelagem do problema e para o cálculo numérico da temperatura na superfície do filme para diferentes amostras e condições experimentais. Particular atenção é dada aos filmes pouco condutores de calor (poliméricos), uma vez que a literatura não aborda este tipo de estudo. Na segunda parte realizamos medidas em filmes metálicos e poliméricos, buscando verificar o modelo.

Novamente, as medidas em filmes poliméricos com esta técnica (caracterização local) são originais. Como será discutido, há dificuldades experimentais adicionais neste caso, para as quais apontaremos possíveis soluções ao final do trabalho.

Nas próximas seções, vamos descrever algumas técnicas experimentais empregadas para a caracterização térmica de filmes finos. Estas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos: os métodos elétricos, nos quais uma corrente elétrica aquece o material via efeito Joule, e os métodos fototérmicos, nos quais a amostra é aquecida através da absorção de luz. Na última seção deste capítulo detalharemos o funcionamento da Microscopia Fototérmica de Reflexão.

No capítulo 2, será mostrado um estudo teórico da propagação de ondas térmicas em filmes finos sobre substratos. No capítulo 3, apresentamos os resultados experimentais obtidos com a Microscopia Fototérmica de Reflexão em filmes metálicos sobre vidro e poliméricos sobre vidro e silício. Por fim, o capítulo 4 traz as conclusões e perspectivas deste trabalho.

1.2 Técnicas Convencionais

Nesta seção descreveremos o princípio de funcionamento de alguns métodos não fototérmicos empregados na caracterização térmica de filmes finos. O termo caracterização térmica é muito amplo, podendo dizer respeito a diversas propriedades, tais como condutividade térmica, calor específico, expansão térmica, etc. Vamos nos concentrar em técnicas voltadas para a medida da condutividade térmica k ou da difusividade térmica α , que está relacionada com a primeira através da expressão $\alpha = \frac{k}{\rho c}$, onde ρ é a densidade volumétrica do material e c seu calor específico. Isto porque os métodos fototérmicos trazem este tipo de informação, em geral.

A figura 1.1 mostra um esquema proposto por Kelemen em 1976 [1], para medir a difusividade térmica de filmes finos. Um fio F é utilizado para produzir um pulso de calor. Ele fica sobre a superfície da amostra A (filme/substrato) e uma corrente i atravessa durante um curto período de tempo (1-3 s). Para medir a temperatura, são utilizados dois termopares em posições diferentes. O bloco de cobre C é utilizado para regular a temperatura do bloco B , que é isolante. Medindo a temperatura em função do tempo nestes dois pontos, pode-se determinar a difusividade térmica do filme, desde que a difusividade térmica do substrato seja conhecida. É preciso conhecer também a espessura do filme. Para encontrar a condutividade térmica é necessário saber a densidade e o calor específico.

Esta técnica foi utilizada para caracterizar filmes de cobre sobre vidro e mica, com

espessuras de 50 a 300nm. A grande desvantagem deste método é o contato dos fios com a superfície dos filmes, o que inviabiliza medidas deste tipo em filmes pouco resistentes.

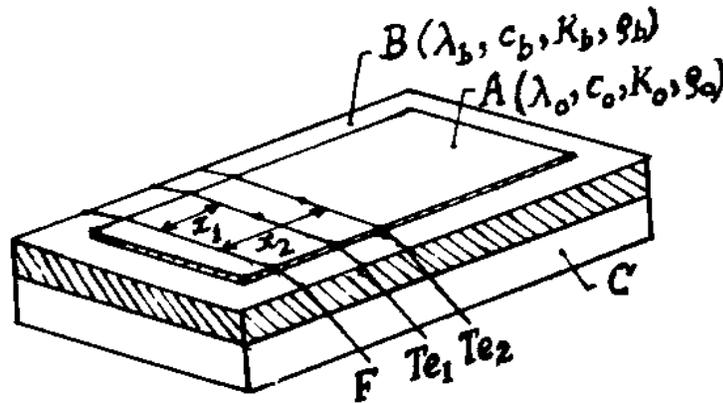


Figura 1.1: Esquema de aparato experimental convencional para medir a difusividade térmica: A é o substrato com um filme fino, B é um bloco isolante, C é um bloco de cobre, F é um fio com diâmetro de 0.1 mm utilizado para produzir o pulso de calor, Te_1 e Te_2 são termopares de ferro-constantan (fios com $5 \times 10^{-2} mm$ de diâmetro). Extraída da Ref. [1].

Outro método muito utilizado para caracterizar filmes finos é o 3ω , criado por Cahill [2, 3]. Uma ponte metálica é depositada sobre o filme dielétrico (figura 1.2). Uma corrente harmônica, de frequência angular ω , passa através da linha de largura w e aquece a amostra com uma frequência 2ω , devido ao efeito Joule, já que a potência é dissipada nesta frequência. Medindo a voltagem em 3ω , $V(3\omega) \propto R(2\omega) \times I(\omega)$, obtém-se a resistência da mesma linha metálica, que é proporcional à variação de temperatura da amostra. Assim, pode-se obter a difusividade térmica e , a partir dela, a condutividade. Dependendo da espessura do filme e da frequência utilizada, obtém-se as propriedades do mesmo sem que se conheça as do substrato. Este método foi utilizado para medir filmes de a-Si:H sobre alumínio, de dezenas de micrometros.

Existem várias técnicas similares ao método 3ω , que utilizam pontes de filmes auto-sustentáveis ou que utilizam algumas pontes depositadas sobre a amostra (filme/substrato) [4]. Estas técnicas exigem uma preparação cuidadosa da amostra, visando minimizar a

resistência térmica entre as diversas interfaces e a preservação das características do filme. Outra desvantagem é a necessidade de garantir um bom contato elétrico preservando a superfície do filme. As técnicas que requerem filmes auto-sustentáveis têm a vantagem de não depender das propriedades do substrato. No entanto, este tipo de filme experimental apresenta níveis de estresse e contaminação bem diferentes que o mesmo material sobre substrato, o que pode prejudicar projetos de dispositivos. Além disso, são em geral mais espessos (da ordem de micrometros).

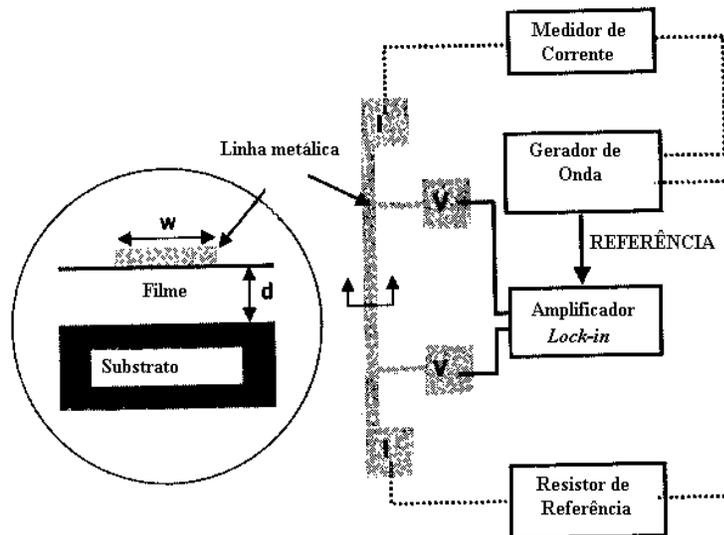


Figura 1.2: Esquema experimental do método 3ω , w é a largura da linha metálica utilizada para aquecer a amostra e medir a temperatura na superfície e d é a espessura do filme. Extraída da Ref. [3].

Uma destas técnicas foi utilizada por Brotzen et al [5] para medir a condutividade de filmes de sílica, de 100nm a $2 \mu m$ de espessura, sobre silício em função da temperatura. Nesta técnica, uma ponte de alumínio é depositada sobre a amostra, uma corrente contínua a atravessa, e medindo-se a resistência da ponte, obtém-se a condutividade do filme. Para variar a temperatura, é necessário garantir um bom contato térmico com um reservatório e tomar precauções para com os efeitos de radiação.

Um outro método não fototérmico faz uso de um microscópio de força atômica (AFM) para medir a condutividade térmica ponto a ponto na superfície do filme. Para isto a ponta do microscópio é modificada para ser utilizada como termopar. Pode-se aquecer a ponta através da absorção de um laser e criar um fluxo de calor da ponta para o filme que

depende da condutividade do mesmo [6]. Entretanto, outro feixe laser é focalizado sobre a ponta para medir as variações da sua posição, o que gera um sinal de fundo. Outra maneira de aquecer a ponta é fazer passar uma corrente elétrica pelo mesmo [7], o que elimina este sinal. Como um filme de água sempre se forma sobre a superfície da amostra, Callar et al [7] realizaram medidas a $80^{\circ}C$, para eliminar este problema, em filmes de sílica sobre silício, com espessuras variando de 50 a 1000nm.

Todas estas técnicas reportam valores de condutividade térmica iguais ou menores que o valor de *bulk*, principalmente para filmes muito finos. A condutividade pode depender da temperatura e da espessura dos filmes, e depende fortemente das técnicas de fabricação dos mesmos.

1.3 Técnicas Fototérmicas

As técnicas fototérmicas são um conjunto de técnicas que têm como princípio o aquecimento da amostra através da absorção de luz modulada ou pulsada e a sondagem do campo de temperatura gerado, através de efeitos decorrentes da elevação de temperatura. Este procedimento representa uma vantagem em relação às outras técnicas, pois não requer contato com a superfície do filme. Vamos descrever brevemente parte deste conjunto de técnicas, que foi empregada na caracterização térmica de filmes finos.

1.3.1 Fotoacústica

A fotoacústica é a precursora das técnicas fototérmicas. Esta técnica utiliza um microfone para medir as variações de pressão geradas pela absorção de luz modulada na amostra. Iluminando a amostra de duas maneiras (interface ar/filme e ar/substrato) e variando a frequência de modulação obtém-se a condutividade e a difusividade térmica, independentemente, a partir da fase do sinal fotoacústico [8]. Este procedimento foi aplicado em um filme de $2\mu m$ (multicamadas de As_2Se_3 e KCl) sobre um substrato de KCl, de 12,7mm. A aplicação deste método em filmes muito finos é limitada pela frequência de modulação (até kHz).

Uma variação deste método foi realizada por Tokunaga et al [9], utilizando uma amostra parcialmente recoberta. Comparando a fase do substrato descoberto com a do filme/substrato obtém-se a difusividade do filme. Esta técnica foi aplicada em camadas de adesivo relativamente grossas ($50\mu m$), sobre diferentes substratos. O valor de difusividade encontrado foi próximo ao de *bulk*.

1.3.2 Efeito Miragem

Esta técnica tem como princípio o aquecimento da amostra com um feixe laser incidindo perpendicularmente à superfície. A absorção de luz pela amostra gera calor na mesma, que se propaga para a vizinhança. O campo de temperatura assim gerado é sondado através da deflexão de um segundo feixe laser rasante sobre a amostra (figura 1.3).

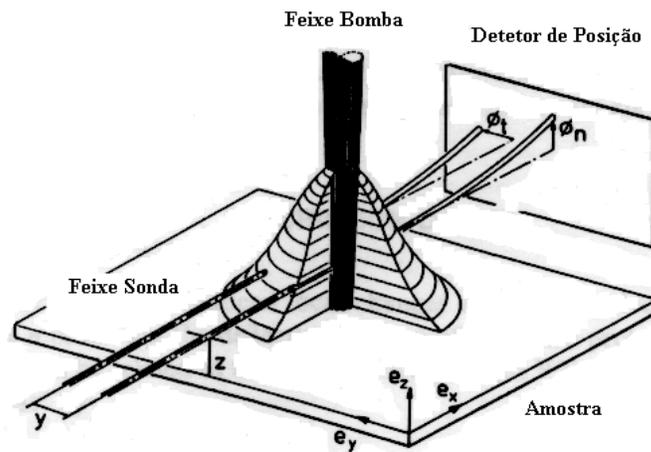


Figura 1.3: Princípio básico do efeito miragem. Extraída da Ref. [10].

Roger et al [11] aplicaram este método para um filme policristalino de semicondutor ($CuInSe_2$) de $3,5\mu m$ de espessura. Para isto é necessário utilizar frequências de modulação relativamente altas e realizar o experimento de duas maneiras: iluminando o filme e o substrato e a partir da diferença de fase entre as duas medidas pode-se obter as propriedades do filme, desde que as do substrato sejam conhecidas.

Plamann e Founier [12] utilizaram esta técnica para medir filmes de diamante policristalino auto-sustentáveis e encontraram $10,5cm^2/s$ para a difusividade lateral, em filmes de $330\mu m$ de espessura.

Skumanich et al [13] desenvolveram um método similar no qual também comparavam a medida com iluminação dianteira à uma medida com iluminação traseira, para o substrato (quando presente) tem que ser transparente. Eles realizaram medidas em filmes metálicos de centenas de micrometros, em um filme de germânio de $45\mu m$ e de a-Si:H de $5\mu m$ de espessura, e encontraram valores de difusividade muito próximos aos de *bulk*.

1.3.3 Lente Térmica

Quando uma amostra semitransparente absorve luz proveniente de um laser, forma-se, na região iluminada, um gradiente de temperatura que gera um gradiente de índice de refração, dando origem a uma lente de natureza térmica. A magnitude desta lente pode ser sondada por um segundo feixe laser que atravessa esta região. Esta lente pode ser convergente ou divergente dependendo do material. Em geral, a lente é convergente para sólidos, enquanto que, para líquidos, ela é divergente.

Snook et al [14] empregaram esta técnica para determinar a difusividade térmica de filmes poliméricos (polietileno de baixa e alta densidade, polycarbonato e polivínilacetato) auto-sustentáveis, com espessura variando de 50 a $500\mu m$. Os valores de difusividade encontrados concordam com os de *bulk*.

Esta técnica requer amostras semi-transparentes, o que inviabiliza a caracterização de filmes opacos.

1.3.4 Método Piroelétrico

Este método utiliza um sensor piroelétrico, que tem a propriedade de transformar uma diferença de temperatura numa voltagem, e assim medir a temperatura da amostra. Existem vários materiais piezoelétricos e várias configurações que podem ser utilizados na caracterização de filmes finos [15, 16, 17]. Coufal e Hefferle [16] aplicaram esta técnica em filmes de resina de 0.5 a $2\mu m$, depositados sobre o detetor, recobertos com uma camada muito fina de ouro (80nm), para garantir que toda a luz incidente seja absorvida na superfície. A difusividade encontrada ficou abaixo do valor de *bulk*.

A desvantagem deste método é a necessidade de um bom contato térmico entre a amostra e o detetor. Na aplicação citada acima, não foi considerada uma resistência térmica na interface. Em alguns casos, utiliza-se uma camada de pasta térmica para garantir o contato térmico.

1.3.5 Método Calorimétrico AC

Este método utiliza um termopar para medir a temperatura de um filme auto-sustentável, iluminado com um feixe laser modulado, na outra face. Yu et al [18] estudaram três configurações deste método e aplicaram em filmes semicondutores de 4 (Si monocristalino) a $11\mu m$ (multicamadas de GaAs/AlAs).

As desvantagens deste método são: a necessidade de filmes auto-sustentáveis e o contato do termopar com a amostra.

1.3.6 Deflexão de Feixe por deformação de superfície

Em 1983 Opsal et al [19] aplicaram a técnica de deflexão de feixe para medir a espessura de filmes finos (filmes de Al e de SiO_2 de 50 a 2500nm). Esta técnica é similar à Microscopia Fototérmica de Reflexão, cujo funcionamento será detalhado na próxima seção. Um laser de argônio modulado é utilizado para aquecer a amostra. Este feixe é focalizado por um microscópio e incide sobre a amostra com um raio de $1\mu m$. O calor gerado na superfície da amostra causa uma deformação termoelástica da mesma e, quando um segundo laser (de prova) atinge esta região, além de ser refletido, ele é defletido. Um fotodiodo de posição detecta as variações da posição do feixe de prova que dependem da temperatura e do material.

Recentemente, Ogawa et al utilizaram esta técnica, com um raio de feixe maior (1mm), para caracterizar filmes poliméricos auto-sustentáveis [20], com espessura de 10 a $125\mu m$, e para filmes de polímero sobre silício de espessuras de alguns micrometros [21].

1.3.7 Grade de difração fototérmica

Neste método a interferência de luz laser cria um padrão periódico na superfície da amostra (figura 1.4). A elevação de temperatura causada pela absorção de luz, gera uma variação de índice de refração periódica, que funciona como uma grade de difração [22]. A deflexão de um segundo feixe laser (de prova) é utilizada para analisar a difusão de calor lateral na amostra.

Käding et al [23] aplicaram este método em filme de ouro (630nm) sobre sílica, encontrando $0,34cm^2/s$ para a difusividade lateral do ouro, e também em filmes de diamante auto-sustentável e sobre silício, encontrando $0,22cm^2/s$ para a difusividade lateral do diamante.

1.3.8 Método Flash

A fonte de calor utilizada nesta técnica é um pulso de luz (*flash*), e o calor assim gerado é medido através de um detetor infra-vermelho. Esta técnica foi empregada na caracterização de filmes poliméricos auto-sustentáveis recobertos com uma camada de carbono [24]. A difusividade dos filmes foi determinada em função da temperatura. Tang et al [25] analisaram as fontes de erro deste método e as condições que têm de ser satisfeitas para a obtenção de resultados confiáveis em filmes finos.

A principal desvantagem desta técnica é a necessidade de filmes auto-sustentáveis e o filme de carbono utilizado para aumentar a emissividade da amostra.

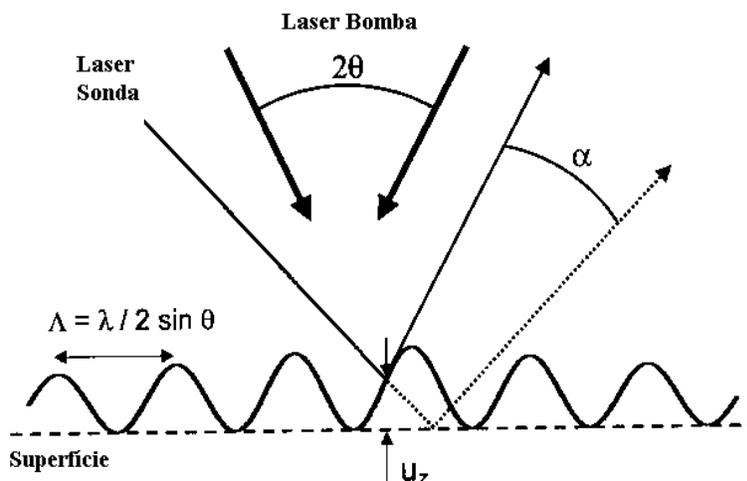


Figura 1.4: Princípio básico do método de grade de difração fototérmica. Extraída da Ref. [3].

Uma variação desta técnica é a radiometria infra-vermelha, na qual o calor é gerado através da absorção de luz laser modulada e também é medido através da radiação infra-vermelha emitida pela amostra. Recentemente, ela foi utilizada para caracterizar filmes de a-C:H sobre aço de 2 a $4\mu\text{m}$ [26].

1.3.9 Técnicas fototérmicas pulsadas

Na termo-refletância de pico-segundo, para aquecer a amostra, utiliza-se um laser pulsado (pulsos de fs ou ps). Uma parte deste feixe é defasada e refletida na superfície da amostra, sondando assim o campo de temperatura gerado na mesma (*pump and probe*). A figura (1.5) ilustra o funcionamento desta técnica.

Esta técnica foi aplicada pela primeira vez em filmes finos por Paddock e Eesley [27] em 1985. Eles realizaram medidas em filmes metálicos de centenas de nanômetros, encontrando valores de difusividades abaixo dos de *bulk*. A grande vantagem deste método é que as propriedades do substrato não interferem no experimento (para filmes com espessuras em torno de 100nm). Mais recentemente, Bonello et al [28] utilizaram esta técnica para caracterizar filmes de tungstênio sobre silício, com espessuras variando de 70 a 450nm.

Existem outras técnicas que utilizam pulsos de nanosegundos de luz para aquecer a amostra e medem a temperatura através de propriedades elétricas. Orain et al utilizam a resistência de um filme de ouro depositado sobre a amostra [29], enquanto que Hobbie et al [30] medem a carga gerada através da variação da capacitância do filme dielétrico devido

à expansão térmica. Nesta técnica, o filme deve ser depositado sobre um substrato condutor ou semicondutor e um eletrodo de alumínio é, por sua vez, depositado sobre o filme.

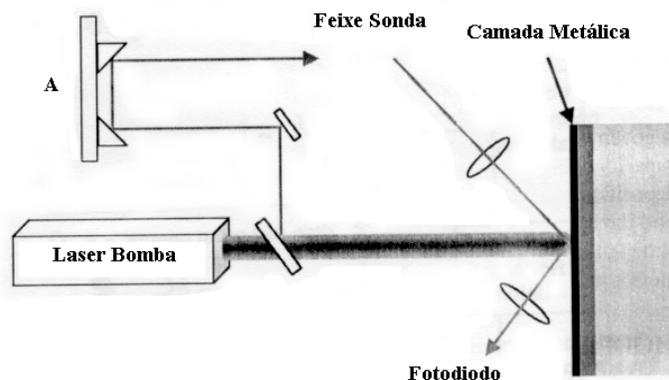


Figura 1.5: Princípio de funcionamento da termo-refletância de pico-segundo. Extraída da Ref. [3].

1.4 Microscopia Fototérmica de Reflexão

Finalmente chegamos à Microscopia Fototérmica de Reflexão que é a técnica experimental utilizada neste trabalho. Nesta técnica o campo de temperatura gerado pela absorção de luz laser modulada é sondado através da variação na refletância da amostra, já que o índice de refração varia com a temperatura. O sinal obtido é proporcional à variação da refletância da amostra, na forma seguinte

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \Delta T \quad (1.1)$$

onde $\frac{\partial R}{\partial T}$ é um coeficiente que depende do material e do comprimento de onda.

Esta técnica apresenta a vantagem de ser sem contato, o que preserva a superfície do filme. Outra vantagem é que com esta técnica pode-se medir as propriedades térmicas localmente, o que permite determinar regiões distintas da amostra.

A montagem experimental utilizada nesta técnica está esquematizada na figura (1.6). Para excitar a amostra, utilizamos a linha de 514,5nm de um laser de Ar^+ (LEXEL, mod. 95), que é modulada em intensidade através de um modulador acústico-óptico (AA, mod. AA.MP.15). Este último, por sua vez, é controlado por um gerador de áudio (PHILIPS,

mod.PM5139), sendo que a primeira ordem de difração é selecionada por um diafragma. Uma outra ordem de difração é desviada para um fotodiodo rápido de Si (New Focus, mod. 1801, DC a 125MHz). O sinal deste fotodiodo é enviado a um amplificador síncrono (*lock-in*), como referência. A primeira ordem de difração é refletida por um espelho de banda passante dielétrico (dicróico), entrando no tubo fotográfico de um microscópio óptico de reflexão (Olympus, mod. BHMJ UMA) que focaliza o feixe sobre a superfície da amostra.

Um laser diodo (10mW-670nm), contínuo, é utilizado como feixe de prova. Este feixe passa por um cubo separador de polarização, atravessa o espelho dicróico e passa por uma lâmina de quarto de onda, antes de penetrar no tubo fotográfico do microscópio e incidir na superfície da amostra. No retorno, ele passa novamente pela lâmina de quarto de onda e é desviado pelo cubo separador de polarização (como ele passou duas vezes pela lâmina de quarto de onda, a direção de sua polarização foi alterada em 90 graus), para um segundo fotodiodo (de sinal) rápido de Si (New Focus, mod. 1801, DC a 125MHz). Um filtro elimina a radiação de excitação residual. Este sinal é enviado para o amplificador *lock-in*.

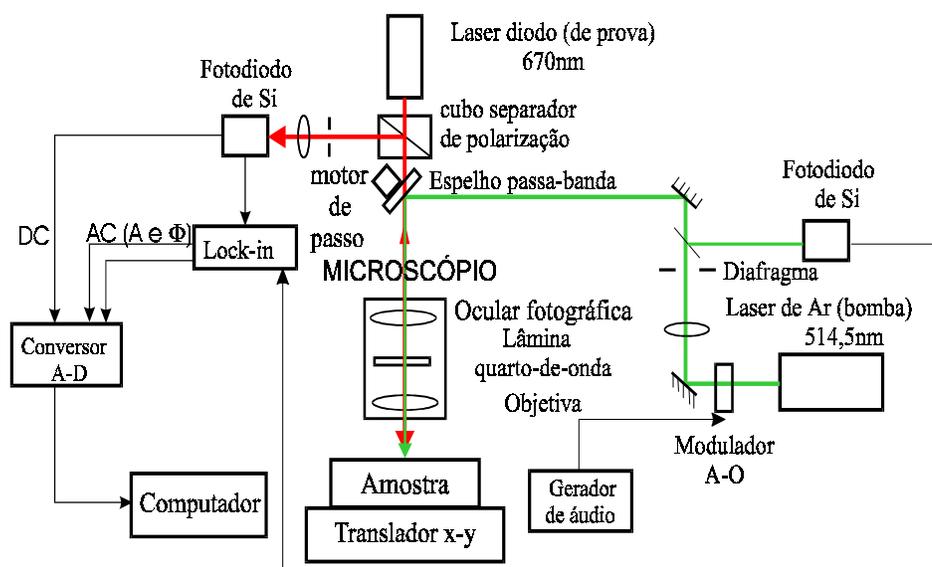


Figura 1.6: Esquema da montagem experimental da Microscopia Fototérmica de Reflexão.

Para variar a distância entre os feixes, utiliza-se um motor de passo acoplado ao espelho passa-banda. Este motor é controlado por um circuito através da porta paralela do microcomputador e permite dar passos de $0,2\mu\text{m}$ (com a lente de 50x). No entanto, para

garantir uma potência luminosa uniforme na superfície da amostra enquanto o espelho se movimenta, é necessário realizar uma filtragem espacial do feixe de excitação. Este procedimento é feito da seguinte maneira: utiliza-se lentes para aumentar o diâmetro do feixe (da ordem de cm) na entrada do microscópio, de forma que mesmo quando o feixe é movimentado (da ordem de mm) a potência entrando pela ocular se mantém aproximadamente constante. Note-se que é apenas o feixe de excitação que se movimenta embora, nos cálculos teóricos do próximo capítulo, consideramos a situação inversa (o feixe de prova se movimentando). Estas duas situações são equivalentes se o meio apresenta simetria de translação no plano da amostra, importando apenas a distância entre os dois feixes.

Um sistema de translação x-y (Microcontrole, mod. ITL09.2, resolução de $0,1\mu m$ passo-a-passo) é utilizado para movimentar a amostra. Este sistema é controlado por um microcomputador, que também lê o lock-in e armazena a amplitude e a fase, e lê ainda a parte DC do sinal proveniente do fotodiodo de sinal, pois este é proporcional à refletância estática da amostra (a $670nm$). Um conversor analógico-digital (STD, mod. AD850) é responsável pela leitura do lock-in e do fotodiodo. Uma placa controladora GPIB/IEEE liga o computador ao sistema de translação, ao conversor e ao gerador de áudio.

O sinal AC é proporcional à variação da refletância ΔR , enquanto o sinal DC é proporcional à refletância estática da amostra R (temperatura ambiente).

Com esta montagem, podemos fazer, basicamente, três tipos de experimento: manter os dois feixes coincidentes e varrer a posição da amostra, desta maneira podemos obter o que chamamos de mapa térmico pois mapeia-se regiões da amostra com propriedades térmicas distintas; fixar a posição entre os feixes e variar a frequência de modulação ou o inverso, ou seja, fixar a frequência de modulação e variar a posição entre os feixes.

Capítulo 2

Propagação de calor em filmes sobre substrato: teoria e cálculos numéricos

2.1 Definição do problema

Uma fonte de calor modulada na superfície do filme gera uma onda térmica que se propaga no material. Ao encontrar a interface filme/substrato, parte desta onda será refletida e outra parte transmitida como uma onda eletromagnética. Sendo assim, a temperatura na superfície será o resultado da superposição das múltiplas reflexões da onda térmica. Pode haver ainda uma resistência térmica nesta interface, devido a problemas de aderência, por exemplo, o que vai interferir neste processo. A Fig. (2.1) mostra um esquema ilustrativo deste fenômeno.

