

# Detecção de defeitos em estruturas semicondutoras através da Microscopia Fototérmica de Reflexão: a interferência optotérmica e o aumento de contraste

Jerias Alves Batista

Tese apresentada ao Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade  
Estadual de Campinas, para obtenção  
do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria – IFSC/USP

Prof. Dr. Norberto Cella – IP/UERJ

Prof. Dr. Newton Cerário Frateschi – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Jaime Frejlich Sochaczewsky – IFGW/UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Campinas-SP

Janeiro de 2001

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

B32d

Batista, Jerias Alves

Detecção de defeitos em estruturas semicondutoras  
através da microscopia fototérmica de reflexão : a  
interferência optotérmica e o aumento de contraste /  
Jerias Alves Batista. -- Campinas, SP : [s.n.], 2001.

Orientador: Antonio Manoel Mansanares.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Microscópio e microscopia - Técnica.
2. Difusividade térmica. 3. Interferência (Luz).
- I. Mansanares, Antonio Manoel. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb  
Wataghin". III. Título.

*À minha esposa Rosângela, e  
ao meu pequeno Tiaguinho.*



## Agradecimentos

Certamente que é momento difícil este: por vezes consome mais tempo do que muitas horas de trabalho no laboratório! Escolher a quem agradecer nesta ocasião é penoso, porquanto são tantos os que me ajudaram – uns incessantemente, até. Entrementes devo fazê-lo

ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Manoel Masanares, pelas lições de Física, e de vida, e de companheirismo, e pela amizade;

ao Prof. Dr. Edson Correa da Silva, chefe do Grupo de Fototérmica e Ressonância Magnética, pelo incentivo e amizade;

ao Prof. Dr. Luís Carlos de Moura Miranda, da UEM, pelas úteis discussões e pelo contato com o INPE;

ao Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra, pela amizade constante e muitas lições vivenciadas;

ao Eng. Dr. Célio Costa Vaz, pelo fornecimento dos SCA's, pelas muitas discussões e informações relevantes;

ao Departamento de Física da Universidade Federal do Maranhão, pela minha liberação;

ao Prof. Dr. Antonio Pinto Neto, da UFMA, pela amizade e grande incentivo inicial;

ao Prof. Dr. Antonio Jeferson de Deus Moreno, chefe do Departamento de Física da UFMA, pelo grande esforço quando da minha licença e pela amizade;

aos meus companheiros de grupo: Dinah, Laura, Paulo Barja, Douglas Takeuti, José Roberto, Alberto, Manoel, pela amizade, convivência diária e muitas discussões que resultaram em crescimento;



ao pessoal do CTI: Marcos Pimentel, Sebastião Eleutério, Odécio e Prof. Nicolau Jannuzzi, pelo fornecimento das amostras (MOSFETs e trilhas de Poly-Si), pelas medidas elétricas e muitas discussões que me foram úteis;

ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação do IFGW: Maria Ignez, Armando e Carlinhos;

à toda a minha família, pelo encorajamento, amizade e carinho durante todos esses anos de UNICAMP;

aos meus pais, “seu Doca Batista” e “dona Lurdes”, por me darem a oportunidade de ter o que nunca possuíram: o poder da escrita;

à minha esposa Rosângela, pelo incentivo permanente, sua compreensão nas muitas noites de trabalho e pelo seu carinho;

ao CNPq, pelo auxílio financeiro; e

a Deus, por me ter concedido o beneplácito de viver dias como estes.





# S U M Á R I O

|                                                                                                   |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS .....                                                                            | viii |
| LISTA DE TABELAS.....                                                                             | ix   |
| LISTA DE SÍMBOLOS .....                                                                           | x    |
| RESUMO.....                                                                                       | xiii |
| <br>Capítulo 1 - Fundamentação Teórica e Arranjo Experimental .....                               | 1    |
| 1 - INTRODUÇÃO .....                                                                              | 1    |
| 2 – PROCESSOS FÍSICOS BÁSICOS EM FOTOTÉRMICA.....                                                 | 5    |
| 3 – MÉTODOS FOTOTÉRMICOS.....                                                                     | 10   |
| 3.1 – Microscopia Fototérmica de Reflexão.....                                                    | 13   |
| 3.1.1 – Cálculo Simplificado dos Coeficientes de Temperatura e de Drude.....                      | 13   |
| 3.1.2 – Cálculo Generalizado dos Coeficientes de Temperatura e de Drude.....                      | 19   |
| 3.1.3 – Métodos e Equipamentos (Montagem Experimental) .....                                      | 29   |
| 4 – CÁLCULO DA TEMPERATURA .....                                                                  | 35   |
| 4.1 – Ondas Térmicas.....                                                                         | 36   |
| 4.2 – Mecanismos Básicos de Transferência de Calor .....                                          | 37   |
| 4.3 – Equações Diferenciais para a Condução de Calor.....                                         | 39   |
| 4.4 – Resolução da Equação de Difusão (meios homogêneos) .....                                    | 41   |
| <br>Capítulo 2 - Interferência Optotérmica: detecção de defeitos em estruturas transparentes..... | 47   |
| 1 – INTRODUÇÃO.....                                                                               | 47   |
| 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....                                                                     | 48   |



|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....                                    | 51 |
| 4 – MODELO PARA INTERFERÊNCIA OPTOTÉRMICA MODULADA .....              | 61 |
| 4.1 – Cálculo da Refletância Modulada para Meios Estratificados.....  | 62 |
| 4.2 – Cálculo da Temperatura Modulada para Meios Estratificados ..... | 67 |
| 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E A PREVISÃO DO MODELO.....              | 69 |
| 6 – SIMULAÇÕES.....                                                   | 74 |
| 6.1 - Dependência da Refletância com os Parâmetros Geométricos .....  | 76 |
| 6.2 - Dependência da Refletância com os Parâmetros Térmicos .....     | 84 |
| 6.3 - Dependência da Refletância com os Parâmetros Ópticos .....      | 88 |
| 7 – O LASER DE PROVA COMO FATOR DE AUMENTO DA SENSIBILIDADE.....      | 91 |

### Capítulo 3 - Microscopia Fototérmica Aplicada ao Estudo de Descargas

|                                                 |     |
|-------------------------------------------------|-----|
| Eletrostáticas em MOSFET .....                  | 99  |
| 1 – INTRODUÇÃO.....                             | 99  |
| 2 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....              | 100 |
| 2.1 – Caracterização Elétrica.....              | 103 |
| 2.2 – Caracterização Fototérmica.....           | 105 |
| 2.2.1 – Antes das Descargas Eletrostáticas..... | 106 |
| 2.2.2 – Após as Descargas Eletrostáticas .....  | 110 |

### Capítulo 4 - Conclusões Gerais e Perspectivas..... 119

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| SUMMARY .....                    | 123 |
| APÊNDICE .....                   | 125 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 128 |



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Processos físicos envolvidos no sinal fototérmico.....                            | 6  |
| Figura 2 – Mecanismos para a relaxação do estado excitado. ....                              | 8  |
| Figura 3 – Coeficiente de mistura das partes real e imaginária da função dielétrica . ....   | 25 |
| Figura 4 – Arranjo experimental usado em Microscopia Fototérmica de Reflexão.....            | 30 |
| Figura 5 – Razão entre as temperaturas ac e dc em função do parâmetro $r_b/\mu$ .....        | 46 |
| Figura 6 – Esquema de um SCA . ....                                                          | 52 |
| Figura 7 – Refletância modulada em 100 Hz. ....                                              | 53 |
| Figura 8 – Medidas ópticas sobre o SCA e sobre um espelho plano.....                         | 56 |
| Figura 9 – Refletância ac e dc em uma célula solar nua em 100 Hz. ....                       | 58 |
| Figura 10 – Refletância modulada em diferentes frequências.....                              | 60 |
| Figura 11 – Razão entre picos de refletância . ....                                          | 61 |
| Figura 12 – Estrutura vertical do SCA . ....                                                 | 62 |
| Figura 13 – Resultado experimental e cálculo teórico em 100 Hz. ....                         | 70 |
| Figura 14 – Resultado teórico para 1 e 10 kHz .....                                          | 71 |
| Figura 15 – Resultado experimental e cálculo teórico em 100 kHz.....                         | 73 |
| Figura 16 – Temperatura na camada do adesivo em função da frequência. ....                   | 75 |
| Figura 17 – Efeito da focalização sobre a temperatura no adesivo. ....                       | 77 |
| Figura 18 – Efeito da focalização sobre a temperatura na célula de Si. ....                  | 79 |
| Figura 19 – Efeito da mudança na espessura da camada do adesivo sobre a sua temperatura..... | 81 |
| Figura 20 – Efeito da mudança na espessura da camada do adesivo sobre a refletância. ....    | 83 |
| Figura 21 – Efeito da mudança na difusividade térmica do adesivo sobre a temperatura. ....   | 85 |
| Figura 22 – Efeito da mudança na difusividade térmica do adesivo sobre a refletância. ....   | 87 |
| Figura 23 – Refletância em função de $dn_a/dT$ e $\alpha_{Ta}$ . ....                        | 89 |
| Figura 24 – $dR/dT$ como função do comprimento de onda para Si cristalino. ....              | 93 |
| Figura 25 – Refletância sobre uma trilha de polissilício .....                               | 94 |



|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 26 – Refletância como função do comprimento de onda para o feixe de prova em uma trilha de polissilício..... | 95  |
| Figura 27 – Refletância como função da posição sobre um MOSFET. ....                                                | 97  |
| Figura 28 – Procedimentos para aplicação de descargas eletrostáticas em MOSFET. ....                                | 102 |
| Figura 29 – Diagrama esquemático de um MOSFET. ....                                                                 | 102 |
| Figura 30 – Corrente do dreno em função da voltagem do gate antes e depois da descarga eletrostática. ....          | 104 |
| Figura 31 – Corrente de fuga do gate para o substrato após pulso de 140 V . ....                                    | 104 |
| Figura 32 – Imagem óptica do gate antes da descarga. ....                                                           | 107 |
| Figura 33 – Refletância modulada sobre MOSFET antes das descargas eletrostáticas. ....                              | 109 |
| Figura 34 – Imagem óptica do gate após pulso de 140 V.....                                                          | 111 |
| Figura 35 – Refletância modulada sobre MOSFET após pulso de 140 V.....                                              | 112 |
| Figura 36a,b – Refletância modulada (varredura em linha) sobre gate do MOSFET após pulso de 140 V.....              | 114 |
| Figura 36c,d - Refletância modulada (varredura em linha) sobre gate do MOSFET após pulso de 140V.....               | 130 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Métodos de detecção mais comuns em Fototérmica. ....                                        | 11 |
| Tabela 2 – Raios para os lasers bomba e de prova em função da lente objetiva usada no microscópio..... | 31 |
| Tabela 3 – Parâmetros ópticos, térmicos e geométricos das camadas do SCA.....                          | 64 |





## LISTA DE SÍMBOLOS

| Símbolo                 | Definição                                                          |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $C_p$                   | calor específico                                                   |
| $c$                     | velocidade da luz                                                  |
| $e$                     | carga eletrônica                                                   |
| $E$                     | campo elétrico                                                     |
| $f$                     | frequência de modulação da intensidade do laser                    |
| $I(r)$                  | distribuição gaussiana do laser de aquecimento no espaço real      |
| $I_0$                   | intensidade do laser na superfície da amostra                      |
| $I(r)$                  | distribuição gaussiana do laser de aquecimento no espaço de Hankel |
| $k$                     | condutividade térmica                                              |
| $l$                     | espessura de camadas                                               |
| $m_e$                   | massa de repouso dos elétrons                                      |
| $m_h$                   | massa de repouso dos buracos                                       |
| $1/m^* = 1/m_e + 1/m_h$ | massa efetiva dos portadores                                       |
| $\hat{n} = n + j\kappa$ | índice de refração complexo                                        |
| $n$                     | parte real do índice de refração                                   |
| $N_i$                   | número de franjas de interferência                                 |
| $N$                     | densidade de portadores livres fotogerados                         |
| $P_0$                   | potência do laser absorvida na superfície da amostra               |
| $p$                     | frequência espacial                                                |
| $Q$                     | taxa de geração de calor por unidade de volume                     |
| $q$                     | fluxo de calor                                                     |



---

|                                       |                                                            |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $R$                                   | refletância modulada                                       |
| $R_T$                                 | componente térmica da refletância                          |
| $R_N$                                 | componente de plasma da refletância                        |
| $R_0$                                 | refletância estática                                       |
| $r_p$                                 | raio do feixe de prova                                     |
| $r_b$                                 | raio do feixe de aquecimento                               |
| $r_{ef} = \sqrt{r_p^2 + r_b^2}$       | raio efetivo                                               |
| $T(r, z, t)$                          | campo de temperatura no espaço real                        |
| $\hat{T}(r, z, \omega)$               | campo de temperatura no espaço de Fourier                  |
| $\tilde{T}(p, z, \omega)$             | campo de temperatura no espaço de Hankel                   |
| $T_0$                                 | temperatura ambiente                                       |
| $T_1(r, z)$                           | componente contínua da temperatura no espaço real          |
| $T_2(r, z, \omega)$                   | componente modulada da temperatura no espaço real          |
| $\alpha = k/\rho c$                   | difusividade térmica                                       |
| $x$                                   | coordenada do plano da amostra                             |
| $z$                                   | direção de propagação dos feixes de aquecimento e de prova |
| $\alpha_T$                            | coeficiente de expansão térmica                            |
| $\beta_1$                             | parâmetro de decaimento da onda térmica ou de plasma       |
| $\beta = 4\pi\kappa/\lambda$          | coeficiente de absorção óptica                             |
| $\epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2$ | função dielétrica                                          |
| $\epsilon_1$                          | parte real da função dielétrica                            |
| $\epsilon_2$                          | parte imaginária da função dielétrica                      |
| $\epsilon_0$                          | permissividade no vácuo                                    |
| $\epsilon_\infty$                     | permissividade em altas frequências                        |

---



---

|                                    |                                                                       |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $\varepsilon$                      | emissividade                                                          |
| $\xi = \sqrt{\rho^2 + \sigma^2}$   | número de onda térmica 3D                                             |
| $\theta = N_l \lambda_p / 2nd$     | ângulo de inclinação                                                  |
| $\kappa$                           | parte imaginária do índice de refração                                |
| $\lambda_p$                        | comprimento de onda do feixe de prova                                 |
| $\lambda_b$                        | comprimento de onda do feixe de aquecimento (bomba)                   |
| $\mu = \sqrt{\alpha / \pi f}$      | comprimento de difusão térmica                                        |
| $\rho$                             | densidade                                                             |
| $\sigma = \sqrt{j\omega / \alpha}$ | número de onda térmica 1D                                             |
| $\sigma_{SB}$                      | constante de Stefan-Boltzmann                                         |
| $\tau_n$                           | tempo de vida dos elétrons                                            |
| $\tau_h$                           | tempo de vida dos buracos                                             |
| $\varphi$                          | fase óptica                                                           |
| $\Psi_1, \Psi_2$                   | coeficientes de mistura das funções $\varepsilon_1$ e $\varepsilon_2$ |
| $\omega_0 = 2\pi c / \lambda_p$    | frequência óptica do laser                                            |
| $\omega = 2\pi f$                  | frequência angular de modulação da intensidade do laser               |

---



## RESUMO

A Ciência Fototérmica compreende uma grande variedade de fenômenos e métodos baseados na conversão de energia óptica em calor. A energia óptica absorvida é convertida em energia térmica em um grande número de materiais – sólidos, líquidos e gasosos. Embora os processos de absorção nos materiais sejam seletivos, é comum aos estados excitados em átomos e moléculas perderem sua energia de excitação através de uma série de transições não-radiativas que resultam em aquecimento do material. Tais processos constituem a base para os Métodos Fototérmicos. A Microscopia Fototérmica de Reflexão tem se mostrado uma ferramenta útil na determinação de propriedades ópticas, térmicas e de transporte eletrônico em substratos semicondutores, dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos. Sua sensibilidade, conjugada à sua resolução espacial, capacita-a a detectar variações nos perfis de temperatura causadas por diferenças estruturais, bem como por defeitos em escalas micrométricas. O objetivo geral deste trabalho é a aplicação da técnica Microscopia Fototérmica de Reflexão na caracterização de defeitos em estruturas semicondutoras. Particular atenção será dada ao aumento da sensibilidade e do contraste dos resultados experimentalmente obtidos.

Inicialmente serão discutidos aspectos físicos da geração do sinal fototérmico. Veremos que o mecanismo indutor da resposta de um material ao aquecimento modulado pode ser entendido em termos da modulação induzida no seu índice de refração. Em materiais com baixa atividade eletrônica, a refletância modulada de um feixe de prova está baseada na dependência da refletância do material com a temperatura; em materiais eletronicamente ativos, entretanto, além desta contribuição, a densidade de portadores livres fotoinduzida também contribui para a modulação da refletância. A geração de portadores resultantes de processos térmicos será desprezada.





Em seguida mostraremos como heterogeneidades estruturais em sistemas multicamadas afetam o sinal fototérmico. Especificamente neste ponto, exploraremos a conjugação dos fenômenos de interferência óptica modulada termicamente visando o aumento do contraste do sinal. Contrastes de aproximadamente 100% foram obtidos em células solares usando-se interferência optotérmica, enquanto valores de apenas 15% foram obtidos pela interferência óptica convencional. Outrossim, será mostrado como a sensibilidade do sinal fototérmico pode ser significativamente aumentada pela escolha adequada de elementos de sondagens mais apropriados para medir efeitos da variação de temperatura. Aumento na sensibilidade de aproximadamente 200% foi obtido para o caso de trilhas de polissilício usando-se lasers de prova com diferentes comprimentos de onda.

A última parte do trabalho será dedicada ao estudo de danos causados por descargas eletrostáticas. Este fenômeno é um dos principais problemas em diversas etapas do processo de construção, encapsulação e uso de dispositivos microeletrônicos de efeito de campo. A metodologia convencional de investigação da degradação está baseada em características elétricas. Medidas da voltagem de limiar e correntes de fuga permitem o monitoramento da degradação durante os testes. Estes tipos de medidas levam em conta os danos globais na estrutura, não sendo possível, portanto, revelar a posição exata do dano, nem sua extensão espacial. Neste contexto, a Microscopia Fototérmica de Reflexão se apresenta como uma ferramenta assaz importante na detecção, localização e monitoramento das evoluções espacial e temporal dos efeitos decorrentes das descargas eletrostáticas sobre a estrutura dos dispositivos.



# Capítulo 1

## Fundamentação Teórica e Arranjo Experimental

### 1 - INTRODUÇÃO

A Ciência Fototérmica compreende um grupo de métodos altamente sensíveis usados para medir absorção óptica, propriedades térmicas e eletrônicas de materiais sólidos, líquidos e gasosos. A Fototérmica está baseada na mudança foto-induzida no estado térmico da amostra. A energia óptica absorvida resulta em aquecimento do material. Este aquecimento produz aumento na temperatura, bem como mudanças nos parâmetros termodinâmicos da amostra que estão relacionados com a temperatura, como por exemplo, a pressão e a densidade. Medidas de temperatura, pressão, e mudanças na densidade do meio se constituem a base para os *Métodos Fototérmicos*.

As aplicações mais gerais dos métodos fototérmicos podem ser divididas em dois grupos distintos, quais sejam:

- ◆ aplicações nas quais os detalhes dos processos de absorção óptica são deduzidos a partir do monitoramento do aquecimento resultante. O objetivo é a determinação da estrutura de bandas de energia do material. Este é o grupo das espectroscopias, e
- ◆ aplicações nas quais uma fonte óptica é usada como uma forma precisa e controlada de aquecimento para monitorar propriedades térmicas, ópticas, heterogeneidades estruturais, etc. Este é ramo das microscopias.

Os métodos fototérmicos parecem ser indiretos quanto à análise da absorção óptica. Indiretos no sentido da concepção usualmente empregada pelos métodos de espectroscopia de transmissão, onde a transmitância é medida diretamente. Embora a transmitância da luz usada para excitar a amostra não seja medida, mas sim o efeito resultante da absorção óptica sobre suas propriedades, no contexto mais geral os métodos fototérmicos são formas mais diretas de medir a absorção óptica de um material do que as espectroscopias de transmissão. O aquecimento da amostra é uma consequência direta da absorção óptica, de modo que o sinal fototérmico medido está diretamente ligado à absorção de luz. Espalhamentos e perdas por reflexões espúrias não produzem sinal fototérmico. Conseqüentemente, este método é mais adequado do que os métodos de transmissão para aplicações em materiais sólidos e superfícies espalhadoras.

Existem pelo menos duas razões para que os métodos fototérmicos sejam mais sensíveis à absorção óptica do que os métodos de transmissão. Primeiro, o efeito fototérmico pode amplificar significativamente o contraste do sinal óptico medido. Este aumento no contraste depende das propriedades térmicas e ópticas da amostra, da potência da fonte de luz usada para excitá-la, bem como dos parâmetros geométricos do sistema. Como a potência da excitação óptica e a geometria do sistema são variáveis, o aumento no contraste pode ser realmente muito grande, mesmo para amostras com propriedades térmicas e ópticas muito pobres. Neste trabalho mostraremos um aumento no contraste do sinal fototérmico de aproximadamente 100% para uma amostra de silicone, explorando os fenômenos das interferências óptica e térmica combinadas. Também será mostrado que a sensibilidade do sinal fototérmico pode ser significativamente aumentada escolhendo-se elementos de sondagens mais adequados para medir efeitos da variação de temperatura usando-se, por exemplo, diferentes lasers de prova em diferentes comprimentos de onda. O problema maior deste método não reside no limite de detecção, mas sim na absorvância da amostra. Uma segunda razão é que a precisão dos resultados em fototérmica é, geralmente, melhor do que nas medidas de transmitância.

A grande sensibilidade dos métodos fototérmicos os torna adequados para aplicações em amostras com baixa absorvância. A magnitude do sinal fototérmico depende do método específico

usado para detectar o efeito fototérmico e também do tipo de amostra que está sendo analisada. Diferentes limites de detecção já foram registrados, sendo que valores de variação de temperatura tão baixos quanto  $10^{-7}$  K podem ser detectados com arranjos otimizados [1].

Os sinais fototérmicos dependem das propriedades termodinâmicas e de transferência de energia da amostra. Mudanças na temperatura que resultam da absorção óptica estão diretamente relacionadas com a capacidade e a condutividade térmicas. Por causa disto, uma medida absoluta da temperatura se torna difícil. As propriedades térmicas e ópticas da amostra devem ser conhecidas com grande acurácia, ou o experimento deve ser calibrado com amostras cujas propriedades sejam bem conhecidas. Com experimentos calibrados, propriedades térmicas estáticas e dinâmicas podem ser medidas.

As técnicas fototérmicas têm sido aplicadas com grande abrangência em muitas e diferentes áreas da ciência. Um bom exemplo desta abrangência pode ser encontrada nos resumos da última conferência mundial sobre este tema (*XI International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*), realizada em Kyoto, Japão, em junho de 2000. Podemos destacar as áreas mais comuns onde os métodos fototérmicos estão sendo aplicados:

- ◆ em materiais sólidos, como por exemplo, semicondutores, vidros, cerâmicas, polímeros, metais, etc - possuem aplicações que variam desde a medida da espessura de um filme simples à obtenção de padrões de fissuras em estruturas aeronáuticas e espaciais;
- ◆ em materiais líquidos, por exemplo, água, combustíveis e soluções químicas em geral – as aplicações vão da identificação de impurezas em combustíveis à obtenção de constantes catalíticas em reações químicas;
- ◆ em materiais gasosos, cujas aplicações vão desde a detecção de poluentes ambientais à determinação dos processos de amadurecimento em frutas;
- ◆ em materiais pastosos, cujas aplicações determinam o grau de pureza em margarinas e extratos vegetais;
- ◆ em materiais alimentícios, cujas aplicações mais relevantes dão conta da determinação do grau de contaminação em matérias-primas;

- ◆ em materiais biológicos, cujas aplicações principais estão concentradas no estudo da fotossíntese, ação de herbicidas e, mais recentemente, no auxílio ao desenvolvimento de plantas clonadas;

- ◆ e também em aplicações médicas, cuja ênfase está concentrada na determinação de tumores cancerígenos, estudo de estratos epidérmicos, bem como no estudo da difusão de remédios através da pele humana.

Em todas estas aplicações as propriedades físicas mais comumente medidas são: velocidade de ondas acústicas [2], velocidade de recombinação em semicondutores [3]; difusividade térmica [4-6], condutividade térmica [7-9], difusividade eletrônica [10], tempos de vida de portadores [11-13]; temperatura [14], índice de refração [15], espessuras de filmes e camadas [16,17]; delaminações de filmes [18], coeficiente de absorção óptica [19,20], coeficiente de expansão volumétrica [21]; resistências térmicas [22-25]; constantes de reações químicas [26] e imageamento de estruturas [27-31].

Um experimento de fototérmica geralmente é feito usando-se um laser como fonte de excitação. Como apontado por Bialkowski na referência [62], existem pelo menos duas vantagens nisto. A primeira é a alta pureza espectral e sua intensidade. Para uma amostra com determinado coeficiente de absorção óptica, a temperatura gerada será proporcional à potência do laser fornecida para ela, no caso de excitação contínua (ou modulada) ou à sua energia, no caso de excitação pulsada. Em geral, o sinal fototérmico é proporcional à mudança de temperatura na amostra. Portanto, quanto maior a potência ou energia fornecida para a amostra, maior será o sinal resultante. A segunda razão é a coerência espacial. A mudança de temperatura não é proporcional somente à potência ou energia do laser; ela é inversamente proporcional ao volume do material dentro do qual a radiação é absorvida, uma vez que a capacidade térmica muda com a quantidade da substância. As propriedades de coerência espacial e temporal das fontes lasers permitem que a luz seja focalizada em volumes limitados apenas pela difração. Os pequenos volumes de amostra usados em algumas versões da fototérmica aumentam a amplitude do sinal, fazendo com que a técnica possa ser usada em estruturas microscópicas e materiais heterogêneos.

## 2 – PROCESSOS FÍSICOS BÁSICOS EM FOTOTÉRMICA

Os processos físicos básicos responsáveis pela geração do sinal fototérmico estão esquematizados na figura 1. A apresentação em série de alguns processos não deve ser vista como ocorrendo desta forma na natureza. Ela foi desenvolvida assim apenas por questões didáticas. As linhas cheias representam processos que estão diretamente relacionados com a Microscopia Fototérmica de Reflexão, como será visto mais adiante; as linhas pontilhadas representam processos que ocorrem com os outros métodos fototérmicos. A radiação óptica de um laser é usada para excitar a amostra (processo 1). A amostra absorve parte desta radiação, aumentando sua energia (processo 2). A resposta do sistema a este aumento na energia ocorre mediante os processos de relaxação (processo 3), tendo como resultado imediato o aquecimento da amostra (processo 5). No caso de materiais semicondutores, a absorção óptica resultará num acréscimo da densidade de portadores livres (processo 4); as variações neste plasma fotogerado resultarão em aquecimento da amostra via relaxação rápida de elétrons para o fundo da banda de condução (buracos para o topo da banda de valência), bem como através da recombinação dos elétrons com os buracos da banda de valência ou com impurezas localizadas na região do *gap*. Além de ter influência direta sobre a temperatura, as variações no plasma fotogerado também induzem mudanças no índice de refração do material (processo 9) através das variações dos campos elétricos internos.

O aquecimento da amostra resulta na perturbação de três propriedades termodinâmicas básicas para a geração do sinal fototérmico: pressão (processo 6), temperatura (processo 7) e a densidade (processo 8). O aumento da energia interna resulta em uma mudança na temperatura da amostra. Esta mudança na temperatura resulta em aumento da pressão no fluido circunvizinho à amostra, ou mesmo dentro dela. As mudanças na pressão que ocorrem sob aquecimento periódico ou pulsado podem ser detectadas usando-se um microfone ou outro transdutor de pressão para monitorar as ondas acústicas, como será visto adiante no método fotoacústico (processo 13). A mudança da temperatura também resulta em uma mudança na densidade da amostra. Se a

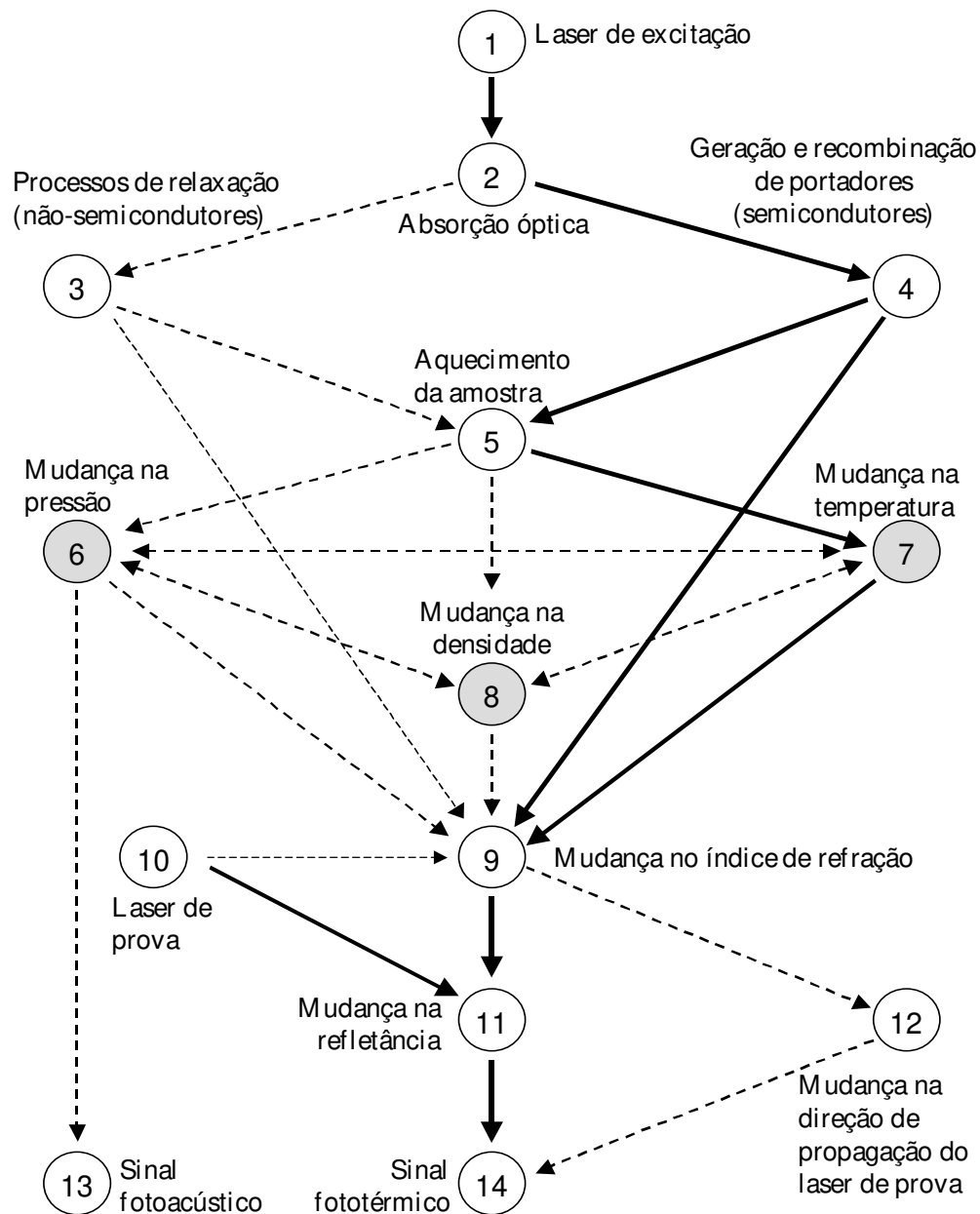


Figura 1 – Processos físicos envolvidos no sinal fototérmico. A absorção de luz seguida pela relaxação não radiativa de estados excitados resulta em mudanças na temperatura, pressão e densidade da amostra. A mudança na temperatura é o principal processo responsável pela mudança no índice de refração em amostras sólidas, a qual será sondada por uma grande variedade de métodos. As linhas cheias representam processos diretamente ligados à Microscopia Fototérmica de Reflexão.



mudança na temperatura foto-induzida ocorre mais rápido do que o tempo requerido pela amostra para se expandir, ou em alguns casos, se contrair, a rápida mudança na temperatura resultará em uma mudança na pressão. A perturbação na pressão se dispersará como uma onda acústica. Uma vez que a pressão é restabelecida, uma mudança na densidade proporcional à temperatura permanecerá. Em todo caso, sempre existirá uma mudança na temperatura induzida pela absorção de energia.

Combinadas, as mudanças na temperatura e densidade afetam outras propriedades da amostra. Em particular, a sensibilidade dos métodos fototérmicos está baseada na medida da mudança do índice de refração (processos 9 e 12) que ocorre com as mudanças na temperatura e densidade da amostra, ou de propriedades que estejam intrinsecamente relacionadas com o índice de refração, como é o caso da refletância (processo 11). Os aparatos desenvolvidos com o objetivo de medir essas grandezas físicas usam comumente um laser de prova (processo 10).

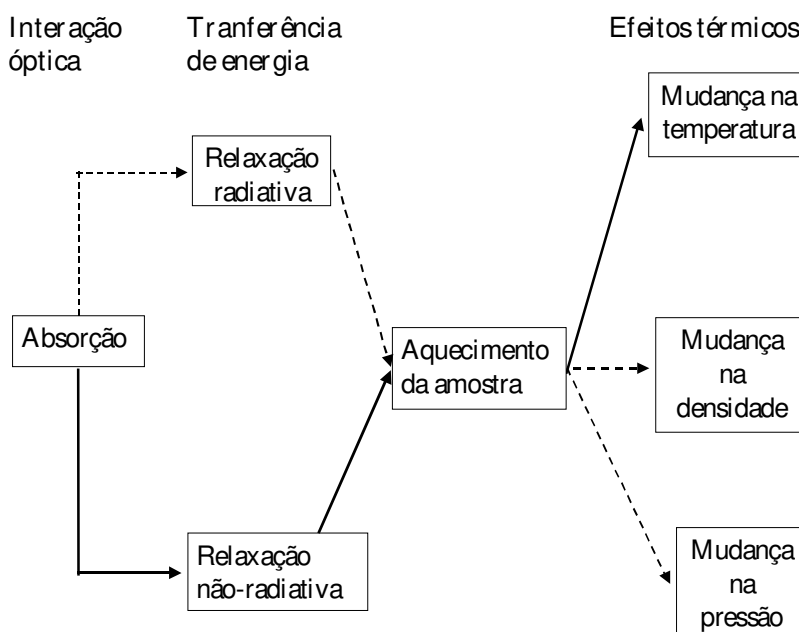
Existem três áreas que devem ser consideradas quando se tenta obter uma descrição quantitativa do sinal fototérmico. A primeira é a descrição da absorção óptica e dos processos de relaxação dos estados excitados. A excitação óptica seguida de relaxação resulta em aquecimento da amostra. As taxas de excitação-relaxação e a quantidade de estados excitados controlam a taxa da produção de calor. As etapas de transferência de energia que precisam ser levadas em conta estão mostradas na figura 2. Novamente, estamos interessados somente nos processos indicados pelas linhas cheias. A energia é transferida para a amostra principalmente pela absorção óptica; os processos de espalhamentos inelásticos, em geral, são ineficientes, de tal forma que a quantidade de energia perdida para a amostra é muito pequena.

Após a absorção os elétrons estão em seus estados excitados. A relaxação transfere a energia para a amostra. A relaxação radiativa não resulta em completa perda de energia absorvida, mas parte perde-se pela emissão de luz. A relaxação não-radiativa transfere toda a sua energia para a amostra, resultando em aquecimento desta. Todos esses processos de relaxação produzem excesso de energia na forma de calor. O calor aumenta a energia interna da amostra, e esta responderá à alteração deste estado. Nosso interesse será focalizado no aquecimento

induzido pela relaxação não-radiativa.

A segunda área é aquela da relaxação térmica. Após a absorção óptica, a amostra estará fora do equilíbrio térmico com a sua vizinhança; o efeito disto é o estabelecimento de gradientes térmicos, que resultará em transporte de calor. O calor é transferido dentro da amostra de tal maneira a restabelecer seu equilíbrio térmico. A relaxação produz mudanças na temperatura, pressão e também na densidade da amostra.

A terceira área é a da geração do sinal propriamente. Os sinais fototérmicos são baseados nas mudanças da temperatura ou relacionados com as propriedades termodinâmicas da amostra. Em geral estas propriedades são monitoradas através do índice de refração, da refletância, da emitância, da pressão, bem como do acoplamento térmico entre a amostra e sua vizinhança. Propriedades como temperatura, densidade e pressão podem afetar o índice de refração de um meio. Além disso, o índice de refração pode mudar com a densidade de estados excitados. Alguns métodos foram desenvolvidos para provar de forma direta ou indireta mudanças no índice de



*Figura 2 - Alguns mecanismos para a relaxação do estado excitado. Os primeiros passos são interação óptica, transferência de energia, aquecimento da amostra e efeitos térmicos. Relaxação radiativa e reações fotoquímicas podem resultar em aquecimento em algumas amostras.*

refração, enquanto outros detectam a temperatura e pressão. Entretanto, os métodos mais sensíveis medem os gradientes espaciais e derivadas destas grandezas, em vez de seus valores absolutos.

Tipicamente, os métodos fototérmicos utilizam componentes nos seus aparatos experimentais que podem ser resumidos nos seguintes itens:

- 1) laser para excitação (bomba)
- 2) amostra
- 3) laser de prova (ou sonda)
- 4) filtro espacial para o feixe de prova/bomba e elementos ópticos
- 5) detector
- 6) equipamento para processamento do sinal

O laser de excitação é usado para aquecer a amostra; geralmente se usa um laser de íons de Argônio ou YAG para este propósito. O laser de prova monitora as mudanças no índice de refração; tipicamente se usa um laser de He-Ne ou um laser-diodo como sonda. As características de propagação do feixe de prova serão alteradas pelo índice de refração. O filtro espacial pode ser usado no sentido de selecionar aquela componente do feixe de prova que foi alterada pelo gradiente de índice, e também no sentido de tornar as dimensões de ambos os feixes microscópicas, dependendo da aplicação. Em algumas configurações o “filtro espacial” pode ser um microscópio metalúrgico através do qual ambos os feixes são focalizados sobre a amostra. O detector monitora mudanças na potência de um feixe de prova que é refletido na superfície da amostra ou variações de pressão em uma cavidade. Em geral o detector é um fotodiodo, microfone, sensor piezelétrico, câmara CCD, etc. Os sinais gerados pelo detector são processados por um aparato eletrônico-computacional, geralmente um amplificador síncrono (*lock-in*), para aumentar a relação sinal-ruído, acoplado a um computador.

### 3 – MÉTODOS FOTOTÉRMICOS

As mudanças de temperatura resultantes dos efeitos fototérmicos podem ser detectadas usando-se uma grande variedade de métodos. A tabela 1 mostra alguns dos métodos mais empregados na caracterização de materiais. A temperatura pode ser medida diretamente usando termopares ou termistores, com o método chamado *Calorimétrico* [32]. A temperatura também pode ser medida usando-se um sensor piroelétrico, com a técnica *Fotopiroelétrica* [33]. Mudanças na temperatura podem ser medidas indiretamente através de métodos que monitoram a emissão infravermelha, visto que esta radiação está diretamente ligada à temperatura na amostra. A *Radiometria Infravermelha* [34-37] é muito adequada para monitorar ondas de plasma em semicondutores, além de apresentar grande potencial para aplicações não-destrutivas e obtenção de imagens térmicas de amostras relativamente grandes.

Outro método que mede indiretamente a temperatura explora a refletância da amostra. A *Microscopia Fototérmica de Reflexão* [38] mede diretamente variações na refletância da amostra associadas ao gradiente de temperatura, ou, no caso de amostras semicondutoras, também às mudanças na densidade de portadores foto-gerados. Este método tem grandes potencialidades de aplicação nas mais diversas áreas, sobretudo em óptica e microeletrônica. Esta foi a técnica empregada neste trabalho e será analisada com mais detalhe posteriormente.

Dois outros parâmetros termodinâmicos que são comumente explorados em Fototérmica são a pressão e a densidade. As mudanças na pressão que ocorrem sob aquecimento periódico ou pulsado podem ser detectadas usando-se um microfone ou outro transdutor de pressão para monitorar as ondas acústicas. O método *Fotoacústico* está baseado na medida desta onda de pressão. Este é o mais antigo e tradicional dos métodos fototérmicos, descoberto por Alexandre Graham Bell em 1880. Bell observou que a incidência de luz solar intermitente sobre uma amostra fortemente absorvedora produzia um som audível que emanava da substância. Ele, entretanto, não conectou sua descoberta ao tratamento matemático de Ångström para a difusão de ondas térmicas. Isto só foi feito quase um século mais tarde por Allan Rosencwaig e Allen

Gersho [39], que explicaram o fenômeno por meio de um pistão acústico no gás vizinho ao meio sólido absorvedor.

Embora os fenômenos físicos que dão origem aos métodos acima mencionados sejam os mesmos, as técnicas são tratadas separadamente, razão da metodologia empregada para o monitoramento do parâmetro intrínseco a cada uma delas: variação da refletância, pressão e emissividade.

No estado estacionário e sob condição isobáricas, a densidade está relacionada com a temperatura através do coeficiente de expansão volumétrica. Mudanças na densidade dependentes da temperatura são difíceis de serem medidas diretamente. Mas as mudanças na densidade podem afetar a amostra de várias maneiras. Em amostras sólidas, estas mudanças alteram as dimensões físicas das superfícies. Mudanças nas dimensões da amostra (expansão ou contração) dão origem a dois métodos ópticos para monitorar a temperatura, baseados na deformação da superfície. Uma deformação homogênea desloca a superfície da amostra. Métodos interferométricos podem ser usados em amostras refletoras. Deslocamentos na superfície da ordem de  $\lambda/1000$  podem ser medidos usando *Interferometria Fototérmica*,

*Tabela 1 – Métodos de detecção mais comuns em Fototérmica.*

| Parâmetro termodinâmico | Propriedade medida       | Técnica de detecção                                                |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Temperatura             | Temperatura              | Calorimetria                                                       |
|                         |                          | Fotopiroelétrica                                                   |
|                         | Refletância              | Microscopia Fototérmica de Reflexão                                |
|                         | Emissão infravermelha    | Radiometria Infravermelha                                          |
| Pressão                 | Onda acústica            | Espectroscopia Fotoacústica                                        |
| Densidade               | Índice de refração       | Interferometria                                                    |
|                         |                          | Lente Térmica                                                      |
|                         |                          | Deflexão Fototérmica (Efeito Miragem)                              |
|                         |                          | Difração Fototérmica                                               |
|                         | Deformação da superfície | Microscopia Fototérmica de Deflexão<br>Interferometria Fototérmica |

de modo que este método pode ser usado para medir com grande sensibilidade a absorção óptica da amostra. Mudanças na densidade espacialmente heterogêneas também podem causar deformações localizadas na superfície (deformações termoelásticas). Isto é o que ocorre, por exemplo, quando se incide um laser sobre uma amostra, de modo que apenas uma pequena região desta fica aquecida. Um segundo laser (de prova) terá seu ângulo de reflexão alterado ao incidir sobre uma região onde tal deformação ocorrer. Medidas da variação angular do feixe de prova refletido dão origem à *Microscopia Fototérmica de Deflexão* [17].

A mudança na densidade da amostra fototermicamente induzida produz mudanças no índice de refração. Em amostras transparentes, o índice de refração dependente da temperatura pode ser medido diretamente. Em amostras opacas, contudo, mede-se a mudança do índice de refração com a temperatura no fluido vizinho a esta. Todos os métodos desenvolvidos para monitorar índice de refração estão baseados em três princípios básicos de propagação da luz: mudança no caminho óptico, refração e difração. As mudanças no caminho óptico podem ser medidas com a interferometria; esta metodologia explora mudanças na intensidade de um laser de prova sobre um detector. Existem vários esquemas interferométricos utilizados para detectar mudanças no caminho óptico induzidas por efeitos fototérmicos. Todos esses métodos podem ser classificados como métodos de *Interferometria*.

Gradientes espaciais no índice de refração resultam em uma mudança na direção de propagação do laser de prova. Assim, o feixe de prova sairá da amostra com sua direção de propagação ligeiramente alterada relativamente ao ângulo de incidência. Esta inclinação no “caminho” da luz é conhecida como *Deflexão Fototérmica ou Efeito Miragem*. Este é um dos mais populares e importantes métodos fototérmicos, dado a sua facilidade para sondar superfícies independentemente do tamanho da amostra. Desde a introdução deste método por A.C. Boccara e D. Fournier [40], ele tem sido largamente empregado como um dos mais sensíveis métodos espectroscópicos em sólidos e é usado para sondar amostras com ultra-baixa absorptância [41].

Um fenômeno comumente observado em materiais transparentes é a focalização (ou desfocalização) de um laser de prova quando este atravessa uma amostra cujo perfil de índice de

refração depende da posição. Isto ocorre quando os perfis de índice de refração são curvados. Desta forma, a amostra termicamente perturbada pode funcionar como uma lente. A intensidade do feixe de prova que passa por uma pequena abertura (*pinhole*) posicionada após a amostra varia de acordo com a formação da lente termicamente induzida. Métodos fototérmicos dedicados ao estudo da indução de tais fenômenos são chamados *Lentes Térmicas*. Uma extensa revisão sobre este assunto pode ser encontrada em Franko *et al.* [42]. Alguns aparatos experimentais medem o sinal devido aos efeitos combinados de alguns dos fenômenos acima discutidos. Por exemplo, Bertolotti *et al.* [43] relataram resultados para medidas de deflexão fototérmica e expansão termoelástica.

Finalmente, a modulação periódica espacial do índice de refração resulta em uma grade de difração no volume do material. A grade fotoinduzida difratará o laser de prova de acordo com a lei de Bragg. A quantidade de luz difratada é proporcional à mudança no índice de refração. Métodos fototérmicos baseados na medida desse fenômeno são chamados *Difração Fototérmica* [44].

Obviamente que a separação dos parâmetros termodinâmicos na tabela 1 não é absoluta. Por exemplo, mudanças no índice de refração não são induzidas apenas por mudanças na densidade do material, mas também pela temperatura. Mudanças na pressão também são induzidas pela temperatura. Esta separação é apenas didática e mostra implicitamente a aplicação dos métodos fototérmicos em diferentes tipos de materiais.

### 3.1 – Microscopia Fototérmica de Reflexão

#### 3.1.1 – Cálculo Simplificado dos Coeficientes de Temperatura e de Drude

O mecanismo de geração do sinal fototérmico pode ser entendido em termos da modulação induzida no índice de refração de um material iluminado periodicamente. Em

materiais eletronicamente inativos, ou com baixa atividade eletrônica, a refletância modulada de um feixe de prova está baseada na dependência da refletância da amostra com a temperatura. Em geral, para amostras sólidas, uma pequena excursão da temperatura  $\Delta T$  em torno de uma temperatura média de referência  $T_0$ , induzida pela absorção óptica do laser de aquecimento, causará uma correspondente mudança fracional na refletância  $\Delta R_T$  do feixe de prova dada por

$$\frac{\Delta R_T}{R_0} = \frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial T} \right) \Delta T \quad (1.1)$$

onde  $R_0$  é a refletância na temperatura de referência  $T_0$ , e  $1/R_0(\partial R/\partial T)$  é o coeficiente de temperatura da refletância, que em geral é uma função do material da amostra, de sua temperatura e também do comprimento de onda do feixe de prova. No caso de um material semiconductor, a introdução de impurezas (via implantação iônica, por exemplo) influenciará a temperatura local de várias maneiras: o coeficiente de absorção óptica aumentará, resultando em um aumento da energia na superfície; os coeficientes de transporte térmico e eletrônico diminuirão, razão pela qual o calor ficará mais confinado à região iluminada pelo feixe de aquecimento. Desta forma, a temperatura local e a refletância terão seus valores alterados em relação àqueles de uma amostra sem defeitos [34].

Mandelis e Wagner desenvolveram um método simples para medir este coeficiente de temperatura [45]. Uma amostra de Si foi montada sobre os terminais de uma placa de Al enrolada com uma resistência elétrica submetida a uma corrente dc. A refletância foi monitorada com um laser de He-Ne e um fotodiodo. A temperatura da amostra foi determinada com um termopar acoplado à placa de Al, na mesma posição da amostra de Si. Para um dada diferença de temperatura  $\Delta T = T_2 - T_1$ , o valor de  $\partial R/\partial T$  foi obtido usando a seguinte expressão [45]

$$\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{R}{\Delta T} \left[ \frac{V(T_2)}{V(T_1)} - 1 \right] \quad (1.2)$$



onde  $R$  é a refletância nominal da amostra e  $V(T_i)$  é o sinal do fotodiodo na temperatura  $T_i$ . O valor obtido para este parâmetro foi de  $6,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  para Si monocristalino, no comprimento de onda do feixe de prova de  $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$ . O intervalo de temperatura usado no experimento foi de 25 a 75 °C. Considerando que a refletância do Si neste comprimento de onda é  $R_0 \approx 0,35$ , achamos o valor  $1/R_0(\partial R/\partial T) \approx 1,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Este coeficiente de temperatura também pode ser obtido a partir de cálculos fenomenológicos [46]. Sabemos que a refletância de um material para o caso de incidência normal está intrinsecamente ligada ao seu índice de refração  $\hat{n} = n + j\kappa$  através dada seguinte relação:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \cong \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.3)$$

onde  $n$  e  $\kappa$  são as partes real e imaginária do índice de refração, respectivamente. Os experimentos de fototérmica geralmente usam lasers de prova cujos comprimentos de onda estão entre  $630 < \lambda_p < 780 \text{ nm}$ . Para  $\lambda_p = 632,8 \text{ nm}$  (laser He-Ne) a parte real do índice de refração para o silício é 3,9, enquanto a parte imaginária  $\kappa < 0,03$ . Nestes casos a aproximação usada na equação (1.3) fica justificada. A amplitude do efeito induzido é expressa pela derivada parcial da refletância em relação à temperatura,  $\partial R/\partial T$ , que está ligada ao índice de refração por:

$$\frac{\partial R}{\partial T} = \frac{\partial R}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial T} \quad (1.4)$$

Derivando a expressão (1.3) com relação a  $n$ , temos

$$\frac{\partial R}{\partial n} = \frac{4R}{n^2 - 1} \quad (1.5)$$

Devemos observar que nos experimentos de fototérmica medimos uma variação relativa na refletância (equação 1.1). Portanto, devemos introduzir esta variação relativa na refletância e também no índice de refração:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \left( \frac{n}{R} \frac{\partial R}{\partial n} \right) = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \left( \frac{4n}{n^2 - 1} \right) \quad (1.6)$$

Como podemos observar, a componente de temperatura para a refletância depende linearmente com  $\partial n / \partial T$  do material. O valor da constante  $1/n(\partial n / \partial T)$  foi obtido por Weakliem e Redfield [47]. Estes autores concluíram que a refletância do silício varia pouco com a temperatura ( $\approx 3\%$  no intervalo de 25 a 200 °C), principalmente para lasers de prova com energia abaixo de 3 eV. A dependência de  $\Delta R$  com a temperatura corresponde a um aumento fracional do índice de refração com o aumento da temperatura de  $1/n(\partial n / \partial T) \approx 1,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Usando o valor de  $n$  acima e este último resultado, o coeficiente de temperatura vale  $1/R_0(\partial R / \partial T) \approx 1,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Um fato importante a ser destacado aqui é que o efeito relativo gerado pela elevação da temperatura sobre a refletância é da mesma ordem de grandeza que aquele gerado sobre o índice de refração.

Especificamente no caso de materiais semicondutores, existe uma segunda contribuição para a refletância da amostra que provém do uso de fontes ópticas cuja energia do fóton seja maior do que a energia do *gap* do material [48]. A absorção da luz pela amostra altera a densidade de portadores,  $N$ . A dependência funcional é a mesma do caso da temperatura, ou seja,

$$\frac{\Delta R_N}{R_0} = \frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right) \Delta N \quad (1.7)$$

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

$$\frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial N} = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial N} \left( \frac{n}{R_0} \frac{\partial R}{\partial n} \right) = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial N} \left( \frac{4n}{n^2 - 1} \right) \quad (1.8)$$

$\Delta R_N$  é a excursão da refletância induzida pela mudança na densidade de portadores fotogerados,  $\Delta N$ . Analogamente ao caso do coeficiente de temperatura para a refletância, o coeficiente de portadores  $(1/R_0) \partial R / \partial N$  pode ser obtido a partir de cálculos [48, 49]. Um valor obtido para Si monocristalino é  $(1/R_0) \partial R / \partial N \approx -10^{-22} \text{ cm}^3$ . Para obter uma expressão analítica para esta constante devemos levar em conta o modelo de Drude para o movimento de portadores livres [46].

Os elétrons e buracos fotogerados são cargas elétricas que estão livres para se movimentarem pelo material. Na presença de uma onda eletromagnética modulada estas cargas ficam sujeitas a uma força que impõe um movimento oscilatório amortecido. Para determinar o efeito deste movimento sobre o índice de refração, consideremos inicialmente o movimento de um elétron livre submetido a um campo elétrico de intensidade  $E$ ,

$$m_e \frac{d^2 z}{dt^2} = -eE \quad (1.9)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron e  $e$  a sua carga elétrica. Para uma onda eletromagnética, como é o caso de um laser de prova, a intensidade do campo elétrico é modulada na frequência óptica  $\omega_0 = 2\pi c / \lambda_p$ , onde  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do laser de prova. Supondo que a dependência temporal do campo elétrico tenha a forma  $e^{j\omega_0 t}$ , a amplitude da componente oscilatória dos elétrons na frequência  $\omega_0$  ao longo de uma determinada direção  $z$  é escrita como

$$z = \frac{eE}{m_e \omega_0^2} \quad (1.10)$$

O momento dipolar induzido é escrito como

$$p = -ez = -\frac{e^2 E}{m_e \omega_0^2} \quad (1.11)$$

Se no sistema existem  $N$  partículas com carga  $e$ , então a polarização, que é definida como o momento dipolar por unidade de volume, será dada por

$$P = -Nez = -\frac{Ne^2 E}{m_e \omega_0^2} \quad (1.12)$$

Em unidades do sistema internacional, a função dielétrica é definida em termos da polarização e do campo elétrico pela seguinte relação:

$$\varepsilon(\omega_0) \equiv 1 + \frac{P(\omega_0)}{\varepsilon_0 E(\omega_0)} \quad (1.13)$$

onde  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Farad/m é a permissividade no vácuo. Reescrevendo esta última expressão em termos da densidade de elétrons  $N$ , temos

$$\varepsilon(\omega_0) \equiv 1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_0^2} \quad (1.14)$$

Agora podemos obter a expressão que relaciona o índice de refração com a densidade de portadores

$$n = \sqrt{\varepsilon(\omega_0)} \quad (1.15)$$

Tomando a derivada parcial do índice de refração com a densidade de portadores, temos

$$\frac{\partial n}{\partial N} = \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} = \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon(\omega_0)}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} = \frac{1}{2n} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} \quad (1.16)$$

Derivando (1.14) e substituindo em (1.16) e lembrando o fato de que tanto elétrons quanto buracos contribuem para o efeito de Drude, teremos

$$\frac{\partial n}{\partial N} = -\frac{\lambda_p^2 e^2}{8\pi^2 n \varepsilon_0 m^* c^2} \quad (1.17)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva, dada por  $1/m^* = 1/m_e + 1/m_h$ , sendo  $m_e$  e  $m_h$  as massas de repouso para elétrons e buracos, respectivamente. Substituindo (1.17) em (1.8) achamos a expressão para a contribuição da densidade de portadores para a refletância:

$$\frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial N} = -\frac{\lambda_p^2 e^2}{2\pi^2 \varepsilon_0 m^* c^2} \left( \frac{1}{n(n^2 - 1)} \right) \quad (1.18)$$

Portanto, a refletância total para uma amostra semicondutora é dada pela soma das contribuições de temperatura (equação 1.6) e portadores (equação 1.18), ou seja,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial T} \right) \Delta T + \frac{1}{R_0} \left( \frac{\partial R}{\partial N} \right) \Delta N = \frac{2}{n(n^2 - 1)} \left[ 2n \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T - \frac{\lambda_p^2 e^2}{4\pi^2 \varepsilon_0 m^* c^2} \Delta N \right] \quad (1.19)$$

### 3.1.2 – Cálculo Generalizado dos Coeficientes de Temperatura e de Drude

Os resultados acima são válidos para os casos de incidência normal e comprimentos de onda do feixe de prova para os quais a parte real do índice de refração  $n$  seja muito maior do que

a parte imaginária  $\kappa$ ; tal como expresso na equação (1.3). Um método alternativo e mais abrangente para calcular estes coeficientes foi desenvolvido por Wagner e Mandelis [50]. Neste trabalho os autores fizeram uma análise detalhada das contribuições para o sinal da refletância modulada, onde incluíram efeitos de perturbações não-homogêneas no índice de refração complexo  $\hat{n}$  da amostra. Além disso, o valor de  $\Delta R/R_0$  foi calculado explicitamente em termos do índice de refração complexo para o caso de incidência normal e implicitamente para o caso de incidência oblíqua. A proposta do trabalho foi examinar os vários mecanismos que afetam o sinal da refletância em silício cristalino e amorfo (Si sob forte implantação iônica).