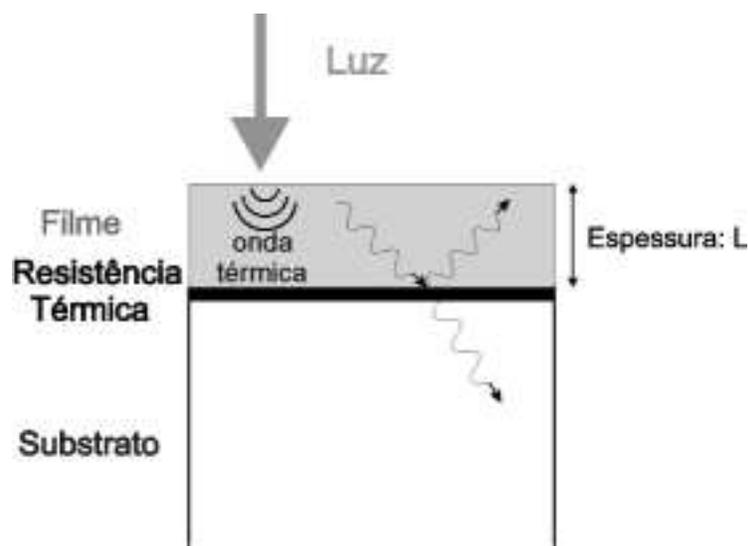


Figura 2.1: Reflexão e transmissão da onda térmica na interface filme/substrato.

2.2 Dedução da equação de difusão de calor

A propagação do calor é descrita pela equação de difusão. Num volume de material, a variação da quantidade de calor no tempo é dada pelo fluxo na superfície do volume, somado ao calor nele gerado

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = \oint_{\text{sup}} k \vec{\nabla} T(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S} + \int_{\text{vol}} S(\vec{r}, t) dV \quad (2.1)$$

onde T é a função que descreve a temperatura, S é um termo de fonte ou sorvedouro e k é a condutividade térmica.

A quantidade de calor é dada por

$$Q(\vec{r}, t) = \int_{\text{vol}} dm c T(\vec{r}, t) = \int_{\text{vol}} \rho c T(\vec{r}, t) dV \quad (2.2)$$

onde c é o calor específico do material e ρ é a densidade volumétrica de massa do material.

Substituindo a equação (2.2) em (2.1) e aplicando o teorema de Gauss, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\text{vol}} \rho c T(\vec{r}, t) dV = \int_{\text{vol}} k \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} T(\vec{r}, t) dV + \int_{\text{vol}} S(\vec{r}, t) dV \quad (2.3)$$

Tendo em vista que as integrais são realizadas no mesmo volume unitário, encontramos a equação de difusão do calor tridimensional

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 T(\vec{r}, t) + \frac{S(\vec{r}, t)}{k} \quad (2.4)$$

onde $\alpha = \frac{k}{\rho c}$ é a difusividade térmica.

A equação (2.4) governa a propagação de calor em regime não estacionário, de forma que a difusividade térmica α é o parâmetro relevante nestes casos.

2.3 Problema unidimensional

Para entender o que acontece na interface filme/substrato quando há uma resistência térmica, vamos analisar primeiramente o caso unidimensional. A equação de difusão de calor unidimensional tem a seguinte forma:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z, t) + \frac{S(z, t)}{k} \quad (2.5)$$

Supomos uma dependência temporal harmônica do tipo $T(z, t) = T(z) e^{j\omega t}$, onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência de modulação da radiação incidente. Substituindo este termo na

equação (2.5) e supondo que não há fontes de calor no volume do material ($S = 0$), obtemos a equação de difusão homogênea

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z) = \sigma^2 T(z) \quad (2.6)$$

onde $\sigma = \sqrt{\frac{j\omega}{\alpha}} = \frac{1+j}{\mu}$ é o vetor da onda térmica e $\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$ é o comprimento de difusão térmica, quando a amplitude da onda térmica cai a $1/e$.

A equação (2.6) tem solução do tipo:

$$T(z) = Ae^{\sigma z} + Be^{-\sigma z} \quad (2.7)$$

Vamos imaginar que temos uma onda viajando no filme com amplitude A_i , que será refletida na interface ($z = 0$) com amplitude A_r e transmitida para o substrato com amplitude A_t (a figura (2.2) ilustra este processo).

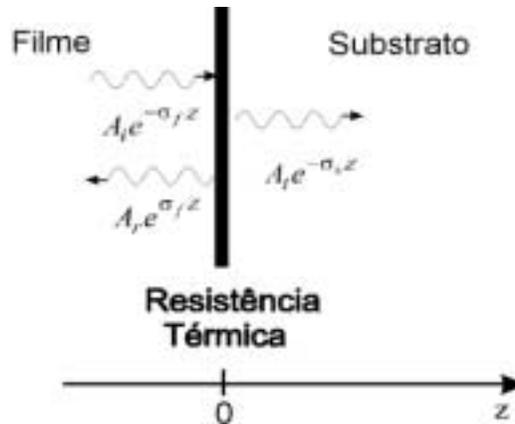


Figura 2.2: Onda térmica numa interface (Caso unidimensional).

Temos duas condições de contorno que relacionam estes coeficientes, no caso de não haver resistência térmica na interface:

- 1) $T_f(0) = T_s(0)$
- 2) $-k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=0} = -k_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial z} \right|_{z=0}$

A primeira é a continuidade da temperatura na interface e a segunda é a continuidade do fluxo de calor em ($z=0$) (Lei de Fourier). Os índices f e s referem-se a filme e substrato, respectivamente. Esta nomenclatura será utilizada em todo este trabalho. Com a presença da resistência térmica, a temperatura na interface deixa de ser contínua e essa descontinuidade tem uma forma análoga ao caso elétrico, $\Delta T = R_T \phi$, onde ΔT é a diferença de temperatura, que é análoga ao potencial elétrico, e ϕ é o fluxo de calor, que é

análogo à corrente elétrica. Assim, a primeira condição de contorno se torna:

$$1) \quad -k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{1}{R_T} (T_f(0) - T_s(0))$$

A partir das condições de contorno, podemos encontrar o coeficiente de reflexão da onda térmica, que é definido por:

$$r = \frac{A_r}{A_i} \quad (2.8)$$

Como estamos interessados apenas na temperatura superficial da amostra, não há necessidade de calcularmos o coeficiente de transmissão da onda térmica. Para o caso em que não há resistência térmica na interface, encontramos

$$r = \frac{e_f - e_s}{e_f + e_s} \quad (2.9)$$

onde e é a efusividade térmica do material dada por:

$$e = \frac{k}{\sqrt{\alpha}} \quad (2.10)$$

Observa-se que este parâmetro é análogo ao índice de refração da óptica, quando temos uma incidência normal de luz numa interface.

Na presença de uma resistência térmica, este coeficiente se torna:

$$r = \frac{e_f(1 + (1 + j)\sqrt{\pi f e_s R_T}) - e_s}{e_f(1 + (1 + j)\sqrt{\pi f e_s R_T}) + e_s} \quad (2.11)$$

Temos duas alterações significativas: o coeficiente de reflexão deixa de ser real (torna-se um número complexo) e passa a depender da frequência de modulação. Neste caso, podemos analisar os limites deste coeficiente quando f tende a *zero* e quando f tende a infinito, encontrando:

$$\lim_{f \rightarrow 0} r = \frac{e_f - e_s}{e_f + e_s} \quad (2.12)$$

$$\lim_{f \rightarrow \infty} r = 1 \quad (2.13)$$

Quando a frequência vai a *zero*, o coeficiente de reflexão tende a se comportar como no caso em que não há resistência térmica. Já para frequências muito altas, a onda térmica será totalmente refletida.

Fizemos simulações computacionais em FORTRAN (apêndice B) para observar o comportamento do coeficiente de reflexão, em função da frequência de modulação, para quatro casos:

1. 'Filme' de ouro sobre ouro, onde a efusividade do filme é igual à efusividade do substrato, $e_f = e_s$.

2. Filme de ouro sobre vidro, onde a efusividade do filme é bem maior que a efusividade do substrato, $e_f \gg e_s$.
3. Filme de polímero sobre vidro, onde a efusividade do filme é ligeiramente menor que a efusividade do substrato, $e_f \cong e_s$.
4. Filme de polímero sobre silício, onde a efusividade do filme é muito menor que a efusividade do substrato, $e_f \ll e_s$.

Utilizamos o termo filme quando o correto seria utilizar interface, já que trata-se de meios semi-infinitos. Contudo, nas próximas seções, vamos nos referir a estes casos e o termo apropriado será filme.

Na tabela (2.1), encontram-se os valores dos parâmetros térmicos utilizados nestas simulações, sendo que mesmo para os filmes consideramos os valores de *bulk*. O valor utilizado para o polímero é um valor típico para o polietileno, apenas um chute inicial, pois sua difusividade pode variar de $0.0013\text{cm}^2/\text{s}$ até $0.0021\text{cm}^2/\text{s}$ [31, 32] em temperatura ambiente. A difusividade térmica dos polímeros em geral não difere muito desta faixa, para o PVC temos $0.0006\text{cm}^2/\text{s}$ [32], enquanto que para o poliuretano encontramos $0.003\text{cm}^2/\text{s}$ [31].

material	difusividade	condutividade	efusividade
unidade	(cm^2/s)	$(\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1})$	$(\text{W}\sqrt{\text{s}}\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1})$
ouro	1,3	3,15	2,76
vidro	0,005	0,015	0,21
polímero	0,001	0,002	0,06
silício	0,9	1,5	2,41

Tabela 2.1: A difusividade e a condutividade térmicas foram obtidas na Ref. [31] - [33](respectivamente), para o polímero foi obtida na Ref. [34]. A efusividade foi calculada a partir destes valores.

Na figura (2.3) (caso 1), podemos observar que, quando não há resistência térmica, o coeficiente de reflexão é uma constante, neste caso nula, visto que as efusvidades são iguais (mesmo material) e a fase não tem sentido. Na presença de uma resistência térmica, o módulo vai de *zero* em baixas frequências, para *um* em altas frequências, como já tínhamos

visto através do limite. A fase vai de 45 graus até *zero* quando o módulo tende a *um*. Vemos ainda que o coeficiente de reflexão tende a *um* mais rapidamente, para o maior valor de resistência térmica (curva azul). Estes valores de resistência - um é o dobro do outro - foram escolhidos de forma que o coeficiente de reflexão não ficasse saturado (igual a *um*) para frequências muito baixas, visto que aumentando a resistência, a saturação ocorre em frequências menores.

Na figura (2.4) (caso 2), podemos observar que, quando não há resistência térmica, o coeficiente de reflexão é uma constante não nula e a fase é nula (número real). Na presença de uma resistência térmica, o módulo vai do valor de resistência zero (em baixas frequências) até *um* (altas frequências). A fase sai de *zero*, atinge um máximo e volta para *zero*, quando o módulo tende a *um*. Vemos novamente que o coeficiente de reflexão tende a *um* mais rapidamente, para o maior valor de resistência térmica (curva azul).

Na figura (2.5) (caso 3), podemos observar que, quando não há resistência térmica, o coeficiente de reflexão é uma constante não nula (mesmo comportamento do caso anterior) e a fase é constante e igual a 180 graus. Há uma inversão de fase (como na óptica), pois a efusividade do polímero é ligeiramente menor que a do vidro. Na presença de uma resistência térmica, o módulo sai do valor de resistência zero (em baixas frequências), passa por um mínimo, devido à inversão de fase, e vai até *um* (em altas frequências). A fase vai de 180 até *zero* quando o módulo tende a *um*. Vemos, mais uma vez, que o coeficiente de reflexão tende a *um* mais rapidamente, para o maior valor de resistência térmica (curva azul).

Na figura (2.6) (caso 4), podemos observar que, quando não há resistência térmica, o coeficiente de reflexão é uma constante bem próxima de *um* e a fase é constante e igual a 180 graus (mesmo comportamento do caso anterior). A inversão de fase se dá porque a efusividade do polímero é muito menor que a do silício, e tem, portanto, um comportamento semelhante ao caso anterior, mesmo na presença da resistência térmica.

2.4 Problema tridimensional

A análise unidimensional feita na seção anterior nos permite compreender o papel da resistência térmica na interface. Com estes resultados em mente, podemos partir para o problema propriamente dito, que é tridimensional, visto que a fonte de calor é dada pela absorção de um feixe laser gaussiano.

Voltemos à equação de difusão tridimensional (2.4):

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla^2 T(\vec{r}, t) + \frac{S(\vec{r}, t)}{k}$$

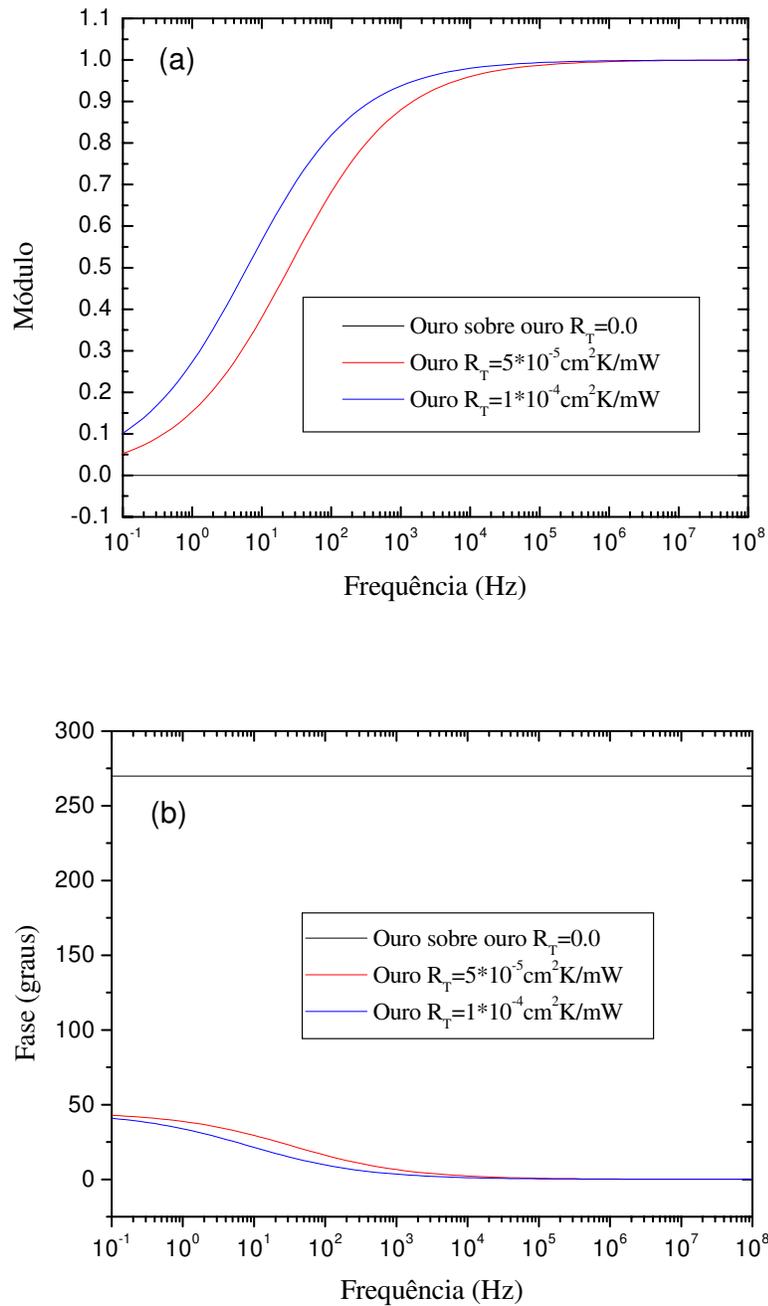


Figura 2.3: Módulo (a) e fase (b) do coeficiente de reflexão da onda térmica na interface ouro/ouro, preto quando não há resistência térmica, vermelho $R_T = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$, azul $R_T = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$.

Vamos supor, mais uma vez, que não há fontes de calor no material ($S = 0$). Supomos também uma dependência temporal harmônica do tipo: $T(\vec{r}, t) = T(\vec{r})e^{j\omega t}$, onde $\omega = 2\pi f$

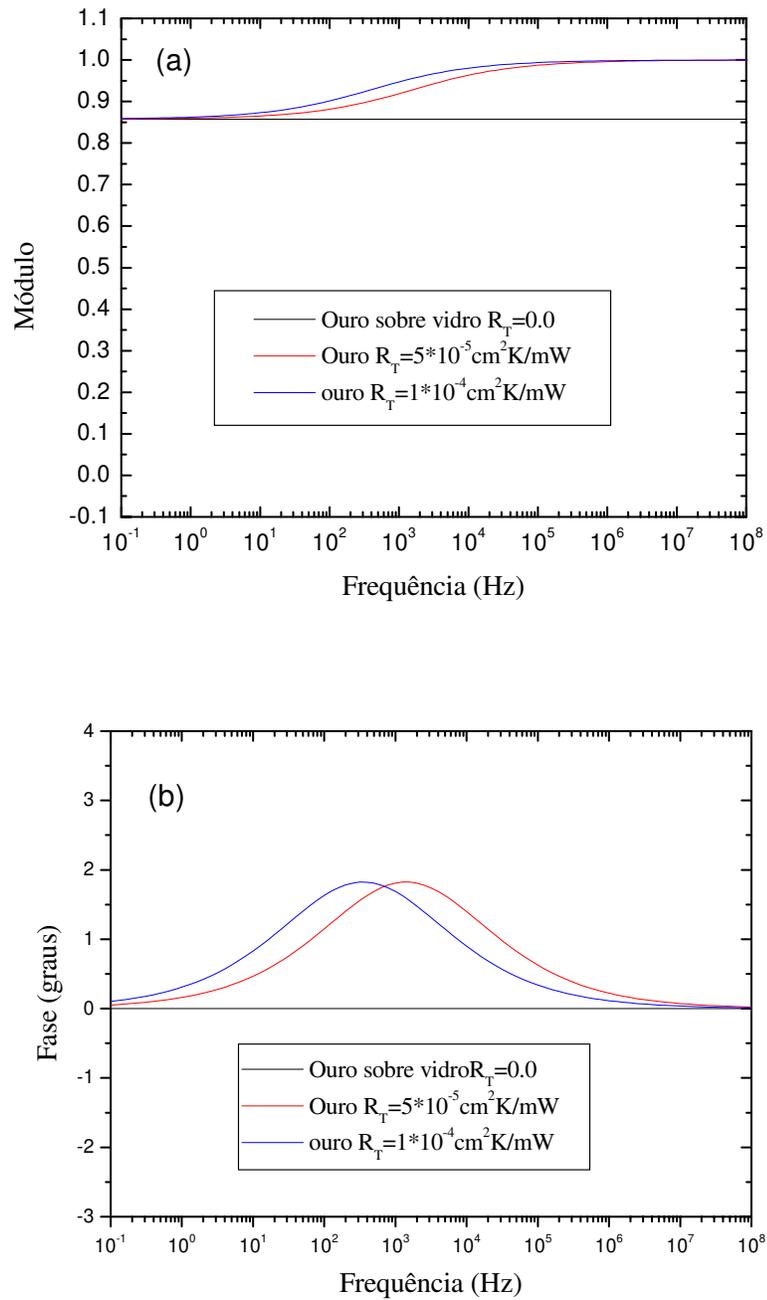


Figura 2.4: Módulo (a) e fase (b) do coeficiente de reflexão da onda térmica na interface ouro/vidro, preto quando não há resistência térmica, vermelho $R_T = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$, azul $R_T = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$.

e f é a frequência de modulação da radiação incidente. Substituindo na equação (2.4),

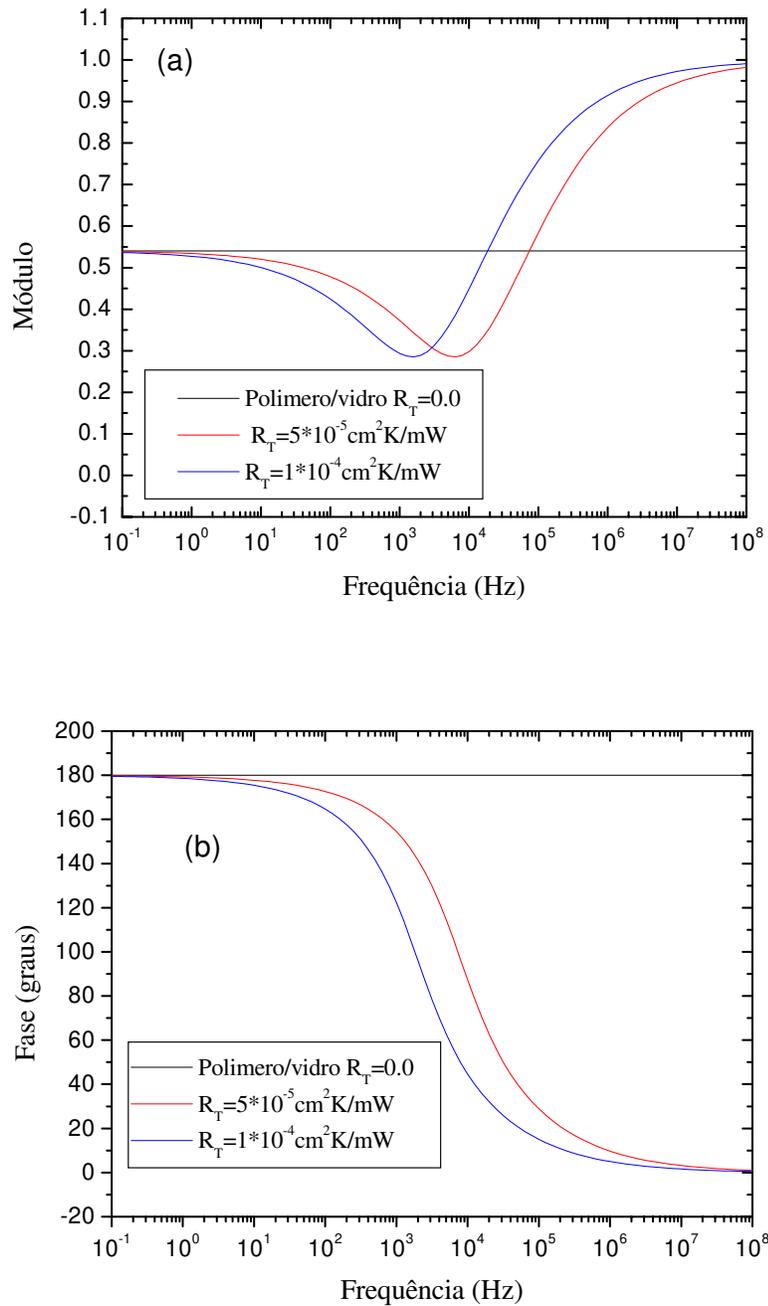


Figura 2.5: Módulo (a) e fase (b) do coeficiente de reflexão da onda térmica na interface polímero/vidro, preto quando não há resistência térmica, vermelho $R_T = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$, azul $R_T = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$.

obtemos a equação de difusão homogênea tridimensional

$$\nabla^2 T(\vec{r}) = \sigma^2 T(\vec{r}) \quad (2.14)$$

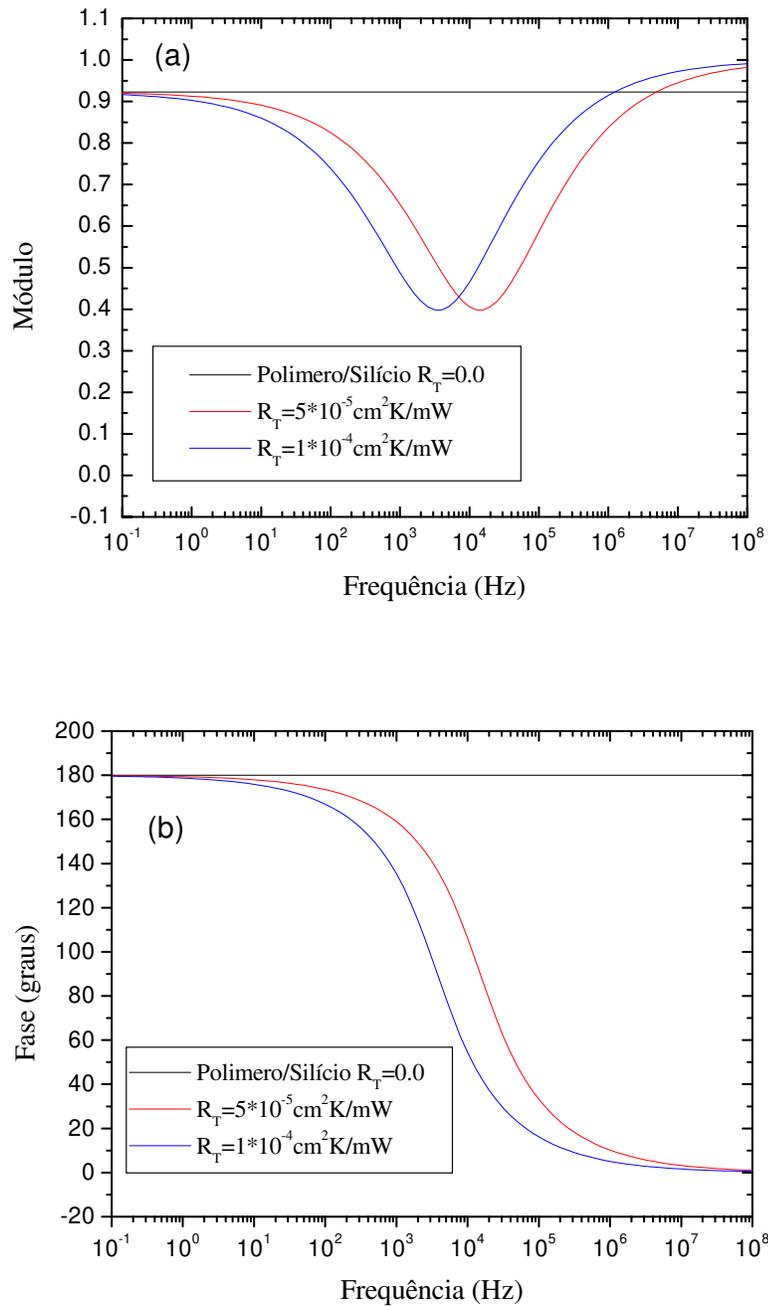


Figura 2.6: Módulo (a) e fase (b) do coeficiente de reflexão da onda térmica na interface polímero/silício (a) módulo, preto quando não há resistência térmica, vermelho $R_T = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$, azul $R_T = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ K/mW}$.

onde σ é o mesmo da seção anterior.

Teremos que resolver esta equação para os dois meios, filme e substrato (figura(2.7)),

com as seguintes condições de contorno:

- 1) $-k_f \frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=0} = \Phi$
- 2) $-k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L} = -k_f \frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=L}$
- 3) $-k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L} = \frac{1}{R} (T_f - T_s)_{z=L}$
- 4) $T_s(z \rightarrow \infty) = 0$

A primeira condição de contorno diz respeito à continuidade do fluxo de energia na interface ar/filme, enquanto que a segunda trata da continuidade do fluxo de calor na interface filme/substrato. Já a terceira condição de contorno se refere à descontinuidade da temperatura, devido à presença da resistência térmica na interface filme/substrato. A quarta condição supõe que o substrato seja termicamente grosso, ou seja, que o comprimento de difusão térmica do substrato seja muito menor que a espessura do mesmo.

Para resolver essas equações, vamos utilizar a transformada de Hankel (apêndice A), já que temos simetria cilíndrica no problema, devido ao feixe laser gaussiano. Teremos então duas equações transformadas unidimensionais

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}_f}{\partial z^2} = m_f^2 \tilde{T}_f \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}_s}{\partial z^2} = m_s^2 \tilde{T}_s \quad (2.16)$$

onde $m = \sqrt{p^2 + \sigma^2}$ e p é a frequência espacial (unidade de 1/comprimento).

As equações (2.15) e (2.16) têm solução do tipo (no espaço de Hankel):

$$\tilde{T}(p, z) = Ae^{mz} + Be^{-mz} \quad (2.17)$$

Aplicando as condições de contorno transformadas, enumeradas abaixo, podemos encontrar os coeficientes A_f , B_f , A_s e B_s .

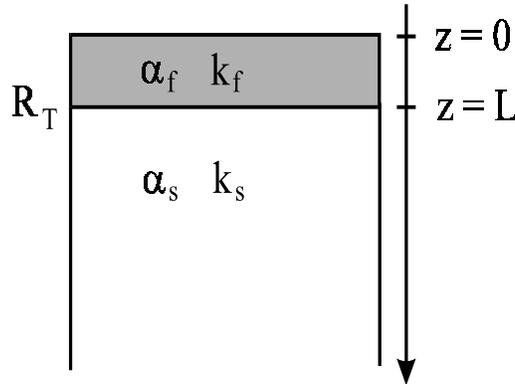


Figura 2.7: Esquema da amostra.

- 1) $-k_f \left. \frac{\partial \tilde{T}_f}{\partial z} \right|_{z=0} = \tilde{\Phi}$
- 2) $k_f \left. \frac{\partial \tilde{T}_f}{\partial z} \right|_{z=L} = k_s \left. \frac{\partial \tilde{T}_s}{\partial z} \right|_{z=L}$
- 3) $-k_s \left. \frac{\partial \tilde{T}_s}{\partial z} \right|_{z=L} = \frac{1}{R_T} (\tilde{T}_f - \tilde{T}_s)$
- 4) $\tilde{T}_s(p, z \rightarrow \infty) = 0 \Rightarrow A_s = 0$

Fazendo as derivadas e substituindo nas condições acima, encontramos três equações que formam um sistema matricial, o que nos permite encontrar os três coeficientes desejados, já que A_s é nulo.

$$A_f m_f - B_f m_f = -\frac{\tilde{\Phi}}{k_f} \quad (2.18)$$

$$A_f k_f m_f e^{m_f L} - B_f k_f m_f e^{-m_f L} = -B_s k_s m_s e^{-m_s L} \quad (2.19)$$

$$B_s k_s m_s e^{-m_s L} = \frac{1}{R_T} (A_f e^{m_f L} + B_f e^{-m_f L} - B_s e^{-m_s L}) \quad (2.20)$$

Desta maneira, encontramos os coeficientes:

$$A_f = \frac{\tilde{\Phi} m_f e^{-m_f L} (k_s m_s R_T + 1) - (\tilde{\Phi}/k_f) k_s m_s e^{-m_f L}}{k_f m_f^2 (e^{m_f L} - e^{-m_f L}) (k_s m_s R_T + 1) + k_s m_f m_s (e^{m_f L} + e^{-m_f L})} \quad (2.21)$$

$$B_f = \frac{\tilde{\Phi} m_f e^{m_f L} (k_s m_s R_T + 1) + (\tilde{\Phi}/k_f) k_s m_s e^{m_f L}}{k_f m_f^2 (e^{m_f L} - e^{-m_f L}) (k_s m_s R_T + 1) + k_s m_f m_s (e^{m_f L} + e^{-m_f L})} \quad (2.22)$$

$$B_s = \frac{2\tilde{\Phi} m_f e^{m_s L}}{k_f m_f^2 (e^{m_f L} - e^{-m_f L}) (k_s m_s R_T + 1) + k_s m_f m_s (e^{m_f L} + e^{-m_f L})} \quad (2.23)$$

onde Φ , que é o fluxo incidente, quando transformado, se torna $\tilde{\Phi} = \frac{P_0}{2\pi} e^{-(\frac{pa}{2})^2}$, onde a é o raio do feixe gaussiano.

Para obter a solução no espaço real, temos que realizar novamente a transformada de Hankel (transformada inversa)

$$T(r, z) = \int_0^{\infty} \tilde{T}(p, z) p J_0(pr) dp \quad (2.24)$$

onde J_0 é a função de Bessel de ordem zero.

Entretanto, como estamos interessados apenas na temperatura na superfície da amostra ($z = 0$), temos então:

$$T_f(r, z = 0) = \int_0^{\infty} (A_f + B_f) p J_0(pr) dp \quad (2.25)$$

Neste caso, consideramos que o feixe de prova é pontual, sabendo-se entretanto que, na realidade, ele tem um perfil gaussiano. Seria necessário então realizar uma integral ao longo do seu perfil. Ao realizar este procedimento, é sabido que o raio gaussiano do feixe de excitação deve ser substituído por um raio efetivo igual a: $r_{ef} = \sqrt{a^2 + a_p^2}$, onde a_p é o raio do feixe de prova, e multiplicar a amplitude pela potência do feixe de prova $I_0\pi a_p^2$ [35]. No entanto, não estamos interessados no valor absoluto da amplitude, e além disso, nas curvas de fase, estamos interessados principalmente em pontos distantes da fonte de calor, para os quais a aproximação de feixe de prova pontual é válida.

Para resolver a integral 2.25, utilizamos um programa em FORTRAN (apêndice B). Fizemos várias simulações, para diferentes materiais, como na seção anterior, e variando também os diversos parâmetros envolvidos no problema: os parâmetros térmicos α e k (diferentes materiais) e R_T , a espessura do filme L e os parâmetros do experimento a (raio do feixe de excitação), r (posição da medida com relação à origem) e f (frequência de modulação). Temos dois tipos de simulação:

- 1) Fixando a posição entre os feixes e variando a frequência de modulação
- 2) Fixando a frequência de modulação e variando a posição entre os feixes.

Nas seções seguintes serão apresentados alguns gráficos obtidos através deste processo.

2.4.1 Resultados numéricos em função da frequência - Influência de R_T

Vamos analisar primeiramente o caso (1), filme de ouro sobre ouro, para observarmos apenas a influência da resistência térmica. Na figura (2.8), temos, do lado esquerdo, simulações feitas com $a = 0,5\mu m$, enquanto que, do lado direito, supomos $a = 40\mu m$, todas tendo sido realizadas na origem ($r = 0$). As curvas verdes são referentes ao ouro *bulk* que, neste caso, são idênticas às de ouro sobre ouro com resistência nula (curvas pretas). Nota-se que a amplitude se mantém constante até uma dada frequência e que a fase tem um comportamento semelhante. O comprimento de difusão térmica é inversamente proporcional à raiz da frequência e, à medida que a frequência aumenta, o comprimento de difusão térmica passa a ter um tamanho comparável ao raio do feixe. Aumentando ainda mais a frequência, o comprimento de difusão passa a ser muito menor que o raio do feixe e a onda térmica passa a ter um caráter unidimensional. Esta é a causa do comportamento destas curvas, tanto que, para $a = 0,5\mu m$, as curvas deixam de ser constantes para uma frequência maior do que no caso de $a = 40\mu m$.

Na presença da resistência térmica, vemos que a amplitude aumenta se comparada ao valor de *bulk*. Isto se dá devido ao confinamento de calor no filme provocado pela resistência. Este aumento na amplitude é maior para o maior valor de resistência (curva azul). Na fase, observamos um mínimo para $a = 40\mu m$ e quando olhamos para a curva da

fase relativa à fase de *bulk* (fase - fase *bulk*), vemos um mínimo bem menos pronunciado para $a = 0,5\mu m$. Este mínimo é devido à superposição das ondas térmicas, que gera efeitos de interferência. Este efeito é mais visível para $a = 40\mu m$, devido ao seu caráter unidimensional, já que a resistência térmica é perpendicular ao eixo z .

Na figura (2.9), temos as mesmas curvas da figura anterior para um filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro (caso 2). Podemos analisar apenas a influência do descasamento das propriedades térmicas quando não há resistência térmica (curva preta). Verificamos que a amplitude aumenta, se comparada ao valor de *bulk* (curva verde), já que o vidro conduz muito menos que o ouro e, por este motivo, o calor fica confinado no filme.

Com a presença da resistência térmica, a amplitude aumenta um pouco se comparada à curva preta, pois o confinamento de calor nesta situação é ainda maior. Vemos uma diferença pequena em baixas frequências, pois a barreira térmica gerada pelo descasamento das propriedades térmicas já é bem grande nesta amostra, de forma que a resistência térmica interfere pouco no confinamento de calor. No entanto, quando a frequência aumenta, o coeficiente de reflexão tende a *um* com resistência, tanto que observamos que, na presença da resistência, a amplitude começa a cair para frequências mais altas, ou seja, tem uma quebra numa frequência maior.

Na fase, vemos novamente um mínimo pronunciado apenas quando $a = 40\mu m$. Para $a = 0,5\mu m$, somente na curva de fase relativa à fase de *bulk* podemos ver o mínimo. Note-se que, no gráfico (2.9)(d), a linha preta pontilhada se refere ao cálculo unidimensional com resistência nula e observamos que as duas curvas (preta cheia e preta pontilhada) coincidem a partir de uma dada frequência, confirmando a análise feita anteriormente. Na presença da resistência térmica, este mínimo é deslocado para frequências mais baixas, contudo não observamos uma diferença significativa para os dois valores de resistência, neste caso.

Fizemos este tipo de simulação para o filme de polímero sobre vidro (caso 3), mas vamos omitir estes resultados, visto que estes dois materiais têm propriedades térmicas semelhantes (o polímero tem difusividade e condutividade ligeiramente menores que o vidro). No caso anterior, o filme era muito mais condutor de calor que o substrato, sendo que os efeitos desta inversão (filme menos condutor que o substrato) serão maiores no filme de polímero sobre silício (caso 4) e, por este motivo, os resultados obtidos para este caso serão apresentados a seguir. Entretanto, alguns resultados obtidos para o caso 3 serão mostrados na próxima seção.

Na figura (2.10), temos os mesmos tipos de simulação para o caso 4. Verificamos que a amplitude para o filme sobre substrato, sem resistência térmica (curva preta), é menor do que a de polímero *bulk* (curva verde), contrariamente ao caso anterior. Na presença da resistência, a amplitude aumenta, mas não ultrapassa o valor de *bulk*. Em alta fre-

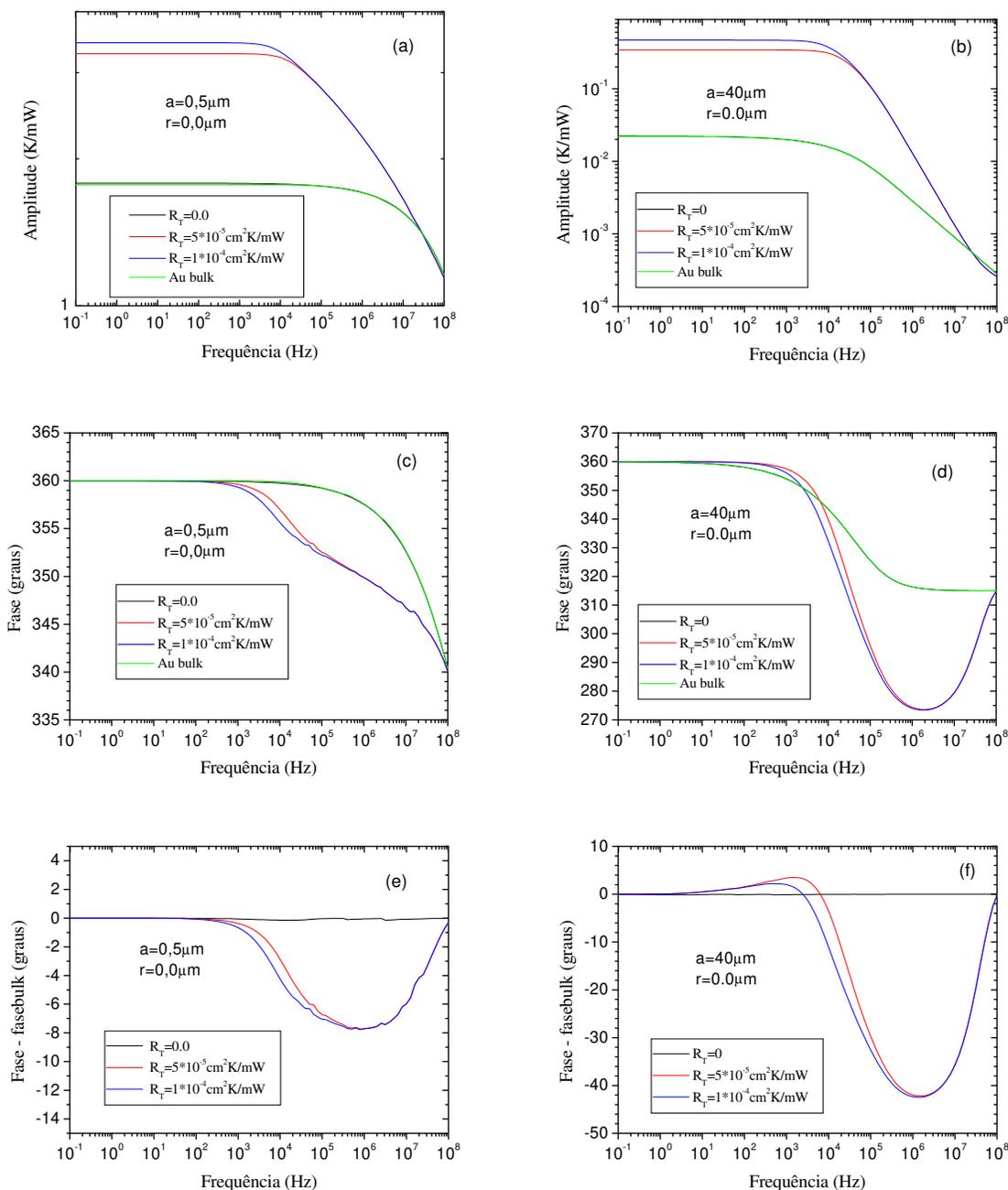


Figura 2.8: Temperatura na superfície do ‘filme’ de ouro de $1 \mu\text{m}$ sobre ouro em função da frequência: $r = 0,0 \mu\text{m}$ para *bulk* (curva verde) e três valores de resistência térmica, lado esquerdo $a = 0,5 \mu\text{m}$; lado direito $a = 40 \mu\text{m}$, (a)(b) amplitude por mW de potência absorvida (c)(d) fase (e)(f) fase relativa à fase de *bulk*.

quência, as curvas se igualam, pois o comprimento de difusão térmica é tão pequeno que

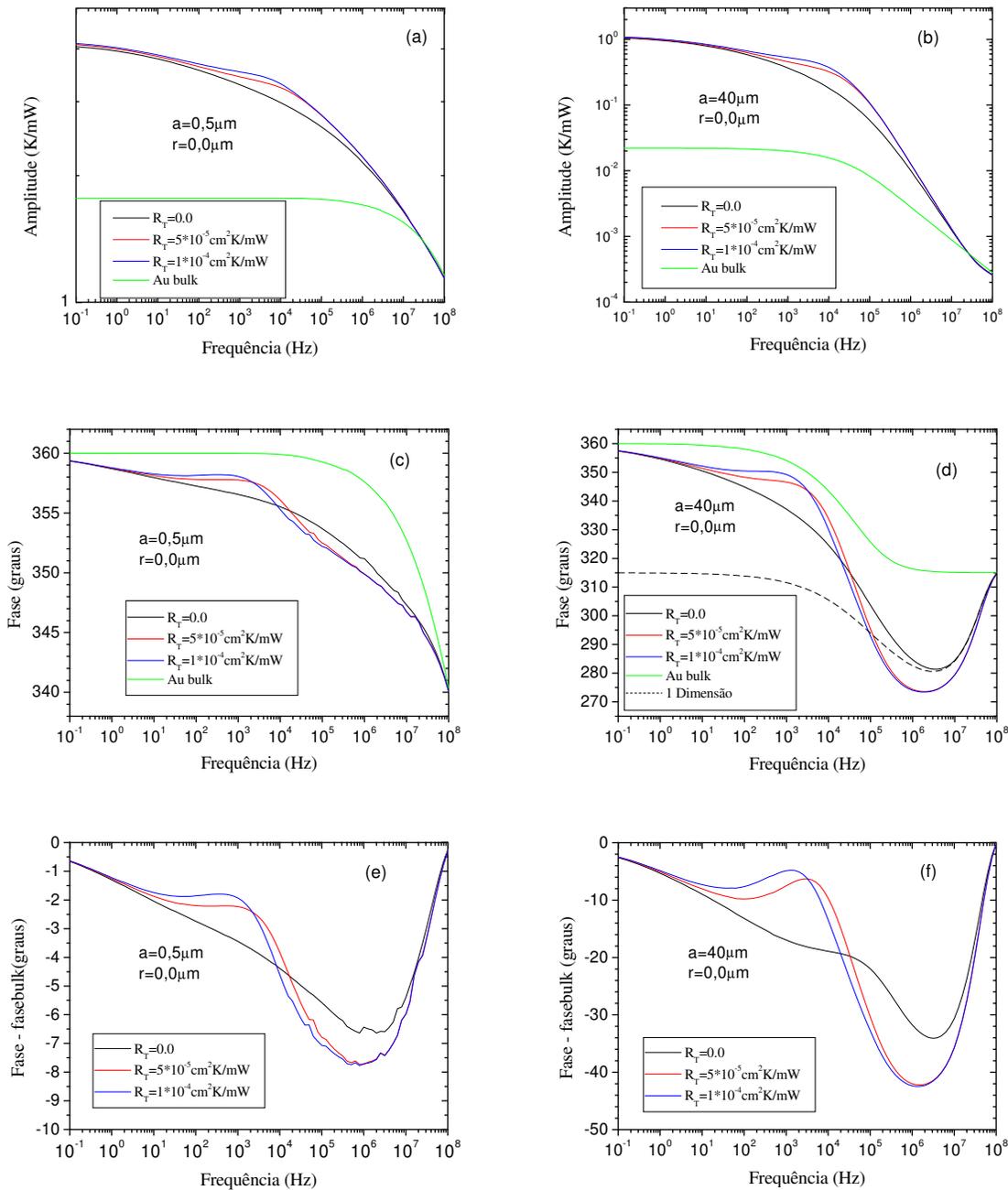


Figura 2.9: Temperatura na superfície do filme de ouro de $1 \mu\text{m}$ sobre vidro em função da frequência: $r = 0,0 \mu\text{m}$ para *bulk* (curva verde) e três valores de resistência térmica, lado esquerdo $a = 0,5 \mu\text{m}$; lado direito $a = 40 \mu\text{m}$, (a)(b) amplitude por mW de potência absorvida (c)(d) fase (e)(f) fase relativa à fase de *bulk*.

o filme passa a ser termicamente grosso, o calor não atinge o substrato e temos o mesmo

comportamento do polímero *bulk*.

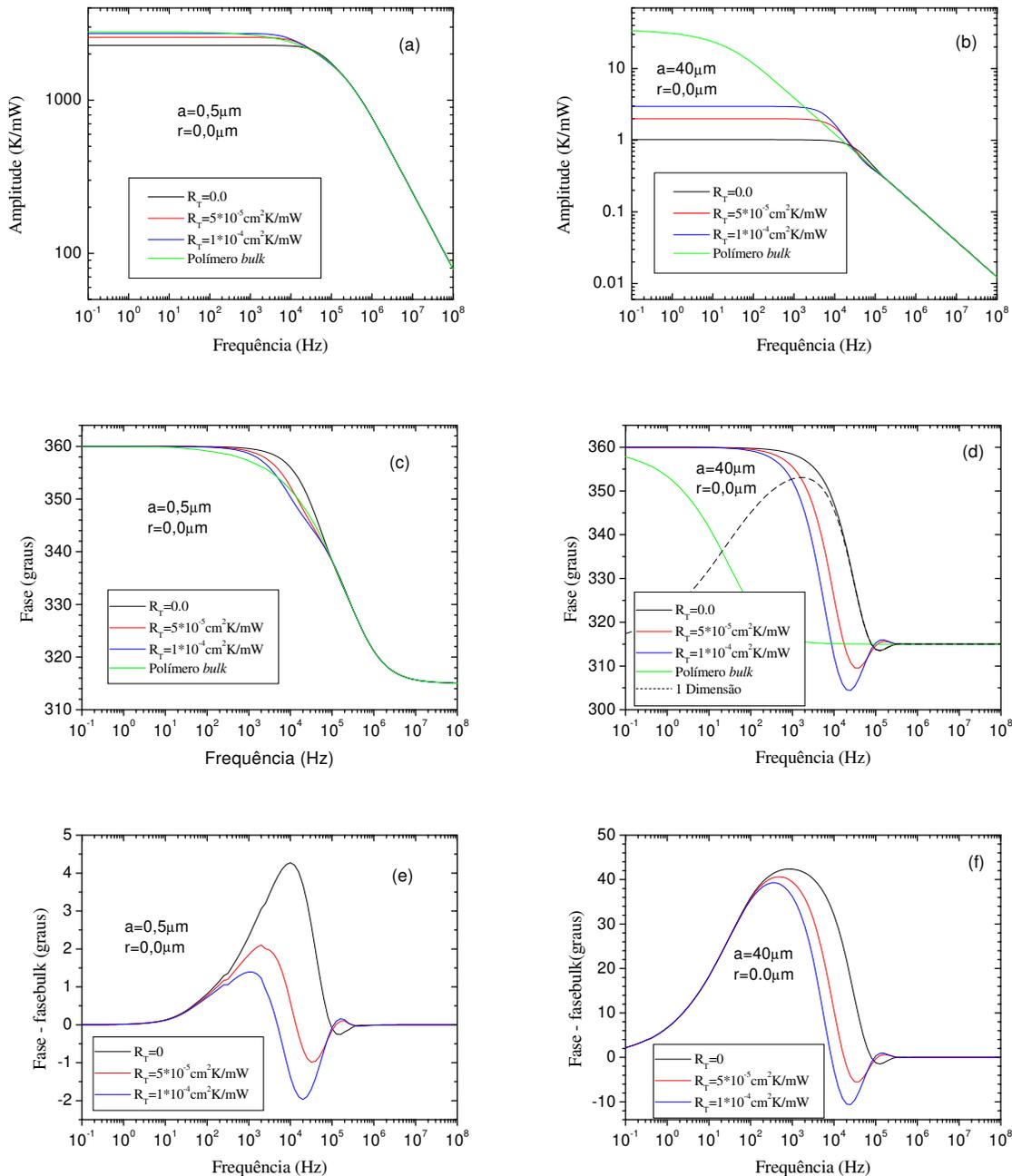


Figura 2.10: Temperatura na superfície do filme de polímero de $1\mu\text{m}$ sobre silício em função da frequência: $r = 0,0\mu\text{m}$ para *bulk* (curva verde) e três valores de resistência térmica, lado esquerdo $a = 0,5\mu\text{m}$; lado direito $a = 40\mu\text{m}$, (a)(b) amplitude por mW de potência absorvida (c)(d) fase (e)(f) fase relativa à fase de *bulk*.

Na fase, para $a = 40\mu m$, vemos um mínimo menos pronunciado do que no caso anterior e, no entanto, com a presença da resistência térmica, ele é acentuado e ocorre em frequências mais baixas, sendo que, neste caso, há uma diferença significativa para os dois valores de resistência térmica utilizados. Note-se que, mais uma vez, a linha preta pontilhada se refere ao cálculo unidimensional sem resistência e que, para uma dada frequência, ela passa a coincidir com o cálculo tridimensional (curva preta). Percebe-se ainda que temos um máximo nesta curva, enquanto que, para o caso anterior, tínhamos um mínimo. Estes extremos na curva são efeitos de superposição gerados pelo descasamento das propriedades térmicas na interface filme/substrato.

Na curva de fase relativa à fase de *bulk*, observamos um máximo, já que a curva de fase para o filme sobre substrato é maior que a de *bulk*, até uma determinada frequência. Observamos ainda um mínimo, menos pronunciado, que se refere ao mínimo da curva de fase, visível apenas para $a = 40\mu m$, mas que ocorre também para $a = 0,5\mu m$, como podemos ver nesta curva.

Este comportamento observado nas curvas de amplitude e fase ocorre justamente por causa da inversão das propriedades térmicas. Como o substrato é muito mais condutor de calor que o filme, ele 'rouba' calor do filme, diminuindo a amplitude da temperatura na superfície do mesmo. Quando colocamos uma resistência térmica na interface, criamos uma barreira térmica que não existia anteriormente, o que gera um confinamento de calor no filme, daí o aumento na amplitude. É também por este motivo que observamos uma sensibilidade maior na curva de fase aos valores de resistência.

Este mesmo tipo de simulação foi feita para $r = 1,0\mu m$ e $r = 10\mu m$. Para $a = 40\mu m$, as curvas são praticamente idênticas às de $r = 0,0\mu m$, como era esperado. Contudo, mesmo para $a = 0,5\mu m$, não há diferenças significativas no comportamento das curvas, ou seja, a influência da resistência térmica não é ressaltada.

2.4.2 Resultados numéricos em função da frequência - Influência de L

Vamos analisar agora a influência da espessura na temperatura superficial do filme. A figura (2.11) apresenta os resultados numéricos para um filme de ouro sobre vidro, supondo que a resistência térmica seja nula, para espessuras de $200nm$ a $10\mu m$. A curva preta pontilhada é a simulação para o ouro *bulk*. Observamos que a amplitude aumenta à medida que a espessura diminui. Na fase, para $40\mu m$, vemos que o mínimo se desloca para baixas frequências com o aumento da espessura. As setas indicam a frequência que iguala o comprimento de difusão térmica do filme à sua espessura. Verificamos que há uma relação entre esta condição e o mínimo da curva. Para $a = 0,5\mu m$, só observamos o mínimo na curva de fase relativa à fase de *bulk*.

Na Ref. [36], um modelo semelhante ao nosso foi desenvolvido, e foram feitas simula-

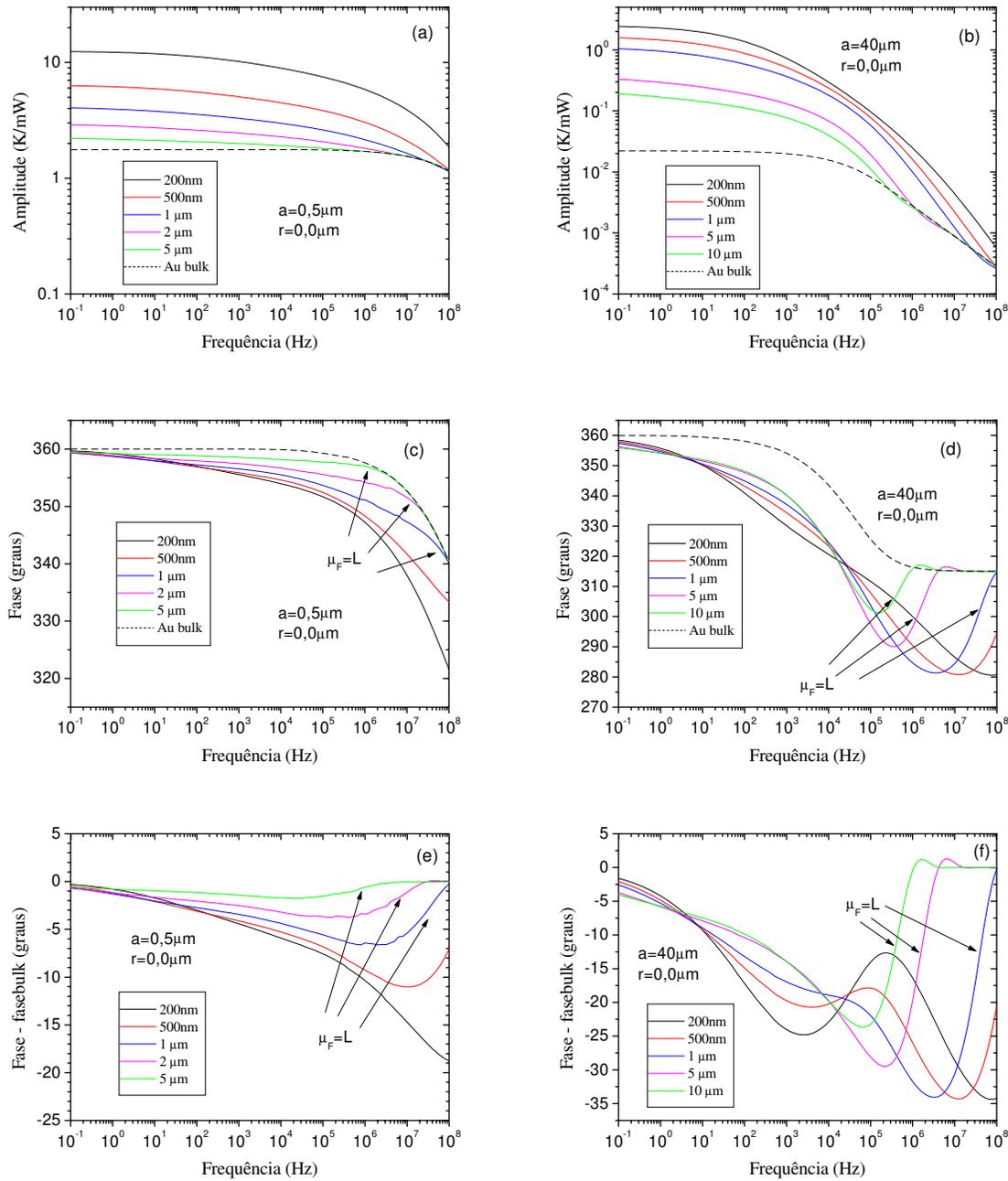


Figura 2.11: Temperatura na superfície do filme de ouro sobre vidro em função da frequência: $r = 0,0\mu m$ para *bulk* (curva pontilhada) e variando a espessura, lado esquerdo $a = 0,5\mu m$; lado direito $a = 40\mu m$, (a)(b) amplitude por mW de potência absorvida (c)(d) fase (e)(f) fase relativa à fase de *bulk*.