A perturbação não-uniforme do índice de refração complexo  $\hat{n} = n + j\kappa$  se origina do fato de que  $\Delta T$  e  $\Delta N$  são funções da profundidade na amostra. Para lidar com este efeito, é conveniente expressar os coeficientes  $\partial R/\partial N$  e  $\partial R/\partial T$  em termos de outras derivadas. De acordo com a equação (1.15), sabemos que o índice de refração de um material se relaciona com a função dielétrica pela expressão

$$\hat{n} = n + j\kappa = \sqrt{\hat{\epsilon}} = \sqrt{\epsilon_1 + j\epsilon_2} \quad (1.20)$$

onde  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  são as partes real e imaginária da função dielétrica, respectivamente. Da equação (1.14) vemos que a função dielétrica é proporcional à densidade de portadores  $N$ . Assim, a refletância depende do índice de refração, que depende da função dielétrica, que depende da densidade de portadores e também da temperatura. Escrevendo isto numa linguagem matemática, temos

$$\begin{aligned} \Delta R = & \left[ \frac{\partial R}{\partial n} \left( \frac{\partial n}{\partial \epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial N} + \frac{\partial n}{\partial \epsilon_2} \frac{\partial \epsilon_2}{\partial N} \right) + \frac{\partial R}{\partial \kappa} \left( \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial N} + \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_2} \frac{\partial \epsilon_2}{\partial N} \right) \right] \Delta N + \\ & \left[ \frac{\partial R}{\partial n} \left( \frac{\partial n}{\partial \epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \frac{\partial n}{\partial \epsilon_2} \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} \right) + \frac{\partial R}{\partial \kappa} \left( \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \frac{\partial \kappa}{\partial \epsilon_2} \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} \right) \right] \Delta T \end{aligned} \quad (1.21)$$

Para avaliar os coeficientes precisamos de cada uma das derivadas parciais. Uma expressão funcional para as derivadas da função dielétrica com respeito à temperatura foi dada na referência [50], que será reescrita abaixo:

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} = \frac{\frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} - \frac{\partial \kappa}{\partial T} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_2}}{\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} - \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1}} \quad \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial T} = \frac{\frac{\partial \kappa}{\partial T} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} - \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_1}}{\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} - \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1}} \quad (1.22)$$

Em geral, nos modelos teóricos desenvolvidos para simular ou ajustar dados experimentais obtidos pelos métodos Fototérmicos, fazemos a aproximação de que o feixe de prova não penetra na amostra, ou seja, consideramos que os valores de  $\Delta N$  e  $\Delta T$  são aqueles da superfície. Entretanto, em muitos casos o feixe de prova penetra a uma distância finita no material. Nestas situações devemos considerar os valores de  $(\partial \varepsilon_1 / \partial G) \Delta G$  e  $(\partial \varepsilon_2 / \partial G) \Delta G$  (onde  $G = N, T$ ) integrados ao longo da distância de penetração do feixe de prova. Aspnes e Frova trataram deste assunto [51]. A equação (7) desta referência mostra uma relação explícita da integração das grandezas acima ao longo da penetração do feixe de prova:

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \right\rangle + j \left\langle \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \right\rangle = -j2K \int_0^\infty \left( \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} + j \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \right) \Delta G(z') e^{-2Kz'} dz' \quad (1.23)$$

onde  $K = (2\pi/\lambda)(n + j\kappa)$  e  $z'$  é a distância dentro da amostra a partir da superfície de incidência do feixe de prova. Vamos definir as seguintes grandezas:

$$\beta = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{4\pi n}{\lambda}$$

Com isso, a equação (1.23) pode ser reescrita na forma:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \right\rangle + j \left\langle \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \right\rangle = & \int_0^\infty e^{-\beta z'} \Delta G(z') \left[ \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} (\beta \cos(\gamma z') + \gamma \sin(\gamma z')) + \right. \\
& \left. \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} (\gamma \cos(\gamma z') - \beta \sin(\gamma z')) \right] dz' + \\
j \int_0^\infty e^{-\beta z'} \Delta G(z') \left[ \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} (\gamma \cos(\gamma z') - \beta \sin(\gamma z')) + \right. \\
& \left. \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} (\beta \cos(\gamma z') + \gamma \sin(\gamma z')) \right] dz'
\end{aligned} \tag{1.24}$$

As partes real e imaginária desta expressão são facilmente separadas, resultando em:

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \right\rangle = & \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \int_0^\infty e^{-\beta z'} \Delta G(z') [\beta \cos(\gamma z') + \gamma \sin(\gamma z')] dz' + \\
& \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \int_0^\infty e^{-\beta z'} \Delta G(z') [\gamma \cos(\gamma z') - \beta \sin(\gamma z')] dz'
\end{aligned} \tag{1.25a}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \right\rangle = & \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \int_0^\infty e^{-\beta z'} \Delta G(z') [\beta \sin(\gamma z') - \gamma \cos(\gamma z')] dz' + \\
& \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \int_0^\infty e^{-\beta z'} \Delta G(z') [\gamma \sin(\gamma z') + \beta \cos(\gamma z')] dz'
\end{aligned} \tag{1.25b}$$

Se a perturbação é homogênea, ou seja, se  $\Delta G$  não depende da coordenada  $z$ , então uma avaliação da equação (1.25) resulta em

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \right\rangle = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \tag{1.26a}$$

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \right\rangle = \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \tag{1.26b}$$



ou seja, o valor médio da perturbação na função dielétrica é equivalente ao seu valor na superfície. O resultado da integração acima é válido somente se  $\text{Im}(\gamma) = 0$  e  $\text{Re}(\beta) > 0$ , o que é obviamente satisfeito. A perturbação  $\Delta G$  é gerada pelo feixe bomba e é obtida a partir da solução da equação de difusão de calor ( $G = T$ ) ou de portadores ( $G = N$ ). Para o caso de difusão unidimensional temos a seguinte forma geral para  $\Delta G(z')$

$$\Delta G(z') = \sum_i \Delta G_{0,i} e^{-\beta_i z'} \quad (1.27)$$

onde os  $\beta_i$  são termos de decaimento característico para a temperatura ou densidade de portadores. Dependendo da situação física este parâmetro pode assumir o papel do coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ) ou do coeficiente de difusão complexo ( $\sigma^2 = j\omega/\alpha$ , ver seção 4.4). Para o caso de amostras homogêneas e semi-infinitas os valores de  $\beta_i$  são todos positivos; para amostras estratificadas ou de espessura finita eles podem ser negativos em alguns casos, por causa do fenômeno da interferência puramente óptica ou de natureza optotérmica.

É comum encontrarmos situações nas quais, dentro da distância de penetração do feixe de prova, um dos termos da somatória acima seja dominante sobre todos os outros. Neste limite, a expressão (1.27) fica reduzida a

$$\Delta G(z') \approx \Delta G_0 e^{-\beta_1 z'} \quad (1.28)$$

onde  $\beta_1$  é o parâmetro de decaimento do termo dominante na equação (1.27). Esta condição pode ser encontrada, por exemplo, controlando os termos de decaimento no regime de frequências. Se as condições físicas impostas pelo sistema são tais que existam vários termos com a mesma magnitude, então nestes casos todos eles devem ser considerados na integração explicitada na equação (1.25). Substituindo a equação (1.28) em (1.25) achamos as seguintes soluções para

ambas as integrais<sup>1</sup>:

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \right\rangle = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G_0 \Psi_1 + \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G_0 \Psi_2 \quad (1.29a)$$

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \right\rangle = -\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G_0 \Psi_2 + \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G_0 \Psi_1 \quad (1.29b)$$

onde

$$\Psi_1 = \frac{\beta(\beta + \beta_1) + \gamma^2}{(\beta + \beta_1)^2 + \gamma^2} \quad (1.30a)$$

e

$$\Psi_2 = \frac{\gamma\beta_1}{(\beta + \beta_1)^2 + \gamma^2} \quad (1.30b)$$

$\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são os coeficientes de mistura de  $\Delta\varepsilon_1$  e  $\Delta\varepsilon_2$ , as perturbações nas partes real e imaginária de  $\Delta\varepsilon$ . Eles podem ser usados para verificar o grau de mistura para um dado conjunto de parâmetros  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\beta_1$ , desde que a equação (1.28) seja válida.

Vamos fazer algumas considerações acerca destes coeficientes. Se  $\gamma \rightarrow (\beta, \beta_1)$ , situação física obtida para o caso de  $n \rightarrow \kappa$ , então de (1.30)  $\Psi_1 \approx 1$  e  $\Psi_2 \approx 0$ . Sob estas condições a equação (1.29) fica reduzida a:

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G \right\rangle \approx \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial G} \Delta G_0 \quad (1.31a)$$

---

<sup>1</sup> O resultado desta integração pode ser facilmente obtido com a ajuda do programa *Mathematica*.

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G \right\rangle \approx \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial G} \Delta G_0 \quad (1.31b)$$

Este limite é fácil de ser alcançado experimentalmente; mais que isso, ele é teoricamente conveniente, porque neste caso o cálculo de  $\Delta R$  requer somente o conhecimento dos valores de  $\Delta G$  na superfície, em vez de  $\Delta G(z')$ . Por exemplo, para o caso do Si cristalino e usando-se um laser de prova em  $\lambda_p = 632,8$  nm, o índice de refração é 3,9 e  $k \approx 0,019$  [52]; com isto,  $\beta \approx 3,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma \approx 7,7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Nestas condições, o comprimento de onda do feixe de prova,  $\lambda_p$ , é pequeno comparado com  $1/\beta$  ou  $1/\beta_1$ . A figura (3) mostra as curvas para  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  em função de  $\beta_1$ . Como podemos observar, para  $\beta_1 \ll \gamma$ ,  $\Psi_2$  tende a zero; neste caso não existe mais mistura entre os coeficientes  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ . Em outras palavras, para valores de  $\beta_1 \ll \gamma$  é suficiente considerar no modelo da refletância modulada apenas a contribuição da temperatura e densidade de portadores na superfície da amostra, visto que o valor médio da perturbação na função dielétrica corresponde ao seu valor na superfície (equação 1.31).

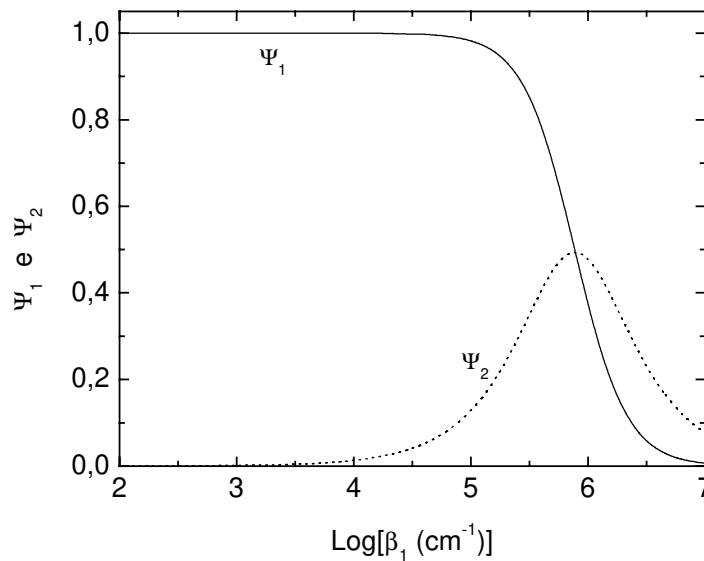


Figura 3 - Coeficiente de mistura ( $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ ) em função de  $\beta_1$  para silício cristalino em  $\lambda_p = 632,8$  nm. O índice de refração é 3,9 e o coeficiente de absorção é  $3,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Ainda dentro deste limite, se  $\beta \rightarrow \beta_1$ , outra vez  $\Psi_1$  tende à unidade, enquanto  $\Psi_2$  torna-se nulo. Novamente temos a situação onde não há mistura dos coeficientes e, neste caso específico, o feixe de prova não penetra na amostra. Esta é uma situação difícil de ser obtida experimentalmente. Por último, temos a situação onde  $\beta \approx \beta_1 \approx \gamma$ . Esta condição é obtida quando ambas as partes real e imaginária do índice de refração são aproximadamente iguais. Neste caso temos mistura dos coeficientes, sendo o peso de cada um dado por  $\Psi_1 \approx 0,6$  e  $\Psi_2 \approx 0,2$ .

Vamos calcular agora os coeficientes de temperatura e de Drude para o caso de uma incidência normal. Seja a refletância estática  $R$  dada por

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (1.32)$$

As derivadas em relação a  $n$  e  $\kappa$  são escritas como

$$\frac{\partial R}{\partial n} = \frac{4(n^2 - \kappa^2 - 1)}{[(n+1)^2 + \kappa^2]^2} \quad (1.33a)$$

$$\frac{\partial R}{\partial \kappa} = \frac{8n\kappa}{[(n+1)^2 + \kappa^2]^2} \quad (1.33b)$$

Reescrevendo a função dielétrica definida na equação (1.20) em coordenadas polares podemos expressar  $n$  e  $\kappa$  em função de  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (1.34a)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (1.34b)$$

Portanto,

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} = \frac{n}{2(n^2 + \kappa^2)} \quad (1.35a)$$

e

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_2} = -\frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_1} = \frac{\kappa}{2(n^2 + \kappa^2)} \quad (1.35b)$$

Neste ponto, se os valores de  $\partial n / \partial T$  e  $\partial \kappa / \partial T$  forem conhecidos, então o coeficiente de temperatura pode ser calculado a partir das equações (1.21) e (1.22). Um valor de  $\partial \kappa / \partial T \approx 1,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  para Si cristalino pode ser obtido do trabalho de Jellison e Modine [53].

A componente de Drude pode ser obtida escrevendo as componentes da constante dielétrica em termos da frequência óptica do laser de excitação  $\omega_0$  ( $\omega_0 = 2\pi c / \lambda_p$ ), dos tempos de relaxação para elétrons e buracos ( $\tau_{e,h}$ ) e das massas efetivas  $m_{e,h}$  [52]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0} \left[ \frac{1}{m_e} \frac{\tau_e^2}{1 + \omega_0^2 \tau_e^2} + \frac{1}{m_h} \frac{\tau_h^2}{1 + \omega_0^2 \tau_h^2} \right] \quad (1.36a)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{Ne^2}{\omega_0 \varepsilon_0} \left[ \frac{1}{m_e} \frac{\tau_e}{1 + \omega_0^2 \tau_e^2} + \frac{1}{m_h} \frac{\tau_h}{1 + \omega_0^2 \tau_h^2} \right] \quad (1.36b)$$

onde  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica em altas frequências e  $\varepsilon_0$  é permissividade no vácuo. Nos materiais cristalinos, o tempo de vida dos portadores é muito maior do que o período da excitação óptica no visível, ou seja,  $\omega_0 \ll 1/\tau_{e,h}$ . Neste limite, as derivadas das componentes acima em relação à densidade de portadores escrevem-se:

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial N} = -\frac{e^2}{\omega_0^2 \varepsilon_0 m^*} \quad (1.37a)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial N} = \frac{e^2}{\omega_0^3 \varepsilon_0} \left[ \frac{1}{m_e \tau_e} + \frac{1}{m_h \tau_h} \right] \quad (1.37b)$$

Fazendo a mesma aproximação anterior ( $n \gg \kappa$  para iluminação no visível ou infravermelho próximo, em materiais semicondutores), as equações (1.33) e (1.35) se reduzem a:

$$\frac{\partial R}{\partial n} \approx \frac{4(n-1)}{(n+1)^3} \quad \frac{\partial R}{\partial \kappa} \approx \frac{8n\kappa}{(n+1)^4} \quad (1.38a)$$

$$\frac{\partial n}{\partial \varepsilon_1} \approx \frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_2} \approx \frac{1}{2n} \quad \frac{\partial n}{\partial \varepsilon_2} \approx -\frac{\partial \kappa}{\partial \varepsilon_1} \approx \frac{\kappa}{2n^2} \quad (1.38b)$$

Finalmente, a componente de Drude (primeiro termo da equação 1.21) se escreve como

$$\Delta R_N = \left[ -\frac{\lambda_p^2 e^2}{2\pi^2 \varepsilon_0 m^* c^2} \frac{n-1}{n(n+1)^3} + \frac{\lambda_p^3 e^2}{4\pi^3 \varepsilon_0 m^* c^3} \frac{\kappa(n-1)}{n^2(n+1)^3} \left( \frac{1}{m_e \tau_e} + \frac{1}{m_h \tau_h} \right) \right] \Delta N \quad (1.39)$$

Pela hipótese considerada acima, o segundo termo deste último resultado é desprezível em relação ao primeiro, de modo que esta expressão fica reduzida a

$$\Delta R_N = \left[ -\frac{\lambda_p^2 e^2}{2\pi^2 \varepsilon_0 m^* c^2} \frac{n-1}{n(n+1)^3} \right] \Delta N$$

Normalizando por  $R_0$  temos

$$\frac{\Delta R_N}{R_0} \approx -\frac{\lambda_p^2 e^2}{2\pi^2 \epsilon_0 m^* c^2 n(n^2 - 1)} \Delta N \quad (1.40)$$

que é idêntico ao resultado (segundo termo) expresso na equação (1.19). Devemos relembrar que este resultado é válido somente quando:

- ♦  $\omega_0 \tau_{e,h} \gg 1$  (semicondutor com alta mobilidade);
- ♦  $n \gg \kappa$ ; e
- ♦ efeitos de heterogeneidades espaciais sejam desprezíveis.

### 3.1.3 – Métodos e Equipamentos (Montagem Experimental)

A figura 4 mostra, em forma de diagrama de blocos, os principais equipamentos e acessórios usados na montagem experimental da Microscopia Fototérmica de Reflexão. O dispositivo de aquecimento utilizado no arranjo experimental foi um laser de  $\text{Ar}^+$  da LEXEL LASERS, modelo 95, com potência nominal integrada de 7 W. Este laser possui linhas nos seguintes comprimentos de onda  $\lambda_b$ : 457,8; 476, 488, 496, 502, e 514,5 nm, sendo que as linhas de 488 e 514,5 nm são as principais. Nos experimentos de Fototérmica, tipicamente usa-se feixes com algumas dezenas (ou centenas) de mW de potência na saída da cavidade. O laser tem diâmetro de aproximadamente 2 mm na saída. O feixe é modulado em intensidade por um modulador acústico-óptico (A-O) AA.MP. A eficiência de modulação deste dispositivo óptico está diretamente associada com o tamanho da região iluminada no cristal do modulador. Quanto menor a área iluminada, maior a faixa de frequências de modulação que se obtém na intensidade do feixe que sai do modulador. Uma detalhada descrição sobre o fenômeno da modulação óptica é obtida em Yariv [54]. Assim, para diminuir o diâmetro do laser de aquecimento sobre o

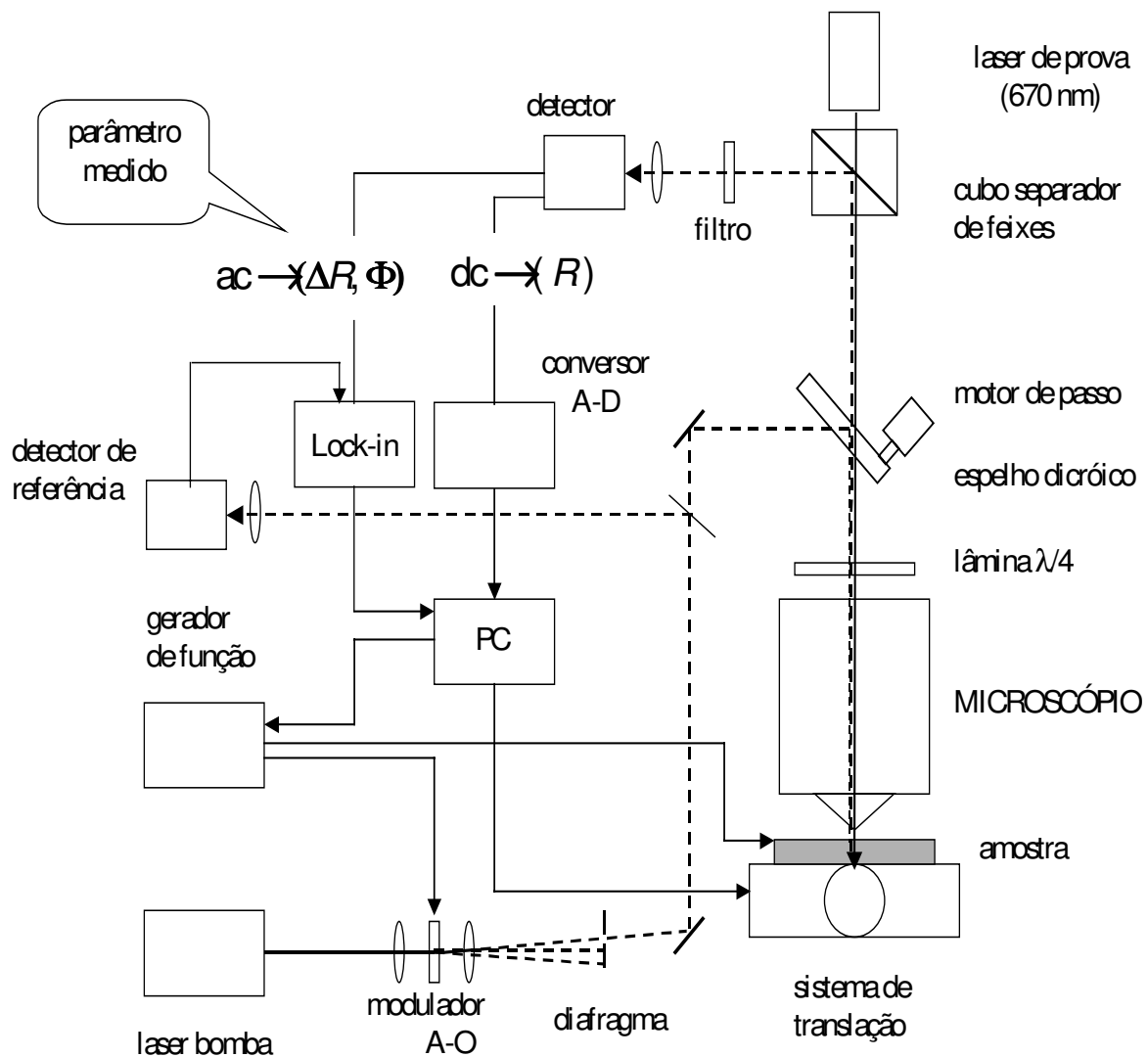


Figura 4 - Diagrama de blocos do arranjo experimental usado em Microscopia Fototérmica de Reflexão. Dependendo do tipo de medida pode-se usar aquecimento óptico (via laser) ou dissipação Joule (via corrente elétrica).

modulador, este é posicionado no ponto focal de um conjunto de lentes convergentes (25 cm no nosso arranjo).

Após atravessar o modulador A-O o feixe passa por um diafragma. O papel deste elemento é selecionar apenas uma das ordens de difração do feixe. Em geral seleciona-se a primeira ordem de difração, tomando-se o cuidado de maximizar a potência nesta ordem. Isto é



feito montando-se o modulador sobre um sistema de posicionamento que possui cinco graus de liberdade: três de translação e dois de rotação. O feixe é desviado para um espelho dicróico de onde, finalmente, é focalizado sobre a superfície da amostra através de um microscópio metalúrgico (OLYMPUS BH2-UMA). Antes de entrar no microscópio o laser é expandido de modo a cobrir toda a pupila do microscópio; com este procedimento, somente a região central do feixe gaussiano passa pela pupila.

Em todos os casos consideraremos somente incidência normal. O microscópio possui 5 lentes objetivas com as quais podemos definir o diâmetro do feixe na superfície da amostra. O raio do feixe é dado por [55]

$$r = \frac{1,22\lambda}{2N.A.} \quad (1.41)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser e N.A. é a abertura numérica da lente objetiva. Da expressão acima, podemos achar facilmente os seguintes raios para o caso de  $\lambda_b = 514,5$  nm, uma das linhas do laser de  $Ar^+$  comumente usadas nos experimentos:

*Tabela 2 - Raios dos feixes bomba ( $\lambda_b = 514,5$  nm) e de prova ( $\lambda_p = 670$  nm) em função da lente objetiva usada no microscópio. Também é mostrado o raio efetivo<sup>2</sup>.*

| Aumento da<br>lente objetiva | N.A. | Raio do feixe bomba<br>$r_b$ (μm) | Raio do feixe de<br>prova $r_p$ (μm) | Raio efetivo (μm)<br>$r_{ef} = \sqrt{r_b^2 + r_p^2}$ |
|------------------------------|------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 5 ×                          | 0,10 | 3,14                              | 4,09                                 | 5,16                                                 |
| 10 ×                         | 0,25 | 1,15                              | 1,63                                 | 2,00                                                 |
| 20 ×                         | 0,40 | 0,79                              | 1,02                                 | 1,29                                                 |
| 50 ×                         | 0,60 | 0,52                              | 0,68                                 | 0,86                                                 |
| 50 ×                         | 0,75 | 0,41                              | 0,54                                 | 0,68                                                 |

<sup>2</sup> O raio efetivo,  $r_{ef}$ , é uma propriedade que provém do produto de convolução de duas funções gaussianas no espaço, com raios  $r_b$  e  $r_p$ . As funções possuem simetria de translação, de modo que o resultado equivale a uma delas ser espacialmente pontual, enquanto a outra ter um raio efetivo dado por  $r_{ef}$ .

O laser de  $\text{Ar}^+$  funciona como um mecanismo de aquecimento para a amostra (laser bomba). Como este laser é modulado em intensidade, a temperatura na amostra terá uma componente modulada devido à absorção da luz. Para os nossos propósitos, as variações na frequência de modulação estão compreendidas no intervalo que vai de 100 Hz a alguns MHz. Entretanto, com o aparato é possível modular o feixe de alguns mHz a aproximadamente 10 MHz, sendo este limite imposto pelo diâmetro do feixe no modulador. A frequência de modulação do feixe é controlada por um gerador de função (PHILIPS PM5139, -10 a 10 V; 0,1 mHz – 20 MHz).

Para analisar a variação de temperatura (componentes contínua e modulada) usamos um laser-diodo (COHERENT, 10 mW) emitindo continuamente em 670 nm; este laser (sonda ou de prova) é acoplado à entrada fotográfica do microscópio. Após passar por um cubo divisor de feixes, por uma lâmina retardadora do tipo  $\lambda/4$  (para 670 nm) e pelo espelho dicróico, o feixe sonda é focalizado na superfície da amostra. Dependendo do tipo de experimento ambos os feixes podem ser focalizados no mesmo ponto da superfície da amostra ou em pontos distintos desta. Se a configuração é a focalização em pontos distintos, um motor de passo pode ser acoplado ao espelho dicróico através de um parafuso micrométrico; assim, é possível movimentar o feixe bomba relativamente ao feixe de prova. O feixe de prova sofre uma pequena modulação na sua intensidade refletida. Isto acontece como um resultado da variação do índice de refração da amostra induzida pela absorção do feixe bomba modulado, produzindo variações na temperatura, bem como na densidade de portadores livres (para o caso de amostras semicondutoras).

Após ser refletido pela amostra, o feixe de prova passa novamente pela lâmina  $\lambda/4$ . Tendo agora seu vetor de polarização girado de  $90^\circ$ , este feixe é desviado pelo cubo divisor de feixes. A utilização deste elemento óptico apresenta duas vantagens: proteção do laser de prova, evitando que o feixe seja refletido de volta para a sua própria cavidade, além de desvia-lo para um fotodetector (NEW FOCUS 1801 DC-125 MHz). O feixe de prova é cuidadosamente posicionado de tal modo que o seu diâmetro na superfície do fotodetector seja menor do que a área da fotocélula; isto é feito com o auxílio de uma lente convergente posicionada antes do

fotodetector. Este cuidado é importante para evitar que pequenas variações na posição e intensidade deste feixe (geralmente originadas de reflexões em ângulos diferentes da normal à superfície da amostra devido a efeitos de lentes térmicas e deformações termoelásticas) sejam percebidas pelo detector. Para evitar que reflexões do feixe bomba atinjam o detector usa-se um filtro opaco à luz verde e transparente à luz vermelha.

Estamos interessados somente na modulação induzida sobre o feixe de prova, ou seja, na variação da refletância. O sinal de saída do fotodiodo é analisado por um amplificador síncrono. Para experimentos em baixas frequências (até 100 kHz) usamos o lock-in (EGG 5210, 0,5 Hz a 120 kHz). Para experimentos que necessitam de modulações acima destas usamos outro equipamento (EGG 5202, 0,1-50 MHz).

Para varrer a superfície da amostra com os feixes bomba e de prova fazemos uso de um sistema de translação x-y (MICROCONTROLE – MOD ITL09), capaz de produzir deslocamentos em passos mínimos de 0,1  $\mu\text{m}$ . Os experimentos são automatizados, sendo que um microcomputador comanda o sistema de translação, o gerador de função e faz a leitura nos dois canais do amplificador via cartão GPIB ou conversor analógico-digital (STD AD 850), armazenando as componentes contínua (dc) e alternada (ac) do sinal. A componente contínua é proporcional à refletância  $R_0$  da amostra em uma certa temperatura de referência  $T$ , enquanto a componente modulada  $\Delta R$  é proporcional à excursão da temperatura  $\Delta T$  em torno da temperatura média de referência  $T$ . Como já foi visto, se a amostra é semicondutora, a componente modulada também é proporcional à excursão da densidade de portadores livres  $\Delta N$  (em torno de um valor médio  $N$ ) gerados pela absorção óptica. Medindo-se ambas as componentes, o valor experimental de  $\Delta R/R_0$  pode ser obtido.

Quando trabalhamos com dispositivos eletrônicos (transistores, resistores, diodos, lasers, etc), o arranjo descrito acima pode ser ligeiramente modificado para se adequar a uma nova forma de gerar calor no material. Em vez de usar aquecimento óptico, podemos produzir ondas térmicas na amostra utilizando diretamente a própria corrente de polarização do dispositivo. Neste último caso o sinal fototérmico não está mais associado à absorção de luz do laser bomba,

mas sim às perdas de energia devido ao efeito Joule na estrutura do componente e, eventualmente, à modulação do campo elétrico. Em estruturas MOS, por exemplo, nós usamos uma fonte de tensão estabilizada (TECTRONIC,  $-15$  a  $15$  V) para polarizar um dos terminais do dispositivo. Para manter as características de chaveamento do transistor fez-se uso do gerador de função como elemento de bombeamento de corrente no dispositivo.

Os procedimentos tipicamente usados para realização de medidas em Fototérmica serão descritos a seguir. As medidas, quanto aos seus tipos, dependem muito do objetivo a ser alcançado pelo pesquisador. Uma possibilidade é manter a frequência de modulação do laser bomba fixa e variar a posição relativa entre a amostra e ambos os feixes; isto é feito movimentando-se o sistema de translação sobre o qual está fixada a amostra. Este tipo de medida resulta em um mapa térmico a partir do qual é possível discriminar mudanças estruturais na amostra ou mesmo mudanças nas propriedades de transporte térmico e eletrônico. Ainda usando aquecimento óptico, pode-se fixar a posição relativa amostra-feixe de prova e movimentar o feixe bomba (via motor de passo acoplado ao espelho dicróico). Este tipo de medida é usado principalmente quando se quer obter parâmetros de transporte da amostra; a análise é feita observando-se o comportamento da amplitude e fase a diferentes distâncias do centro da fonte de calor. Finalmente, pode-se fixar a posição relativa entre ambos os feixe e a amostra e variar a frequência de modulação da fonte de calor. Semelhantemente ao caso anterior, este procedimento é usado para obter parâmetros de transporte térmico e eletrônico em materiais.

Usando-se o efeito Joule como fonte de aquecimento, uma possibilidade de medida é varrer o feixe de prova sobre a região aquecida e fora dela; com isto é possível discriminar fontes internas de calor. No caso de circuitos microeletrônicos, esta metodologia pode ser usada para identificar fugas de correntes, analisar efeitos de descargas eletrostáticas e efeitos de eletromigração. Pode-se ainda manter a posição relativa amostra-feixe de prova fixa e variar a frequência; neste caso também é possível a obtenção de parâmetros de transporte térmico e eletrônico do material.

## 4 – CÁLCULO DA TEMPERATURA

A temperatura desempenha um papel fundamental nas técnicas que utilizam o fenômeno da condução de calor entre dois meios para caracterizar materiais, seja medindo propriedades de transporte térmico ou eletrônico, seja analisando interfaces de fronteiras. O conhecimento da temperatura nas diferentes regiões de uma amostra é essencial para a estimativa correta de seus variados parâmetros. Nas técnicas fototérmicas, os fenômenos mensuráveis no espaço e no tempo são desencadeados a partir da indução de variações na temperatura, densidade e pressão locais na amostra. Na Fotoacústica, por exemplo, as variações na pressão de um gás (grandeza mensurável) são induzidas pelas variações na temperatura da amostra; nas técnicas que se dedicam ao estudo de materiais líquidos ou transparentes, como a Lente Térmica, as variações no índice de refração (grandeza mensurável) são induzidas termicamente. Nas técnicas que medem a refletância, como a Microscopia Fototérmica, as variações na refletância do material (grandeza mensurável) também são induzidas termicamente. Obviamente que, em se tratando de materiais semicondutores, essas grandezas podem sofrer variações pela mudança local na distribuição de portadores livres. Portanto, o cálculo da temperatura, a obtenção de relações entre induzidos e indutores de processos fototérmicos, se faz necessário.

Inicialmente vamos calcular a temperatura induzida periodicamente pelo aquecimento da amostra para o caso mais simples de um substrato (amostra homogênea) cuja absorção óptica ocorre na superfície. Não obstante à simplicidade do ponto de vista de interesse prático, seus resultados são importantes no tocante às implicações teóricas e do entendimento do comportamento da temperatura após a absorção da radiação. No Capítulo 2 calcularemos a temperatura para um sistema de três camadas (estratificado), onde aplicaremos as mesmas condições de contorno aqui utilizadas. As soluções são semelhantes, a menos do fator que dá conta das múltiplas reflexões das ondas térmicas nas interfaces do meio estratificado. Em geral, as camadas são compostas pela amostra e pela vizinhança desta. É muito comum um destes meios ser o próprio ar ambiente envolvendo a amostra e o segundo meio um substrato ou suporte

sobre o qual ela fica depositada. Há também casos onde toda a vizinhança é formada por um meio homogêneo, ou do mesmo tipo. Por exemplo, no estudo de propriedade de transporte térmico em microgrãos (diamantes sintéticos, materiais sinterizados e policristalinos em geral), este modelo pode ser aplicado ao estudo de dois grãos e a fronteira que os divide [23, 25]; pode ser usado, ainda, na caracterização de camadas (isolantes ou não) em sistemas microeletrônicos [31,56]. No que segue, vamos considerar que as perturbações induzidas nas propriedades ópticas e térmicas sejam homogêneas de tal maneira que, do ponto de vista da refletância, será possível considerar apenas efeitos superficiais. Em outras palavras, supomos válidas as aproximações descritas pelas relações (1.26) e (1.31) da seção 3.1.2.

#### 4.1 – Ondas Térmicas

Antes de fazermos uso das ferramentas matemáticas para obtermos as relações entre a temperatura e os parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do material, vamos nos deter um pouco nos conceitos físicos embutidos na bela e útil formulação das ondas térmicas. Em analogia com as ondas eletromagnéticas, o conceito de onda térmica é largamente explorado na literatura, onde já foi estabelecido que elas estão sujeitas aos efeitos de reflexão, refração, interferência, e espalhamento [57-59]. O termo onda térmica aqui é usado para indicar soluções harmônicas simples da equação de difusão térmica. Deve-se ressaltar neste ponto que, destarte sua natureza característica de onda, existem importantes diferenças entre ondas térmicas que surgem da solução de uma equação diferencial, que é de primeira ordem no tempo, e ondas que são soluções de equações de segunda ordem no tempo. Em recente publicação este assunto foi discutido detalhadamente [60].

A modulação da temperatura, como um resultado da absorção óptica modulada, é determinada por detalhes específicos da propagação do calor dentro do meio, bem como de suas características ópticas. Por causa da modulação das fontes de calor, é natural adotar os princípios

da física de ondas e entender a temperatura como um estado particular de um fenômeno ondulatório. Este tratamento ondulatório do calor tem tido grande ênfase nas últimas décadas e os métodos fototérmicos, em geral, são baseadas em seus princípios.

#### 4.2 – Mecanismos Básicos de Transferência de Calor

Sempre que existe uma diferença de temperatura entre dois meios ou dois pontos de um meio ocorre transferência de calor. A transferência de calor se dá pela combinação dos processos de condução, convecção e radiação. Em sólidos, a energia térmica é transferida pelas vibrações da rede (fônons) ou pelos elétrons de condução. O processo de convecção também envolve transferência de energia térmica, mediante deslocamento de massa aquecida. A transferência radiativa de calor é característica de todo material que se encontra a uma temperatura absoluta não nula e ocorre por emissão de energia eletromagnética.

Estes processos de transferência de calor podem ser quantificados por meio de equações de taxa apropriadas, que podem ser usadas para computar a quantidade de energia transferida por unidade de tempo. Para a condução de calor, a equação de taxa é conhecida como *Lei de Fourier*. Para fluxos de calor em uma direção, esta equação é [57]:

$$q_{cond} = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (1.42)$$

O fluxo de calor  $q_{cond}$  (W/cm<sup>2</sup>) é a taxa de transferência de calor por unidade de área na direção  $z$ , a qual é proporcional ao gradiente de temperatura nesta direção  $\partial T / \partial z$ . A constante de proporcionalidade  $k$  (W/cm·K) é uma propriedade de transporte conhecida como condutividade térmica, que é uma característica do material. O sinal negativo (-) é uma consequência do fato de que o calor é transferido no sentido de restabelecer o equilíbrio termodinâmico.

Para o fluxo de calor convectivo, a equação de taxa apropriada é conhecida como *Lei de Newton do resfriamento* e é escrita na forma:

$$q_{conv} = h(T_{sup} - T_{vol}) \quad (1.43)$$

onde  $q_{conv}$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) é o fluxo de calor convectivo, proporcional à diferença de temperaturas na superfície,  $T_{sup}$ , e no volume,  $T_{vol}$  de um fluido. A constante de proporcionalidade,  $h$  ( $\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ ), é o coeficiente de transferência de calor convectivo.

Para a transferência de calor radiativo, o fluxo máximo emitido por um corpo é dado pela *Lei de Stefan-Boltzmann*, escrita como:

$$q_{rad} = \sigma_{SB} T_{sup}^4 \quad (1.44)$$

onde  $T_{sup}$  é a temperatura absoluta ( $K$ ) na superfície e  $\sigma_{SB}$  é a constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-12} \text{ W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4$ ). Esta expressão foi elaborada para um radiador perfeito, ou seja, um corpo negro. Uma aplicação mais realística desta lei envolve troca de calor entre uma superfície pequena imersa em outra superfície infinitamente maior. A transferência líquida de calor neste caso é:

$$q_{rad} = \varepsilon \sigma_{SB} A (T_{sup}^4 - T_{vis}^4) \quad (1.45)$$

Nesta expressão  $A$  é a área da superfície pequena,  $T_{vis}$  é a temperatura da vizinhança;  $\varepsilon$  é a emissividade, um parâmetro que caracteriza as propriedades radiativas da superfície. Ela indica quão eficientemente a superfície emite calor comparada com um radiador ideal.

Na maioria dos experimentos de fototérmica as mudanças induzidas na temperatura são muito pequenas, de modo que é necessário considerar apenas os efeitos da condução térmica.



#### 4.3 – Equações Diferenciais para a Condução de Calor

A análise da maioria dos efeitos fototérmicos necessita da determinação do campo de temperatura em um meio que resulta de condições tais como o tipo específico de aquecimento, e que podem ser obtidos impondo-se condições de contorno adequadas. As distribuições espacial e temporal de temperatura podem ser determinadas:

- ♦ pela aplicação do princípio de conservação da energia em um pequeno elemento de volume diferencial;
- ♦ identificando os processos de transferência de calor e aplicando a equação de taxa apropriada.

Estes passos conduzem à formulação de uma equação diferencial cujas soluções fornecem a distribuição de temperatura procurada:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x dydz \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy + \\ \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz + Q(x, y, z) dx dy dz = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \end{aligned} \quad (1.46)$$

Esta é a forma geral, em coordenadas cartesianas, da equação de difusão de calor que fornece a ferramenta básica para análise da condução de calor.  $Q$  é a taxa de geração de energia por unidade de volume e tempo,  $\rho$  é a densidade ( $\text{kg/cm}^3$ ) e  $c_p$  é o calor específico ( $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ ).

Dependendo das condições impostas pelo meio a ser estudado a equação de difusão de calor pode ser simplificada em quatro casos especiais [57]:

1) meio termicamente isotrópico ( $k$  independe da direção de propagação)

$$\nabla^2 T + \frac{Q}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.47)$$

onde  $\alpha = k/\rho \cdot c$  é a difusividade térmica ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ). Esta é uma propriedade termofísica muito importante; ela indica a razão na qual o calor é distribuído no material e esta razão não depende somente da condutividade térmica, mas também da taxa na qual a energia pode ser armazenada, via capacitância térmica  $\rho c_p$ .

2) meio termicamente isotrópico e sem fontes internas de calor

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1.48)$$

Esta expressão é a equação de Fourier ou equação de difusão.

3) estado estacionário com fontes internas de calor

$$\nabla^2 T + \frac{Q}{k} = 0 \quad (1.49)$$

Esta é a familiar equação de Poisson.

4) estado estacionário sem fontes internas de calor

$$\nabla^2 T = 0 \quad (1.50)$$

que é a equação de Laplace.

#### 4.4 – Resolução da Equação de Difusão (meios homogêneos)

Dado às características dos experimentos de fototérmica, onde as fontes de calor em geral são induzidas pela absorção de luz laser (simetria azimutal), vamos resolver a equação de difusão de calor usando sistema de coordenadas cilíndricas. A maneira mais fácil de se resolver sistemas com este tipo de simetria é usando o método das transformadas de Hankel [61]. Consideremos um meio semi-infinito, isotrópico e com simetria cilíndrica, o qual está sujeito a um aquecimento harmônico. Quando um feixe de laser modulado em uma frequência  $f$  é focalizado sobre a superfície de uma amostra, a temperatura total a uma distância  $r$  do seu centro é composta por três componentes básicas [17]:

$$T(r) = T_0 + T_1(r) + T_2(r) \cos(\omega t + \varphi) \quad (1.51)$$

onde  $T_0$  é a temperatura ambiente,  $T_1(r)$  é a componente dc da temperatura e  $T_2(r)$  é a amplitude de oscilação da temperatura acima do valor médio  $T_1(r)$ ;  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular de modulação e  $\varphi$  é uma fase arbitrária em relação à fonte de excitação da amostra. A componente dc é encontrada resolvendo-se apenas o primeiro termo da equação (1.47), onde vamos considerar absorção superficial:

$$\nabla \cdot [k \nabla T(r)] = 0 \quad (1.52)$$

Seja  $\mathcal{H}\{p, z\}$  a transformada de Hankel da temperatura  $T(r, z)$ , dada por

$$\mathcal{H}\{p, z\} = \int_0^{\infty} T(r, z) J_0(pr) r dr \quad (1.53)$$

O parâmetro  $p$  é a frequência espacial. A transformada inversa é dada por

$$T(r, z) = \int_0^{\infty} \tilde{T}(p, z) J_0(pr) p dp \quad (1.54)$$

Devido à simetria cilíndrica do problema, a temperatura não depende da coordenada angular. Portanto, para um meio homogêneo e isotrópico, podemos escrever a equação (1.52) como

$$\nabla^2 T(r, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial T(r, z)}{\partial r} \right] + \frac{\partial^2 T(r, z)}{\partial z^2} = 0 \quad (1.55)$$

Usando o resultado demonstrado no apêndice, temos

$$\nabla^2 T(r, z) = \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - p^2 \right] \tilde{T}(p, z) \quad (1.56)$$

ou seja, a ação da transformada de Hankel sobre o laplaciano em coordenadas cilíndricas elimina a dependência em  $r$ ; a informação desta coordenada permanece embutida no parâmetro  $p$ , a frequência espacial. Este é o motivo pelo qual é preferível usar o método de Hankel para resolver equações com simetria cilíndrica. Com esta transformação a equação (1.52) escreve-se

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}(p, z)}{\partial z^2} - p^2 \tilde{T}(p, z) = 0 \quad (1.57)$$

A solução geral desta equação tem a forma clássica duas ondas viajantes

$$\tilde{T}(p, z) = A e^{pz} + B e^{-pz} \quad (1.58)$$

Como condições de contorno, consideremos que a temperatura longe da superfície da amostra

seja nula, ou seja, estamos considerando absorção superficial ( $\hat{T}(p, z) \rightarrow 0$  para  $z \rightarrow \infty$ ) e que o fluxo de calor em  $z = 0$  seja contínuo. Usando a primeira condição de contorno encontramos  $A = 0$ . Consideremos que a deposição de calor por absorção do laser bomba em  $z = 0$  tenha uma distribuição gaussiana:

$$I(r) = I_0 e^{-r^2/r_b^2} \quad (1.59)$$

onde  $r$  é a distância radial a partir do centro da gaussiana de raio  $r_b$ . Usando a segunda condição de contorno,

$$I(r) = -k \left. \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1.60)$$

Precisamos escrever a intensidade  $I(r)$  no espaço das transformadas de Hankel; assim,

$$\hat{I}(p) = \int_0^\infty I(r) J_0(pr) r dr = -k \frac{\partial}{\partial z} \left[ \int_0^\infty T(r, z) J_0(pr) r dr \right] \quad (1.61)$$

Resolvendo as integrais, temos

$$\frac{I_0 r_b^2}{2} e^{-p^2 r_b^2 / 4} = -k \left. \frac{\partial \hat{T}(p, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = kpB \quad (1.62)$$

de onde obtemos o valor da constante  $B$

$$B = \frac{I_0 r_b^2}{2kp} e^{-\frac{p^2 r_b^2}{4}} \quad (1.63)$$

Podemos expressar este resultado em termos da potência  $P_0$  absorvida na superfície da amostra, multiplicando e dividindo o resultado por  $\pi$  e lembrando que  $P_0 = I_0 \pi r_b^2$ . Substituindo (1.63) em (1.58), temos

$$\tilde{T}(p, z) = \frac{P_0}{k p} e^{-\frac{p^2 r_b^2}{4}} e^{-p z} \quad (1.64)$$

que é a temperatura no espaço de Hankel. Para encontrarmos a temperatura equivalente no espaço real devemos substituir (1.64) em (1.54); assim encontramos a expressão para a distribuição dc da temperatura na superfície da amostra ( $z = 0$ ) a uma distância  $r$  do centro do feixe bomba:

$$T_1(r, 0) = \frac{P_0}{2\pi k} \int_0^\infty J_0(pr) e^{-\frac{p^2 r_b^2}{4}} dp \quad (1.65)$$

Este é o mesmo resultado expresso na equação (2a) da referência [17].

Para encontrarmos a componente alternada da distribuição de temperatura devemos resolver a equação de difusão (1.47) incluindo o termo da derivada temporal. A inclusão deste termo introduz o vetor de onda complexo  $\sigma^2 = j\omega/\alpha = (1+j)(\pi f/\alpha)^{1/2}$  na equação (1.57), de modo que agora teremos

$$\frac{\partial^2 \tilde{T}(p, z)}{\partial z^2} - \xi^2 \tilde{T}(p, z) = 0 \quad (1.66)$$

onde  $\xi^2 = p^2 + \sigma^2$ . A solução desta equação é análoga ao caso para a componente dc da temperatura. Assim, a oscilação de temperatura na superfície da amostra é dada por:

$$T_2(r, 0) = \frac{P_0}{2\pi k} \int_0^\infty \frac{J_0(pr) e^{-p^2 r_b^2/4}}{\xi} p dp \quad (1.67)$$

Novamente, este resultado é semelhante ao encontrado por Opsal *et al.* na referência [17] (equação 2b). Em geral esta integral requer solução numérica; entretanto, em alguns casos particulares existe solução analítica. Por exemplo, para a situação experimental na qual ambos os feixes de prova e bomba estejam coincidentes, ou seja, na posição  $r = 0$ , as expressões das temperaturas apresentam soluções analíticas bem simples:

$$T_1(0,0) = \frac{P_0}{2\sqrt{\pi k r_b}} \quad (1.68)$$

e

$$T_2(0,0) = T_1(0,0) \operatorname{erf} \left( \frac{(-1+j) r_b}{2 \mu} \right) \quad (1.69)$$

onde  $\operatorname{erf}$  é a função erro e  $\mu = (\alpha / \pi f)^{1/2}$  é o comprimento de difusão da onda térmica. A figura 5 mostra o comportamento destas temperaturas em função do parâmetro  $r_b/\mu$ . Como pode ser visto, para qualquer intervalo de frequência,  $T_2(r,0)$  é sempre menor ou igual a  $T_1(r,0)$ . Em baixas frequências de modulação, onde o comprimento de difusão térmica é maior do que o raio do feixe bomba ( $\mu > r_b$ ), a função erro  $\operatorname{erf}$  na equação (1.69) tende ao valor unitário. Ou seja, a oscilação da temperatura em  $r = 0$  e  $z = 0$  tende a um valor de saturação que é igual ao da temperatura dc. A fase é nula e a amplitude não mais depende da frequência. Neste limite a solução para fontes cilíndricas tende àquela obtida para o caso de fontes pontuais (difusão de calor em 3 dimensões). No limite de altas frequências, onde  $\mu \ll r_b$ , a oscilação da temperatura aproxima-se do comportamento em 1D. Ou seja, a função erro decai com o inverso do seu argumento, de modo que a amplitude decresce com  $f^{-1/2}$  e a fase mantém-se constante em  $-45^\circ$ . A transição entre estes dois extremos é obtida fazendo-se  $\mu \sim r_b$ .

Uma vasta literatura tem sido produzida sobre o desenvolvimento e aplicação dos métodos fototérmicos em diversos sistemas. O trabalho de Bialkowski [62] é bastante completo no que diz respeito aos aspectos físicos dos efeitos fototérmicos em materiais transparentes; este

autor focaliza sua atenção nos métodos de Lentes Térmicas e Efeito Miragem para caracterização de soluções químicas. Aplicações gerais em semicondutores foram exploradas em *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors* [63], *Semiconductor e Electronic Materials* [64] e em *Photothermal Science and Techniques* [57]. Estes livros dão base física para o entendimento do efeito fototérmico, bem como exploram as mais diversas possibilidades de aplicações destes métodos.

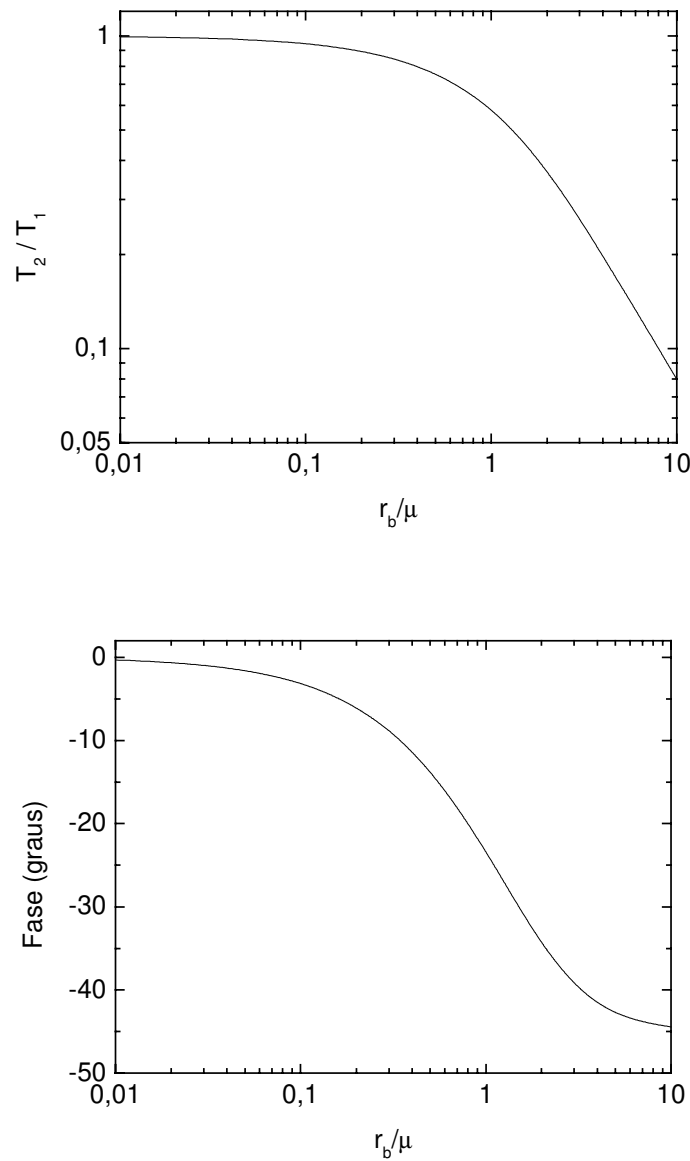


Figura 5 - Razão entre as temperaturas ac e dc para o caso onde ambos os feixes são coincidentes em função do parâmetro  $r_b$



## Capítulo 2

# Interferência Optotérmica: detecção de defeitos em estruturas transparentes

### 1 – INTRODUÇÃO

Artefatos espaciais tais como satélites, sondas, estações orbitais, etc., precisam de mecanismos de suprimento de energia de forma contínua e confiável. A energia necessária é sempre adquirida a partir do uso de geradores fotovoltaicos, mais conhecidos como painéis solares. Um painel solar é formado por diferentes estruturas, sendo a principal delas o SCA (*Solar Cell Assembly*). O principal elemento de um SCA é a célula solar. No restante deste trabalho, quando fizermos menção a um SCA estamos nos referindo à célula solar propriamente dita. Este capítulo será dedicado à análise e discussão de resultados experimentais obtidos com a técnica de interferência optotérmica em SCA fornecidos pelo Departamento de Microeletrônica Aeroespacial do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em S. José dos Campos, SP.

Uma das motivações para aplicação da Microscopia Fototérmica em SCA é a detecção de bolhas de ar dentro da camada de adesivo de silicone. Dado ao enorme gradiente de temperatura no ambiente orbital as bolhas podem expandir-se, provocando danos à estrutura do SCA. Fissuras nas camadas internas do SCA provocadas pelas vibrações do painel durante os testes podem ser identificadas pela aplicação desta técnica.

Uma das propostas centrais deste trabalho é a caracterização da camada de adesivo de silicone que é usado para fixar uma lâmina protetora de vidro (*cover glass*) sobre a célula solar.

Inicialmente vamos mostrar os resultados experimentais. Em seguida desenvolveremos um modelo baseado nos conceitos de interferência optotérmica dos feixes nas camadas do SCA. Como será mostrado, o fenômeno de interferência óptica modulada termicamente em um sistema de camadas transparentes pode ser útil para a determinação de suas propriedades térmicas, ópticas e optotérmicas. O objetivo é a exploração do conceito de interferência optotérmica na busca de uma metodologia que permita caracterizar materiais transparentes, bem como a determinação de seus parâmetros físicos. Mostraremos como este tipo de análise conjugada permite um aumento significativo no contraste da amplitude e fase do coeficiente de reflexão da luz experimentalmente medido, quando comparado aos resultados da interferência óptica convencional\*.