ções para filmes de ouro sobre vidro variando-se a espessura de 500nm a $10\mu m$, com raio de feixe $a = 40\mu m$. Os resultados obtidos são equivalentes aos da figura (2.11).

Na figura (2.12), temos simulações para o filme de polímero sobre vidro, para resistência térmica nula e variando a espessura. A curva preta pontilhada é referente ao polímero *bulk*. É interessante notar que, neste caso, em que o filme é menos condutor do que o substrato, a amplitude da onda térmica aumenta à medida que a espessura aumenta. É justamente o contrário do caso anterior, em que o filme era melhor condutor do que o substrato. Na fase, para $a = 40\mu m$, vemos que algumas curvas têm dois mínimos, mas todas têm um mínimo menos pronunciado, que está relacionado com a condição de comprimento de difusão térmica igual à espessura do filme (setas). Na curva de fase relativa à fase de bulk, observamos um máximo e um mínimo bem menos acentuado que está relacionado com esta condição.

2.4.3 Resultados numéricos em função da frequência - Influência de α

Para determinar a influência da difusividade térmica neste problema, fizemos simulações variando este parâmetro apenas para os filmes (valor de *bulk* do material, o dobro e a metade deste valor). A figura (2.13) traz o resultado para um filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro, sem resistência térmica na interface. Constatamos que a amplitude das três curvas só apresenta diferenças em alta frequência. Já na curva de fase, para $a = 40\mu m$, vemos que o mínimo é deslocado para alta frequência à medida que a difusividade aumenta, comportamento contrário do caso anterior (espessura).

Podemos entender este comportamento lembrando que o comprimento de difusão térmica é dado por

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$$

Aumentar a difusividade produz o mesmo efeito que reduzir a frequência no comprimento de difusão e, é por este motivo que a 'quebra' na amplitude acontece para frequências maiores. Quando aumentamos a difusividade, estamos aumentando o comprimento de difusão e é por isto que ele vai se igualar à espessura para frequências mais altas. O mínimo da curva de fase é então deslocado neste sentido.

A partir dessas simulações em função da frequência de modulação, podemos concluir que a presença de uma resistência térmica fica evidenciada quando o raio do feixe é grande ($a = 40\mu m$), devido ao caráter unidimensional desta situação. Pudemos observar ainda que, com o aumento da espessura, o mínimo da fase é deslocado para baixas frequências, enquanto que, quando a difusividade aumenta, este mínimo é deslocado para altas frequências. Constatamos que realizar medidas do campo de temperatura gerado pela

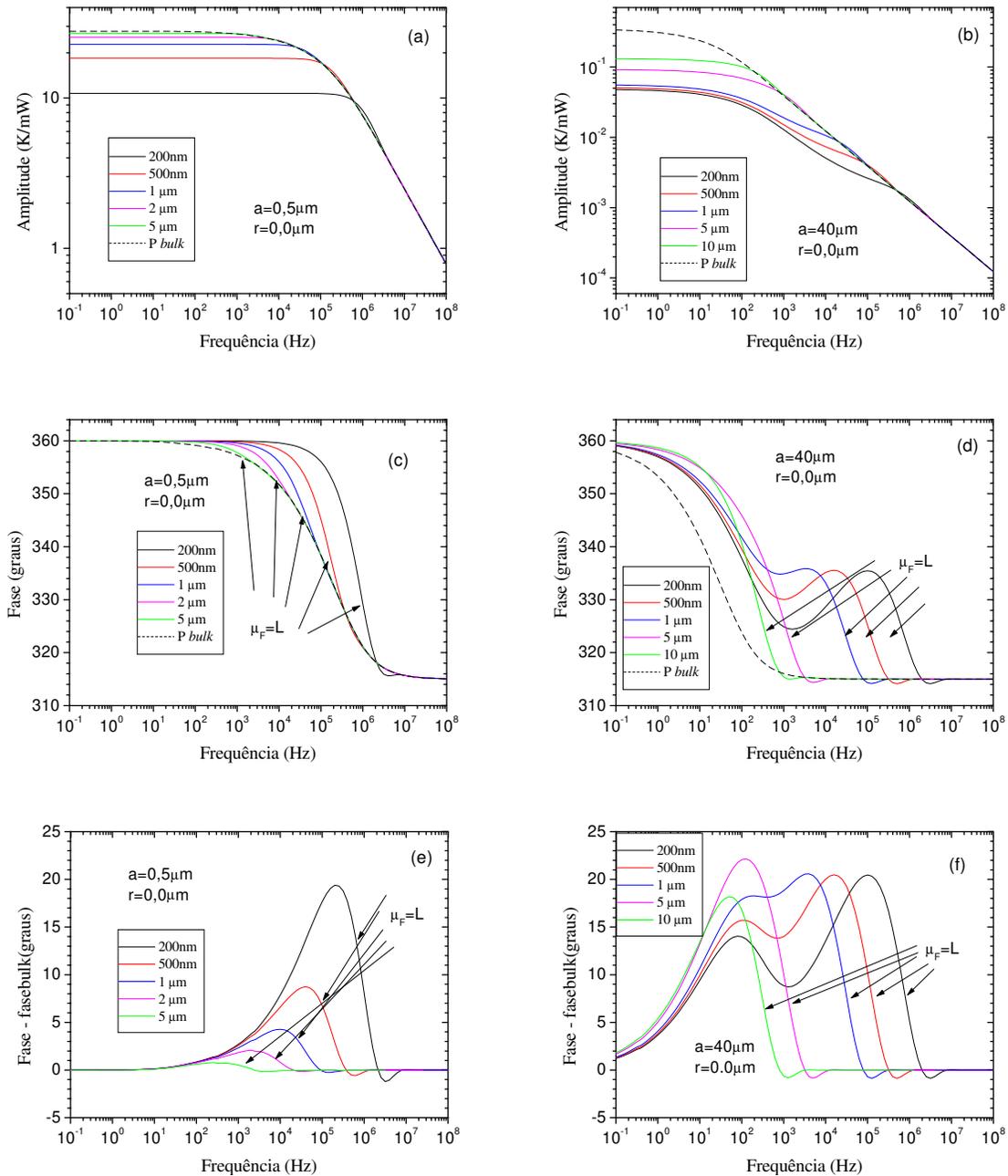


Figura 2.12: Temperatura na superfície do filme de polímero sobre vidro em função da frequência: $r = 0,0\mu\text{m}$ para *bulk* (curva pontilhada) e variando a espessura, lado esquerdo $a = 0,5\mu\text{m}$; lado direito $a = 40\mu\text{m}$, (a)(b) amplitude por mW de potência absorvida (c)(d) fase (e)(f) fase relativa à fase de *bulk*.

absorção de um feixe laser em escala microscópica é uma maneira adequada de obter a

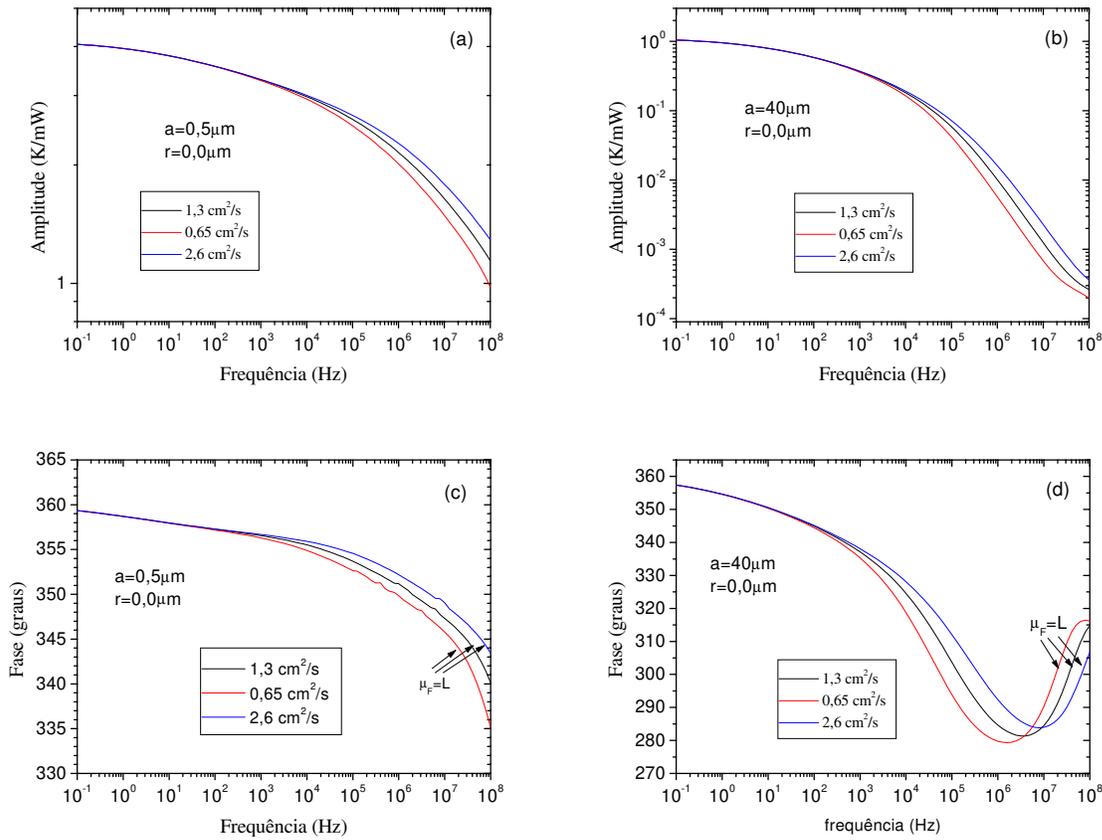


Figura 2.13: Temperatura na superfície do filme de ouro de $1 \mu\text{m}$ sobre vidro em função da frequência, lado esquerdo $a = 0,5 \mu\text{m}$, lado direito $a = 40 \mu\text{m}$, $r = 0,0 \mu\text{m}$, variando a difusividade do filme (a)(b) amplitude por mW de potência absorvida (c)(d) fase.

caracterização térmica de filmes finos, bastando que as propriedades térmicas do substrato e a espessura do filme sejam conhecidas. Se quisermos, além disso, determinar o valor da resistência térmica, vemos que a sensibilidade desta técnica depende de cada caso. Entretanto, se numa mesma amostra pudermos encontrar regiões com e sem resistência térmica (através da diferença na amplitude), e fizermos medidas comparativas, podemos determinar a difusividade e a resistência térmica simultaneamente.

2.5 Relação de dispersão da onda térmica

A equação de difusão do calor tem uma solução assintótica (*bulk*), para distâncias muito grandes (longe da fonte de calor), na seguinte forma

$$T \propto \exp(-\sigma r) \quad (2.26)$$

onde σ é o vetor da onda térmica dado por

$$\sigma = \frac{1 + j}{\mu} \quad (2.27)$$

Sabendo-se entretanto que $\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$, temos então

$$\sigma = (1 + j) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad (2.28)$$

A inclinação da fase da onda térmica em função da posição será dada pela parte imaginária de σ , que tem a forma

$$\text{Im}(\sigma) = \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad (2.29)$$

Esta expressão é a relação de dispersão da onda térmica, uma dependência do número de onda com a frequência de modulação. Podemos construir, então, um gráfico desta relação para o material *bulk* (figura 2.15).

Apesar da relação de dispersão ter esta forma simples para o material *bulk*, a análise para o caso de um filme sobre substrato é bem mais complexa. Para tentar compreender o que acontece neste caso, fizemos simulações variando a posição entre os feixes.

Na figura (2.14), temos este tipo de simulação para um filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro, para três frequências: 100Hz, 100kHz e 10MHz. As retas azuis representam as inclinações assintóticas do vidro, e as vermelhas as do ouro. Observamos que, para frequências baixas, a inclinação da fase é mais próxima da inclinação para o substrato. Contudo, à medida que a frequência aumenta, a inclinação para a amostra se aproxima da inclinação para o filme. Isto porque com o aumento da frequência, o comprimento de difusão térmica diminui, e o filme passa de termicamente fino a termicamente grosso. Na primeira situação, as propriedades do substrato governam o fenômeno, já no segundo caso, o calor praticamente não atinge o substrato e as propriedades do filme predominam.

Tomando-se esta inclinação calculada para grandes distâncias da fonte, podemos construir o gráfico da relação de dispersão (figura 2.15).

Para filmes termicamente finos (na faixa de frequência de trabalho), como é o caso do filme de ouro sobre vidro, podemos encontrar uma forma analítica para a relação de dispersão. Na seção seguinte detalharemos este procedimento.

2.5.1 Relação de dispersão modificada

Podemos encontrar uma expressão analítica da relação de dispersão para filmes bons condutores de calor, pois, para filmes termicamente finos, podemos transformar a equação

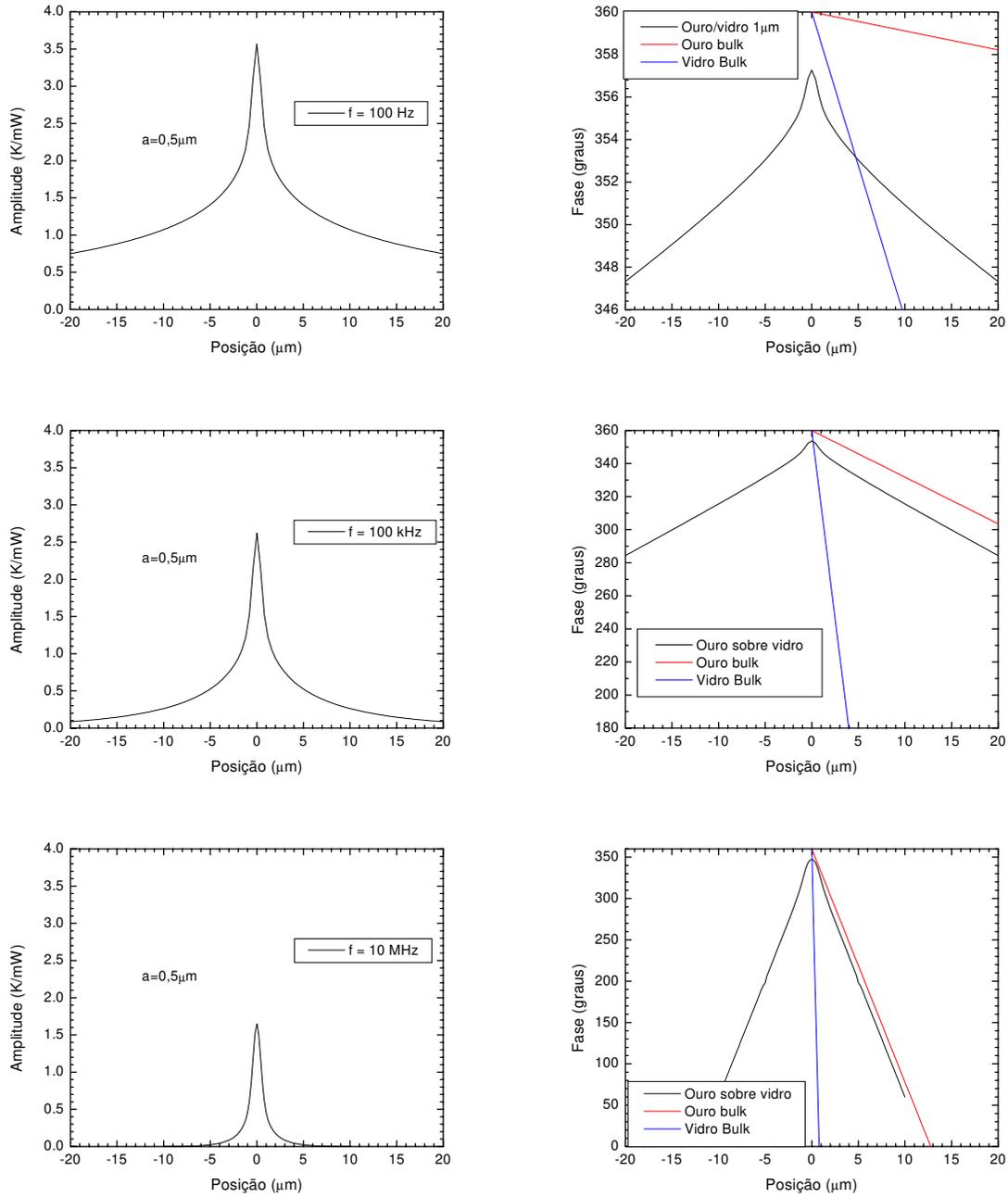


Figura 2.14: Temperatura na superfície do filme de ouro de $1\mu\text{m}$ sobre vidro em função da posição, $a = 0,5\mu\text{m}$, $R_T = 0$, lado esquerdo, amplitude por mW de potência absorvida, lado direito, fase, frequência=100Hz, 100kHz e 10MHz. As retas representam a inclinação para ouro *bulk* (vermelha) e vidro *bulk* (azul).

do filme numa condição de contorno da equação para o substrato e resolver apenas uma

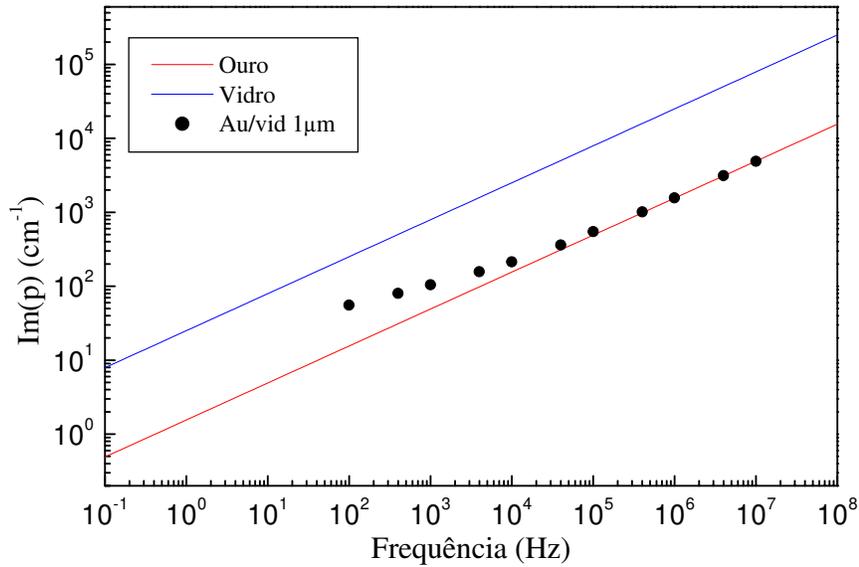


Figura 2.15: Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro, obtida através da inclinação da fase em função da posição. As retas representam a relação de dispersão para *bulk*, azul - vidro, vermelha - ouro.

equação de difusão [37].

Voltando às condições de contorno para o caso tridimensional, mas considerando a resistência térmica nula. Temos

- 1) $-k_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial z} \right|_{z=0} = I_0$
- 2) $-k_s \left. \frac{\partial T_s}{\partial z} \right|_{z=L} = -k_f \left. \frac{\partial T_f}{\partial z} \right|_{z=L}$
- 3) $T_s(z = L) = T_f(z = L)$
- 4) $T_s(z \rightarrow \infty) = 0$

Em uma dimensão, as equações de difusão para o filme e para o substrato se tornam:

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = \sigma_s^2 T_s \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} = \sigma_f^2 T_f \quad (2.31)$$

Supõe-se que o filme seja termicamente fino, isto é, que o comprimento de difusão térmica no filme seja muito maior que a sua espessura L . Esta condição é facilmente satisfeita para filmes muito mais condutores do que o substrato, como é o caso de filme de ouro sobre vidro. Nestes casos, a variação da temperatura em função de z no filme é

pequena, sendo assim podemos tomar $\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2}$ como constante no filme e igual a

$$\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T_f}{\partial z} \right) = \frac{\frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=L} - \frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=0}}{L} \quad (2.32)$$

Utilizando as condições de contorno 1 e 2, temos

$$\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} = \frac{k_s}{Lk_f} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L} + \frac{I_0}{Lk_f} \quad (2.33)$$

Substituindo na equação unidimensional para o filme, obtemos

$$\frac{k_s}{Lk_f} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L} + \frac{I_0}{Lk_f} = \sigma_f^2 T_f \quad (2.34)$$

Como esta equação é válida para todo o filme, incluindo $z = L$, onde vale a condição 3, encontramos

$$Lk_f \sigma_f^2 T_s = k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L} + I_0 \quad (2.35)$$

Utilizando a equação (2.35) como condição de contorno, juntamente com a condição 4, reduzimos o problema à solução de apenas uma equação para um meio semi-infinito.

Para o caso unidimensional, temos uma solução do tipo (já utilizando a condição 4):

$$T_s = T_0 e^{-\sigma_s(z)} \quad (2.36)$$

Como eliminamos a equação para o filme, podemos transpor a condição de contorno (2.35) para $z = 0$.

$$Lk_f \sigma_f^2 T_s = k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0} + I_0 \quad (2.37)$$

Utilizando a equação-condição (2.37), encontramos o valor de T_0 :

$$T_0 = \frac{I_0}{k_s \sigma_s \left[1 + \frac{k_f \sigma_f}{k_s \sigma_s} L \sigma_f \right]} \quad (2.38)$$

Substituindo o valor de T_0 em (2.36), chegamos à solução

$$T_s = \frac{I_0 e^{-\sigma_s(z)}}{k_s \sigma_s [1 + g L \sigma_f]} \quad (2.39)$$

onde $g = \frac{k_f \sigma_f}{k_s \sigma_s}$.

Fazendo as seguintes substituições, podemos obter a solução tridimensional

$$I_0 \rightarrow P_0 \exp \left(-\frac{p^2 a^2}{4} \right)$$

$$\begin{aligned}\sigma_s &\rightarrow m_s = \sqrt{p^2 + \sigma_s^2} \\ T_s(z) &\rightarrow \tilde{T}_s(p, z) = \frac{P_0 e^{-\frac{p^2 a^2}{4}} e^{-m_s z}}{k_s m_s [1 + GLm_f]} \\ g &\rightarrow G = \frac{k_f m_f}{k_s m_s}\end{aligned}$$

Obtemos, assim, a solução em três dimensões (fonte gaussiana) do problema:

$$T_{3D}(r, z) = \frac{P_0}{2\pi k_s} \int_0^\infty p dp J_0(pr) \frac{e^{-\left(\frac{pa}{2}\right)^2}}{m_s [1 + GLm_f]} e^{-m_s z} \quad (2.40)$$

A equação (2.40) é a solução completa para a distribuição de temperatura do filme termicamente fino, com uma fonte de calor superficial e gaussiana. A solução (2.25) se reduz à esta ao aplicarmos o limite de filme termicamente fino.

Para encontrar a relação de dispersão, voltamos à equação (2.33). Podemos fazer a passagem para três dimensões, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} &= \nabla^2 T_f - \nabla_\perp^2 T_f \\ I_0 &\rightarrow I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right)\end{aligned}$$

Em $z = L$ temos (condição de contorno 3)

$$Lk_f \sigma_f^2 T_s = Lk_f \nabla_\perp^2 T_s + k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} + I_0 e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2} (z = L) \quad (2.41)$$

Para grandes distâncias da fonte ($r \gg a$), podemos desprezar o último termo desta equação.

Assim, podemos escrever

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} = -m_s T_s$$

Sabemos também que, neste caso, de simetria cilíndrica, o laplaciano perpendicular é dado por

$$\begin{aligned}\nabla_\perp^2 T &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial J_0(pr)}{\partial r} \right) &= -p^2 J_0(pr)\end{aligned}$$

Substituindo na equação (2.41)

$$Lk_f \sigma_f^2 T = -Lk_f p^2 T - k_s m_s T \quad (2.42)$$

Reescrevendo σ e m_s , temos

$$\frac{i\omega}{\alpha_f} = -p^2 - \frac{k_s}{Lk_f} \left(p^2 + \frac{i\omega}{\alpha_s} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

Elevando ao quadrado e simplificando, encontramos a relação de dispersão modificada

$$p^2 = -\frac{i\omega}{\alpha_f} + \frac{p_0^2}{2} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4i\omega}{\alpha_s p_0^2} (1 - \alpha_s/\alpha_f)} \right] \quad (2.44)$$

onde $p_0 = \frac{k_s}{Lk_f}$.

A frequência espacial p está associada à propagação lateral do calor para qualquer direção no plano. Considerando uma propagação lateral em uma direção (por exemplo x), podemos escrever:

$$T(x, t) \propto \exp(-px) \exp(i\omega t) \quad (2.45)$$

Com estas definições, a parte imaginária de p será responsável pela defasagem em relação à posição. Mais uma vez fizemos simulações em FORTRAN (apêndice B), para observar o comportamento desta curva. Na figura (2.16), temos a relação de dispersão modificada para o filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro (linha preta). Os pontos pretos representam a inclinação obtida através da simulação em função da posição, a reta azul representa a relação de dispersão para o vidro *bulk*, e a reta vermelha, a do ouro *bulk*. Verificamos que os pontos se ajustam bem à curva.

Fizemos ainda simulações da relação de dispersão variando a espessura do filme (figura 2.17) e variando a difusividade do mesmo (figura 2.18).

Na figura (2.17), observamos que à medida que a espessura aumenta, a faixa de frequências, onde vemos a mistura das propriedades do filme e do substrato, é deslocada para frequências mais baixas.

Na figura (2.18), verificamos que a difusividade do filme só traz diferenças para a relação de dispersão no caso de altas frequências de modulação, em que as propriedades do filme têm influência significativa.

Para os casos 3 (polímero sobre vidro) e 4 (polímero sobre silício), não é possível encontrar uma expressão analítica da relação de dispersão, já que a condição de filme termicamente fino só será satisfeita em frequências muito baixas. No entanto, fizemos a simulação em função da posição, para estes casos, e os resultados obtidos para o filme de polímero sobre silício são mostrados na figura (2.19), para as frequências de 100Hz, 1kHz e 10kHz. Note-se que, para baixas frequências (100 Hz) a curva de fase em função da posição apresenta a inclinação correspondente à do substrato. À medida que a frequência aumenta aparece, para distâncias pequenas à fonte de calor, uma segunda inclinação,

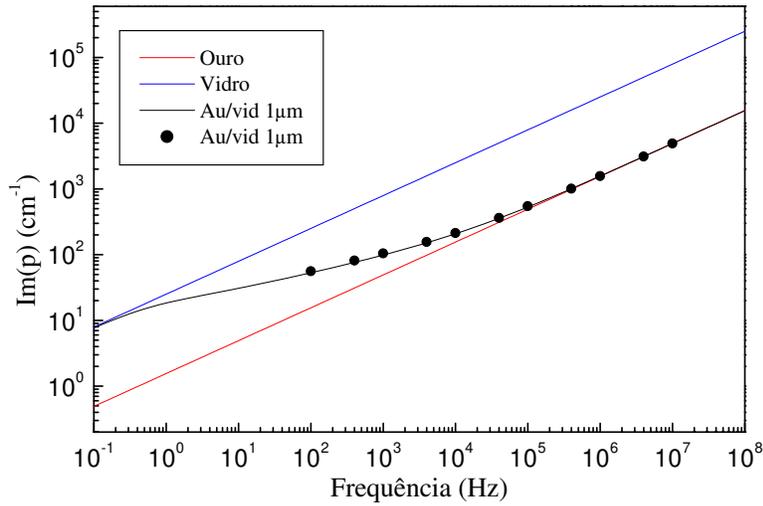


Figura 2.16: Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro de $1\mu\text{m}$ sobre vidro (curva preta). Os pontos e as retas são os mesmos da figura (2.15).