## 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

A detecção óptica de fenômenos fototérmicos tem sido aplicada com sucesso nas duas últimas décadas. Foram desenvolvidos diversos esquemas para a detecção e estudo de processos térmicos em materiais. Dentre eles, a detecção óptica apresenta pelo menos duas vantagens que devem ser ressaltadas: alta sensibilidade e grande resolução espacial. A primeira tem sido amplamente explorada em espectroscopia de *Lentes Térmicas* [67] e *Efeito Miragem* [40]. A segunda vantagem é explorada em *Microscopia Fototérmica*, através de medidas da refletância [17,23,27,48,56,69-70]. Além da grande resolução espacial obtida por esta técnica, sua sensibilidade também é relativamente alta. Eliminando todas as fontes de ruído mecânico, térmico, elétrico, etc., a sensibilidade ainda estaria limitada pelo ruído de fótons do fotodiodo, que depende da potência do laser de prova e é tipicamente da ordem de  $10^{-7}$  em  $\Delta R/R_0$ , considerando-se 1mW de potência absorvida [46]. Para o Si, que possui um coeficiente de

---

\* Parte dos resultados deste capítulo foram publicados em *Journal of Applied Physics* [65] e parte foram aceitos em *Analytical Sciences* [66].

temperatura  $(1/R_0)(\partial R/\partial T) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , a elevação de temperatura detectada por este esquema tem um limite de aproximadamente  $6,7 \times 10^{-4} \text{ K}$ . Várias versões diferentes da técnica têm sido desenvolvidas com o objetivo de explorar os benefícios de dispor-se de alta resolução espacial e grande sensibilidade num mesmo aparato.

A Microscopia Fototérmica de Reflexão tem sido amplamente usada na caracterização de propriedades térmicas e eletrônicas de materiais e estruturas [10,23,48], bem como na investigação de fontes de calor em dispositivos microeletrônicos em operação [14,28,56,68]. O principal parâmetro térmico obtido com estas medidas é a difusividade térmica,  $\alpha$ . Recentemente, particular atenção tem sido dedicada à caracterização de propriedades térmicas de filmes finos [7,69]. Podemos observar, entretanto, que a maior parte dos estudos nesta área está voltada para filmes opticamente opacos, de tal forma que a fonte do sinal medido está diretamente conectada com a variação da refletância causada pelas oscilações da temperatura na superfície da amostra.

O estudo de filmes transparentes às vezes é limitado por causa dos baixos coeficientes de reflexão e absorção. Para resolver este problema geralmente adiciona-se uma camada metálica na superfície do filme. Este procedimento garante forte absorção superficial do feixe de aquecimento, além de aumentar a reflexão do feixe de prova. Não obstante, se o substrato é fortemente absorvedor (e refletor) e o filme transparente, é possível obter-se grandes sinais de refletância. A diferença é que neste segundo caso a fonte de calor está localizada na interface filme/substrato. O feixe de prova é refletido principalmente nesta interface; porém, uma parte não desprezível dele pode ser refletida na interface filme/ar. Os feixes refletidos em ambas as interfaces podem sofrer interferência óptica, resultando em um padrão de imagem que lhe é próprio. Este efeito foi observado por Opsal *et al.* [17]. Nesta referência foi desenvolvida uma metodologia para medir espessura de filmes finos (opticamente opacos e transparentes) com alta resolução espacial. Os autores relataram sensibilidade a espessuras de  $500 \text{ Å}$  com erro de 2%. Neste contexto, porém, em vez de medir a refletância modulada, os autores mediram a mudança na direção de reflexão do feixe de prova (deflexão), usando um detector de posição (bi-célula). Além da detecção interferométrica, as contribuições provindas de deformações termoelásticas na

superfície e efeitos de lentes térmicas também foram incluídas.

Para ter sensibilidade aos efeitos da deformação termoelástica mostrou-se a necessidade de focalizar os feixes de aquecimento e de prova em posições distintas sobre a amostra. De fato, a máxima contribuição para este efeito é obtida quando o laser de prova é focalizado a uma distância  $r_b$  do centro do feixe de aquecimento, sendo  $r_b$  o seu raio; em outras palavras, o laser de prova deve ser focalizado no ponto de inflexão da “lente” termicamente induzida [38]. Por outro lado, se em uma determinada medida de refletância quer-se eliminar os efeitos das deformações termoelásticas, deve-se tomar o cuidado de focalizar ambos os feixes no mesmo ponto da amostra, além de tomar precauções no sentido de manter o diâmetro do laser de prova no fotodiodo menor do que a área da fotocélula. Como estamos interessados somente na mudança do coeficiente de reflexão com a temperatura, a última configuração foi adotada nos resultados experimentais que serão mostrados a seguir.

Neste capítulo vamos mostrar um grande aumento na sensibilidade da técnica de interferência optotérmica (aqui representada pela componente *ac* do sinal fototérmico) na detecção de diferenças locais (heterogeneidades na espessura de camadas e nos parâmetros optotérmicos) comparado aos resultados obtidos pela interferência óptica convencional (representada pela componente *dc* do sinal fototérmico) em sistema transparentes estruturados em camadas. O sinal medido é função da temperatura, bem como da defasagem óptica devido às múltiplas reflexões dos feixes. A temperatura em cada interface pode apresentar uma defasagem que depende da espessura do filme, da sua difusividade térmica e também da frequência de modulação do feixe de aquecimento. Parâmetros tais como os índices de refração do substrato e filme, os coeficientes de temperatura e o coeficiente de expansão térmica do filme estão envolvidos na amplitude e fase do sinal optotérmico experimentalmente medido. Medidas feitas em SCA's mostraram contraste para a amplitude da ordem de 100% na interferência optotérmica, enquanto o equivalente na interferência óptica convencional foi de apenas 15%. Um modelo baseado na variação da refletância em cada interface descreve muito bem o comportamento do sinal em função da frequência de modulação, tanto para a amplitude como para a fase. Cálculos

teóricos baseados neste modelo evidenciam a influência dos parâmetros optotérmicos no contraste do sinal.

### 3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para melhor concatenar fatos e idéias os seguintes procedimentos foram estabelecidos. Realizamos medidas em diferentes regiões de um SCA como forma primária de observação do comportamento do sinal das refletâncias contínua e modulada neste tipo de estrutura. As regiões escolhidas foram as demarcadas na figura 6a (A1, A2 e A3), onde foi esquematizada a estrutura de camadas do SCA. Os resultados experimentais nestas diferentes regiões revelaram que a estrutura possui inclinações relativas entre as superfícies de suas camadas. O controle sobre os parâmetros de fabricação da célula solar e da lâmina de vidro é muito mais acurado do que aquele que determina a espessura da camada de adesivo de silicone espalhado sobre a célula. O mecanismo de colocação do adesivo se dá mediante o uso de uma tela serigráfica (*silk screen*). Portanto, sua espessura é determinada pelo diâmetro do fio de que é feita a tela (seda, náilon, etc). Com isso, acreditamos que os resultados que indicam interferência óptica da refletância estática são devidos a heterogeneidades na espessura desta camada. A figura 6b mostra um corte transversal de um SCA.

Na figura 7 temos os resultados obtidos para o caso de uma varredura sobre a área demarcada A1. A frequência de modulação foi de 100 Hz. Em todas as medidas mostradas a seguir a célula solar estava na configuração de circuito aberto. Na figura 7a vemos que a amplitude do sinal da refletância modulada tem um comportamento periódico, oscilando entre máximos e mínimos. Os mínimos apresentam aproximadamente os mesmos valores, em torno de  $1,5 \times 10^{-4}$  em  $\Delta R/R_0$ . Devemos lembrar que o sinal medido tem a forma genérica  $R = R_0 + \Delta R$ , de modo que a perturbação  $\Delta R$  da refletância estática  $R_0$  é proporcional à componente ac na frequência de modulação  $f$ , enquanto a componente dc é proporcional ao próprio  $R_0$ . Portanto,

medindo-se ambas as componentes, a razão  $\Delta R/R_0$  pode ser facilmente obtida. Diferentemente dos mínimos, os máximos apresentam dois valores distintos que se alternam entre si ao longo da distância varrida, cujas médias são aproximadamente  $14 \times 10^{-4}$  e  $8,5 \times 10^{-4}$ . A figura 7b mostra a fase do sinal da refletância em função da posição para esta mesma medida. Como pode ser observado, ela também apresenta um comportamento periódico, oscilando entre valores em torno de 180 e 360 graus (ou zero). Além disso, sua forma é quadrada, e a transição de 180 para 360 graus, e vice-versa, ocorre quando a amplitude é um mínimo. Finalmente, os picos maiores têm fase em 180 graus, enquanto os picos menores têm fase em 360 graus. Diante disto, podemos interpretar que o conjunto de picos menores está atrasado 180 graus em relação ao conjunto de picos maiores. Esta hipótese será evidenciada mais tarde.

Na figura 7c temos o resultado para a componente dc da refletância. Como pode ser visto, esta componente apresenta pequenas oscilações sinusoidais, com uma variação relativa de aproximadamente 15%. O período da componente dc é o mesmo da amplitude e fase. Além do mais, podemos observar o seguinte comportamento: quando a derivada da componente dc é um

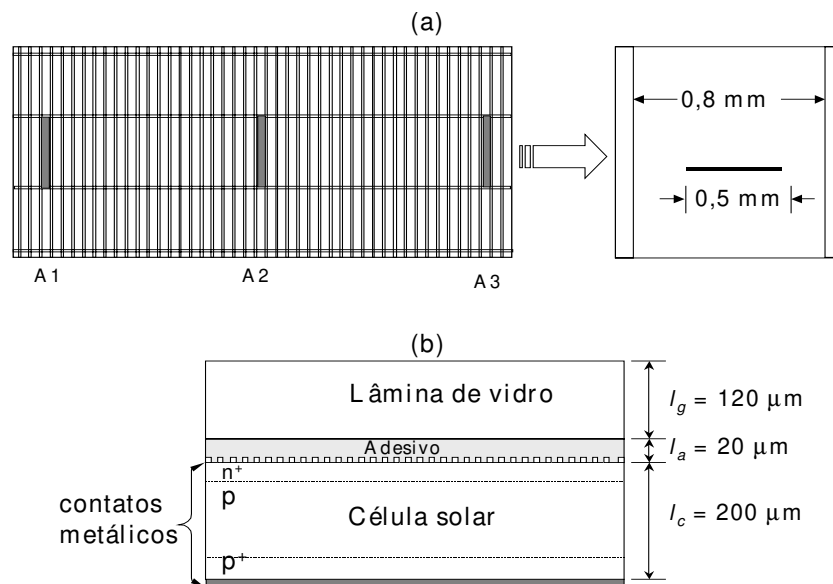


Figura 6 – (a) Vista frontal de um SCA (fora de escala) usado nas medidas. As áreas demarcadas (A1, A2 e A3) foram escolhidas como amostras. À direita temos uma ampliação da área entre duas trilhas de prata, que distam 0,8 mm. As medidas foram realizadas na região central, percorrendo 0,5 mm. (b) Corte transversal de um SCA para mostrar sua estrutura em camadas. Entre o adesivo e a célula solar há uma camada de filme anti-refletor (não mostrada).

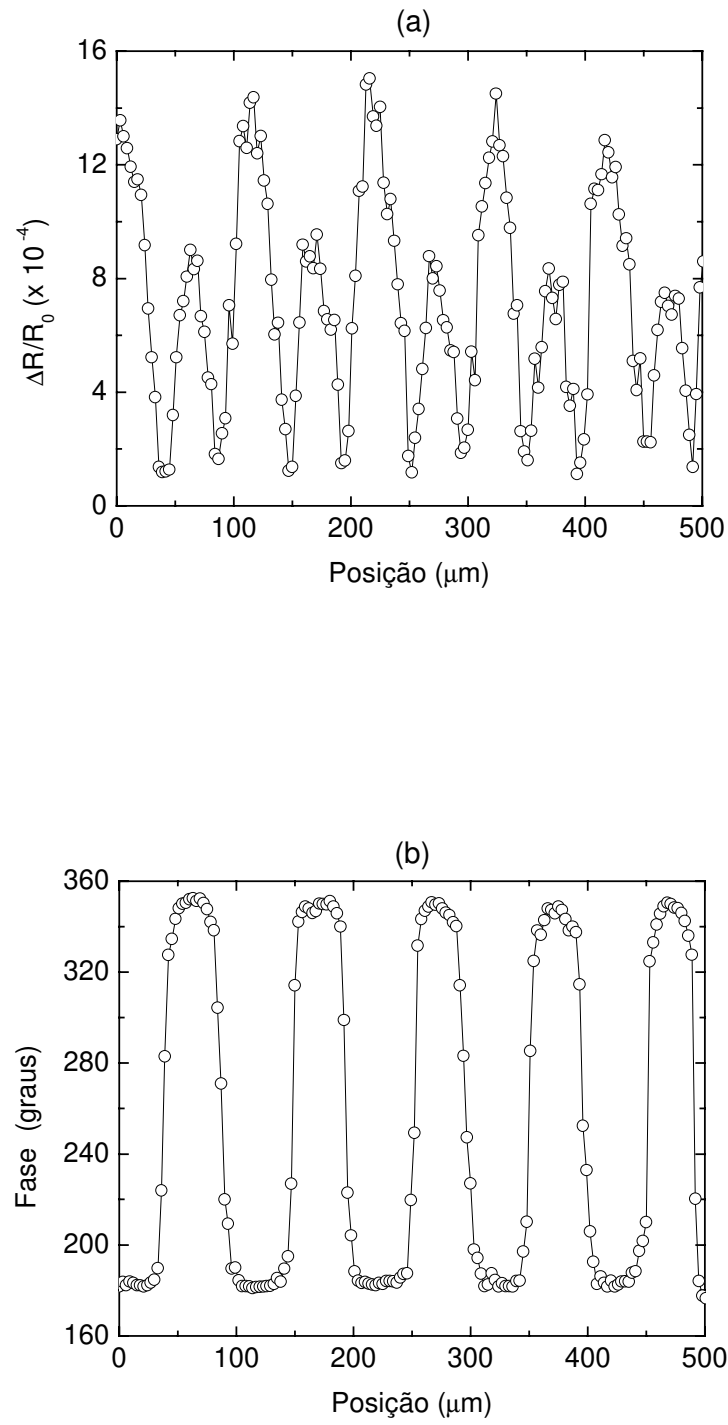


Figura 7 – Amplitude (a) e fase (b) da refletância modulada sobre um SCA na região A1 demarcada na figura 6a. Parâmetros experimentais:  $r_{ef} = 2,0\mu\text{m}$ ;  $f = 100\text{ Hz}$ .

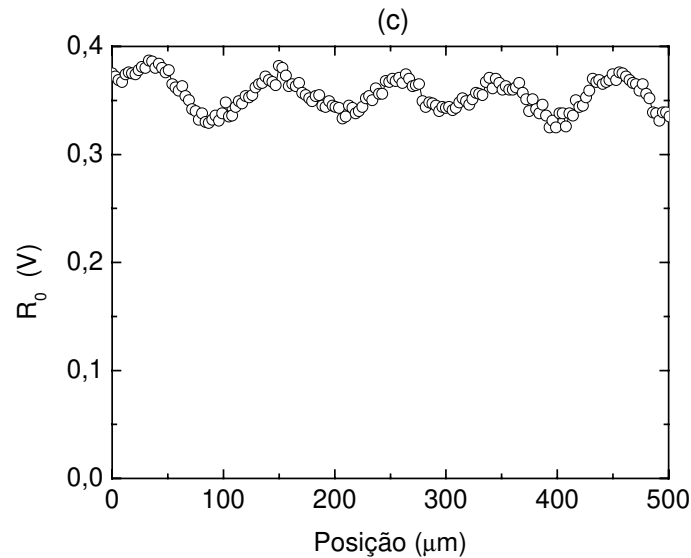


Figura 7 – (c) componente dc da refletância. Parâmetros experimentais:  $r_{ef} = 2,0\mu\text{m}$ ;  $f = 100\text{ Hz}$ .

ponto de mínimo, o fenômeno responsável pelo surgimento dos picos pequenos tem máxima influência sobre o resultado. Neste ponto a fase atinge seu atraso máximo (360 graus). Por outro lado, quando a derivada da componente dc tem valor máximo os picos maiores predominam, e a fase retorna para 180 graus.

Para entendermos melhor o comportamento de resultados como estes é necessário conhecermos os fenômenos que participam de todo o processo e o peso que cada um determina na resposta global do parâmetro medido. Inicialmente vamos nos ater à busca de uma interpretação para o comportamento da componente contínua da refletância,  $R_0$ ; uma vez que esta componente estiver entendida, então analisaremos com mais detalhes a componente modulada.

O sinal dc é uma resposta puramente óptica, de modo que sua oscilação parece estar relacionada com a interferência parcialmente construtiva e destrutiva das componentes do feixe de prova refletido nas interfaces silício/filme anti-refletor, filme/adesivo e adesivo/vidro. Pela hipótese assumida anteriormente, tal oscilação seria originada por causa da variação contínua na espessura da camada de adesivo. Para confirmar esta hipótese, o sinal da refletância dc foi



medido usando-se feixes de prova com diferentes comprimentos de onda,  $\lambda_p$ : 457,9 nm, 488 nm, 514,5 nm, além de 670 nm, como mostrado na figura 7c. É importante esclarecer que estas medidas foram realizadas sem qualquer modulação, ou seja, simplesmente varreu-se a amostra com o feixe de prova e, com o auxílio de um voltímetro, o sinal do detector foi registrado. Sabe-se da óptica que se um determinado material apresenta variação relativa nas inclinações de suas superfícies (formando uma cunha), é possível achar o ângulo relativo realizando um experimento bem simples com luz monocromática. O padrão de interferência resultante é conhecido como *franjas de Fizeau* [55]. Varrendo-se uma distância  $d$  sobre a superfície de uma amostra com um laser de comprimento de onda  $\lambda_i$  observa-se  $N_i$  franjas distanciadas de  $\Delta x_i$ , com  $i = 1, 2, 3, \dots$ . A distância média entre dois picos pode ser descrita em termos do comprimento de onda da luz, do índice de refração  $n$  da amostra e da inclinação relativa  $\theta$  [55]:

$$\Delta x_i = \frac{\lambda_i}{2n_a\theta} \quad (2.1)$$

Neste caso, foi tomada a aproximação de que o índice de refração não depende dos  $\lambda_i$  e que o ângulo  $\theta$  é pequeno. Como dentro da distância  $d$  cabem  $N_1\Delta x_1$  ou  $N_2\Delta x_2$  franjas, da expressão (2.1) temos que

$$N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 \quad \text{ou} \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (2.2)$$

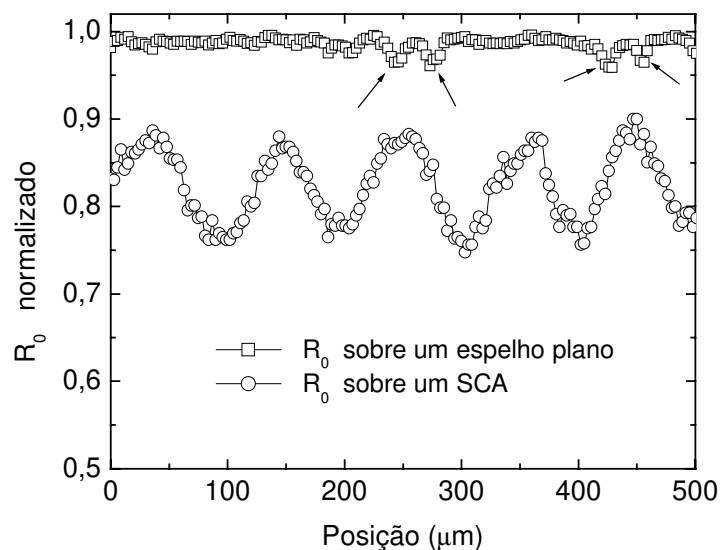
A partir dos resultados experimentais foram obtidas as seguintes relações para o número de picos:

$$\frac{N_4}{N_3} = 1,3 \quad \frac{N_4}{N_2} = 1,4 \quad \frac{N_4}{N_1} = 1,5$$

Estes resultados refletem bem o comportamento das razões dos comprimentos de onda dado pela expressão (2.2). Confirmando a hipótese de interferência óptica na camada de adesivo,

vemos que o período observado do sinal da refletância dc mudou de  $106 \mu\text{m}$  em  $\lambda_1 = 670 \text{ nm}$  para aproximadamente  $72 \mu\text{m}$ , em  $\lambda_4 = 457,9 \text{ nm}$ . A inclinação obtida a partir destas medidas ópticas para uma distância  $d = 500 \mu\text{m}$  foi de aproximadamente  $0,128$  graus, o que equivale a uma variação na camada do adesivo  $dl_a/dz \approx 2,2 \text{ nm}/\mu\text{m}$ . Observamos também que o período das oscilações dos sinais óptico e optotérmico varia de lugar para lugar sobre o SCA, ou seja, medidas realizadas nas diferentes áreas destacadas na figura 6 revelam diferentes inclinações. A partir da análise de tais inclinações é possível detectar problemas com algumas etapas no processo de colagem da cobertura de vidro sobre célula solar.

Não obstante a discussão acima ser conclusiva quanto a este assunto, a figura 8 mostra o resultado de uma medida puramente óptica sobre um espelho plano (com alguns arranhões na superfície), juntamente com o dc obtido no SCA sobre a área A 1 (mesmo resultado da figura 7c).



*Figura 8 – Medidas ópticas sobre o SCA e sobre um espelho plano. As irregularidades sobre o espelho plano revelam alguns arranhões na sua superfície (setas). Os sinais foram normalizados apenas para melhor visualização na figura.*

A idéia é apenas comparar o comportamento das curvas, e não seu valor absoluto, pelo que os resultados sobre o espelho aparecem normalizados à unidade, enquanto os resultados sobre o SCA aparecem normalizados por um valor ligeiramente diferente. Como pode ser observado, o comportamento oscilatório revela uma variação na espessura do adesivo que não aparece no espelho plano.

Finalmente, para mostrar que a oscilação no sinal é de fato causada pela inclinação na camada do adesivo, a figura 9 mostra o resultado de uma medida da refletância sobre uma célula solar nua, ou seja, sem a cobertura de vidro e, portanto, sem adesivo. Na figura 9a temos o sinal das refletâncias contínua e modulada para uma frequência de 100 Hz. Como já era esperado, o comportamento das curvas experimentais não revelaram a inclinação observada anteriormente, e a fase (figura 9b) mantém-se constante ao longo de toda a distância percorrida. As oscilações no sinal dc parecem indicar pequenas mudanças na espessura do filme anti-refletor. Entretanto a componente modulada e a fase não seguem o padrão observado anteriormente, porquanto esta camada é opticamente fina, ou seja, a temperatura é a mesma em toda a espessura do filme, mesmo para frequências várias ordens de grandeza acima da usada nesta medida.

Ainda com relação aos resultados da figura 7, devemos destacar o significativo aumento no contraste obtido com o método de interferência optotérmica. Se definirmos contraste como a razão entre a máxima variação do sinal e o seu valor máximo  $(A_{\text{máx}} - A_{\text{mín}})/A_{\text{máx}}$ , vemos que ele vale aproximadamente 100% para a amplitude, enquanto que para medidas puramente ópticas (como é o caso da componente dc) ele é cerca de 15%. Esta característica torna este método adequado para detectar heterogeneidades locais em estruturas de camadas transparentes.

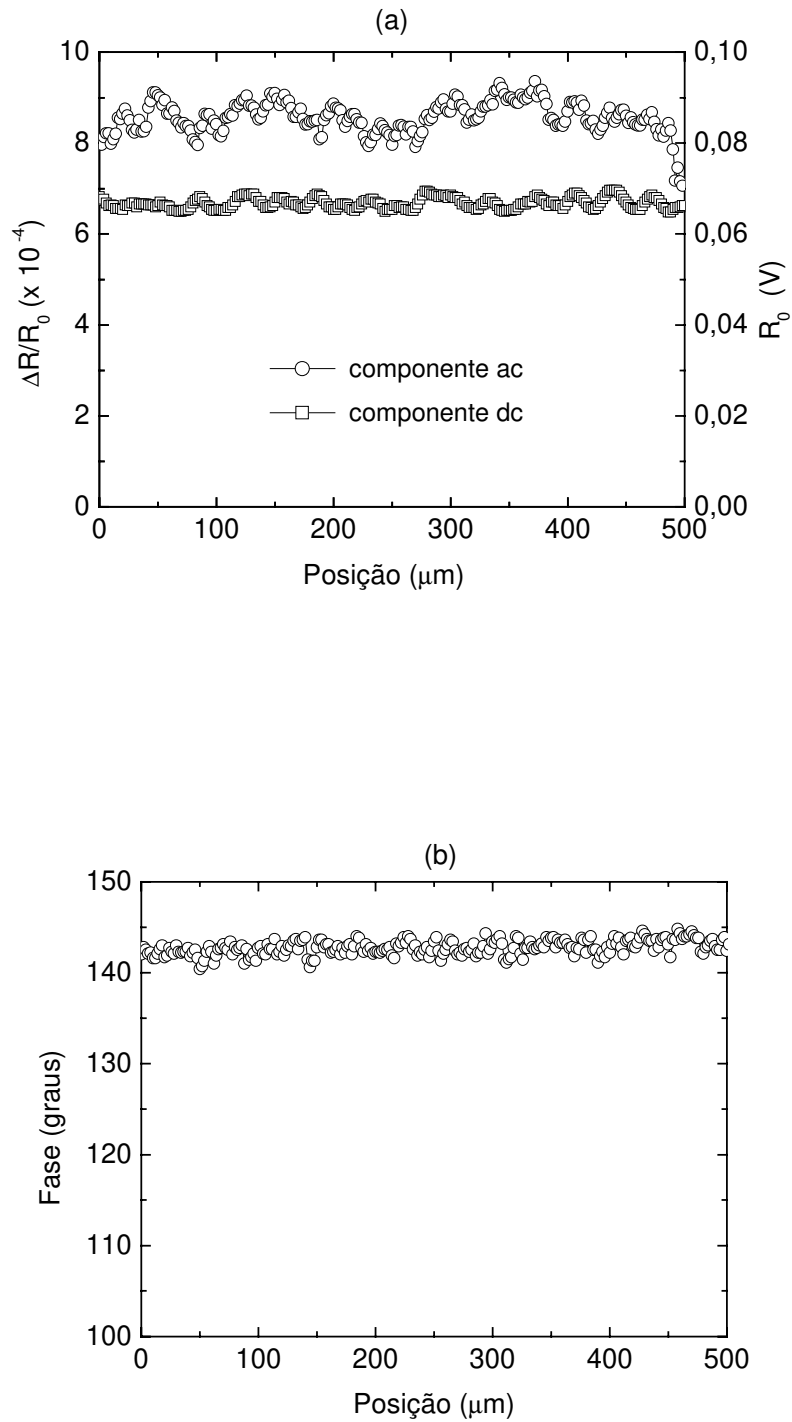


Figura 9 – (a) Sinal da refletância ac e dc em uma célula solar nua (sem cobertura de vidro). (b) Fase da refletância ac sobre a célula nua. Parâmetros experimentais:  $r_{\text{ef}} = 2,0\mu\text{m}$ ;  $f = 100\text{ Hz}$ .

Agora estamos prontos para discutirmos a componente ac do sinal da refletância. Os resultados apresentados na figura 7 foram obtidos em uma frequência de modulação  $f = 100$  Hz. Nesta frequência o comprimento de difusão da onda térmica no adesivo ( $\mu_a$ ) é 20,34  $\mu\text{m}$ , que é aproximadamente igual à espessura desta camada.  $\mu_a = \sqrt{\alpha_a / \pi f}$ , sendo  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  a difusividade térmica do adesivo. Nesta situação, a onda térmica gerada principalmente na interface silício/filme anti-refletor não é fortemente atenuada na interface adesivo/vidro. Agora, aumentando a frequência de modulação até 100 kHz, o comprimento de difusão da onda térmica no adesivo torna-se menor que 1  $\mu\text{m}$ . Nesta frequência a onda térmica é fortemente atenuada na interface adesivo/vidro, não modulando, portanto, a refletância nesta interface.

A figura 10 mostra os resultados obtidos para as frequências de 1, 10 e 100 kHz. Observa-se claramente na figura 10a a presença de picos alternados grandes e pequenos para frequências até 10 kHz. Entretanto, os picos menores são atenuados a uma razão maior do que os picos maiores. Na figura 10b temos a fase da refletância modulada. Da mesma forma que no caso de  $f = 100$  Hz, a fase aqui tem comportamento periódico, oscilando entre valores que dependem da frequência usada. Um fato a ser observado é que a fase tem variação cada vez menor à medida que  $f$  aumenta: seu valor médio é aquele esperado para uma célula nua, ou seja, sem a camada de adesivo e sem a lâmina de vidro: cerca de 180 graus. O contraste na amplitude em 100 kHz cai para 66 %, comparado aos quase 100 % para o caso de  $f = 100$  Hz.

A figura 11 mostra o resultado da razão entre picos pequenos e grandes. Os valores experimentais caem rapidamente a zero para valores de frequências acima de 10 kHz. Para frequências acima de 30 kHz os picos pequenos são completamente atenuados, permanecendo apenas os picos maiores. Como podemos observar, o fenômeno envolve interferência óptica, mas possui uma grande contribuição térmica na sua composição.

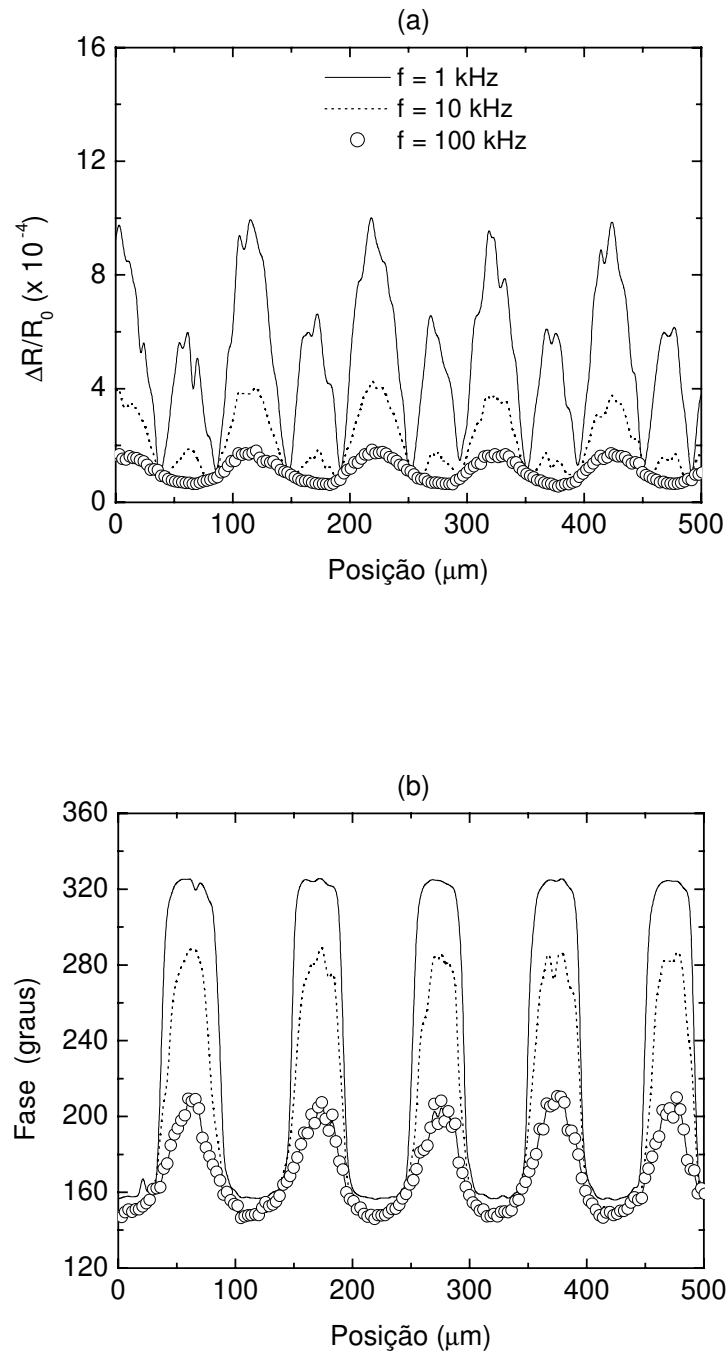


Figura 10 – Sinal da refletância modulada em função da posição sobre o SCA para três diferentes frequências de modulação da fonte de calor: 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz. (a) amplitude e (b) fase. Parâmetro experimental:  $r_{\text{ef}} = 2,0\mu\text{m}$ .

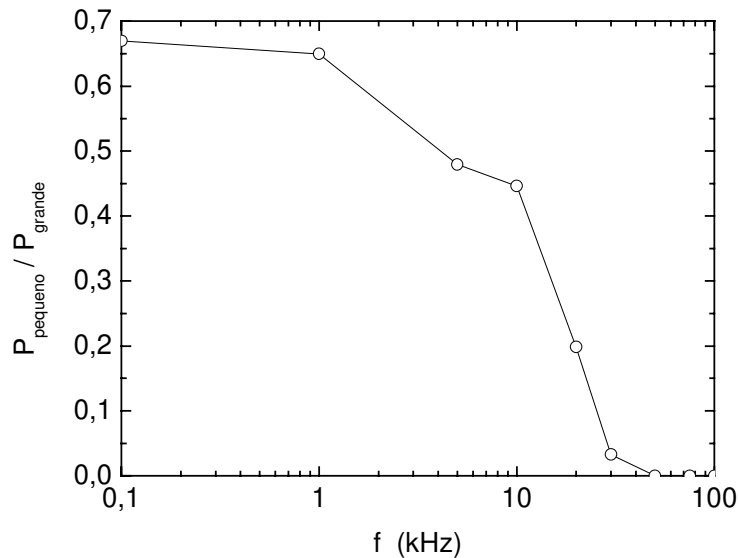


Figura 11 – Razão entre picos pequenos e grandes. A atenuação dos picos menores com o aumento da frequência é fortemente evidenciada para frequências acima de 10 kHz.

#### 4 – MODELO PARA INTERFERÊNCIA OPTOTÉRMICA MODULADA

Para entender melhor a evolução do sinal com a frequência de modulação, bem como sua dependência com os parâmetros geométricos e optotérmicos da amostra, um modelo baseado na interferência dos feixes refletidos nas interfaces silício/filme, filme/adesivo e adesivo/vidro foi desenvolvido. Através dos índices de refração, os coeficientes de reflexão foram considerados dependentes da temperatura, bem como a espessura da camada do adesivo. A distribuição de temperatura foi obtida a partir da resolução da equação de difusão de calor tridimensional para três meios: substrato de silício, adesivo de silicone e lâmina de vidro. A junção  $p-n$  e o filme anti-refletor foram desconsiderados no cálculo da temperatura, visto que todos eles são termicamente finos para todas as frequências utilizadas; o filme, entretanto, foi considerado no cálculo óptico.

#### 4.1 – Cálculo da Refletância Modulada para Meios Estratificados

Inicialmente vamos considerar as reflexões nas diferentes interfaces, e a interferência óptica entre os feixes refletidos. Na figura 12 estão esquematizados os quatro meios a serem considerados no cálculo óptico, quais sejam: célula solar (c), filme anti-refletor ou filme (f), adesivo (a) e lâmina de vidro (g). O feixe de prova incidente e suas reflexões também estão ilustrados na figura 12. A incidência é considerada normal às interfaces. Teve-se o cuidado experimental de sempre conferir o alinhamento do conjunto microscópio-amostra, sendo estes mantidos em planos ortogonais. Nesta figura, os diversos feixes aparecem inclinados apenas por questões didáticas, por isso nenhuma mudança de inclinação devido à refração foi explicitada. O feixe incidente que vem de um laser diodo atravessa o microscópio com intensidade  $I_0$ ;  $I_1$  é a intensidade deste feixe refletido na interface vidro-adesivo;  $I_2$  e  $I_3$  são as intensidades dos feixes nas interfaces adesivo/filme e filme/célula solar, respectivamente.

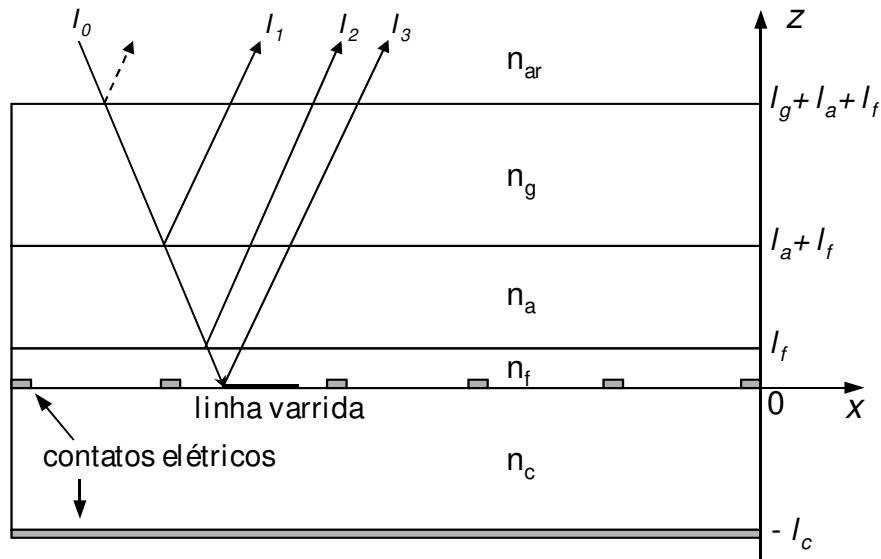


Figura 12 – Estrutura vertical do SCA (fora de escala), mostrando as quatro regiões principais: célula solar de silício ( $I_c = 200 \mu\text{m}$ ), filme anti-refletor, adesivo de silicone (espessura nominal  $I_a = 20 \mu\text{m}$ ) e a cobertura de vidro ( $I_g = 120 \mu\text{m}$ ). A grade de Ti-Pd-Ag usada para o contato elétrico frontal e a camada de Al-Ag para o contato traseiro estão desenhadas. A distância entre duas trilhas da grade é  $0,8 \text{ mm}$ . Mostram-se também as múltiplas reflexões do feixe de prova.



A reflexão na interface ar/vidro foi desconsiderada por dois motivos: primeiro, o laser é focalizado na superfície da célula solar, o que torna a reflexão naquela interface desacoplada das outras por causa da grande espessura da lâmina de vidro; segundo, exatamente por causa desta grande espessura, a interface ar/vidro não sofre nenhum efeito das perturbações térmicas ocorridas na superfície da célula solar, onde estará sendo depositado o calor. Em outras palavras, não há conexão térmica entre as camadas inferiores do SCA e a interface vidro/ar. Os outros três feixes sofrem interferência e a intensidade resultante é dada por:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi_{12} + 2\sqrt{I_1 I_3} \cos \varphi_{13} + 2\sqrt{I_2 I_3} \cos \varphi_{23} \quad (2.3)$$

onde

$$\begin{aligned} \varphi_{12} &= \frac{4\pi}{\lambda_p} n_a l_a + 180 \text{ graus} \\ \varphi_{23} &= \frac{4\pi}{\lambda_p} n_f l_f \\ \varphi_{13} &= \varphi_{12} + \varphi_{23} \end{aligned} \quad (2.4)$$

são as diferenças nas fases ópticas para cada par de feixe refletido. Na tabela 3 os parâmetros optotérmicos para os quatro materiais foram listados. Como pode ser observado, o índice de refração ( $n_i$ ,  $i = g, a, f, c$ ) aumenta gradativamente do topo para a base da estrutura, com exceção do adesivo. Isto introduz uma diferença de fase adicional entre os feixes 1 e 2 e entre os feixes 1 e 3, como expresso na equação (2.4) acima. Nesta equação,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova no vácuo ( $\lambda_p = 670 \text{ nm}$ ) e  $l_i$  é a espessura de cada camada. As intensidades  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  podem ser escritas em função de  $I_0$ :

$$\begin{aligned}
I_1 &= R_1 I_0 \\
I_2 &= (1 - R_1)^2 R_2 I_0 \\
I_3 &= (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 R_3 I_0
\end{aligned} \tag{2.5}$$

onde  $R_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) é a refletância em cada interface. É certo que cada feixe será refletido várias vezes nas interfaces antes de voltar ao meio incidente; porém, vamos considerar apenas a primeira reflexão de cada um deles. Esta aproximação é adequada para os nossos propósitos, visto que os valores de  $R_1$  e  $R_2$  são muito pequenos ( $R_1 \approx 6,2 \times 10^{-4}$  e  $R_2 \approx 4,8 \times 10^{-2}$ ). Com estas considerações podemos fazer:  $1 - R_1 \cong 1$  e  $1 - R_2 \cong 1$ . Portanto, a razão entre as intensidades refletida e incidente, que será chamada de refletância efetiva,  $R$ , é dada por:

$$R = \frac{I}{I_0} = R_1 + R_2 + R_3 + 2\sqrt{R_1 R_2} \cos \varphi_{12} + 2\sqrt{R_1 R_3} \cos \varphi_{13} + 2\sqrt{R_2 R_3} \cos \varphi_{23} \tag{2.6}$$

*Tabela 3 - Parâmetros ópticos, térmicos e geométricos<sup>71-76</sup> da lâmina de vidro, filme anti-refletor, adesivo e célula solar de Si.*

| Camada                                                  | Vidro                 | Adesivo               | Filme anti-refletor  | Célula de Si       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|
| Espessura ( $\mu\text{m}$ )                             | 120                   | 20                    | 0,072                | 200                |
| Índice de refração em 670 nm                            | 1,484                 | 1,412                 | 2,200                | 3,825              |
| $\partial n / \partial T$ ( $\text{K}^{-1}$ ) em 670 nm | $1 \times 10^{-6}$    | $1 \times 10^{-5}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $2 \times 10^{-5}$ |
| Condutividade térmica ( $\text{W/cm K}$ )               | $1,51 \times 10^{-2}$ | $1,46 \times 10^{-3}$ | -                    | 1,50               |
| Difusividade térmica ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )         | $8,0 \times 10^{-3}$  | $1,3 \times 10^{-3}$  | -                    | 0,79               |
| Coeficiente de expansão térmica ( $\text{K}^{-1}$ )     | -                     | $2,4 \times 10^{-5}$  | $2,0 \times 10^{-5}$ | -                  |

Nós estamos interessados na variação da refletância efetiva ( $\Delta R$ ) causada pela oscilação da temperatura. A perturbação local na temperatura nas diferentes interfaces induz variações na refletância destas interfaces. Além disso, a temperatura média na camada do adesivo produz mudanças tanto na sua espessura quanto no seu índice de refração. Como resultado, o atraso da fase óptica entre dois feixes deixa de ser constante, passando a depender da temperatura média da camada. Resumindo, a temperatura muda as intensidades dos feixes refletidos e também a diferença na fase óptica. Diferenciando a expressão (2.6) com respeito à temperatura e multiplicando cada termo pela temperatura apropriada, temos:

$$\Delta R = \frac{\Delta I}{I_0} = AT_1 + BT_2 + C\langle T_{12} \rangle \quad (2.7)$$

Os coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$  são dados por:

$$A = \left( 1 + \sqrt{\frac{R_2}{R_1}} \cos \varphi_{12} + \sqrt{\frac{R_3}{R_1}} \cos \varphi_{13} \right) \frac{\partial R_1}{\partial T} \quad (2.8a)$$

$$B = \left( 1 + \sqrt{\frac{R_1}{R_2}} \cos \varphi_{12} + \sqrt{\frac{R_3}{R_2}} \cos \varphi_{23} \right) \frac{\partial R_2}{\partial T} + \left( 1 + \sqrt{\frac{R_1}{R_3}} \cos \varphi_{13} + \sqrt{\frac{R_2}{R_3}} \cos \varphi_{23} \right) \frac{\partial R_3}{\partial T} - 2\sqrt{R_2 R_3} \sin \varphi_{23} \frac{\partial \varphi_{23}}{\partial T} \quad (2.8b)$$

$$C = -2 \left( \sqrt{R_1 R_2} \sin \varphi_{12} \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial T} + \sqrt{R_1 R_3} \sin \varphi_{13} \frac{\partial \varphi_{13}}{\partial T} \right) \quad (2.8c)$$

$T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas nas interfaces vidro-adesivo e adesivo-filme anti-refletor, respectivamente.  $\langle T_{12} \rangle$  é a temperatura média na camada do adesivo. Como o filme anti-refletor é

muito fino (do tipo  $\lambda/4$ ), para o intervalo de freqüências usadas nos experimentos seu comprimento de difusão térmica é muito maior do que a própria espessura  $l_f$ . Portanto, a temperatura  $T_3$  foi considerada igual a  $T_2$  na equação (2.7) acima. Além disso, a temperatura média dentro do filme anti-refletor foi tomada como sendo a própria temperatura  $T_2$ . Finalmente,

$$\langle T_{13} \rangle = \langle T_{12} \rangle.$$

Os coeficientes de temperatura da refletância ( $\partial R_i / \partial T$ ) estão relacionados com os índices de refração ( $n_i$ ) e seus coeficientes de temperatura ( $\partial n_i / \partial T$ ) como:

$$\frac{\partial R_i}{\partial T} = \frac{4(n_\beta - n_\alpha)n_\beta n_\alpha}{(n_\beta + n_\alpha)^3} \left[ \frac{1}{n_\beta} \frac{\partial n_\beta}{\partial T} - \frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial T} \right] \quad (2.9)$$

onde  $i = 1, 2, 3$  e  $\alpha, \beta = g, a, f, c$ ; aqui o feixe de prova é incidente do meio  $\alpha$  para o meio  $\beta$ . A parte imaginária do índice de refração para o Si foi desprezada, pois para os comprimentos de onda usados como feixe de prova ela é quase duas ordens de grandeza menor do que a parte real. Os coeficientes de temperatura para a mudança na fase óptica que aparecem nas expressões (8b e c) são escritos como:

$$\frac{1}{\varphi_{ij}} \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial T} = \alpha_{T_\gamma} + \frac{1}{n_\gamma} \frac{\partial n_\gamma}{\partial T} \quad (2.10)$$

aqui o termo  $\alpha_{T_\gamma} = (1/l_\gamma)(\partial l_\gamma / \partial T)$  é o coeficiente de expansão térmica e  $n_\gamma$  é o índice de refração da camada  $\gamma$  entre os meios  $i$  e  $j$ :  $\gamma = a$  para  $ij = 12$  e  $\gamma = f$  para  $ij = 23$ . Além disso,

$$\frac{\partial \varphi_{13}}{\partial T} = \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_{23}}{\partial T}.$$

#### 4.2 – Cálculo da Temperatura Modulada para Meios Estratificados

Como mencionado anteriormente, os parâmetros optotérmicos dos materiais que são necessários para o cálculo do sinal acima foram obtidos da literatura [71-76] e estão listados na tabela 3. Para calcularmos a variação da refletância (equação 2.7) só precisamos agora das temperaturas  $T_1$ ,  $T_2$  e  $\langle T_{12} \rangle$ . A oscilação da temperatura, na frequência  $f$ , é produzida pela absorção de um feixe de laser de  $\text{Ar}^+$ , que supomos ser absorvido na superfície da célula de silício. A absorção óptica nas camadas de adesivo e vidro no comprimento de onda usado é desprezível. O problema de achar as temperaturas fica reduzido a resolver a equação de difusão 3-D para os três meios (vidro, adesivo, célula), com a fonte de calor na superfície da célula. A forma da fonte de calor é gaussiana, com um raio efetivo  $r_{ef} = 2,0 \mu\text{m}$ . Este valor corresponde ao raio efetivo usado em nossos experimentos (confira tabela 2 do cap. 1). Ele leva em conta o tamanho finito do feixe de prova, e é conceitualmente obtido a partir do produto de convolução das distribuições espaciais das intensidade dos feixes de aquecimento e de prova:  $r_{ef} = \sqrt{r_b^2 + r_p^2}$ .

Por causa da simetria azimutal da fonte de calor, a distribuição de temperatura também apresentará a mesma simetria. Com isso é possível resolver o problema unidimensional no espaço das coordenadas de Hankel e depois tomar a transformada inversa de Hankel para obter a temperatura no espaço real em três dimensões [61]. A temperatura em uma dada posição  $(r, z)$  na camada do adesivo é dada por:

$$T_{3D}(r, z) = \frac{P_0}{2\pi k_a} \int_0^\infty \frac{\tilde{P}(p, z) J_0(pr) e^{-p^2 r_{ef}^2 / 4} e^{-\xi_a z}}{\xi_a} p dp \quad (2.11)$$

onde

$$\tilde{P}(p, z) = \frac{(1 - \Gamma_{ga}) e^{\xi_a(z - l_a - l_f)} + (1 + \Gamma_{ga}) e^{-\xi_a(z - l_a - l_f)}}{(1 + \Gamma_{ca})(1 + \Gamma_{ga}) e^{\xi_a(l_a + l_f)} - (1 - \Gamma_{ca})(1 - \Gamma_{ga}) e^{-\xi_a(l_a + l_f)}}$$

$$\Gamma_{ga} = \frac{k_g \xi_g}{k_a \xi_a}, \quad \Gamma_{ca} = \frac{k_c \xi_c}{k_a \xi_a}, \quad \xi_i = \sqrt{p^2 + \sigma_i^2}$$

$$\sigma_i = (1+j) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}} \quad \alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i} \quad i = g, a, c$$

A solução deste problema é muito semelhante à desenvolvida no capítulo 1. A diferença é que naquele caso o meio era homogêneo, enquanto aqui ele é estratificado, ou seja, formado de várias camadas. Assim, a informação adicional desta última solução está embutida no parâmetro  $\hat{P}(p, z)$ , que dá conta das múltiplas reflexões das ondas térmicas em ambas as interfaces da camada do adesivo. Finalmente, as temperaturas nas interfaces adesivo/vidro, adesivo/silício e a temperatura média dentro do adesivo podem ser obtidas avaliando-se:

$$T_1 \equiv T_{3D}(r=0, z=l_a + l_f)$$

$$T_2 \equiv T_{3D}(r=0, z=0) \tag{2.12}$$

$$\langle T_{12} \rangle \equiv \frac{1}{l_a + l_f} \int_0^{l_a + l_f} T_{3D}(r=0, z) dz$$

Nas expressões acima  $\alpha_i$ ,  $k_i$ ,  $\rho_i$  e  $c_i$  são, respectivamente, a difusividade térmica, condutividade térmica, densidade e calor específico de cada material;  $P_0$  é a potência absorvida e  $J_0$  é a função de Bessel de ordem zero.  $p$  é a frequência espacial no espaço de Hankel; este parâmetro está fisicamente relacionado à tridimensionalidade da difusão no espaço real [77]. Assim, se  $p \rightarrow 0$  a difusão ocorre somente na direção  $z$ , neste caso o vetor de onda no espaço 3-D,  $\xi_i$ , tende para o vetor de onda no espaço 1-D,  $\sigma_i$ . No limite oposto, ou seja,  $p \rightarrow \infty$ , o vetor  $\xi_i$  tende a  $p$ , e a difusão ocorre em todas as direções do espaço.

## 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E A PREVISÃO DO MODELO

Uma vez que já dispomos de todos os termos da equação (2.7), estamos prontos para verificarmos a validade do modelo proposto através de algumas simulações do comportamento da refletância com a variação dos diversos parâmetros envolvidos. Nas figuras 13, 14 e 15 temos os resultados para o cálculo da interferência optotérmica em função da posição para diferentes valores da frequência: 100 Hz, 1, 10 e 100 kHz. Os parâmetros usados na simulação são aqueles mostrados na tabela 3. A espessura  $l_a$  do adesivo foi tomada como sendo 20  $\mu\text{m}$  na posição inicial. Sua dependência com a posição levou em conta a inclinação já discutida anteriormente; ou seja,  $l_a$  foi substituído por  $l_a + \theta x$ , onde  $\theta = N\lambda_p / 2n_a d$ , sendo  $N = 4,8$  o número de picos observados dentro da distância  $d = 500 \mu\text{m}$  ao longo da direção  $x$ . A simulação foi feita variando a posição  $x$  para um determinado valor da frequência. Do ponto de vista da propagação da onda térmica, a mudança na espessura com a posição é muito pequena, de modo que nenhuma alteração no perfil da temperatura é esperada. Além disso, a posição de um dos máximos para a amplitude foi ajustada para emparelhar ambos os dados teórico e experimental. Não há nenhuma violação neste tipo de procedimento, pois existe um fator global na expressão da temperatura, que não foi incluído no cálculo. Este fator está presente apenas na amplitude. A fase é definida como o arco-tangente da razão entre as partes imaginária e real do sinal, de modo que o fator global será cancelado.

A figura 13 apresenta os resultados experimentais (círculos) e calculados pela expressão 2.7. Os valores experimentais são os mesmos já mostrados na figura 7, que foram reapresentados aqui para fins de comparação com o resultado do cálculo. Como pode ser visto, tanto a amplitude

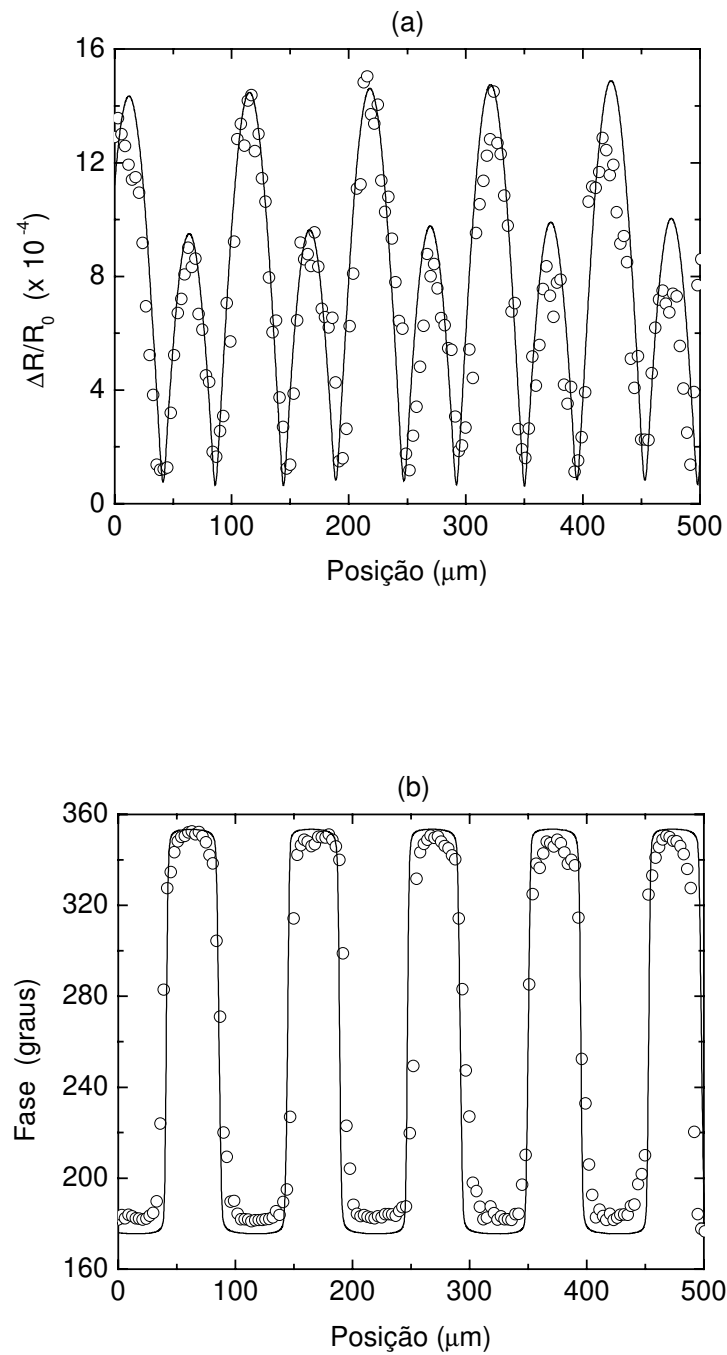


Figura 13 – Resultado experimental (círculos abertos) e cálculo teórico (linha sólida) para uma varredura ao longo da linha desenhada na figura 12, usando uma frequência de modulação de 100 Hz. (a) amplitude (b) fase do sinal modulado.