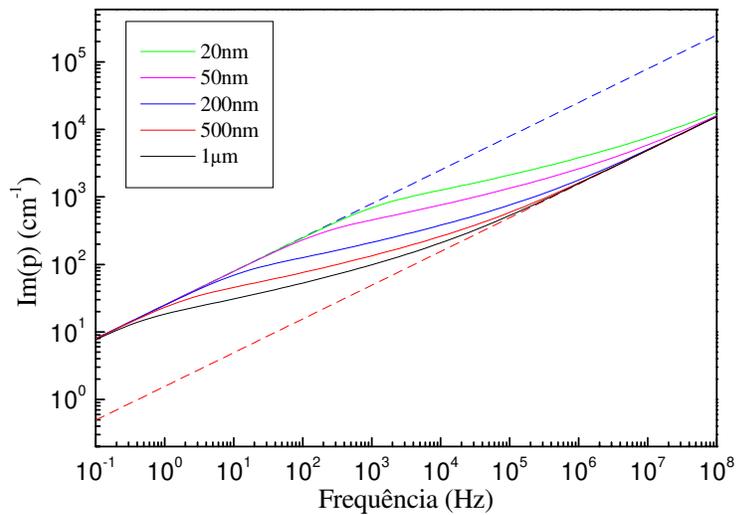


Figura 2.17: Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro sobre vidro variando a espessura de $1\mu\text{m}$ (curva preta) até 20nm (curva verde). As retas pontilhadas representam a relação de dispersão para *bulk*, azul - vidro, vermelha - ouro.

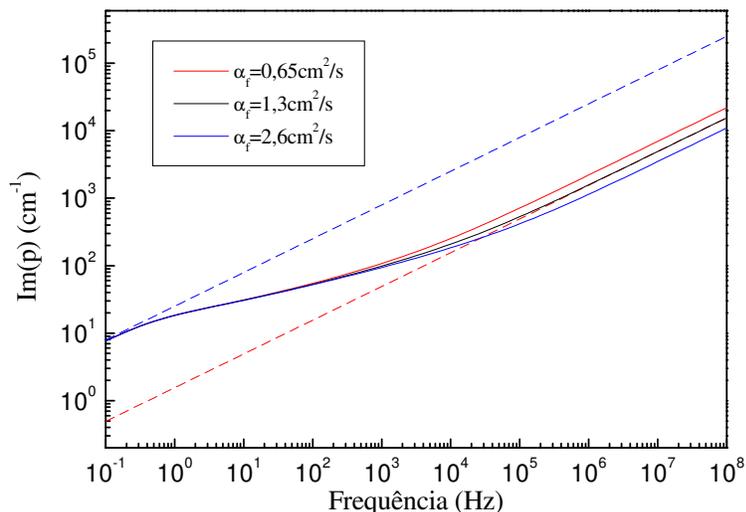


Figura 2.18: Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro de $1\mu\text{m}$ sobre vidro variando a difusividade do filme (curva preta - valor de *bulk*). As retas pontilhadas representam a relação de dispersão para *bulk*, azul - vidro, vermelha - ouro.

maior que a primeira. Em frequências suficientemente elevadas, esta segunda inclinação iguala-se à do filme. Este comportamento também é observado no caso de polímero sobre vidro (caso 3), sendo que o aparecimento da segunda inclinação ocorre em frequências mais elevadas que no caso 4.

Como vimos anteriormente, no caso do filme de ouro sobre vidro (filme mais condutor que o substrato) a curva de fase só apresenta uma inclinação: igual à do substrato em baixas frequências e igual à do filme em altas frequências. A razão é que, em baixas frequências o filme é termicamente fino, de forma que a onda térmica penetra e se propaga através do substrato. Já em altas frequências a onda térmica é fortemente atenuada no substrato, e sua propagação se dá preferencialmente através do filme, que é mais condutor de calor. Este comportamento se repete nos casos 3 e 4 (filme menos condutor que o substrato) para pequenas distâncias à fonte de calor, pela mesma razão acima mencionada. Já para distâncias grandes à fonte de calor, nestas frequências elevadas, apesar da atenuação da onda térmica ser muito grande tanto no filme quanto no substrato, neste último ela é menor. O resultado é uma amplitude de temperatura muito pequena, comparada à amplitude na posição da fonte, e uma defasagem que reflete as características do substrato. Daí a existência, nestes casos de filme menos condutor que o substrato, de duas inclinações na curva de fase em função da posição.

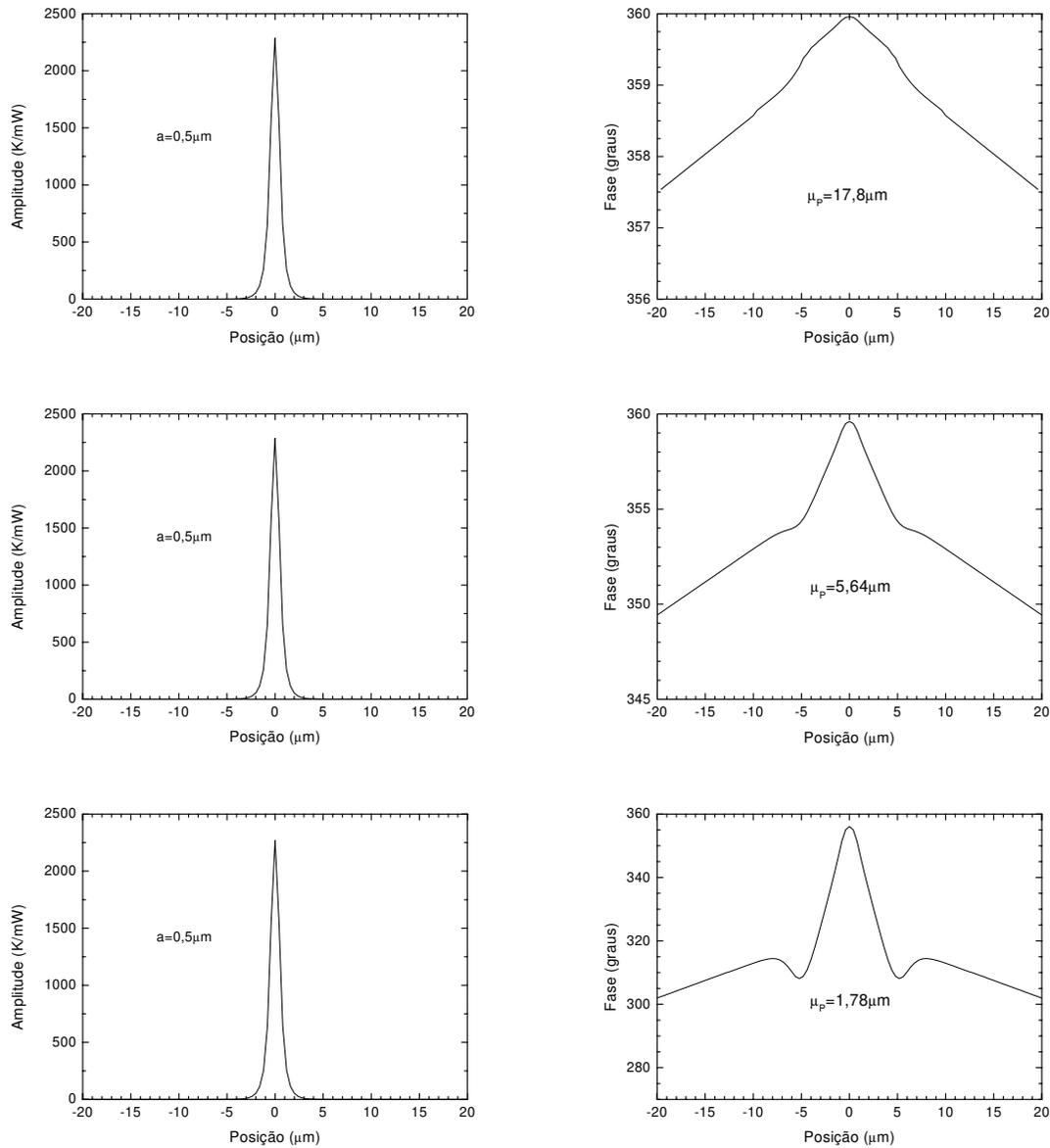


Figura 2.19: Temperatura na superfície do filme de polímero de $1 \mu\text{m}$ sobre silício em função da posição, $a = 0,5 \mu\text{m}$, $R_T = 0$, lado esquerdo, amplitude por mW de potência absorvida, lado direito, fase, frequência = 100Hz, 1kHz e 10kHz.

A partir das inclinações de fase, construímos o gráfico da relação de dispersão (figura 2.20) para o filme de polímero sobre vidro (pontos azuis) e para o filme de polímero sobre silício (pontos roxos). A reta verde representa a relação de dispersão para o polímero *bulk*, a azul para o vidro e a roxa para o silício. Observamos que, a partir de uma certa frequência aparecem as duas inclinações acima discutidas. No primeiro caso esta

freqüência é de 2kHz, e no segundo de 400Hz.

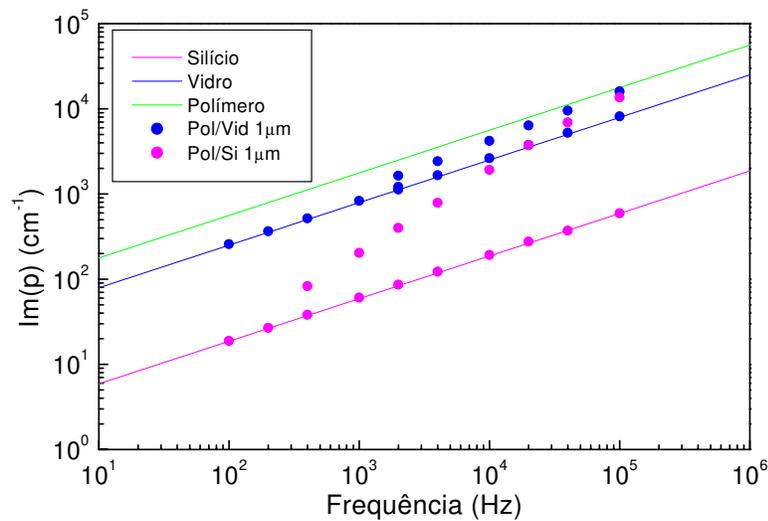


Figura 2.20: Relação de dispersão da onda térmica para filme de polímero de $1\mu m$ sobre vidro (pontos azuis) e para filme de polímero de $1\mu m$ sobre silício (pontos roxos), obtidas através da inclinação de fase em função da posição. As retas representam a relação de dispersão para o material *bulk*, verde - polímero, azul - vidro, roxa - silício.

Qual a influência da resistência térmica na relação de dispersão? Fizemos as simulações em função da posição, considerando uma resistência térmica não nula para o filme de ouro sobre vidro, polímero sobre vidro e polímero sobre silício. Os resultados são mostrados a seguir, nas figuras 2.21 a 2.23.

Na figura (2.21), temos os resultados para o filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro, obtidos a partir da inclinação de fase da simulação em função da posição. Os pontos pretos representam o caso de resistência nula. As retas são a relação de dispersão para ouro *bulk* (vermelha) e vidro *bulk* (azul). Verificamos que à medida que a resistência térmica aumenta, a relação de dispersão se aproxima mais da do filme, pois a barreira térmica criada neste caso confina ainda mais o calor no filme. Para altas freqüências de modulação, o filme passa a ser termicamente grosso e, por este motivo, a presença da resistência térmica não influi na relação de dispersão.

Na figura (2.22), são apresentados os resultados para o filme de polímero de $1\mu m$ sobre vidro, obtidos a partir da inclinação de fase da simulação em função da posição. Os pontos pretos representam o caso de resistência nula. As retas são a relação de dispersão para polímero *bulk* (verde) e vidro *bulk* (azul). Novamente constatamos que à medida

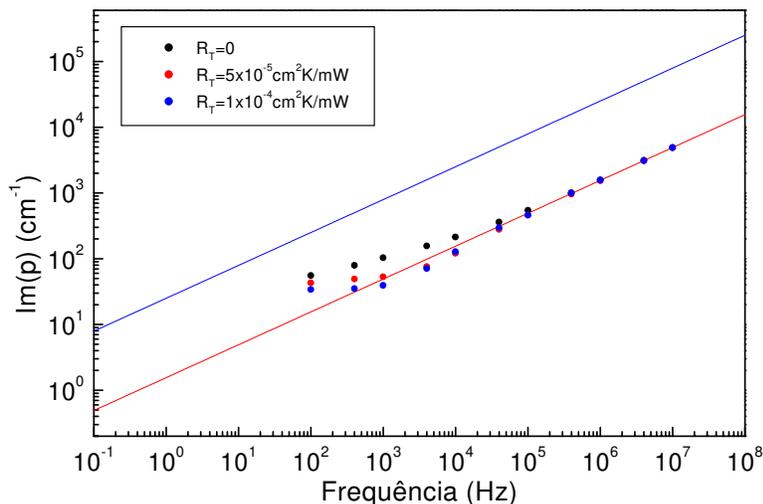


Figura 2.21: Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro de $1\mu m$ sobre vidro variando a resistência térmica. Os pontos foram obtidos através da inclinação da fase em função da posição e as retas representam a relação de dispersão para *bulk*, azul - vidro, vermelha - ouro.

que a resistência térmica aumenta, a relação de dispersão se aproxima mais da do filme, exceto para o ponto a 100Hz. A inversão deste ponto está relacionada com o mínimo do coeficiente de reflexão (figura 2.5).

Os resultados obtidos para o filme de polímero de $1\mu m$ sobre silício são mostrados na figura (2.23). Os pontos pretos representam o caso de resistência nula. As retas são a relação de dispersão para polímero *bulk* (verde) e silício *bulk* (roxa). Mais uma vez, nota-se que à medida que a resistência térmica aumenta, a relação de dispersão se aproxima mais da do filme, em baixas frequências, pelos motivos explicitados anteriormente. Neste caso, apesar de também haver um mínimo no coeficiente de reflexão (figura 2.6), não observamos nenhum ponto invertido. Deve-se notar que neste caso o coeficiente de reflexão sem resistência é bem maior do que no caso anterior, devido ao maior descasamento térmico entre filme e substrato.

Na Ref. [38] há uma expressão analítica da relação de dispersão com resistência térmica, para filmes termicamente finos. Fizemos a simulação desta expressão para o caso 2 e comparamos com os resultados obtidos através das simulações em função da posição. Os resultados são apresentados na figura (2.24). Verificamos o mesmo comportamento, ou seja, à medida que a resistência térmica aumenta, a relação de dispersão se aproxima da relação de dispersão para o filme em frequências mais baixas. Nota-se ainda que, na

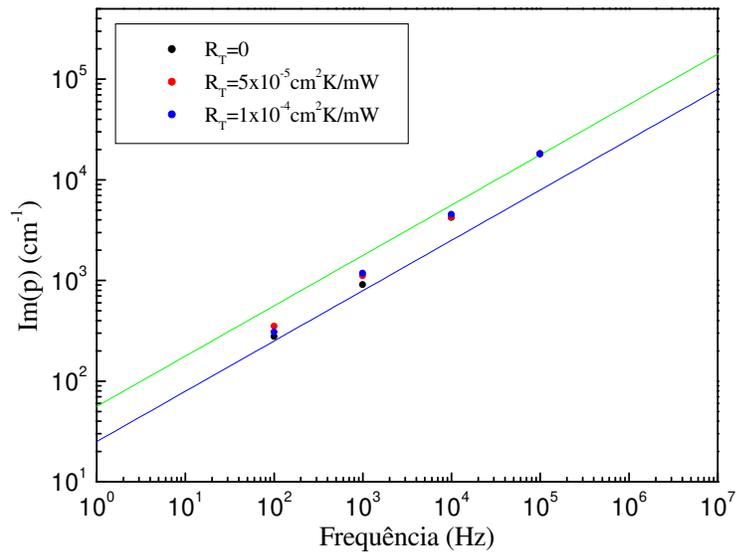


Figura 2.22: Relação de dispersão da onda térmica para filme de polímero de $1\mu m$ sobre vidro. Os pontos foram obtidos através da inclinação da fase em função da posição e as retas representam a relação de dispersão para *bulk*, azul - vidro, verde - polímero.

presença da resistência, há um mínimo na curva que está relacionado com o máximo da fase do coeficiente de reflexão da onda térmica (figura 2.4).

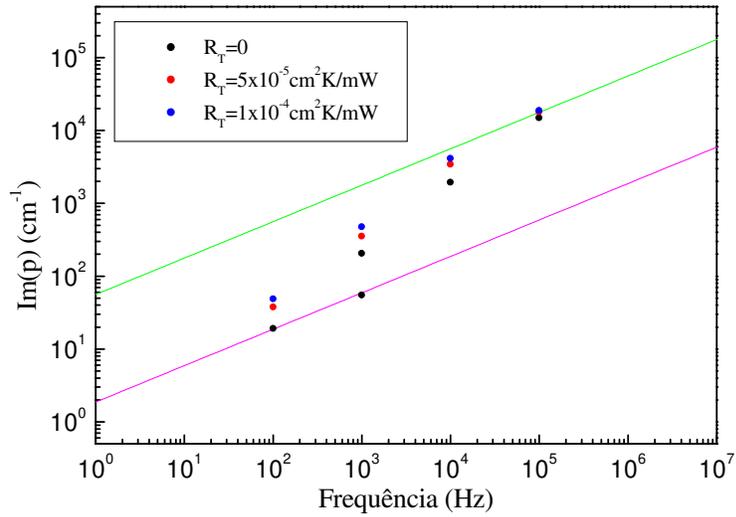


Figura 2.23: Relação de dispersão da onda térmica para filme de polímero de $1\mu\text{m}$ sobre silício. Os pontos foram obtidos através da inclinação da fase em função da posição e as retas representam a relação de dispersão para *bulk*, verde - polímero, roxa - silício.

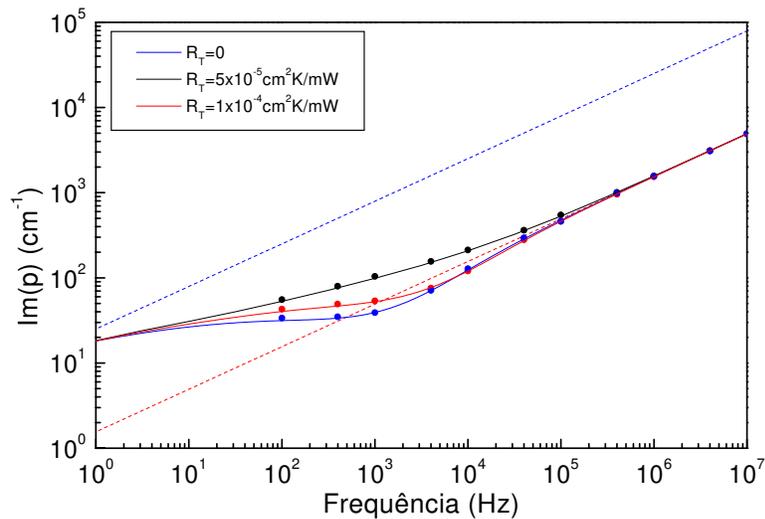


Figura 2.24: Relação de dispersão da onda térmica para filme de ouro de $1\mu\text{m}$ sobre vidro variando a resistência térmica. As retas pontilhadas representam a relação de dispersão para *bulk*, azul - vidro, vermelha - ouro. Os pontos são os mesmos da figura 2.21.

Capítulo 3

Resultados experimentais: filmes metálicos e poliméricos

3.1 Metodologia experimental

A montagem experimental utilizada está esquematizada na figura (1.6) e já foi descrita em detalhes no primeiro capítulo.

O microscópio tem cinco objetivas, o que permite alterar o diâmetro dos feixes na amostra. O raio do feixe é dado por

$$a = \frac{1.22\lambda}{2N.A.} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe e $N.A.$ é a abertura numérica da objetiva.

Esta expressão só é válida para uma onda plana e, por este motivo, uma filtragem espacial é feita na entrada do microscópio.

Para a linha de 514,5nm do laser de Argônio, podemos variar o raio de acordo com a tabela abaixo.

Com esta montagem, o maior raio para a fonte de calor que podemos obter é de

aumento	$N.A.$	$a(\mu m)$
5×	0,10	3,14
10×	0,25	1,25
20×	0,40	0,785
50×	0,60	0,523
50×	0,75	0,418

Tabela 3.1: Raio do feixe de excitação para cada objetiva

$3\mu\text{m}$. Entretanto, os cálculos teóricos apresentados no capítulo anterior demonstraram que a presença da resistência térmica, bem como os efeitos de superposição causados pela reflexão da onda térmica na interface são ressaltados quando o raio do feixe é grande ($a = 40\mu\text{m}$). Nesta situação nos aproximamos do caso unidimensional, privilegiando a difusão do calor na direção axial (eixo z).

Já a relação de dispersão é uma maneira de investigar a difusão de calor radial e para isso as medidas devem ser feitas em função da posição e não da frequência de modulação. Para obter a inclinação desejada, devemos nos afastar ao máximo da fonte de calor, e no entanto, a amplitude do sinal cai exponencialmente à medida que r aumenta. É por este motivo, que devemos utilizar o menor raio de feixe possível, para que a condição ($r \gg a$) seja satisfeita para r menor. Esta afirmação é verdadeira se preservarmos a potência incidente, o que não ocorre necessariamente. Há, ainda, outra vantagem para utilizar um raio de feixe pequeno, já que isto permite realizar a caracterização localmente, possibilitando identificar regiões distintas na amostra. As medidas foram realizadas, então, com a objetiva de $50\times$ e de abertura numérica de 0,75.

A metodologia adotada para a realização das medidas foi a seguinte: fixar uma frequência de modulação e realizar o experimento em função da posição, e repetir este procedimento para várias frequências. A partir da inclinação de fase para várias frequências pudemos estudar a relação de dispersão para as amostras.

A potência luminosa utilizada nas medidas foi de alguns miliwatts para o laser de Ar^+ e de centenas de microwatts para o diodo laser, na superfície da amostra.

Fizemos medidas em alguns tipos de filmes: metálicos sobre vidro, poliméricos sobre vidro e filmes de sílica. Estes resultados serão relatados na próxima seção .

3.2 Resultados Experimentais

3.2.1 Filmes Finos Metálicos

Realizamos medidas em filmes de ouro e de alumínio sobre vidro, crescidos por evaporação térmica. Os filmes de ouro foram fornecidos pelo grupo do Prof. Josef Pelzl, na Ruhr-Universität-Bochum da Alemanha. Já os filmes de alumínio foram crescidos no IFGW.

Nas medidas dos filmes de ouro, utilizamos dois amplificadores *lock-in's* dependendo da frequência de modulação: para baixas frequências, utilizamos o aparelho PAR EG&G, mod. 5210, que vai até 120kHz e, para altas frequências, utilizamos o amplificador PAR EG&G, mod. 5202, que pode ser usado a partir de 100kHz até 50MHz. Em 100kHz, realizamos medidas com os dois amplificadores.

Duas amostras de ouro foram medidas, com espessuras nominais de 20 e 200nm, estimadas a partir das taxas de deposição, denominados 1 e 2, respectivamente. A figura (3.1) mostra um exemplo de medida para a amostra 2 em duas frequências: 1,5MHz (pontos pretos) e 5MHz (pontos vermelhos). As medidas foram realizadas variando a posição de um valor negativo até o mesmo valor (módulo) positivo, já que através da simetria da curva pode-se avaliar o alinhamento do experimento e/ou, inomogeneidades na amostra. Observamos que, aumentando a frequência de modulação, a amplitude máxima ($r = 0$) diminui e a fase muda de inclinação. A partir da média desta inclinação para cada frequência, construímos a relação de dispersão para as amostras.

A figura (3.2) traz medidas experimentais obtidas para os filmes de ouro 2 (pontos pretos) e 1 (pontos vermelhos) sobre vidro em 1,5MHz. Observamos que a amplitude máxima para o filme 1 é muito maior do que para a amostra 2. Neste caso, a camada de ouro é muito fina, o calor não tem para onde escoar, devido ao descasamento das propriedades térmicas dos meios, aumentando, assim, a temperatura na superfície do filme. Na fase, verificamos que a inclinação é diferente para as duas amostras, o que comprova a dependência da relação de dispersão com a espessura.

Note-se que, nas medidas a fase na origem é próxima a 180 graus, enquanto que nas simulações, esta ficava próxima de 360 graus. No capítulo anterior, calculamos a temperatura na superfície da amostra, mas o sinal é proporcional à variação da refletância (equação 1.1) da mesma, sendo que o coeficiente de proporcionalidade, $\frac{\partial R}{\partial T}$, do ouro para 514,5nm é negativo, $\frac{\partial R}{\partial T} |_{Au670nm} = -2 \times 10^{-5} K^{-1}$ [39], e é por este motivo que a fase nas medidas de ouro se aproxima de 180 graus e não de 360 graus.

Fizemos várias simulações da relação de dispersão variando os parâmetros térmicos do filme e do substrato para comparar com os resultados experimentais. A figura (3.3) mostra esta comparação para o filme de ouro 1. Constatamos que mesmo aumentando a difusividade do filme e diminuindo a difusividade do substrato, os dados não se ajustam muito bem à nenhuma curva.

Fizemos também simulações da relação de dispersão variando a espessura do filme e comparando com os resultados experimentais, verificamos que o filme 1, de espessura nominal igual a 20nm, deve ser mais espesso. A figura (3.4) traz a comparação para o filme de ouro 1. As barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. As curvas são as simulações da relação de dispersão modificada, segundo os valores da tabela (2.1), para cinco espessuras. Observamos que os dados experimentais ficam entre as curvas de 50nm e 60nm, considerando que a difusividade do filme seja igual à de *bulk*, indicando que este filme deve ser, de fato, mais espesso.

Posteriormente, medimos a espessura do filme com o perfilômetro do Laboratório

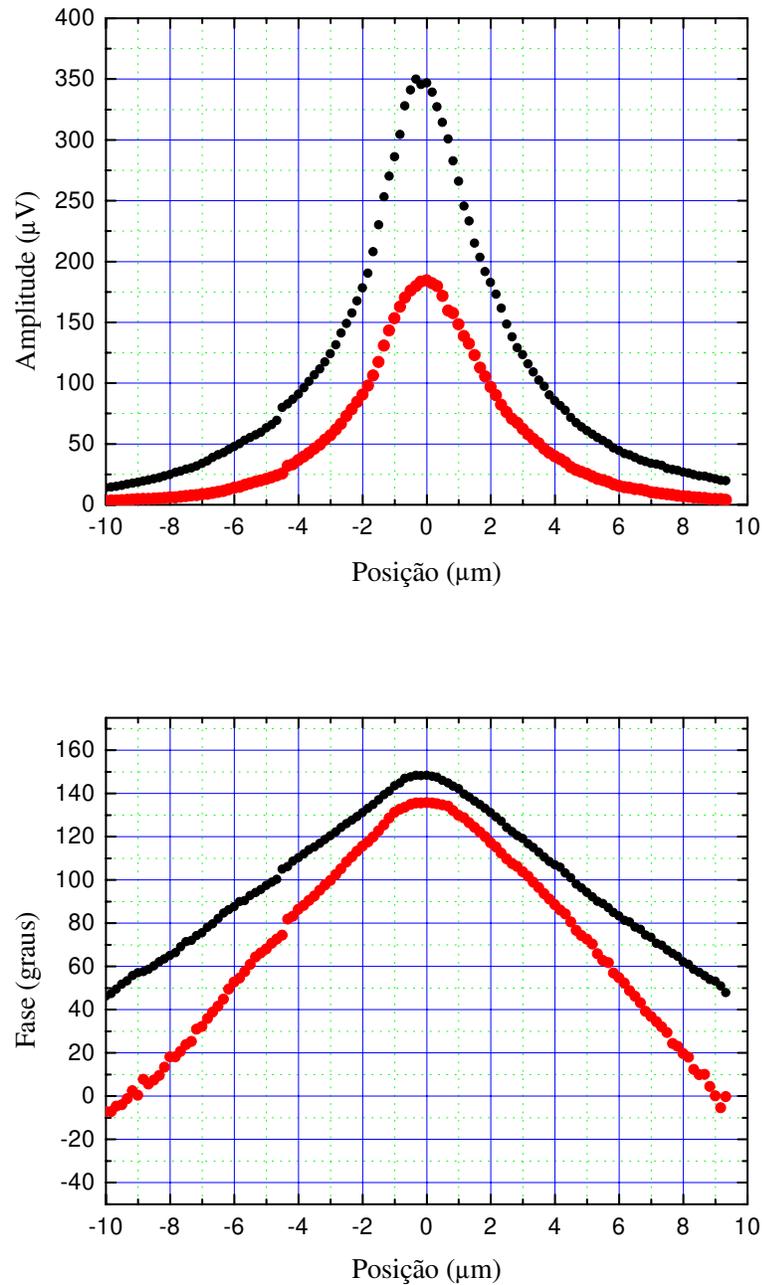


Figura 3.1: Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de ouro 2 sobre vidro em função da posição entre os feixes em duas frequências: pontos pretos, 1,5MHz e pontos vermelhos, 5MHz.

de Processos a Plasma (IFGW). A figura (3.5) mostra esta medida. Verifica-se que a

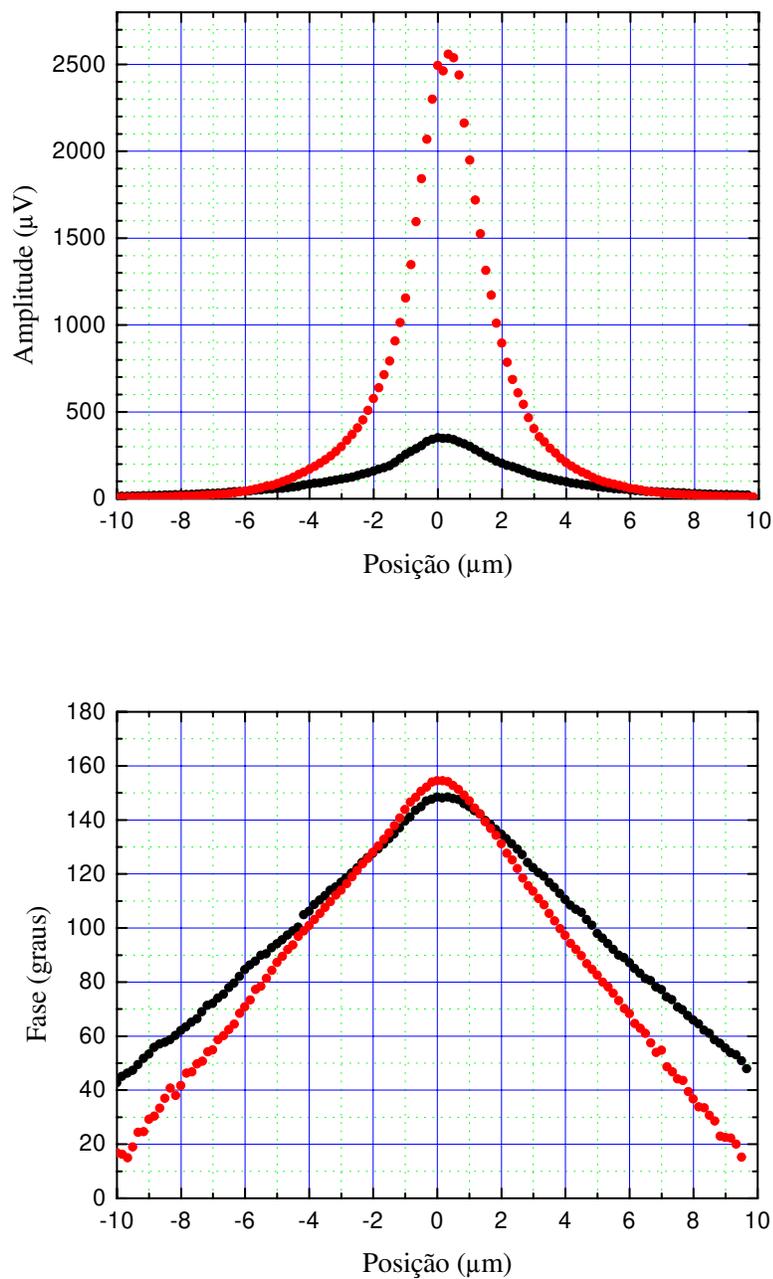


Figura 3.2: Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas nos filmes de ouro 1 e 2 sobre vidro em função da posição entre os feixes em 1,5MHz: pontos pretos, 2 e pontos vermelhos, 1.

espessura do filme 1 é de aproximadamente 55nm, o que concorda com o resultado das

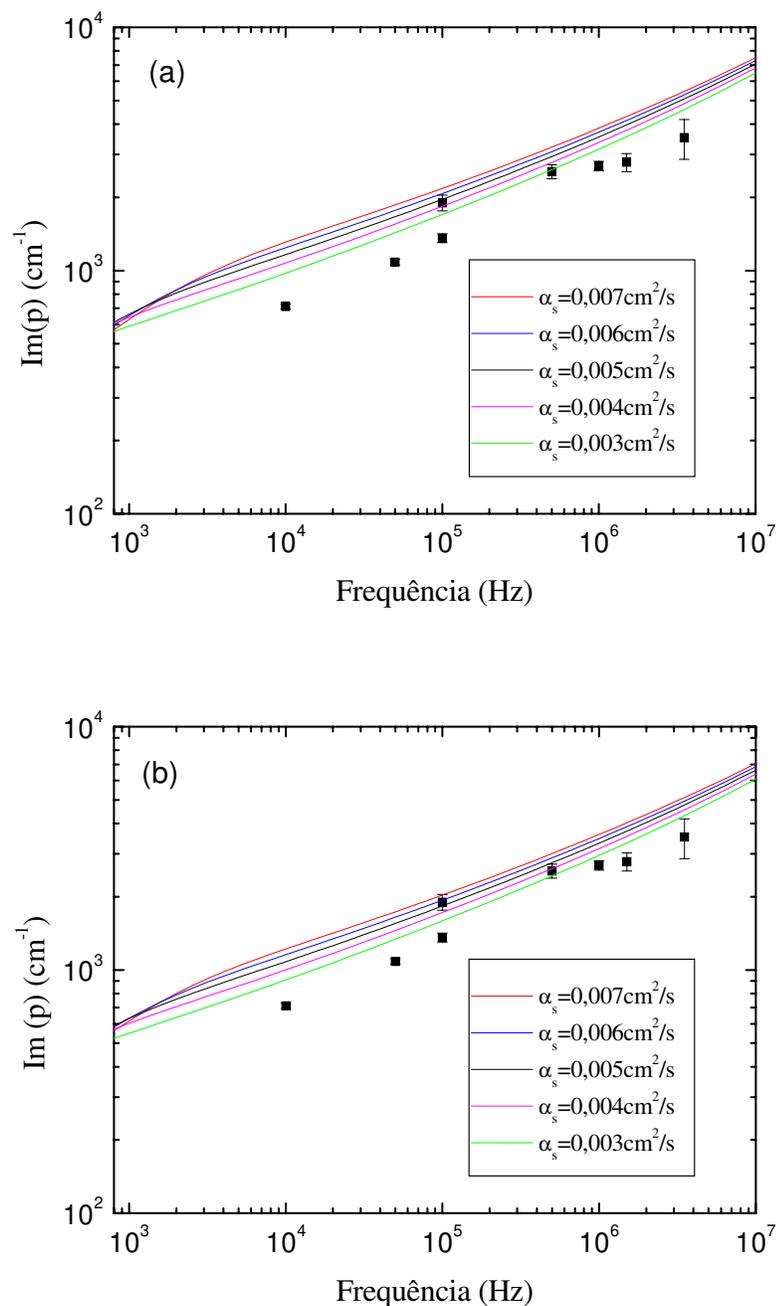


Figura 3.3: Os pontos são os resultados experimentais para o filme de ouro 1 sobre vidro. As barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. As curvas são simulações da relação de dispersão modificada para um filme de 20 nm, variando a difusividade do substrato de $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, (a) difusividade do filme igual a $1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ e (b) difusividade do filme igual a $1,7 \text{ cm}^2/\text{s}$.

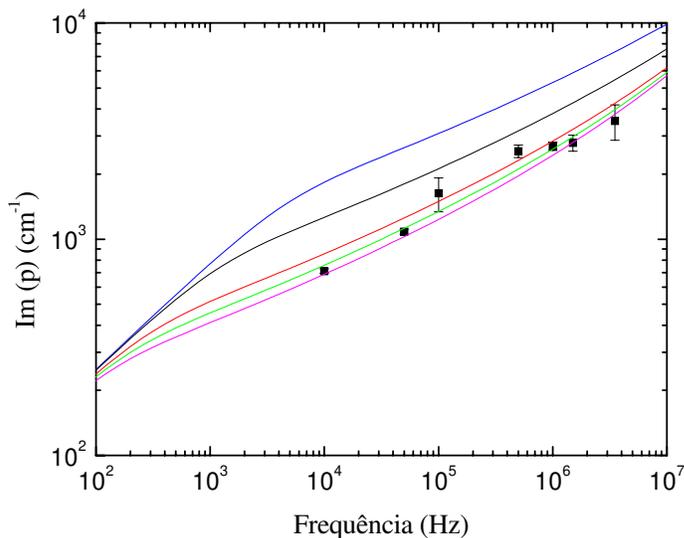


Figura 3.4: Os pontos são os resultados experimentais para o filme de ouro 1 sobre vidro. As barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. As curvas são a relação de dispersão modificada, utilizando-se os dados da tabela (2.1) para cinco espessuras: azul - 10nm, preta - 20nm, vermelha - 40nm, verde - 50nm e roxa - 60nm.

medidas de Microscopia Fototérmica (relação de dispersão).

Lembremos que as espessuras destes filmes foram calculadas a partir da taxa de deposição do experimento. Como verificou-se que este cálculo estava subestimado para a amostra menos espessa, medimos a espessura do filme 2 (figura 3.6), também com o perfilômetro do LPP e constatamos que a sua espessura era na realidade de 330nm aproximadamente.

A figura (3.7) mostra os resultados experimentais obtidos para o filme de ouro mais espesso, as barras de erro indicam o desvio da média das inclinações, e a curva preta é a simulação da relação de dispersão modificada, utilizando-se os dados da tabela (2.1), para 300nm. Verificamos que os resultados experimentais se ajustam bem à esta curva. Na verdade, várias simulações foram realizadas, variando-se os diversos parâmetros envolvidos e esta é a que melhor descreve os dados experimentais.

Na literatura foram encontrados valores de difusividade ou condutividade para filmes de ouro, utilizando este mesmo método, iguais ou menores do que os de *bulk*, dependendo da espessura. Por exemplo: $\alpha = 1\text{cm}^2/\text{s}$ para um filme de $0,5\mu\text{m}$ sobre sílica [37], $k = 3,18\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para um filme de $1,7\mu\text{m}$ sobre quartzo [40] e $k = 1,00\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para um filme de $0,1\mu\text{m}$ sobre quartzo [38] com $R_T = 5 \times 10^{-6}\text{cm}^2\text{K}/\text{mW}$.

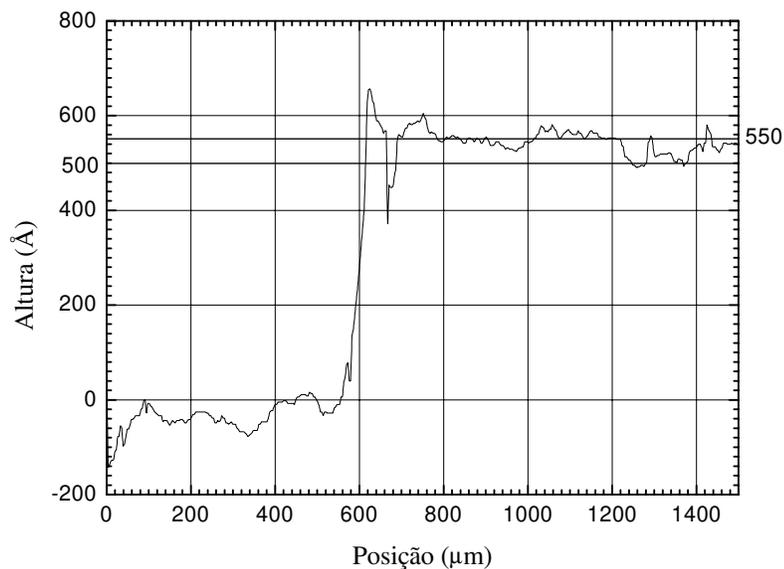


Figura 3.5: Medida da espessura para o filme de ouro 1 sobre vidro obtida com o perfilômetro do LPP num degrau.

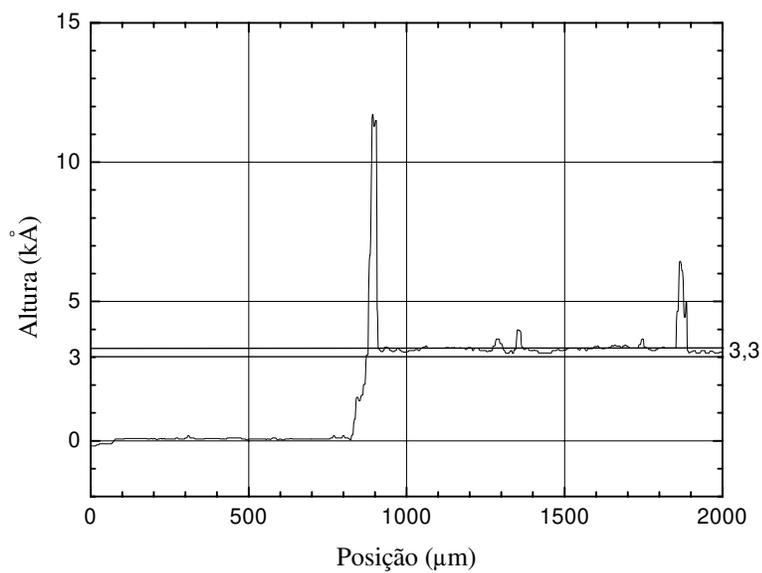


Figura 3.6: Medida da espessura para o filme de ouro 2 sobre vidro obtida com o perfilômetro do LPP num degrau.

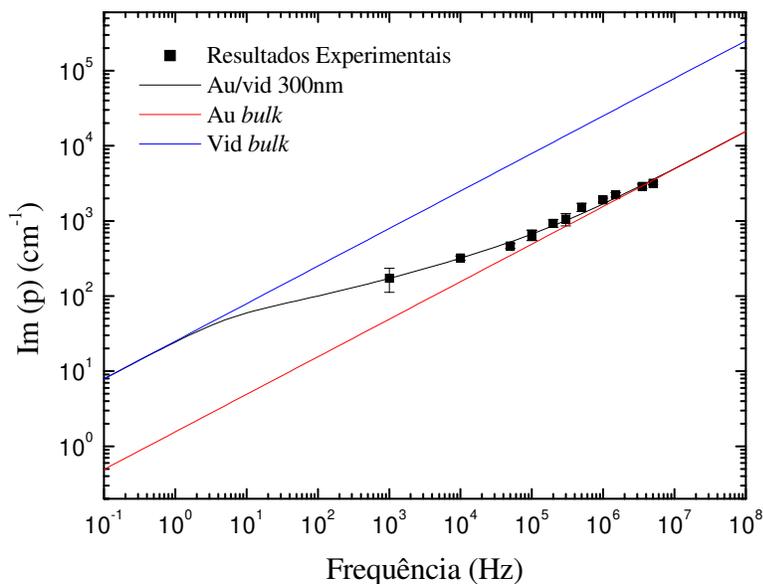


Figura 3.7: Os pontos são os resultados experimentais para o filme de ouro 2 sobre vidro. As barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. As retas indicam a relação de dispersão para o material *bulk*, azul - vidro, vermelha - ouro. A curva preta é a relação de dispersão modificada para um filme de 300nm, de acordo com os valores da tabela (2.1).

Fizemos também medidas em filmes de alumínio sobre vidro. Estas medidas foram realizadas em três amostras, todas com espessuras em torno de 100nm. As espessuras também foram medidas com o perfilômetro do LPP. Na figura (3.8), temos um exemplo de medida para 1kHz. Note-se que a amplitude é bem menor que a do filme de ouro 2, mesmo sendo, o filme de Al, menos espesso e esta medida ter sido realizada em frequência mais baixa. Haveria, ainda, mais um motivo para que a amplitude do filme de alumínio fosse maior, o $\frac{\partial R}{\partial T}$, que é maior para o alumínio, $\frac{\partial R}{\partial T} |_{Al670nm} = 3 \times 10^{-5} K^{-1}$ [41]. Este fato ocorre porque o ouro absorve muito mais luz do que o alumínio em 514,5nm [42] e porque a potência do Ar^+ utilizada nas medidas dos filmes de alumínio foi menor.

Observa-se também que o sinal para os filmes de alumínio era mais ruidoso, o que dificulta o alinhamento e, por este motivo, a curva se torna assimétrica. As barras de erro na curva de dispersão expressam esta assimetria. Note que mesmo nas medidas do ouro, que eram menos ruidosas, em baixa frequência, as barras de erro são maiores.

A figura (3.9) traz os resultados obtidos para estas amostras e, mais uma vez, as barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. A curva preta é a relação de

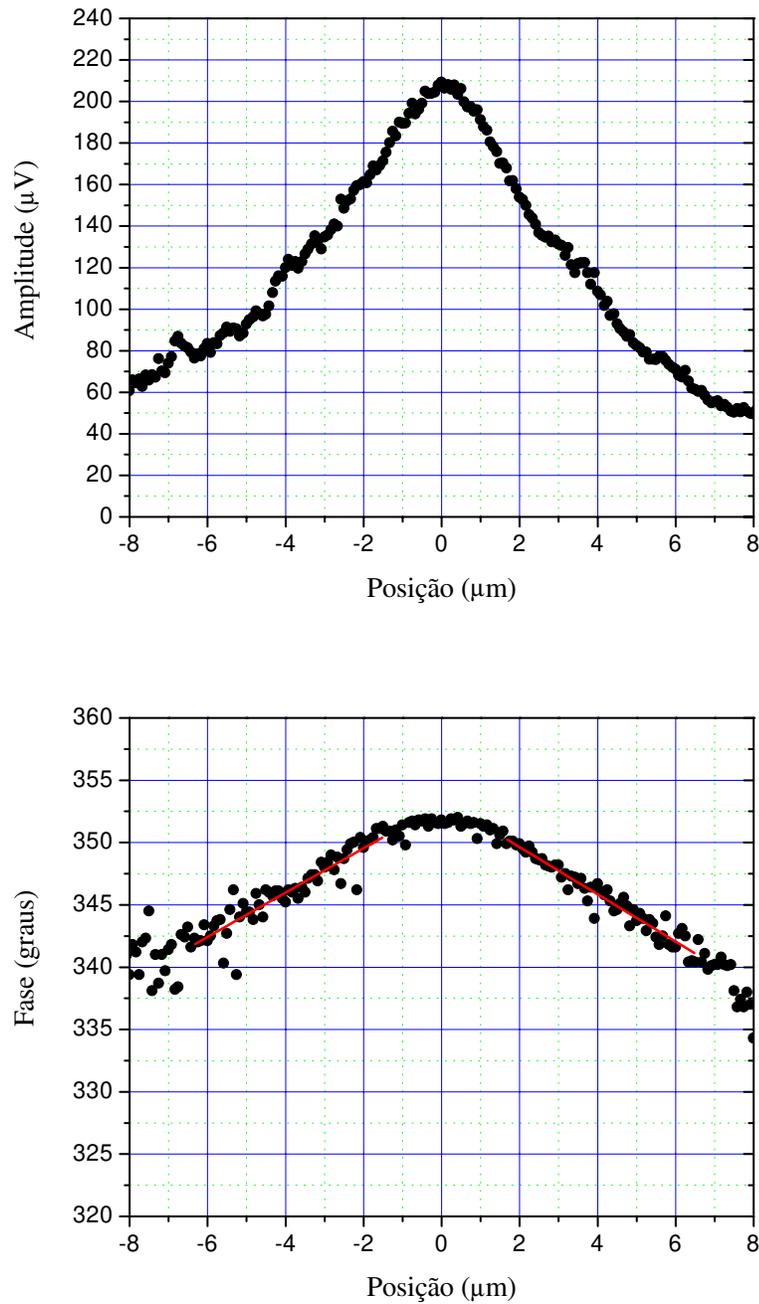


Figura 3.8: Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de alumínio de 100nm sobre vidro em função da posição entre os feixes em 1kHz.

dispersão modificada para um filme de alumínio de 100nm sobre vidro, tomando os valores de *bulk* para o alumínio ($\alpha = 0,97\text{cm}^2/\text{s}$ e $k = 2,37\text{W}/\text{cmK}$), enquanto que as retas

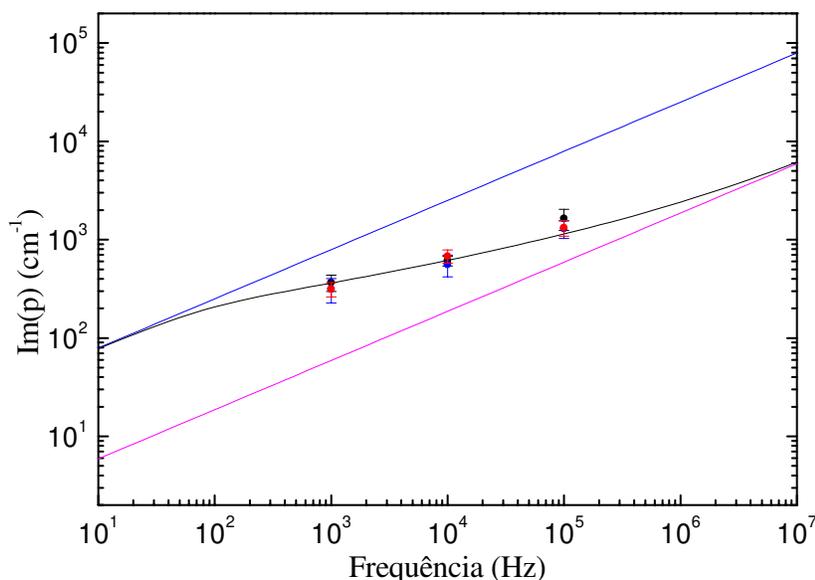


Figura 3.9: Os pontos são os resultados experimentais para os filmes de alumínio de 100nm sobre vidro. As barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. A curva preta é a relação de dispersão modificada, tomando os valores de *bulk* para o alumínio ($\alpha = 0,97\text{cm}^2/\text{sek} = 2,37\text{W}/\text{cmK}$). As retas indicam a relação de dispersão para o material *bulk*, azul - vidro, roxa - alumínio.

indicam a relação de dispersão para o material *bulk*, azul - vidro, roxa - alumínio. Pode-se constatar que os dados experimentais casam com a curva simulada.

Como no capítulo anterior apresentamos várias simulações em função da frequência de modulação, fizemos as médias da amplitude e da fase em $r=0$ para as medidas em cada frequência e construímos os gráficos a seguir.

Para comparar os resultados numéricos aos experimentais, subtraímos 180 graus da fase simulada para o ouro e normalizamos a amplitude, multiplicando por um fator arbitrário, para fazer com que as curvas simuladas passassem entre os pontos experimentais.

Na figura (3.10) são apresentados os resultados experimentais (pontos), em função da frequência, obtidos com filme de ouro 2. A curva preta é a simulação para um filme de ouro de 300nm sobre vidro, segundo os parâmetros da tabela (2.1)(a menos de uma constante multiplicativa na amplitude e uma constante aditiva na fase). Os pontos pretos foram medidos com o *lock-in* 5210 e os pontos vermelhos com o *lock-in* 5202. Verificamos que os dados se distanciam da curva para altas frequências, a partir de alguns megahertz, e isto ocorre porque a resposta do modulador acústico-óptico muda com a frequência,

modificando a potência luminosa que incide sobre a amostra. Além disso, a cada medida, dependendo do alinhamento ou da focalização do feixe, esta potência pode variar ligeiramente. Uma maneira de contornar esta dificuldade seria monitorar a potência luminosa incidente na amostra para cada frequência. Há outra fonte de erro que é devido à troca de *lock-in* durante a realização das medidas, já que cada aparelho pode introduzir uma pequena defasagem constante, o que não interfere na inclinação de fase, apenas no seu valor. Para corrigir este fato, fizemos coincidir os pontos em 100kHz na amplitude e na fase e, com esta constante, normalizamos as medidas obtidas com o *lock-in* 5202 (pontos vermelhos).

Estas curvas demonstram a pequena sensibilidade da técnica para medidas com raio de feixe pequeno em função da frequência, como já tínhamos visto nos cálculos do capítulo anterior.

A figura (3.11) mostra a média dos resultados experimentais (pontos), obtidos para os filmes de alumínio de 100nm. A curva preta é a simulação para a amostra, utilizando os valores de *bulk* para o alumínio. Verificamos que os dados experimentais casam com a curva teórica, apesar de termos muito poucos pontos. Note-se que, neste caso, as medidas foram realizadas com apenas um *lock-in* (5210).

3.2.2 Filmes Finos Poliméricos

Fizemos medidas em filmes finos poliméricos depositados a plasma, crescidos no Laboratório de Processos a Plasma (LPP) do IFGW.

A polimerização a plasma é largamente usada na síntese de filmes finos orgânicos. Esta técnica se baseia na quebra das ligações das moléculas do gás orgânico, chamado monômero, pela ação do plasma. Estes fragmentos de molécula são extremamente reativos e se depositam facilmente em superfícies expostas à descarga.

As medidas foram realizadas em várias amostras de filmes cujo monômero foi o acetileno, com nitrogênio e oxigênio na mistura gasosa, e com espessuras variando de centenas de nanômetros até 3 micra. Entretanto, quando a potência utilizada gerava um sinal satisfatório (boa relação sinal/ruído), ocorria um recozimento do filme, modificando as propriedades térmicas da amostras, ou mesmo ablação, modificando a espessura do filme.

A figura 3.12 ilustra o efeito do laser sobre um filme de polímero. Estas regiões foram sensibilizadas pela incidência dos dois feixes quando realizou-se um mapa térmico. Para os retângulos maiores a região varrida foi de $30 \times 10 \mu m^2$ e no retângulo menor, foi de $20 \times 10 \mu m^2$. Estas regiões têm cores diferentes, porque cada mapa foi feito com uma potência distinta do feixe de excitação, o que deixou o filme com espessuras distintas em cada região.

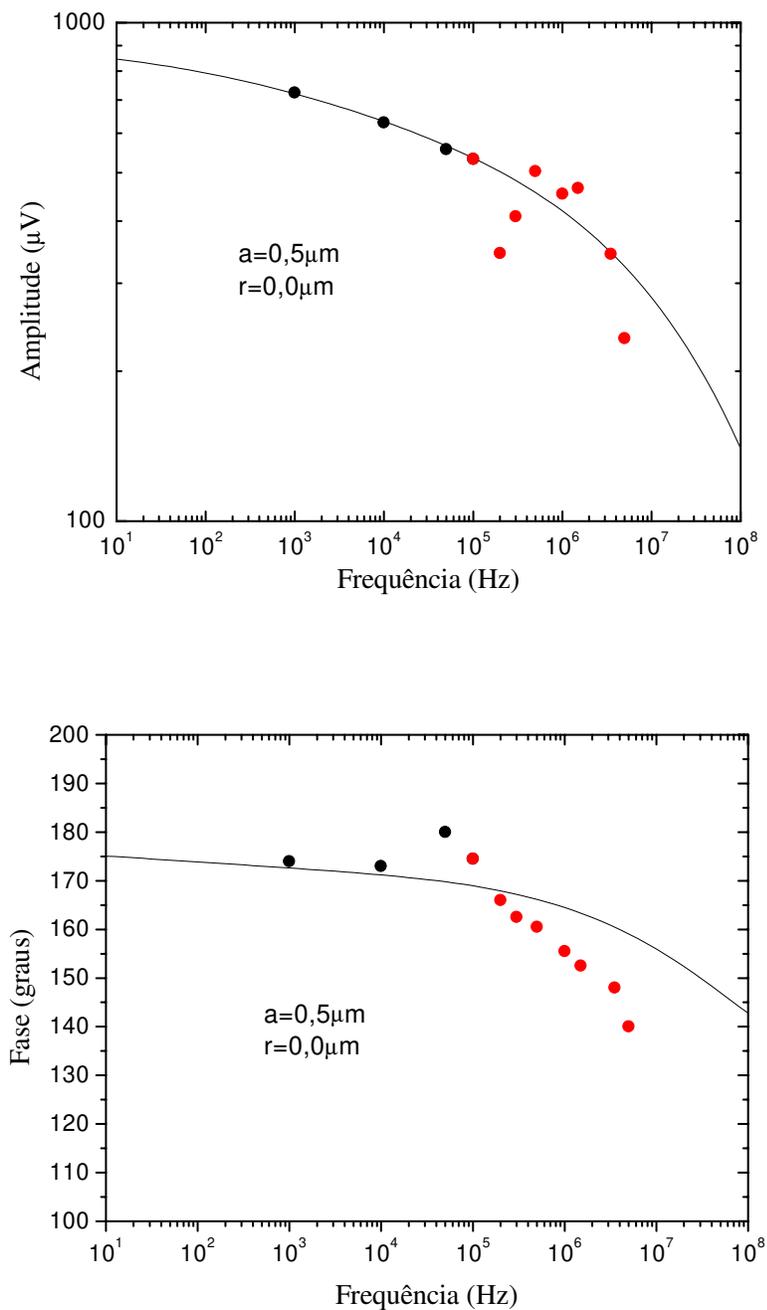


Figura 3.10: Resultados experimentais em função da frequência para o filme de ouro 2 sobre vidro, (a) amplitude, (b) fase. A curva preta é a simulação para a espessura de 300nm, segundo os valores da tabela (2.1). Os pontos pretos foram medidos com o *lock-in* 5210 e os pontos vermelhos com o 5202.