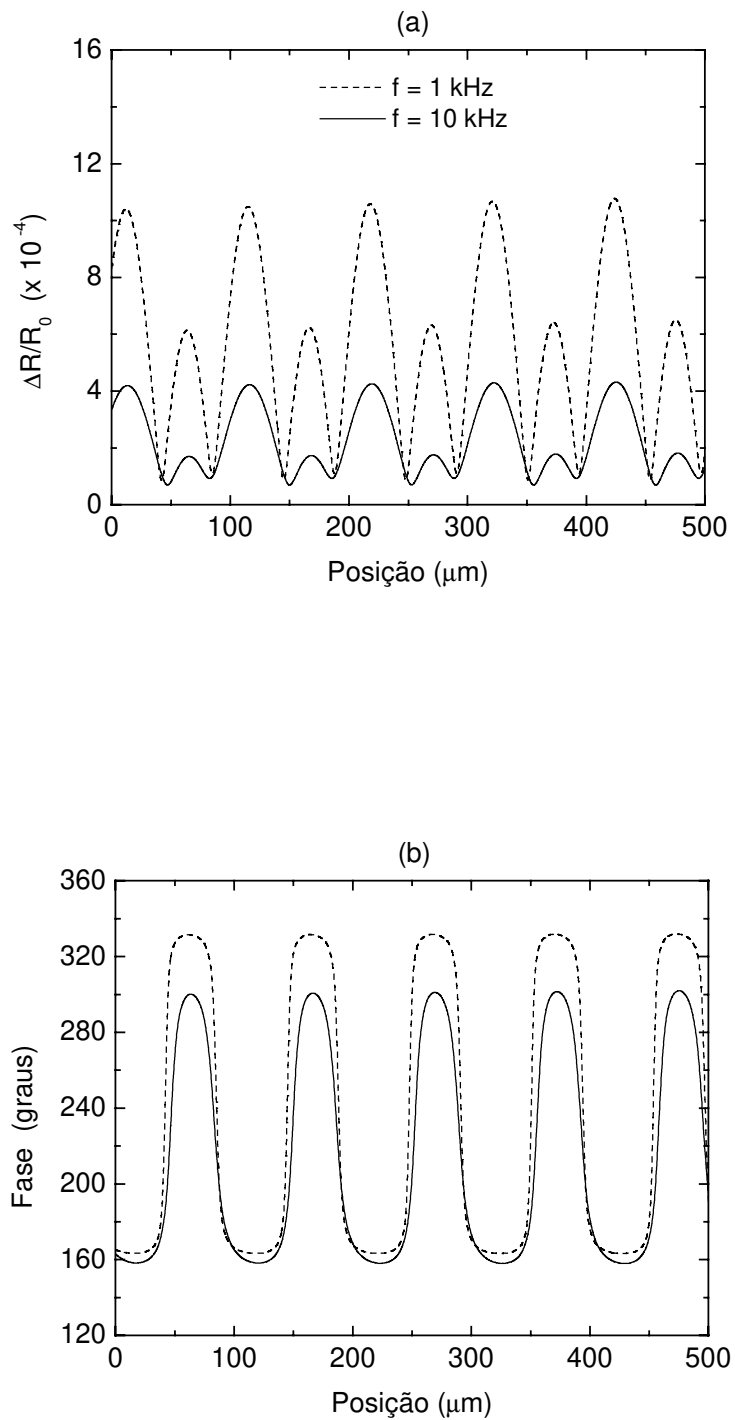


Figura 14 – Resultados teóricos para 1 kHz (linha pontilhada) e para 10 kHz (linha cheia). (a) amplitude (b) fase do sinal modulado. Ver os resultados experimentais equivalentes na figura 10.

(fig.13a) quanto a fase (fig. 13b) apresentam boa concordância em ambos os resultados, ou seja, o modelo se apresenta confiável nesta frequência de modulação. Na figura 14 são apresentados resultados semelhantes para o caso de  $f = 1$  e 10 kHz. Este gráfico deve ser comparado com os dados experimentais mostrados na figura 10. Para evitar excesso de informação na mesma figura, separamos os resultados para 100 kHz e os colocamos como uma figura à parte. Da mesma forma que o caso de 100 Hz, o modelo apresenta boa concordância com os dados experimentais nestas frequências de 1 e 10 kHz, tanto em amplitude quanto em fase.

Finalmente, na figura 15 apresentamos os resultados para a frequência de 100 kHz. Vê-se claramente a boa concordância para o caso da amplitude, com o desaparecimento característico dos picos menores. Aqui, começamos a perceber um ligeiro desacordo entre a fase experimental e aquela predita pelo modelo. A razão para este desacordo é que no modelo não foi incluída a contribuição da densidade de portadores livres foto gerados na célula de silício. É sabido que em altas frequências esta contribuição se torna importante [10]. Seu efeito é alterar a fase do sinal, neste caso para valores menores, visto que ela modula a refletância na interface silício/filme anti-refletor com uma fase que tende para 135 graus (no caso de difusão 1-D) e 180 graus (para difusão 3-D).

Tipicamente, a densidade de portadores livres gerados pela absorção de luz tem dependência com a frequência de modulação da fonte óptica somente para valores da taxa de recombinação que sejam compatíveis com esta frequência; em outras palavras, se o tempo de vida do portador livre é tal que  $2\pi f\tau \gg 1$ , então a densidade de portadores livres passa a ser relevante no resultado da refletância experimentalmente medida. Para Si monocristalino, como é o caso das nossas células, o tempo de vida dos portadores é da ordem de 1  $\mu$ s; diante deste fato não há necessidade de inclusão dos portadores até frequências de algumas dezenas de kHz. Como já foi mencionado, nosso objetivo é determinar sob que condições experimentais a metodologia de se medir a reflexão de luz modulada de sistemas com camadas transparentes apresenta resultados confiáveis. O aumento no contraste do resultado experimental apresenta-se como uma resposta concebível, além de razoável. Da discussão anterior vimos que o máximo contraste nos

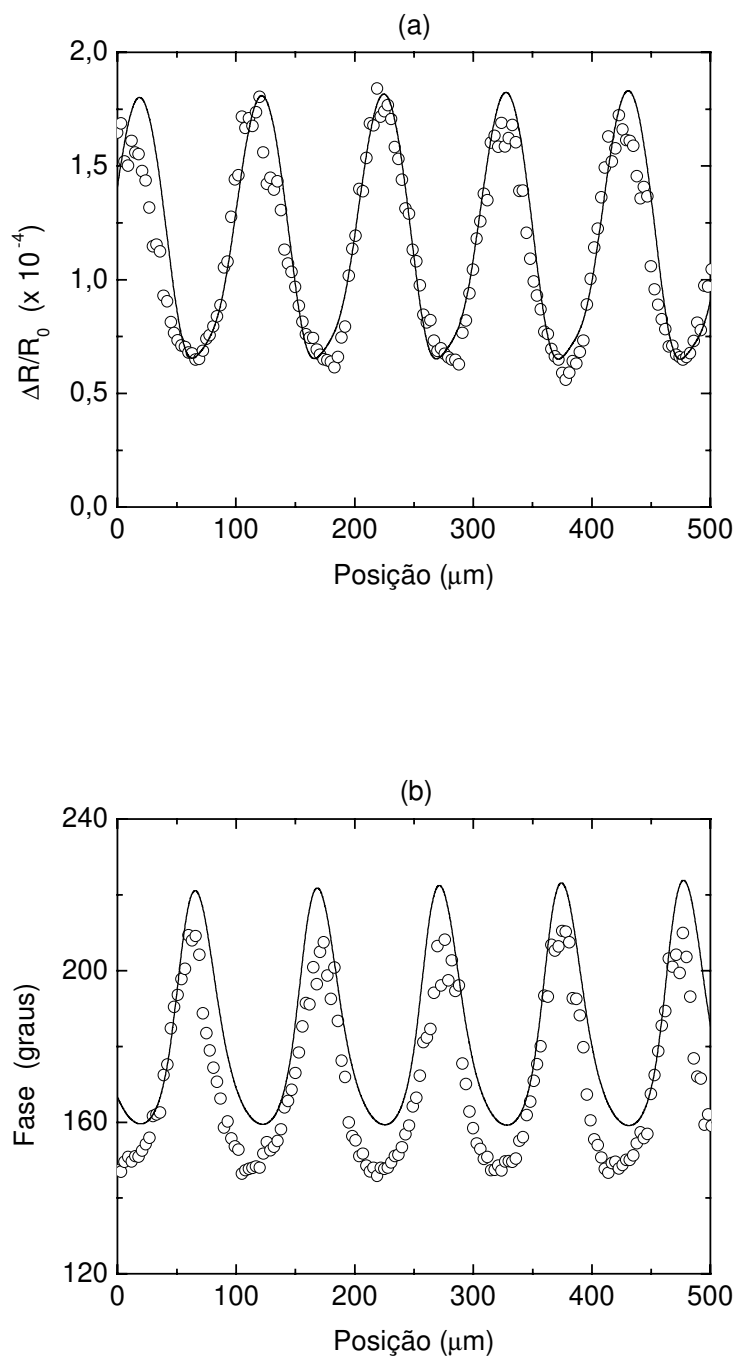


Figura 15 – Resultado experimental (círculos abertos) e cálculo teórico (linha sólida) para uma varredura ao longo da linha desenhada na figura 12 usando uma frequência de 100 kHz. (a) amplitude e (b) fase do sinal modulado.

resultados da refletância medida ocorreu para valores de frequências bem abaixo do limite acima do qual deveríamos considerar a densidade de portadores livres. Conseqüentemente, a não inclusão da contribuição do plasma foto gerado no modelo não apresenta grandes transtornos. Obviamente que é de extrema importância o controle das variáveis às quais o fenômeno é referido, de modo que ter ciência dos limites de validade do modelo é primordial em essência.

## 6 – SIMULAÇÕES

Antes de analisarmos a sensibilidade do modelo aos parâmetros do adesivo será útil uma detalhada discussão acerca da temperatura dentro desta camada, visto ser esta grandeza assaz relevante na determinação das propriedades térmicas. O entendimento da atenuação dos picos com a frequência de modulação nas medidas de interferência optotérmica ficará mais evidente a partir do conhecimento do perfil de temperatura e de seu próprio comportamento com a frequência e com os parâmetros térmicos. Na figura 16 apresentamos resultados para o cálculo da temperatura obtidos fazendo-se uso da equação (2.11). Ambos os feixes de prova e de aquecimento foram mantidos na mesma posição ( $r = 0$ ), e os valores dos parâmetros foram retirados da tabela 3. Nesta simulação, a posição  $z = 0$  equivale à interface adesivo/célula solar, onde a temperatura é  $T_2$ . A interface adesivo/vidro fica na posição  $z = 20 \mu\text{m}$ , onde a temperatura é  $T_1$ . A temperatura está dada em Kelvins por mW de potência absorvida. O valor absoluto da temperatura em  $z = 0$  é compatível com os resultados mostrados por Opsal *et al.* [17]. Neste trabalho os autores referem um aquecimento de aproximadamente 2 graus centígrados para cada mW de potência óptica absorvida no silício; naquele caso foi usado um feixe de aquecimento com raio de  $1 \mu\text{m}$ . No caso do nosso modelo, fazendo  $r_{ef} = 1 \mu\text{m}$ , o valor absoluto da temperatura é igual a 1,9 K/mW.

A amplitude da temperatura (fig. 16a) cai rapidamente à medida que nos afastamos da superfície da célula na direção crescente de  $z$ . Para  $f = 100 \text{ Hz}$ , parte do calor gerado no Si alcança a interface adesivo/vidro, contribuindo, portanto, para a modulação da refletância nesta

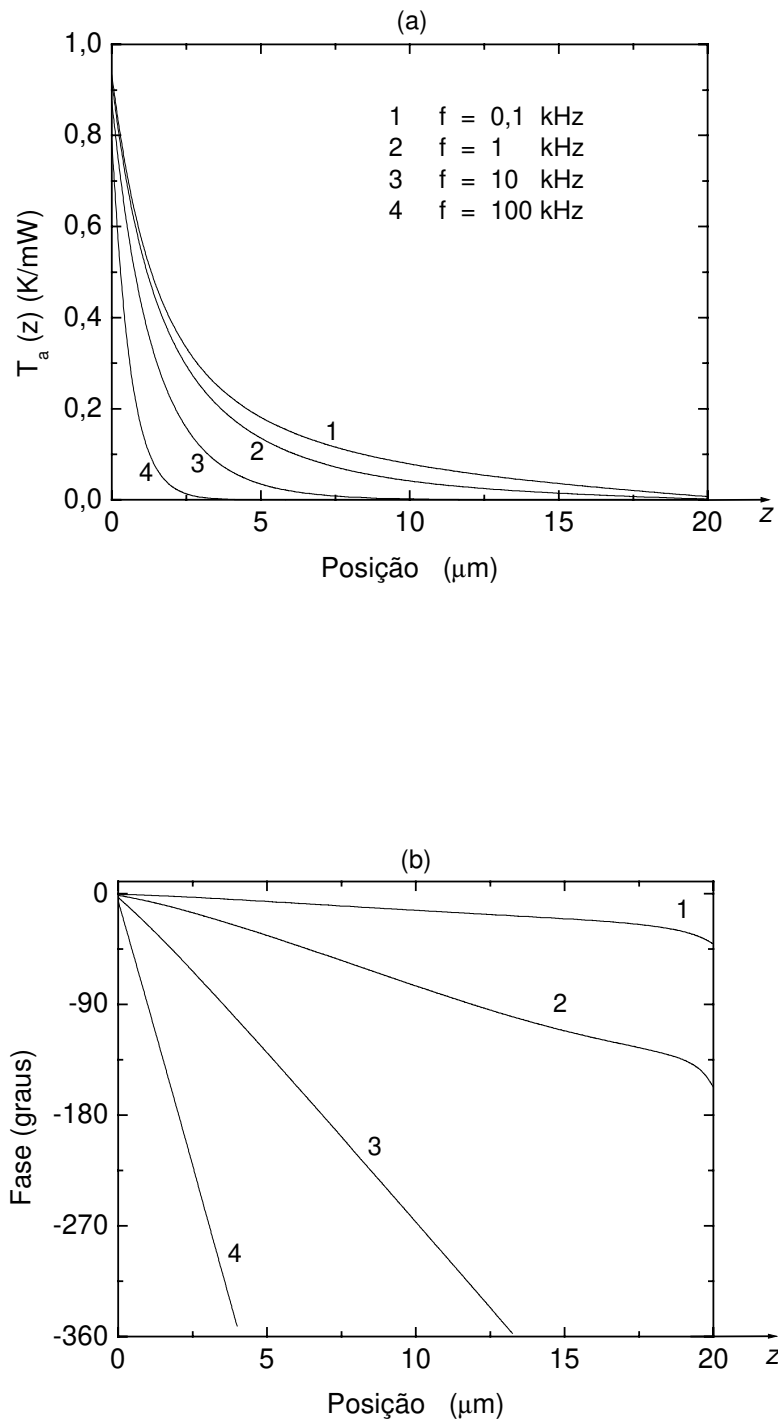


Figura 16 – Perfil da temperatura dentro da camada do adesivo de silicone para freqüências de modulação de 0,1; 1, 10 e 100 kHz. Os valores de fase para  $f = 10$  e 100 kHz foram truncados nos valores onde suas correspondentes amplitudes foram praticamente a zero.

interface. Para frequências mais altas, embora a temperatura gerada da célula solar não altere sensivelmente a refletância na interface adesivo/vidro, a componente da temperatura média contribui fortemente para a mudança no caminho óptico do feixe de prova. A figura 16b mostra o comportamento típico da fase. Sobre a fonte de calor a fase assume seu valor óbvio de 0 graus, pois não há defasagem alguma entre a excitação externa e a resposta do sistema à perturbação. À medida que nos afastamos da fonte de calor a fase cai com uma taxa que é característica do meio propagante.

### 6.1 - Dependência da Refletância com os Parâmetros Geométricos

Vejamos agora a dependência da temperatura com os parâmetros geométricos do experimento e da própria amostra. Na figura 17 temos o comportamento da amplitude e fase da temperatura para quatro diferentes tamanhos da fonte de calor. O objetivo é estudar os efeitos da focalização sobre a difusão das ondas térmicas dentro da camada do adesivo. Observa-se que o efeito da passagem do regime de difusão 3D para 1D não afeta o comportamento da fase (fig 17b). Para todos os valores de  $r_{ef}$  usados a inclinação das curvas é praticamente a mesma, coincidente com a inclinação para o modelo unidimensional (curva representada pelo símbolo  $\times$ ); neste último caso, a difusão é governada pelo comprimento de difusão da onda térmica dentro do adesivo:  $\mu_a = \sqrt{\alpha_a / \pi f}$ . Este parâmetro pode ser facilmente controlado pela frequência.

O efeito da focalização sobre a fase altera somente o seu valor absoluto, que é de 0 graus para o caso de uma fonte pontual e -45 graus para o caso de uma fonte plana, quando o ponto sondado está sobre a fonte de calor (posição  $z = 0$ ). A queda brusca na fase acima de  $z = 17 \mu\text{m}$  revela a presença da camada de vidro logo à frente. A condutividade e difusividade térmicas do vidro são muito maiores do que aquelas para o adesivo, de modo que o vidro funciona como um escoadouro de calor. Na figura 17a vê-se a forte influência da focalização sobre a propagação do

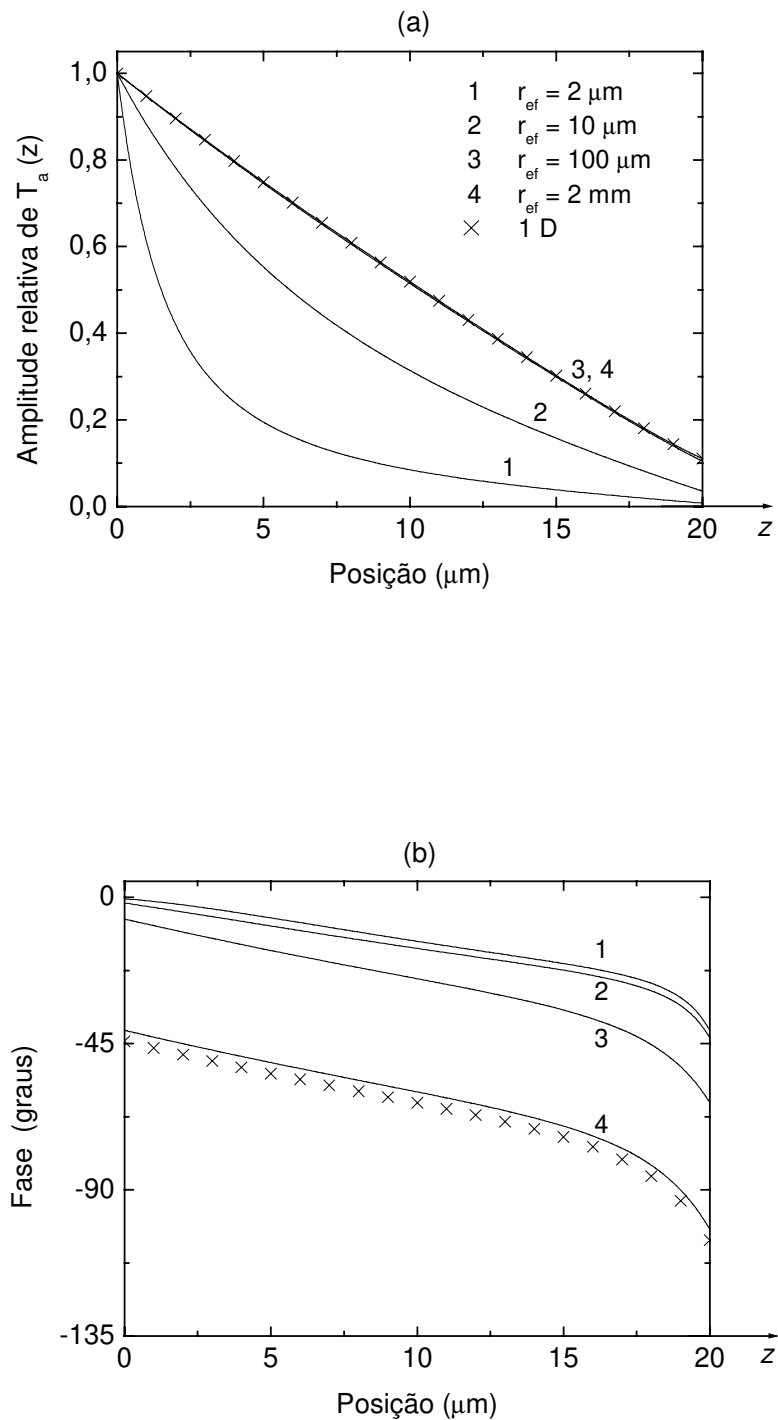


Figura 17 – Efeito da focalização sobre a difusão da onda térmica dentro do adesivo de silicone. (a) amplitude e (b) fase. Curva 1:  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ ; Curva 2:  $r_{ef} = 10 \mu\text{m}$ ; Curva 3:  $r_{ef} = 100 \mu\text{m}$ ; Curva 4:  $r_{ef} = 2 \text{ mm}$ ; A última curva (símbolo ×) mostra o resultado do cálculo usando um modelo unidimensional ( $r_{ef} \rightarrow \infty$ ); em todas as curvas a frequência foi de 100 Hz.

calor dentro do adesivo. Quanto maior é a focalização menos calor atinge a interface adesivo/vidro. A atenuação mais forte da temperatura ao longo do eixo  $z$  é própria da natureza da difusão tridimensional, onde a forma genérica da função é  $e^{-\xi z} / z$ , enquanto que no caso unidimensional ela assume a forma  $e^{-\xi z}$ . Levando-se em conta os dados da tabela 1, para raios efetivos acima de 2 mm a difusão é puramente unidimensional.

A propósito da natureza intrínseca da difusão da onda térmica nas diversas camadas, é possível obter informações acerca dos parâmetros térmicos da célula de Si fazendo-se uma varredura em frequência para determinado ponto do eixo  $z$ . Na figura 18 está mostrado de forma mais clara como a onda de calor muda do regime de difusão tridimensional para o regime de difusão em uma dimensão. As curvas apresentam um comportamento semelhante, com um “joelho” característico da mudança de regime. A curva 1 (Figs. 18a e b) é resultado do cálculo usando-se um raio efetivo  $r_{ef}$  de 2  $\mu\text{m}$ . Para frequências tais que o comprimento de difusão térmica no adesivo  $\mu_a$  seja muito maior do que o raio efetivo da fonte de calor,  $r_{ef}$ , o sinal medido é insensível às mudanças na frequência, isto é, a dependência é da forma  $f^0$ . Neste caso estamos dentro de um regime de difusão tridimensional, onde a fonte de calor se apresenta como pontual, ou localizada no espaço. É fácil ver pela expressão do vetor de onda  $\xi = \sqrt{p^2 + \sigma^2}$ , onde  $\sigma = (1+j)\sqrt{\pi f / \alpha}$  (equação 2.11) que quando  $f \rightarrow 0$ ,  $\sigma$  também vai a zero, o que leva a  $\xi = p$ , ou seja, difusão completamente em 3D. Uma análise diferente pode ser feita observando o comprimento de difusão  $\mu = \sqrt{\alpha / \pi f}$ .  $f \rightarrow 0$  é equivalente a ter  $\mu \rightarrow \infty$ , o que implica relativamente em uma fonte altamente localizada ( $r_{ef} \ll \mu$ ). Aqui vale relembrar que a resposta de um fenômeno medido pela Refletância Fototérmica é aquela compreendida dentro de um período de modulação  $1/f$  (em termos temporais), ou à uma distância de um comprimento de difusão térmica  $\mu$  a partir do ponto de geração da onda térmica (em termos espaciais). Neste limite não há defasagem entre a excitação da amostra e a sua resposta.

À medida que a frequência é aumentada o comprimento de difusão térmica diminui



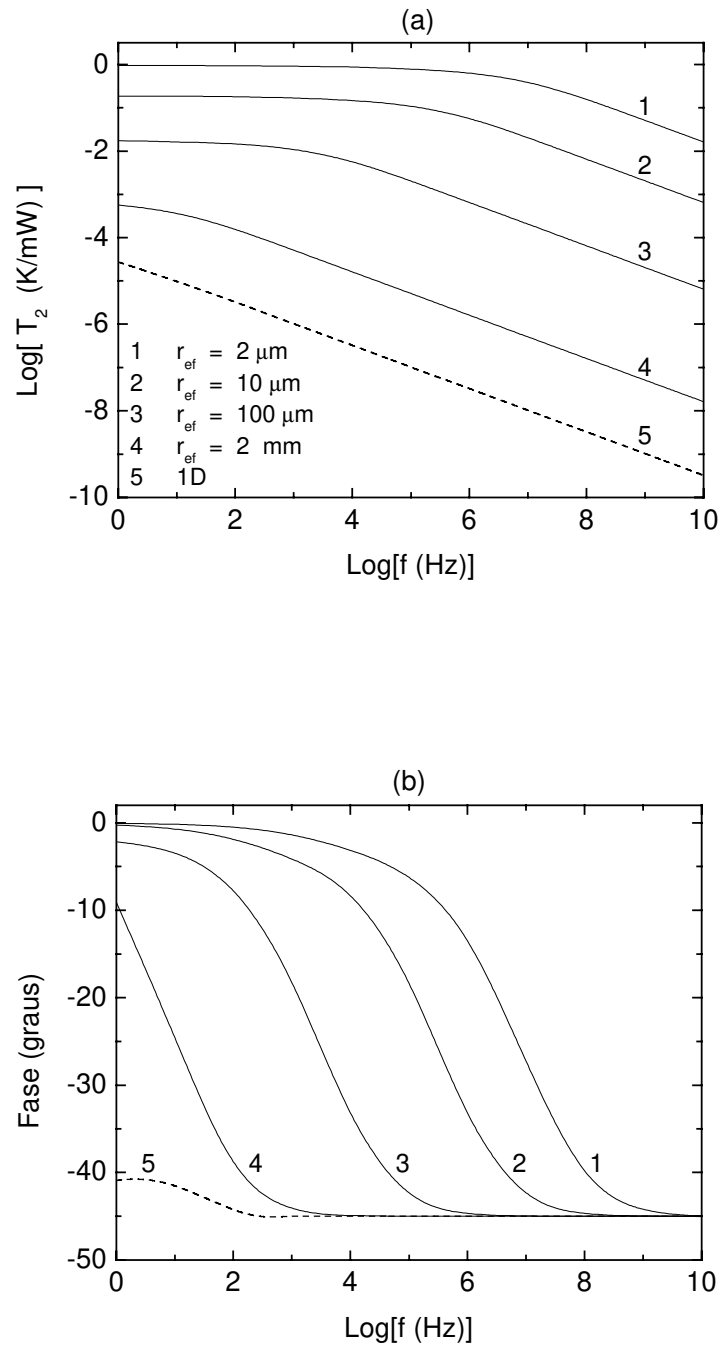


Figura 18 – Efeito da focalização sobre a temperatura na superfície da célula de Si. (a) amplitude e (b) fase. Curva 1:  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ ; Curva 2:  $r_{ef} = 10 \mu\text{m}$ ; Curva 3:  $r_{ef} = 100 \mu\text{m}$ ; Curva 4:  $r_{ef} = 2 \text{ mm}$ . A última curva (linha pontilhada) mostra o resultado do cálculo usando um modelo unidimensional ( $r_{ef} \rightarrow \infty$ ). Os parâmetros da simulação são os da tabela 3.

proporcionalmente, sendo que para frequências tais que  $f > \alpha / \pi r_{ef}^2$  a amplitude passa a ter uma dependência do tipo  $f^{-1/2}$  com a frequência de modulação da fonte de excitação. O vetor de onda  $\xi$  tende a  $\sigma$ , sendo agora o fenômeno da difusão inteiramente controlado por  $\mu$ . Definindo a frequência de corte como o limite entre os regimes controlados por  $f^0$  e  $f^{-1/2}$ , achamos os seguintes valores: 6,25 MHz para  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ ; 250 kHz para  $r_{ef} = 10 \mu\text{m}$ ; 2,5 kHz para  $r_{ef} = 100 \mu\text{m}$  e 6,25 Hz para  $r_{ef} = 2 \text{ mm}$ . Estes valores foram calculados tomando-se como base a difusividade do Si. Como há difusão de calor para o adesivo, eles deveriam ser ponderados pela contribuição do adesivo; entretanto, a difusividade deste meio é cerca de 600 vezes menor do que a do Si, fazendo com que sua influência seja desprezada. Por exemplo, para o caso de  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ , a frequência de corte levando em conta somente a difusividade do adesivo resultaria numa frequência de corte de apenas 10,3 kHz, o que equivale a aproximadamente duas décadas na escala logarítmica abaixo da frequência de corte para Si.