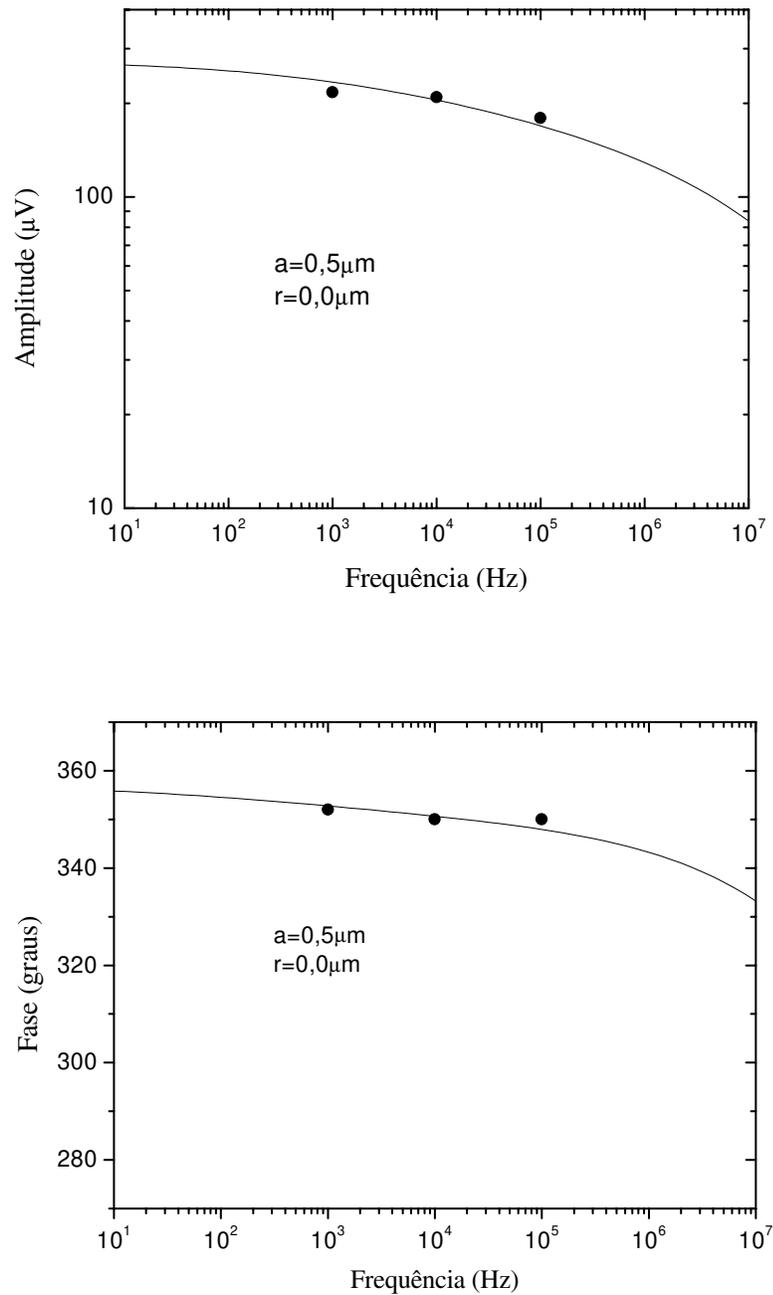


Figura 3.11: Resultados experimentais em função da frequência para o filme de alumínio de 100nm sobre vidro, (a) amplitude, (b) fase. A curva preta é a simulação para a amostra, tomando os valores de *bulk* para o alumínio ($\alpha = 0,97cm^2/s$ e $k = 2,37W/cmK$).

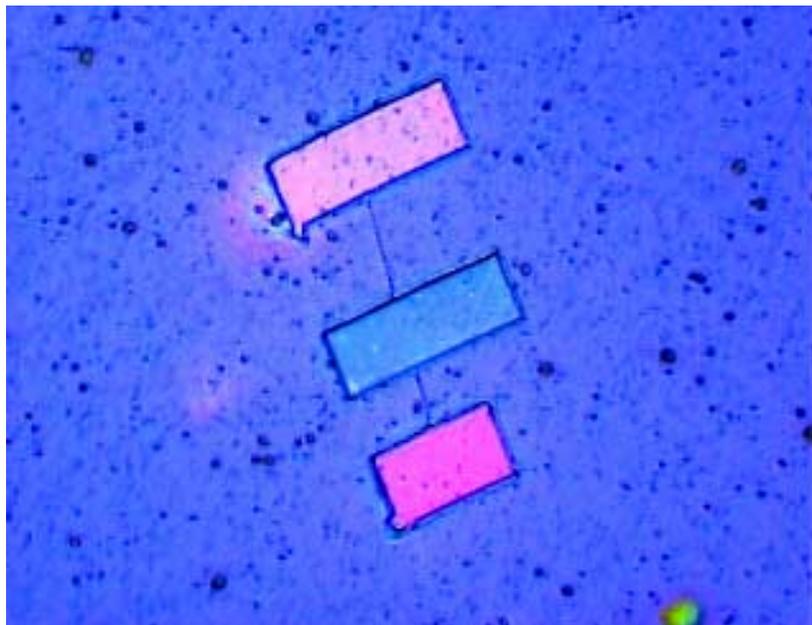


Figura 3.12: Micrografia de uma região da amostra de polímero sobre silício mostrando a ação do laser sobre o filme. Os retângulos maiores têm uma área de aproximadamente $10 \times 30 \mu m^2$; o menor tem $10 \times 20 \mu m^2$.

Só obtivemos resultados confiáveis com a amostra de $1,4 \mu m$. A figura (3.13) é um exemplo de medida obtida com esta amostra, em 10kHz. Mesmo assim, não se pode garantir que não haja um leve recozimento (não visível), o que pode explicar em parte a assimetria das curvas.

A relação de dispersão encontrada neste caso é apresentada na figura (3.14). Observamos que os dados experimentais são razoavelmente próximos da curva teórica, obtida através da inclinação de fase das simulações em função da posição, supondo que os parâmetros térmicos sejam aqueles da tabela (2.1). No entanto, para determinar o valor da difusividade térmica do filme de polímero, seria necessário realizar um maior número de medidas em diversas frequências de modulação.

Estes filmes eram amarelados e semitransparentes, de forma que a condição de absorção superficial não é satisfeita. Para ter uma idéia do coeficiente de absorção destes filmes, fizemos espectros de transmitância dos mesmos no laboratório de ensino de óptica do IFGW. A figura (3.15) traz este tipo de medida para o filme de polímero de $1,4 \mu m$ sobre vidro. A partir dos máximos e mínimos de interferência desta curva pode-se obter o índice de refração do filme, se sua espessura é conhecida. Pode-se obter ainda o coeficiente de absorção da amostra.

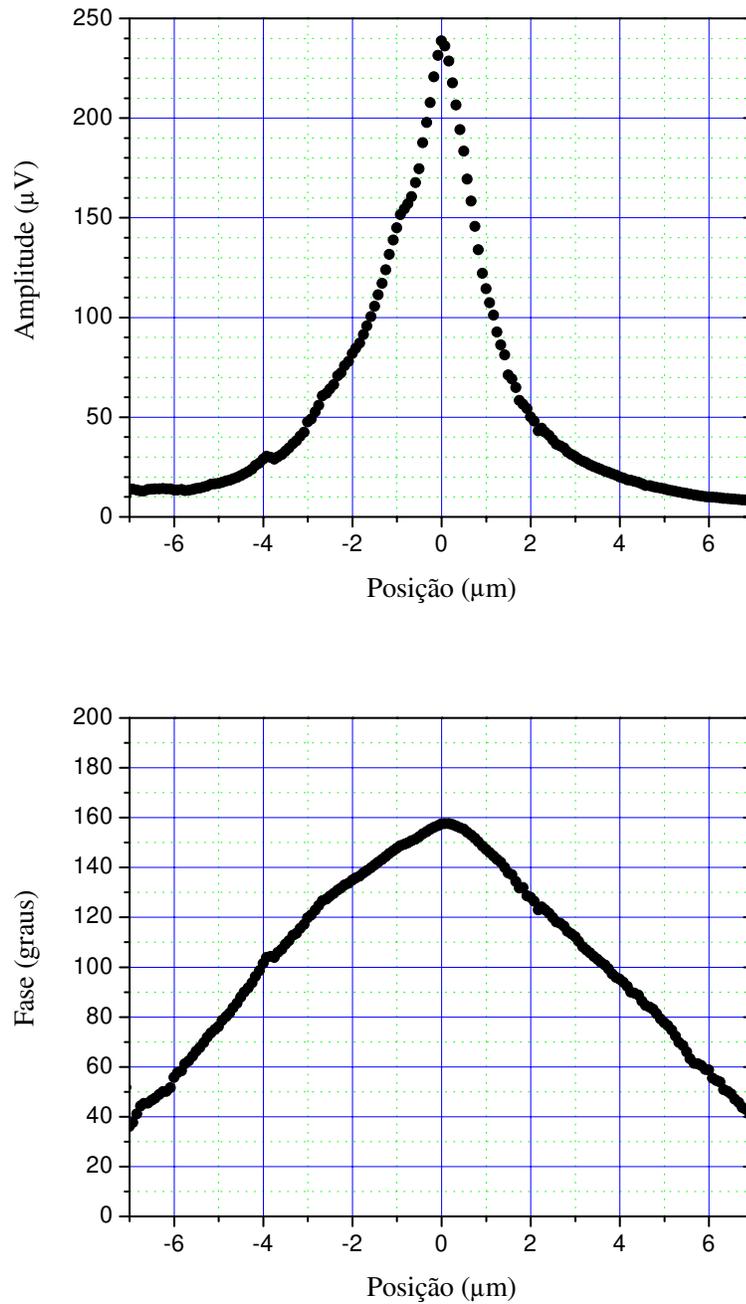


Figura 3.13: Amplitude e fase do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de polímero de $1,4\mu m$ sobre vidro, em 10kHz.

Conhecendo o coeficiente de absorção do vidro [43] e também as espessuras das camadas, pudemos estimar que 80% da energia luminosa é absorvida pelo filme em 514,5

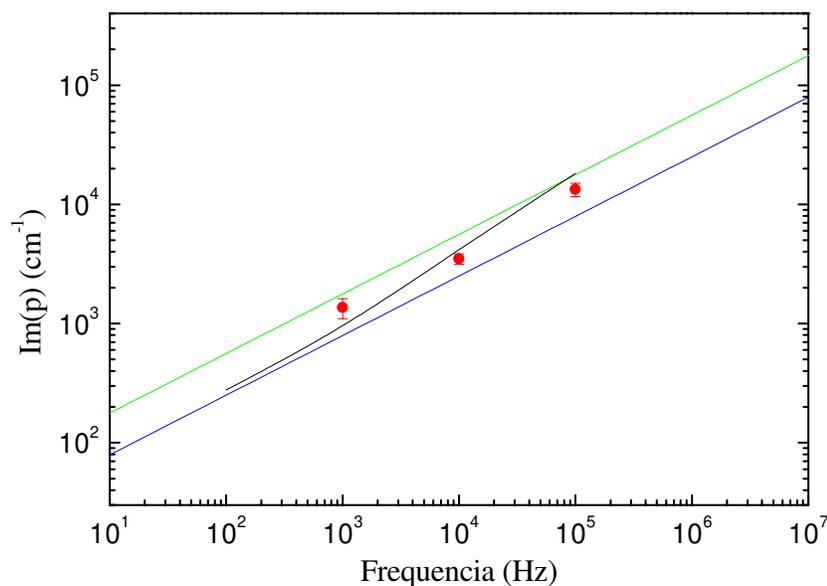


Figura 3.14: Resultados experimentais (pontos) para o filme de polímero de $1,4\mu m$ sobre vidro. As retas representam a relação de dispersão para o material *bulk* segundo os valores da tabela (2.1), verde - polímero e azul - vidro. A curva preta foi obtida através da inclinação de fase das simulações em função da posição.

nm. Para descrever esta situação deve-se considerar um absorção de Beer ao longo do filme no modelo teórico. Por outro lado, uma forma de satisfazer a condição de absorção superficial seria depositar uma camada metálica muito fina (dezenas de nanômetros), que não interferisse no problema térmico, mas que absorvesse toda radiação incidente, o que poderia resolver também o problema da sensibilidade dos filmes à radiação. Contudo, quando os filmes foram colocados sob vácuo, para crescer uma camada de alumínio, foram destruídos, devido às tensões internas que são criadas durante a deposição. A figura (3.16) ilustra este fenômeno.

Fizemos também medidas em filmes poliméricos implantados com átomos de nitrogênio com energia de $150keV$, numa dosagem em torno de 10^{16} íons/ cm^2 . Este processo causa a formação bolhas (*blisters*) na superfície do filme (figura 3.17). O que ocorre, provavelmente, é que os átomos de nitrogênio quebram as ligações C-H, liberando H_2 .

A figura (3.18) mostra uma medida fototérmica ao longo de uma linha horizontal neste tipo de amostra, com os dois feixes coincidentes. A presença dos *blisters* pode causar interferência óptica do feixe de prova refletido nas interfaces da bolha. Este tipo de efeito foi observado com esta técnica em células solares, ([44]). Esta interferência pode mudar a

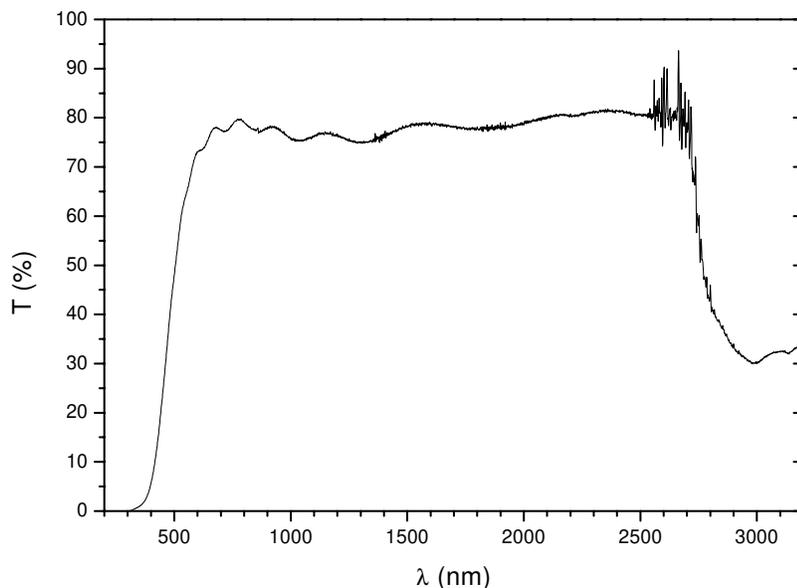


Figura 3.15: Espectro de transmitância do filme de polímero de $1,4\mu\text{m}$ sobre vidro

fase do sinal fototérmico em 180 graus, como observamos na figura (3.18).

3.2.3 Filmes Finos de Sílica

Dependendo das condições de deposição, pode-se produzir filmes finos inorgânicos por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*), como é o caso de filmes finos de óxidos (*oxide like films*) Ref.[45]. Crescemos filmes a partir de TMS (Tetra-Metil-Silano), com oxigênio na mistura gasosa, para obter filmes de óxido de silício (SiO_2) polimérico. O aparato experimental utilizado para tal está descrito em detalhe na Ref.[46]. Os filmes foram crescidos sobre vidro, vidro recoberto com alumínio e sobre silício.

Com esta técnica, é impossível medir os filmes sobre substrato de vidro, pois ela se baseia na luz absorvida do feixe de excitação e refletida do feixe de prova, e estes filmes são completamente transparentes. Na verdade, estes filmes foram depositados sobre vidro apenas para verificarmos a sua cor, já que esta é uma maneira preliminar de observar impurezas na composição do filme e/ou variação da espessura do mesmo. Os filmes sobre silício apresentaram um sinal muito baixo, da mesma ordem de grandeza do ruído experimental, e, por este motivo, não obtivemos resultados conclusivos. Vimos, no capítulo anterior, que a amplitude para este tipo de amostra, caso 4, é muito menor que a dos outros casos, aumentando na presença de uma resistência térmica. Só obtivemos resulta-



Figura 3.16: Micrografia do filme de polímero sobre vidro após vácuo. A área total é de $790 \times 590 \mu\text{m}^2$.

dos experimentais satisfatórios com o filme crescido sobre vidro recoberto com alumínio, $1,8 \mu\text{m}$ de espessura.

A figura (3.19) apresenta os resultados experimentais (pontos roxos) para o filme de óxido de $1,8 \mu\text{m}$ sobre vidro recoberto com uma camada de alumínio de 100nm . Os pontos pretos são os resultados obtidos para o filme de alumínio de 100nm sobre vidro (já apresentados na figura 3.9). As barras de erro indicam o desvio da média das inclinações. As retas são a relação de dispersão para os materiais na forma de *bulk*: a verde do polímero, a azul do vidro e a preta a do alumínio. Note-se que aqui temos um óxido polimérico, cuja difusividade pode ser mais próxima da do vidro. Verificamos diferenças significativas entre estes dois resultados, ou seja, pode-se perceber a presença do filme de sílica, mas por outro lado, vê-se que a camada de alumínio também está interferindo no problema térmico, o que complica sua análise, já que seria necessária a inclusão de mais uma camada nos cálculos teóricos. Além disso, neste caso pode haver interferência óptica entre o feixe refletido na interface ar/filme e filme/alumínio, e esta possibilidade não foi considerada nos cálculos teóricos. Há ainda mais uma hipótese que não é satisfeita neste caso, que é a da absorção óptica na superfície do filme. Por estes motivos, para realizar a caracterização térmica deste tipo de filme, é preciso investir primeiramente nos cálculos teóricos adequados para esta situação.

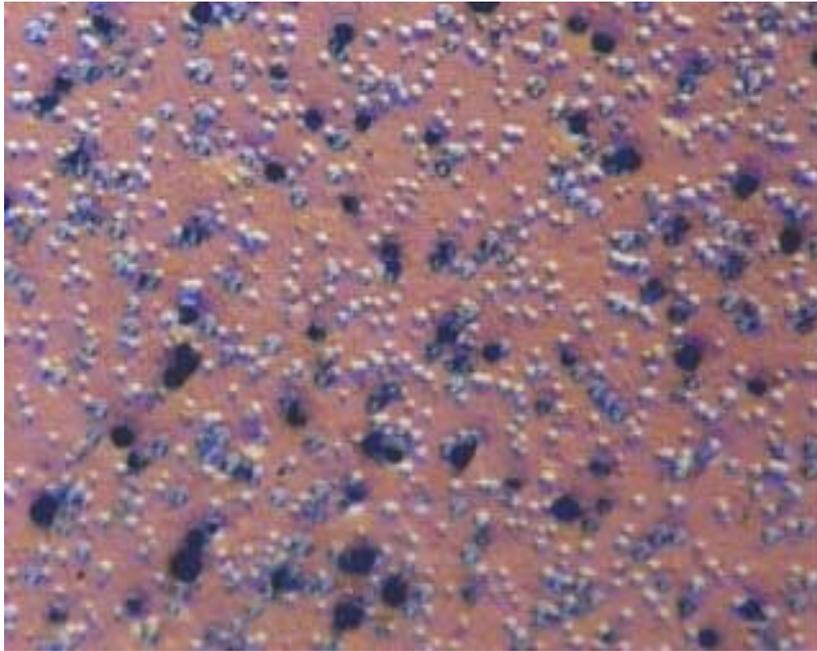


Figura 3.17: Micrografia do filme de polímero implantado. A área total é de $145 \times 110 \mu m^2$.

3.3 Discussão dos resultados experimentais

Verificamos que os resultados experimentais comprovam o modelo proposto no capítulo anterior no caso de filmes metálicos. Para os filmes de ouro 2 e alumínio sobre vidro, encontramos que a difusividade térmica de *bulk* descrevia bem os resultados experimentais. Já os dados obtidos com o filme de ouro 1, de espessura nominal igual a 20nm indicaram que este deveria ser mais espesso. Posteriormente, medimos a espessura da amostra com um perfilômetro, e encontramos 55nm. Com esta espessura foi possível descrever os resultados experimentais satisfatoriamente supondo as propriedades térmicas de *bulk*.

A forte sensibilidade dos filmes poliméricos à radiação luminosa, não nos permitiu caracterizá-los satisfatoriamente. Uma possível solução seria depositar uma camada metálica nestas amostras. Se esta camada for muito fina (dezenas de nanômetros), podemos desprezar a sua contribuição na parte térmica do problema, tornando a análise mais simples, considerando absorção e reflexão superficial da luz. No entanto, se não for possível crescer uma camada tão fina, teremos que acrescentar mais uma camada ao problema teórico. Apesar disto, os poucos resultados confiáveis aqui obtidos revelam a tendência

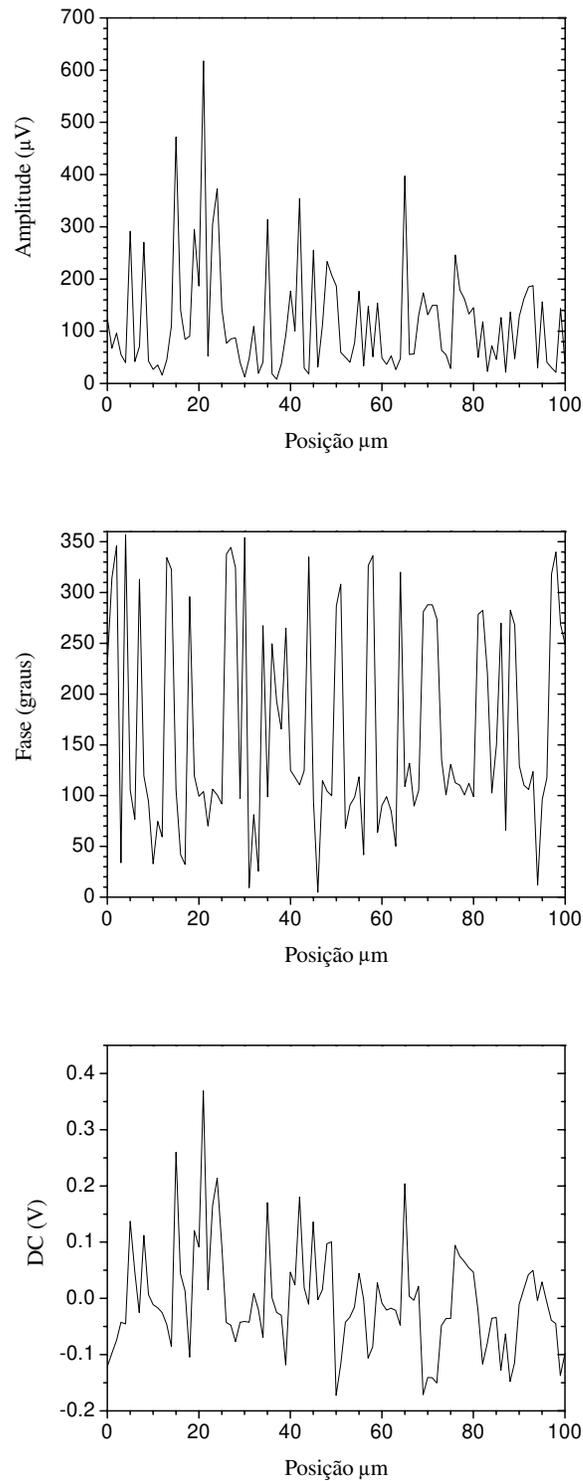


Figura 3.18: Amplitude, fase e componente DC do sinal de refletância fototérmica medidas no filme de polímero implantado em 100kHz ao longo de uma linha horizontal com os dois feixes coincidentes.

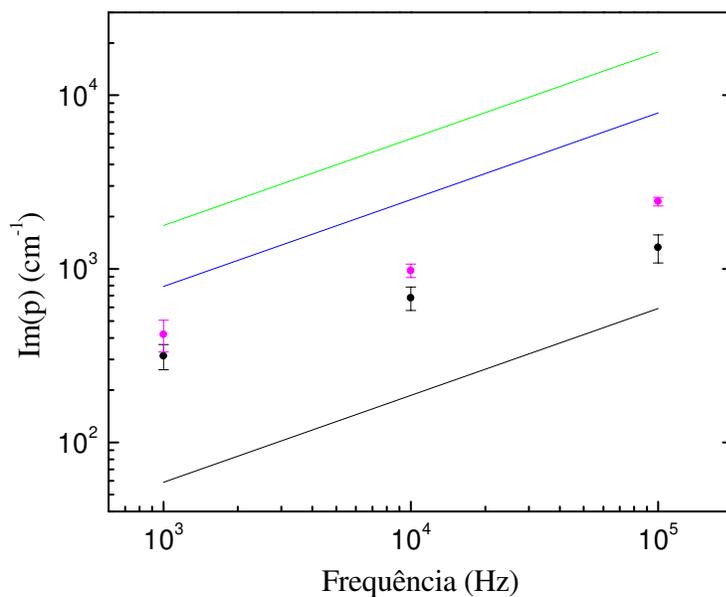


Figura 3.19: Resultados experimentais (pontos roxos) para o filme de polímero de $1,8\mu\text{m}$ sobre vidro recoberto de alumínio. As retas são a relação de dispersão para o material *bulk*, verde - polímero, azul - vidro e preta - alumínio. Os pontos pretos são os resultados obtidos com o filme de alumínio sobre vidro. As barras de erro são o desvio da média das inclinações.

prevista no modelo.

Já para os filmes de sílica, vimos que é necessário descrever melhor o aspecto óptico do modelo, incluir a possibilidade de interferência e também do aspecto térmico, pois se a absorção do calor não é superficial, teremos fontes de calor na interface, neste caso. Além disso, devemos incluir uma terceira camada no problema, a do alumínio.

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas

No primeiro capítulo foi mostrado um panorama geral das técnicas experimentais empregadas na caracterização de filmes finos, destacando as vantagens e desvantagens de cada uma. A Microscopia Fototérmica de Reflexão tem a vantagem de não necessitar de contato e de poder realizar esta caracterização localmente.

No segundo capítulo analisamos a propagação de ondas térmicas em filmes finos sobre substratos do ponto de vista teórico, incluindo uma resistência térmica na interface. Através de simulações da temperatura superficial em função da frequência de modulação vimos que os efeitos da superposição da onda térmica, devido à reflexão na interface, bem como a presença da resistência são evidenciados quando o raio do feixe é grande, devido ao caráter unidimensional desta situação (difusão axial do calor). Através das simulações em função da posição e da relação de dispersão da onda térmica pode-se investigar também a difusão lateral do calor (radial, no plano do filme), inclusive para filmes poucos condutores (poliméricos), para os quais não é possível encontrar uma expressão analítica da relação de dispersão (resultados originais).

No terceiro capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos em filmes finos metálicos sobre vidro e poliméricos sobre vidro e silício. Com os filmes metálicos foi possível comprovar o modelo proposto. Para os filmes poliméricos, apesar das dificuldades experimentais enfrentadas, com a amostra de $1,4\mu m$ sobre vidro foi possível observar uma tendência condizente com o modelo. Para os filmes de sílica poliméricos comprovamos a sensibilidade da técnica, mas é preciso aprimorar o modelo para realizar sua caracterização térmica.

A partir dos resultados experimentais verificamos que a Microscopia Fototérmica de Reflexão é uma técnica apropriada para realizar a caracterização térmica de filmes finos. Como perspectivas, além de melhorar o modelo incluindo absorção de Beer, interferência óptica e mais uma camada, pode-se utilizar o recobrimento metálico, melhorando a refletância da amostra, para facilitar as medidas em filmes poliméricos. Esta técnica pode

ser aplicada para monitorar processos de fabricação ou de tratamento de filmes, como por exemplo, para acompanhar a evolução da cristalização de filmes amorfos submetidos a tratamentos térmicos. Realizando experimentos com o raio de feixe grande podemos investigar anisotropia em filmes finos, pois mesmo materiais maciços que são isotrópicos, podem se tornar anisotrópicos na forma de filme [47].

Apêndice A

Transformada de Hankel

A transformada de Hankel [48] é uma transformação análoga a de Fourier, para problemas com simetria cilíndrica, definida por

$$\tilde{T}(p, z) = \int_0^{\infty} r J_0(pr) T(r, z) dr \quad (\text{A.1})$$

onde J_0 é a função de Bessel de ordem zero.

A transformação inversa é dada por

$$T(r, z) = \int_0^{\infty} p J_0(pr) \tilde{T}(p, z) dp \quad (\text{A.2})$$

A equação de difusão em coordenadas cilíndricas para um meio sem fontes de calor (equação homogênea), tem a seguinte forma

$$\nabla^2 T(r, \theta, z) = \sigma^2 T(r, \theta, z) \quad (\text{A.3})$$

No entanto, se o problema tem simetria cilíndrica, a distribuição de temperatura não depende de θ .

$$T(r, \theta, z) = T(r, z)$$

O laplaciano em coordenadas cilíndricas tem a seguinte forma

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

Mas, fazendo uso, mais uma vez, da simetria cilíndrica

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

Utilizando-se A.2, a derivada parcial da temperatura com relação a r é

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

Aplicando a regra da cadeia, obtemos

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

mas a derivada da função de Bessel de ordem zero pode ser escrita como [49]

$$J_0'(x) = -J_1(x)$$

Portanto

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

Encontramos então

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

Necessita-se também de

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

Tomando-se a derivada do produto e novamente a regra da cadeia

$$\frac{d}{dr} (r J_1(pr)) = J_1(pr) + p J_1'(pr)$$

Utilizando relações conhecidas para as funções de Bessel [49]

$$J_1'(x) = J_0(x) - \frac{1}{x} J_1(x)$$

Logo

$$\frac{d}{dr} (r J_1(pr)) = pr J_0(pr)$$

Desta maneira encontramos o termo dependente de r do laplaciano da equação de difusão

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \int_0^{\infty} [-(p)^2] p dp \tilde{T}(p, z) J_0(pr)$$

e sabendo que

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

Podemos voltar, finalmente, à equação de difusão

$$\int_0^{\infty} p dp J_0(pr) \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tilde{T}(p, z) - (p^2 + \sigma^2) \tilde{T}(p, z) \right] = 0 \quad (\text{A.4})$$

Encontramos a equação de difusão para a transformada de Hankel da temperatura

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tilde{T}(p, z) = m^2 \tilde{T}(p, z) \quad (\text{A.5})$$

onde $m = \sqrt{p^2 + \sigma^2}$.

Esta é a equação de difusão para a transformada de Hankel da temperatura, que é idêntica à equação real unidimensional, substituindo m por σ . Sua solução tem, então uma forma análoga

$$\tilde{T}(p, z) = A(p)e^{mz} + B(p)e^{-mz}$$

As condições de contorno podem ser transformadas facilmente, pois não dependem de r , e assim resolve-se a equação transformada de maneira análoga a da equação real. É necessário, apenas, transformar o fluxo de calor incidente da condição de absorção superficial. Para um feixe laser gaussiano, ele é dado por

$$\Phi = I(r) = I_0 e^{-\left(\frac{r}{a}\right)^2}$$

onde a é o raio do feixe.

A transformada da intensidade é dada por [49]

$$\tilde{\Phi} = \int_0^{\infty} r dr J_0(pr) I(r) = \frac{I_0 \pi a^2}{2\pi} e^{-\frac{p^2 a^2}{4}}$$

Para escrever em função da potência

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

Encontramos assim o fluxo transformado

$$\tilde{\Phi} = \frac{P_0}{2\pi} e^{-\frac{p^2 a^2}{4}}$$

Para um único meio semi-infinito, considerando absorção superficial, a solução transformada é dada por:

$$\tilde{T}(p, z) = \frac{P_0 e^{-\frac{p^2 a^2}{4}}}{2\pi k} e^{-mz}$$

Apêndice B

Programas utilizados nas simulações

B.1 Coeficiente de Reflexão

O programa principal utilizado para calcular o coeficiente de reflexão, segundo a equação (2.11), em função da frequência de modulação, é chamado 'COEFREQ.FOR'. Ele lê um arquivo de entrada chamado 'entcoef.cfg', que deve estar localizado no mesmo diretório, calcula o coeficiente de reflexão complexo, utiliza a sub-rotina 'AMPLPHA.FOR' para transformá-lo em amplitude e fase e escreve em um arquivo de saída, cujo nome é escolhido pelo usuário. A seguir estão listados: o programa principal, o arquivo de entrada e a subrotina citada acima.

Programa Principal

```
C COEFREQ.FOR
C PROGRAMA PRINCIPAL QUE CALCULA O COEFICIENTE DE REFLEXAO DA
C ONDA TERMICA NUMA INTERFACE FILME SOBRE SUBSTRATO EM
C FUNCAO DA FREQUENCIA

COMPLEX COEF, NUM, DEN
REAL KF, KS
DIMENSION FREQ(91), AMPL(91), PHASE(91)
CHARACTER*20 FILEN, FILEO
CHARACTER*50 PRTS
PARAMETER (PI = 3.14159)

WRITE (*,'(A)') 'Digite o caminho e o nome do arquivo: '
READ (*,1) FILEN
1 FORMAT (A20)
FILEO = 'entcoef.cfg'
```

```

OPEN (UNIT=1,FILE=FILEN,STATUS='NEW')
OPEN (UNIT=2,FILE=FILEO,STATUS='OLD')
99 FORMAT (A50)

READ (2,99) PRTS
READ (2,*) ALPHAF
WRITE (*,*) ALPHAF
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) ALPHAS
WRITE (*,*) ALPHAS
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) KF
WRITE (*,*) KF
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) KS
WRITE (*,*) KS
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) RTERM
WRITE (*,*) RTERM

EF=KF/SQRT(ALPHAF)
ES=KS/SQRT(ALPHAS)

DO 10, I=1,91
XLOG=-1+FLOAT(I-1)/10
F=10**XLOG
FREQ(I)=F

NUM = EF * (1 + (1 + (0.,1.))*SQRT(PI*F)*ES*RTERM) - ES
DEN = EF * (1 + (1 + (0.,1.))*SQRT(PI*F)*ES*RTERM) + ES
COEF=NUM/DEN

      CALL AMPLPHA(COEF, AMPL(I), PHASE(I))

      WRITE (*,20) FREQ(I),AMPL(I),PHASE(I)

      WRITE (1,20) FREQ(I),AMPL(I),PHASE(I)

20 FORMAT(3E12.6)
10 CONTINUE

      CLOSE (UNIT = 1)

      STOP
END

```

Arquivo de entrada

DIFUSIVIDADE TERMICA DO FILME (cm²/s)
0.001
DIFUSIVIDADE TERMICA DO SUBSTRATO (cm²/s)
0.9
CONDUTIVIDADE TERMICA DO FILME (mW/cmK)
2
CONDUTIVIDADE TERMICA DO SUBSTRATO (mW/cmK)
1.5e3
RESISTENCIA TERMICA (cm²K/mW)
1e-4

Subrotina 'AMPLPHA.FOR'

C SUBROTINA: AMPLPHA.FOR
C RETORNA A AMPLITUDE E A FASE DA VARIÁVEL COMPLEXA DE ENTRADA Z

SUBROUTINE AMPLPHA(Z,AMPL,PHASE)

COMPLEX Z

PARAMETER (PI=3.1415927)

ZX=REAL(Z)

ZY=AIMAG(Z)

AMPL=SQRT(ZX**2+ZY**2)

IF (ZX.EQ.0) THEN

IF (ZY.GT.0) THEN

PHASE=90.

ELSE

PHASE=270.

END IF

ELSE

PHASE=(180./PI)*ATAN(ZY/ZX)

END IF

IF (ZX.LT.0) THEN

PHASE=PHASE+180.

END IF

IF (PHASE.LT.0) THEN

```

PHASE=PHASE+360.
END IF

```

```

RETURN

```

```

END

```

B.2 Temperatura 3D em função da frequência

O programa principal utilizado para calcular a temperatura na superfície do filme, segundo a equação (2.25), em função da frequência de modulação, é chamado 'FFFREQ.FOR'. Na figura (B.1) temos um diagrama de blocos esquematizando seu funcionamento. Primeiramente, ele lê um arquivo de entrada chamado 'ent.cfg', que deve estar localizado no mesmo diretório. Para calcular a temperatura o programa chama a subrotina 'QTRAP.FOR'([50]), que faz a integração da função descrita em 'TEMPFREQ.FOR', utilizando a subrotina 'TRAPZD.FOR'([50]). A sub-rotina 'AMPLPHA.FOR' é utilizada para transformar a temperatura em amplitude e fase. O programa retorna um arquivo de saída, cujo nome é escolhido pelo usuário. A seguir estão listados: o programa principal, o arquivo de entrada e a função citada acima.

Programa Principal

```

C FFFREQ.FOR
C PROGRAMA PRINCIPAL QUE CALCULA A TEMPERATURA NA ORIGEM
C DE UM FILME FINO SOBRE SUBSTRATO EM FUNCAO DA FREQUENCIA
C PARA O CASO DE ABSORCAO SUPERFICIAL E SIMETRIA CILINDRICA

```

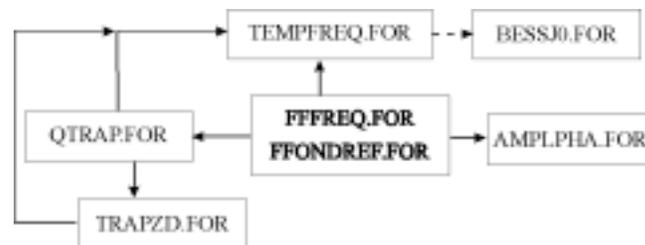


Figura B.1: Diagrama de blocos dos programas de simulação 'FFFREQ.FOR' e 'FFONDREF.FOR'. A subrotina 'BESSJ0.FOR' só é utilizada quando necessária.

```
COMMON/DATA/RADIUS,H,ALPHAF,ALPHAS,KF,KS,RTERM,F
```

```
COMPLEX TEMPREQ, TEMPERATURE
```

```
REAL KF, KS
```

```
DIMENSION FREQ(101), AMPL(101), PHASE(101)
```

```
EXTERNAL TEMPREQ
```

```
CHARACTER*20 FILEN, FILEO
```

```
CHARACTER*50 PRTS
```

```
PARAMETER (PI = 3.14159)
```

```
WRITE (*,'(A)') 'Digite o caminho e o nome do arquivo: '
```

```
READ (*,1) FILEN
```

```
1 FORMAT (A20)
```

```
FILEO = 'ent.cfg'
```

```
OPEN (UNIT=1,FILE=FILEN,STATUS='NEW')
```

```
OPEN (UNIT=2,FILE=FILEO,STATUS='OLD')
```

```
99 FORMAT (A50)
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) RADIUS
```

```
WRITE (*,*) RADIUS
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) H
```

```
WRITE (*,*) H
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) ALPHAF
```

```
WRITE (*,*) ALPHAF
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) ALPHAS
```

```
WRITE (*,*) ALPHAS
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) KF
```

```
WRITE (*,*) KF
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) KS
```

```
WRITE (*,*) KS
```

```
READ (2,99) PRTS
```

```
READ (2,*) RTERM
```

```
WRITE (*,*) RTERM
```

```
RADIUS=1.E-4*RADIUS
```

```
H=1.E-4*H
```

```
DO 10, I=1,91
```

```
XLOG=-1+FLOAT(I-1)/10
```

```
F=10**XLOG
```

```
FREQ(I)=F

A = 0.
B = 4. / RADIUS

    CALL QTRAP(TEMPFREQ, A, B, TEMPERATURE)

    TEMPERATURE = TEMPERATURE / (2. * PI)

    CALL AMPLPHA(TEMPERATURE, AMPL(I), PHASE(I))

    WRITE (*,20) FREQ(I),AMPL(I),PHASE(I)

    WRITE (1,20) FREQ(I),AMPL(I),PHASE(I)

20 FORMAT(3E12.6)
10 CONTINUE

    CLOSE (UNIT = 1)

    STOP
END
```

Arquivo de entrada

```
RAIO DO FEIXE (microm)
0.5
ESPESSURA DO FILME (microm)
0.06
DIFUSIVIDADE TERMICA DO FILME (cm2/s)
1.3
DIFUSIVIDADE TERMICA DO SUBSTRATO (cm2/s)
0.005
CONDUTIVIDADE TERMICA DO FILME (mW/cmK)
3.15e3
CONDUTIVIDADE TERMICA DO SUBSTRATO (mW/cmK)
15
RESISTENCIA TERMICA (cm2K/mW)
0.
```

Função a ser integrada

```

C TEMPFREQ
C CALCULA O INTERANDO DA TEMPERATURA NA ORIGEM

FUNCTION TEMPFREQ(P)

COMMON/DATA/RADIUS,H,ALPHAF,ALPHAS,KF,KS,RTERM,F
COMPLEX TEMPFREQ,MF,MS,SENOH,CSENOH,C1,NUM,DEN
REAL KF,KS
PARAMETER (PI=3.1415927)

MF=CSQRT(P**2+(2.*(0.,1.)*PI*F/ALPHAF))
MS=CSQRT(P**2+(2.*(0.,1.)*PI*F/ALPHAS))
FI=EXP(-(P**2)*(RADIUS**2)/4.)

SENOH=(EXP(MF*H)-EXP(-MF*H))
CSENOH=(EXP(MF*H)+EXP(-MF*H))
C1=-1*(KS*MS*RTERM+1)

NUM= FI*MF*C1*CSENOH-FI*KS*MS*SENOH/KF
DEN=KF*(MF**2)*SENOH*C1-KS*MS*MF*CSENOH

TEMPFREQ=P*NUM/DEN

RETURN
END

```

B.3 Temperatura 3D em função da posição

O programa principal utilizado para calcular a temperatura na superfície do filme, segundo a equação (2.25), em função da posição entre os feixes, é chamado 'FFONDREF.FOR'. Na figura (B.1) temos um diagrama de blocos esquematizando seu funcionamento que é análogo ao do programa anterior. A única diferença é que neste caso o integrando depende da função de Bessel, e para isto utilizamos a função 'BESSJ0.FOR' ([50]). A seguir estão listados: o programa principal e a função que calcula o integrando.

Programa Principal

```

C FFONDREF.FOR
C PROGRAMA PRINCIPAL QUE CALCULA A DISTRIBUICAO DE TEMPERATURA
C NA SUPERFICIE DE UM FILME FINO SOBRE SUBSTRATO EM FUNCAO DA
C DISTANCIA A FONTE, PARA O CASO DE ABSORCAO SUPERFICIAL E
C SIMETRIA CILINDRICA

COMMON/DATA/RADIUS,H,ALPHAF,ALPHAS,KF,KS,RTERM,DISTANCE,FREQ

COMPLEX DTEMPFF, TEMPERATURE, INTEGRANDO
REAL KF, KS
DIMENSION POSITION(101), AMPL(101), PHASE(101)
EXTERNAL DTEMPFF
CHARACTER*20 FILEN, FILEO
CHARACTER*50 PRTS
PARAMETER (PI = 3.14159)

WRITE (*,'(A)') 'Digite o caminho e o nome do arquivo: '
READ (*,1) FILEN
1 FORMAT (A20)
FILEO = 'ent.cfg'
OPEN (UNIT=1,FILE=FILEN,STATUS='NEW')
OPEN (UNIT=2,FILE=FILEO,STATUS='OLD')
99 FORMAT (A50)
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) RADIUS
WRITE (*,*) RADIUS
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) H
WRITE (*,*) H
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) ALPHAF
WRITE (*,*) ALPHAF
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) ALPHAS
WRITE (*,*) ALPHAS
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) KF
WRITE (*,*) KF
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) KS
WRITE (*,*) KS
READ (2,99) PRTS
READ (2,*) RTERM
WRITE (*,*) RTERM

```

```

WRITE (*,'(A)') ' Digite o numero de pontos ='
READ (*,*) N
WRITE (*,'(A)') ' Digite a frequencia de modulacao (Hz) ='
READ (*,*) FREQ
WRITE (*,'(A)') ' Digite a posicao inicial (micron) ='
READ (*,*) POS1
WRITE (*,'(A)') ' Digite a posicao final (micron) ='
READ (*,*) POS2

XMUS=SQRT(ALPHAS/(PI*FREQ))
WRITE (*,*) XMUS
XMUF=SQRT(ALPHAF/(PI*FREQ))
WRITE (*,*) XMUF

RADIUS=1.E-4*RADIUS
H=1.E-4*H

A = 0.
B = 4. / RADIUS
DELTA = (POS2 - POS1) / FLOAT(N - 1)
WRITE (*,*) DELTA

5 WRITE (*,6)
6 FORMAT (3X,'Start/ReStart'/)

DO 10, I=1,N
POSITION(I) = POS1 + (FLOAT(I) - 1.) * DELTA
DISTANCE = .0001 * POSITION(I)

AMAX = 0.
DO 50, J=1,11
X = (FLOAT(J) - 1.) * (B / 10.)
INTEGRANDO = DTEMPFF(X)
AMPLITUDE=SQRT(REAL(INTEGRANDO)**2+AIMAG(INTEGRANDO)**2)
IF (AMPLITUDE.GT.AMAX) THEN
AMAX = AMPLITUDE
END IF
50 CONTINUE
AMPLITUDE = AMPLITUDE / AMAX
IF (AMPLITUDE.GT.0.001) THEN
B = 2. * B
GOTO 5
END IF

```

```

CALL QTRAP(DTEMPFF, A, B, TEMPERATURE)

TEMPERATURE = TEMPERATURE / (2. * PI)

CALL AMPLPHA(TEMPERATURE, AMPL(I), PHASE(I))

WRITE (*,20) POSITION(I),AMPL(I),PHASE(I)

20 FORMAT(3E12.6)
10 CONTINUE

DO 60, I=1,N
WRITE (1,20) POSITION(I),AMPL(I),PHASE(I)
60 CONTINUE

      CLOSE (UNIT = 1)

      STOP
END

```

Função a ser integrada

```

C DTEMPFF
C CALCULA O INTERANDO DA DISTRIBUICAO DE TEMPERATURA

FUNCTION DTEMPFF(P)

COMMON/DATA/RADIUS,H,ALPHAF,ALPHAS,KF,KS,RTERM,DISTANCE,FREQ
COMPLEX DTEMPFF,MF,MS,SENOH,CSENOH,C1,NUM,DEN
REAL KF,KS
PARAMETER (PI=3.1415927)

MF=CSQRT(P**2+(2.*(0.,1.)*PI*FREQ/ALPHAF))
MS=CSQRT(P**2+(2.*(0.,1.)*PI*FREQ/ALPHAS))
FI=EXP(-(P**2)*(RADIUS**2)/4.)
XJ0=BESSJ0(P*DISTANCE)

SENOH=(EXP(MF*H)-EXP(-MF*H))
CSENOH=(EXP(MF*H)+EXP(-MF*H))
C1=-1*(KS*MS*RTERM+1)

```

```
NUM= FI*MF*C1*CSENOH-FI*KS*MS*SENOH/KF
DEN=KF*(MF**2)*SENOH*C1-KS*MS*MF*CSENOH
```

```
DTEMPFF=P*XJ0*NUM/DEN
```

```
RETURN
```

```
END
```

B.4 Relação de dispersão

Este programa é mais simples, basta dar entrada nos parâmetros da amostra que ele calcula a parte real e imaginária da relação de dispersão e gera um arquivo de saída a partir destes dados.

Programa Principal

```
C ESTE PROGRAMA CALCULA A RELACAO DE DISPERSAO DA ONDA TERMICA
C SEGUNDO A. A. Maznev, J. Hartmann E M. Reichling
```

```
COMPLEX Q,QQ,XYZ,BETA
CHARACTER*20 FILEN
```

```
WRITE (*,'(A)') 'Digite o nome do arquivo de saida:'
READ (*,1) FILEN
1 FORMAT (A20)
OPEN (UNIT=1, FILE=FILEN, STATUS='NEW')
```

```
WRITE (*,'(A)') ' Digite os parametros '
WRITE (*,'(A)') ' Espessura do filme (cm)'
READ (*,*) H
WRITE (*,'(A)') ' Difusividade termica do substrato (cm2/s)'
READ (*,*) ALFAS
WRITE (*,'(A)') ' Difusividade termica do filme (cm2/s)'
READ (*,*) ALFAF
WRITE (*,'(A)') ' Condutividade termica do substrato (W/(cmK))'
READ (*,*) CONDUTS
WRITE (*,'(A)') ' Condutividade termica do filme (W/(cmK))'
READ (*,*) CONDUTF
```

```
Q0=CONDUTS/(CONDUTF*H)
```

```
DO 10, I=1,91
```

```
XLOG=-1+FLOAT(I-1)/10
```

```
F=10**XLOG
```

```
W=6.283*F
```

```
XYZ=1.-(0.,4.)*W*(1.-(ALFAS/ALFAF))/(ALFAS*(Q0**2))
```

```
QQ=((0.,1.)*W/ALFAF)+0.5*(Q0**2)*(1.-SQRT(XYZ))
```

```
Q=SQRT(QQ)
```

```
RQ=REAL(Q)
```

```
XIQ=AIMAG(Q)
```

```
BETA=SQRT(QQ-(0.,1.)*W/ALFAS)
```

```
RB=REAL(BETA)
```

```
XIB=AIMAG(BETA)
```

```
WRITE(1,20)F,RQ,XIQ,RB,XIB
```

```
20 FORMAT(5E14.5)
```

```
10 CONTINUE
```

```
STOP
```

```
END
```

Bibliografia

- [1] F. Kelemen *Thin Solid Films*, vol. 36, p. 199, 1976.
- [2] D. G. Cahill *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 2, p. 802, 1990.
- [3] K. E. Goodson and Y. S. Ju *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 29, p. 261, 1999.
- [4] K. E. Goodson and M. I. Flik *Appl. Mech. Rev.*, vol. 47, no. 3, p. 101, 1994.
- [5] F. R. Brotzen *Thin Solid Films*, vol. 207, p. 197, 1992.
- [6] M. Nonnenmacher and H. K. Wickramasinghe *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 2, p. 168, 1992.
- [7] S. Callard, G. Tallarida, A. Borghesi, and L. Zanotti *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 245, p. 203, 1999.
- [8] R. T. Swimm *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, no. 11, p. 955, 1983.
- [9] Y. Tokunaga, A. Minamide, and N. Nakada *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, p. 2900, 1995.
- [10] M. Woelker, B. K. Bein, J. Pelzl, and H. G. Walter *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 2, p. 603, 1991.
- [11] J. P. Roger, F. Lepoutre, D. Fournier, and A. C. Boccara *Thin Solid Films*, vol. 155, p. 165, 1987.
- [12] K. Plamann, *Étude de la diffusivité thermique de couches de diamant polycristallin par des méthodes photothermiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [13] A. Skumanich, H. Dersch, M. Fathallah, and N. M. Amer *Applied Physics A*, vol. 43, p. 297, 1987.
- [14] R. D. Snook, R. D. Lowe, and M. L. Baesso *Analyst*, vol. 123, p. 587, 1998.

- [15] C. E. Yeack, R. L. Meicher, and S. S. Jha *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 6, p. 3947, 1982.
- [16] H. Coufal and P. Herffele *Can. J. Phys.*, vol. 64, p. 1200, 1986.
- [17] Y. Kanemitsu and H. Nabeta *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 6, p. 715, 1991.
- [18] X. Y. Yu, L. Zhang, and G. Chen *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 6, p. 2312, 1996.
- [19] J. Opsal, A. Rosencwaig, and D. L. Willenborg *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 20, p. 3169, 1983.
- [20] E. T. Ogawa, C. Hu, and P. S. Ho *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 11, p. 6018, 1999.
- [21] E. T. Ogawa, C. Hu, and P. S. Ho *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 11, p. 6028, 1999.
- [22] S. E. Bialkowski, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. John Wiley and Sons, 1996.
- [23] O. W. Käding, H. Skurk, A. A. Maznev, and E. Matthias *Appl. Phys. A*, vol. 61, p. 253, 1995.
- [24] N. Tsutsumi and T. Kiyotsukuri *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 6, p. 442, 1988.
- [25] D. W. Tang, G. H. He, B. L. Zhou, and H. Zhang *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, no. 8, p. 4249, 1995.
- [26] B. K. Bein, J. Bolte, D. Dietzel, A. H. Daoud, G. Klaus, F. Macedo, A. Linnenbrugger, H. Bosse, and J. Pelzl *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 147, 1999.
- [27] C. A. Paddock and G. L. Eesley *J. Appl. Phys.*, vol. 60, p. 285, 1985.
- [28] B. Bonello, B. Perrin, and C. Rossignol *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, p. 3081, 1998.
- [29] S. Orain, Y. Scudeller, and T. Brousse *Rev. Metall.-Cah. Inf. Tech.*, vol. 96, no. 5, p. 667, 1999.
- [30] E. K. Hobbie and A. S. D. Reggi *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, no. 11, p. 4356, 1999.
- [31] Y. S. Touloukian, *Thermophysical Properties of Mater*, vol. 10. New York:IFI/PLENUM, 1970.
- [32] N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas, and L. C. M. Miranda *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 8, p. 3027, 1987.

- [33] Y. S. Touloukian, *Thermophysical Properties of Mater*, vol. 1. New York: IFI/PLENUM, 1970.
- [34] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. Jonh Wiley and Sons, 1980.
- [35] T. Velinov, G. Burov, K. Bransalov, J. P. Roger, and A. M. Mansanares *Journal de Physique IV*, vol. 4, pp. C7–19, 1994.
- [36] M. Reichling and H. Gronbeck *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 4, p. 1914, 1994.
- [37] A. A. Maznev, J. Hartmann, and M. Reichling *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 9, p. 5266, 1995.
- [38] J. Hartmann, P. Voigt, and M. Reichling *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 7, p. 2966, 1997.
- [39] A. M. Mansanares, *Optical detection of photothermal phenomena in operating electronic devices: temperature and defects imaging*, vol. 4 of *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, ch. 3, p. 103. SPIE Optical Engineering Press, 2000.
- [40] G. Langer, J. Hartmann, and M. Reichling *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, no. 3, p. 1510, 1997.
- [41] E. D. Palik, ed., *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985.
- [42] W. G. Driscoll and W. Vaughan, eds., *Handbook of Optics*. New York: McGraw-Hill, 1978.
- [43] P. Klocek, ed., *Handbook of Infrared Optical Materials*. marcel dekker, 1991.
- [44] J. A. Batista, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, C. C. Vaz, and L. C. Miranda, “Contrast enhancement in the detection of defects in transparent layered structures: the use of optothermal interference technique in solar cell investigation.” A ser publicado no *J. Appl. Phys.*, Nov. 2000.
- [45] N. C. Cruz, S. F. Durrant, and M. A. B. Moraes *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, vol. 36, p. 1873, 1998.
- [46] E. C. Rangel, *Implantação Iônica em filmes finos depositados por PECVD*. PhD thesis, IFGW- Unicamp, 1999.
- [47] H. Gronbeck and M. Reichling *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 11, p. 6408, 1995.

- [48] R. Petit, *L'outil mathématique*. MASSON, 1991.
- [49] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, 1968.
- [50] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing (Fortran Version)*. Cambridge University Press, 1989.