Os valores calculados para as frequências de corte acima representam muito bem os resultados mostrados na figura 18a, onde foram consideradas todas as contribuições. Concluindo, varrendo-se a frequência de modulação da fonte externa, com ambos os feixes em uma determinada posição sobre o SCA, é possível achar a difusividade térmica de uma das camadas, sendo os parâmetros dos outros meios conhecidos. Na prática isto é feito a partir do ajuste da reta num gráfico do tipo  $\log(\Delta R) \times \sqrt{f}$  no limite unidimensional. Como a frequência de corte diminui rapidamente quando o raio efetivo aumenta, este tipo de experimento é mais factível para raios grandes. Ressaltamos a importância da obtenção da difusividade térmica das camadas após a produção do SCA, dado que os materiais passam por várias etapas no processo de fabricação. Algumas etapas são passíveis de contaminação do produto, sobretudo pela introdução de impurezas nos processos térmicos.

Outra análise importante a ser feita é acerca da influência da espessura da camada do adesivo sobre a temperatura e refletância da célula. Primeiramente vamos variar a espessura e analisar o comportamento da temperatura na superfície da célula. Numa segunda etapa vamos variar a difusividade e condutividade térmicas. Simulações deram conta de que a variação da

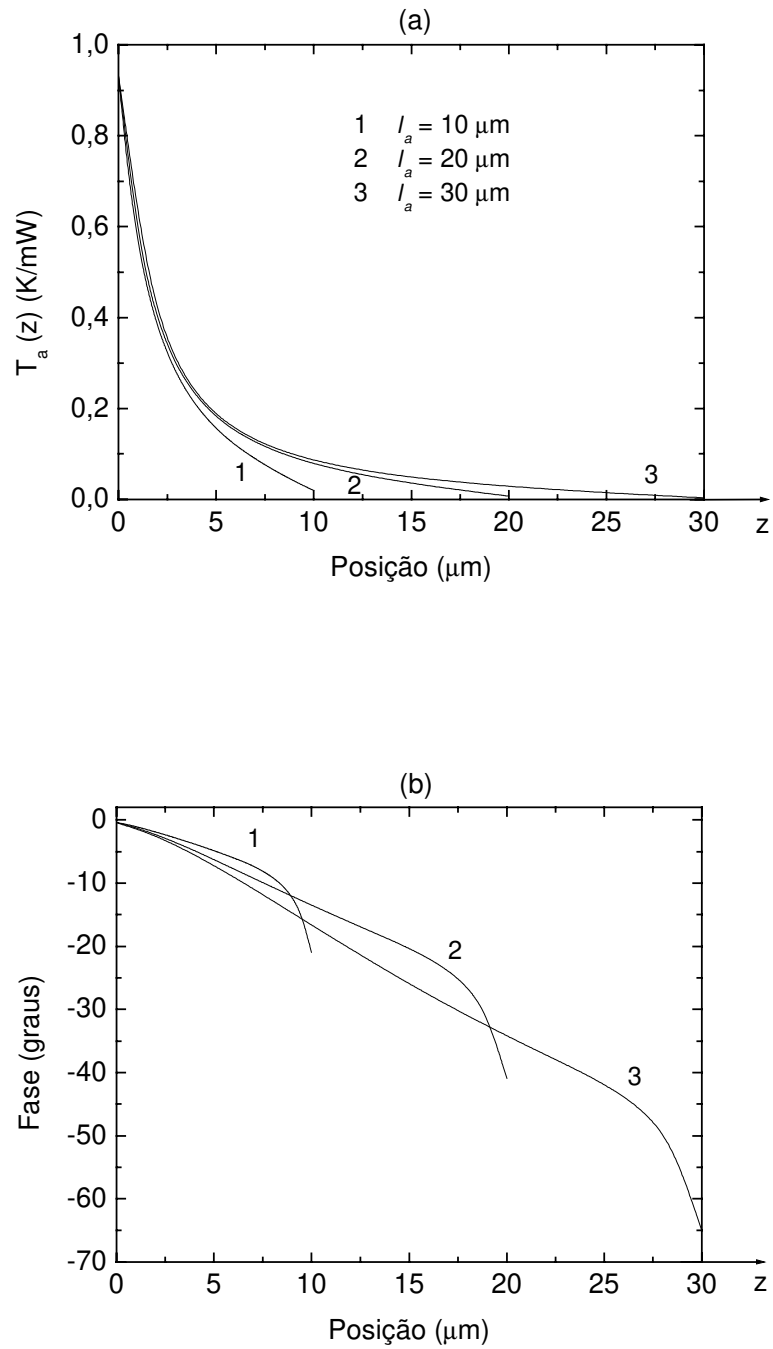


Figura 19 – Efeito da mudança na espessura da camada do adesivo sobre a temperatura nesta camada. (a) amplitude e (b) fase. Curva 1:  $l_a = 10 \mu\text{m}$ ; Curva 2:  $l_a = 20 \mu\text{m}$ ; Curva 3:  $l_a = 30 \mu\text{m}$ .  $f = 100 \text{ Hz}$  e  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ .

espessura da camada do adesivo não produz nenhuma alteração na temperatura na superfície da célula solar. Na figura 19 temos o resultado de uma simulação para três valores de  $l_a$ : 10, 20 e 30  $\mu\text{m}$ . Este comportamento era esperado, pois como já foi mencionado anteriormente, do ponto de vista das propriedades térmicas, o adesivo é muito mais pobre do que o Si. Da Tabela 3 tem-se, por exemplo, que a condutividade térmica do adesivo  $k_a$  é cerca de 1000 vezes menor do que a condutividade térmica do Si,  $k_{\text{Si}}$ , de forma que o calor gerado na superfície da célula se difunde preferencialmente para o seu interior. Embora mudanças em  $l_a$  não modifiquem o perfil da temperatura, elas causam grandes alterações na diferença de caminho óptico do feixe de prova, o que afeta diretamente a refletância. A figura 20 mostra o resultado desta alteração para as mesmas espessuras da figura anterior. Observa-se um aumento na refletância quando a espessura do adesivo é aumentada. De fato, além da contribuição do caminho óptico, temos que a temperatura média na camada do adesivo também contribui, como pode ser visto na figura 19a. Além disso, observa-se também um deslocamento para a esquerda na posição dos picos para  $l_a = 30 \mu\text{m}$ , quando comparado com a espessura nominal de 20  $\mu\text{m}$ , resultando no atraso equivalente da fase (Fig. 20b). Para espessuras menores o comportamento é o inverso. Da discussão acima se pode concluir que a refletância é sensível à variação de  $l_a$ .

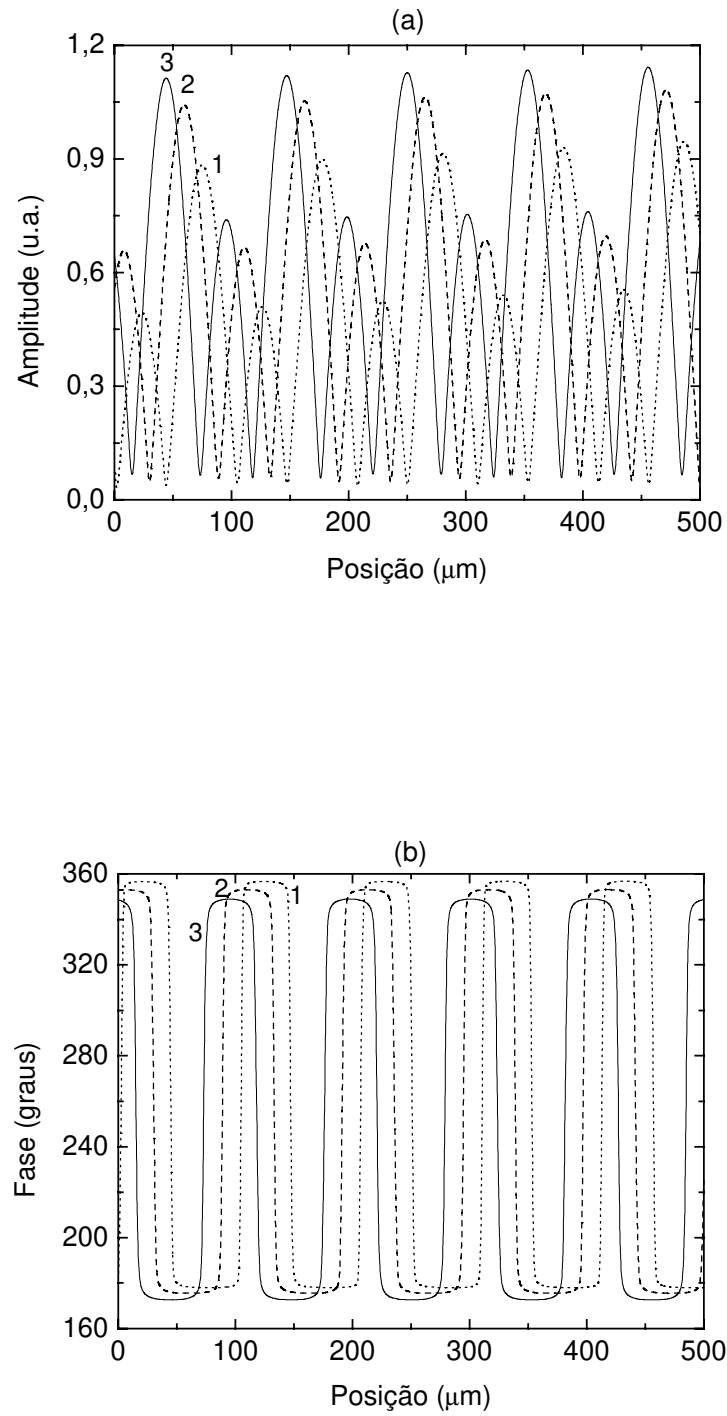


Figura 20 – Efeito da mudança na espessura da camada do adesivo sobre a refletância.(a) amplitude e (b) fase. Curva 1:  $l_a = 10 \mu\text{m}$ ; Curva 2:  $l_a = 20 \mu\text{m}$ ; Curva 3:  $l_a = 30 \mu\text{m}$ .  $f = 100 \text{ Hz}$  e  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ .

## 6.2 - Dependência da Refletância com os Parâmetros Térmicos

Analisemos agora a sensibilidade do modelo aos parâmetros térmicos dos diversos meios que compõem o SCA. Para verificar a influência da difusividade térmica do adesivo, variou-se  $\alpha_a$  de  $1,3 \times 10^{-1}$  a  $1,3 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, para uma frequência de 10 kHz. Este valor de frequência foi escolhido de modo a tornar os valores de  $\alpha_a$  mais próximos da realidade dos materiais existentes. O resultado para a temperatura dentro do adesivo está mostrado na figura 21. Como podemos observar, a amplitude da temperatura é fortemente influenciada pela mudança deste parâmetro. À medida que difusividade térmica do adesivo diminui o calor fica mais confinado dentro da célula de Si, dado que a impedância térmica entre estes dois meios se torna cada vez maior. A fase apresenta o comportamento linear típico para uma sondagem longe da fonte de calor. A condutividade térmica do adesivo foi mantida constante nestes cálculos. Para situações mais realísticas, onde a condutividade térmica do adesivo também varia, as curvas possuem a mesma tendência, desde que este parâmetro permaneça menor do que a condutividade térmica do Si.

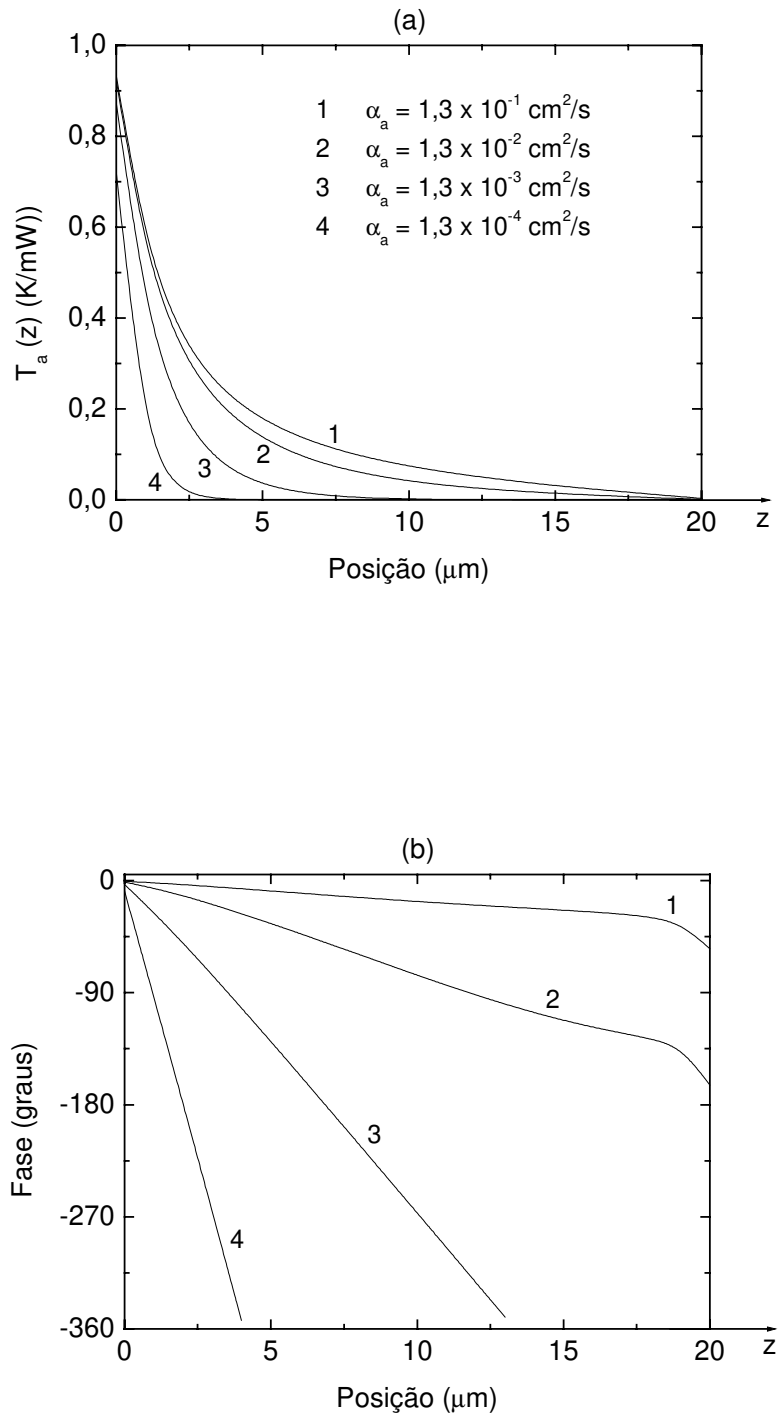


Figura 21 – Efeito da mudança na difusividade térmica do adesivo sobre a temperatura.(a) amplitude e (b) fase. Curva 1:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; curva 2:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; curva 3:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; curva 4:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .  $f = 10 \text{ kHz}$  e  $r_{ef} = 2 \mu\text{m}$ . Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

Finalmente, na figura 22 temos o resultado de uma simulação mostrando a influência da mudança em  $\alpha_a$  sobre a amplitude e fase do sinal da refletância. Comparando estes resultados com os já discutidos nas figura 14 e 15 podemos concluir que a difusividade térmica do adesivo muda a refletância da mesma forma que ocorre pela mudança na frequência de modulação da fonte de excitação. Entretanto, este parâmetro tem influência contrária com relação à frequência de modulação, ou seja, aumentando a difusividade a refletância também aumenta. Na figura 22a vemos que os picos menores são atenuados mais rapidamente que os picos maiores, e desaparecem completamente para  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , apresentando um comportamento semelhante ao mostrado na figura 15. De fato, nestas condições, a temperatura média na camada do adesivo é cerca de 45 vezes menor do que a temperatura na superfície da célula de Si. Para este valor de difusividade térmica, o comprimento de difusão no adesivo torna-se igual àquele da figura 15. A figura 22b apresenta o resultado para a fase. Como pode ser visto, a análise do comportamento é exatamente o mesmo que para os casos das figuras 14 e 15, ou seja, a fase diminui seu contraste, tendendo para o valor limite de 180 graus.

A figura 22 apresenta o sinal calculado para a situação onde a espessura da camada do adesivo aumenta linearmente com a posição. Se nós queremos saber a influência da difusividade térmica mantendo a espessura do adesivo constante devemos seguir o sinal em uma determinada posição desta figura. Observando as curvas para os diferentes valores de  $\alpha_a$  vemos que a amplitude geralmente cai se a difusividade térmica é reduzida. Seguindo a mesma direção, a fase cai de 360 para 180 graus sobre os picos menores. Portanto, usando um feixe de prova apropriado, é possível ajustar o arranjo experimental e fazer medida sobre um dos picos pequenos. Esta situação é interessante porque a sensibilidade do sinal com a variação de  $\alpha_a$  é aumentada. Esta hipótese se torna óbvia se lembrarmos que os picos menores são originados a partir da variação da refletância causada, principalmente, pela mudança no caminho óptico do feixe de prova (ver seção 5, cap 2). Conseqüentemente, uma variação local em  $\alpha_a$  muito menor do que uma ordem de grandeza é detectável tanto pela amplitude como também através da fase. A evolução dos picos maiores segue bem de perto a temperatura na interface adesivo/Si.



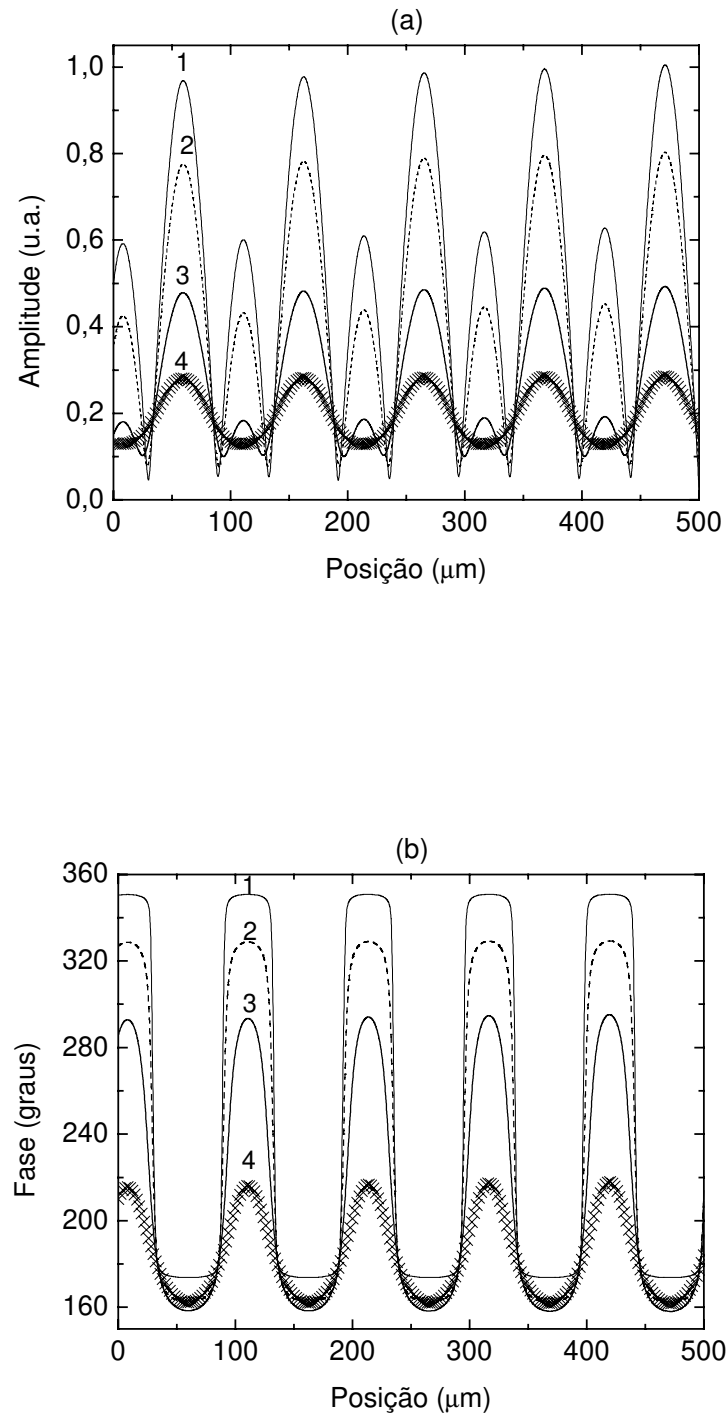


Figura 22 – Efeito da mudança na difusividade térmica do adesivo sobre a refletância. (a) amplitude e (b) fase. Curva 1:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; curva 2:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; curva 3:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; curva 4:  $\alpha_a = 1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .  $f = 10 \text{ kHz}$  e  $r_{ef} = 2 \text{ μm}$ . Todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

Esta temperatura é a fonte do sinal fototérmico para os casos onde a interferência optotérmica não é verificada (amostras homogêneas). Portanto, nossos resultados demonstram que a inclusão da interferência optotérmica aumenta a sensibilidade às propriedades térmicas de um filme sobre um substrato, particularmente se nossa atenção está focalizada nos picos menores do padrão de interferência.

### 6.3 - Dependência da Refletância com os Parâmetros Ópticos

Outros parâmetros relevantes que estão envolvidos na interferência optotérmica são o índice de refração do adesivo,  $n_a$ , e sua derivada com respeito à temperatura,  $\partial n_a / \partial T$ . A variação do índice de refração no adesivo produz mudanças na refletância de suas interfaces, além de alterar o caminho óptico do feixe de prova. Para pequenas variações de  $n_a$  a refletância não muda sensivelmente; neste caso, a principal consequência é a mudança no caminho óptico. Um pequeno aumento em  $n_a$  produz um efeito semelhante ao de aumentar a espessura da camada, ou seja, ambos amplitude e fase oscilam. No contexto da figura 7 podemos afirmar que uma mudança em  $n_a$  de  $1,5 \times 10^{-4}$  ( $\sim 0,01\%$ ) pode ser detectada, garantido que todos os outros parâmetros permaneçam constantes. Para esta estimativa nós consideramos um sinal com um ruído de 5% (superestimado em nossas medidas) e o fato de que o contraste na medida da figura 7 é de 100%.

Finalmente, a figura 23 mostra a influência do coeficiente de temperatura do índice de refração  $\partial n_a / \partial T$  sobre o sinal optotérmico em 10 kHz (curva 1). Novamente, os parâmetros geométricos e optotérmicos usados no cálculo são aqueles mostrados na tabela 3. O valor de  $\partial n_a / \partial T$  foi variado de  $10^{-6}$  a  $10^{-2} \text{ K}^{-1}$ . O valor do sinal foi calculado para uma espessura do adesivo tal que a amplitude do sinal resultasse em um pico menor. Para valores pequenos deste parâmetro a modulação na refletância é fortemente influenciada pelo filme anti-refletor e pela célula de Si. Os dados da tabela 3 dão este indicativo. Portanto, a amplitude do sinal (Fig. 23a) não muda drasticamente nesta faixa de  $\partial n_a / \partial T$ . Entretanto, quando  $\partial n_a / \partial T$  torna-se suficientemente grande

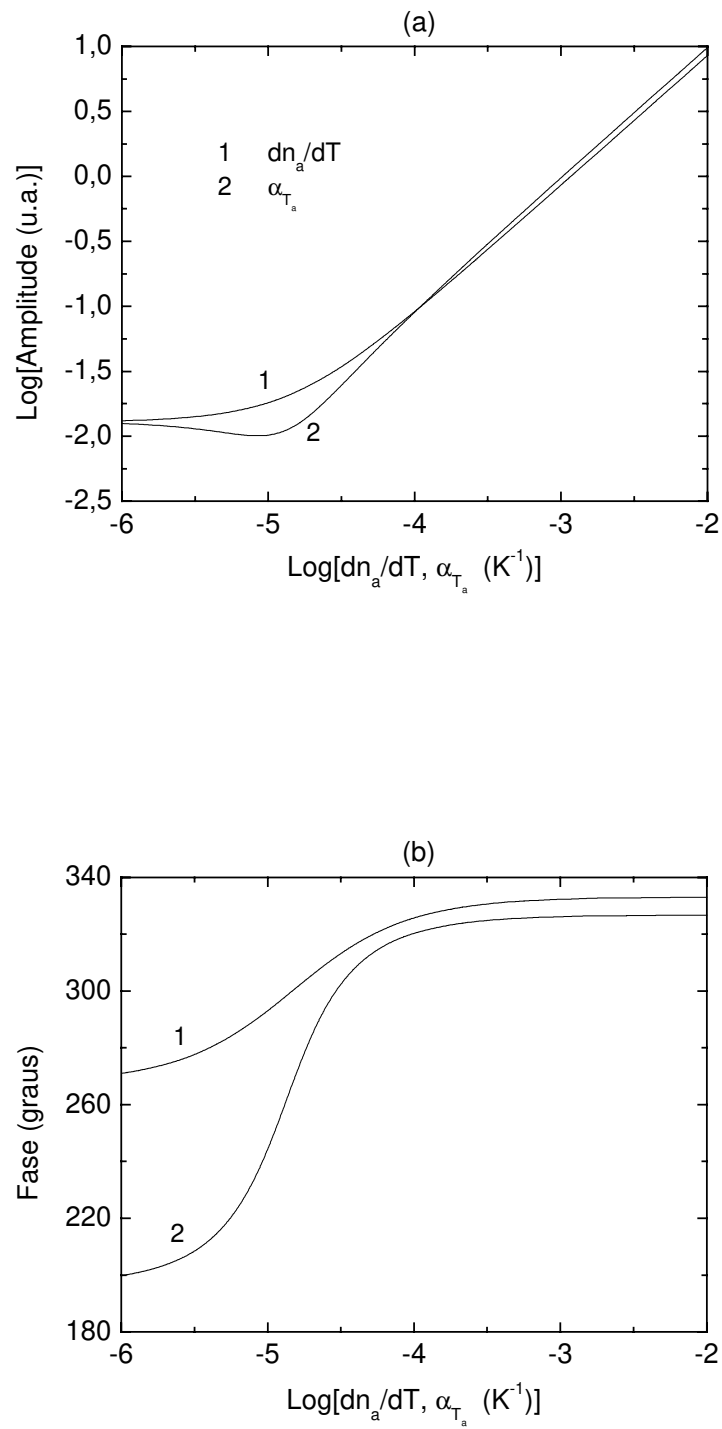


Figura 23 – (a) amplitude e (b) fase do sinal optotérmico sobre um pico pequeno em função do coeficiente de temperatura do índice de refração e do coeficiente de expansão térmica do adesivo.  $f = 10$  kHz e  $r_{ef} = 2 \mu m$ . Os outros parâmetros são mostrados na tabela 3.

para dominar a modulação da refletância (acima de  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) uma dependência linear na amplitude do sinal pode ser observada, como era esperado. A dependência da fase é mostrada na figura 23b (curva 1). Para  $\partial n_a / \partial T = 1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  a fase é 290 graus, o mesmo valor obtido para o caso experimental, consideradas as mesmas condições (Fig. 10b). À medida que  $\partial n_a / \partial T$  aumenta a fase também aumenta, saturando em torno de 330 graus. Este valor não está muito distante dos 350 graus obtidos para o caso de 100 Hz. Isto significa que a interface superior do adesivo passa a ter mais importância na interferência optotérmica para grandes valores de  $\partial n_a / \partial T$ , da mesma forma que ela aumenta quando a frequência de modulação diminui. Por outro lado, diminuindo  $\partial n_a / \partial T$  a fase também diminui, tendendo para o valor experimental obtido para altas frequências de modulação (100 kHz) para os picos menores, ou seja, cerca de 210 graus. Isto significa que o peso da influência da interface superior do adesivo fica diminuído, como acontece para o caso de altas frequências de modulação.

Por último, vamos analisar a influência do coeficiente de expansão térmica linear do adesivo sobre a interferência optotérmica. A simulação para  $\alpha_{Ta}$  foi superposta ao gráfico de  $\partial n_a / \partial T$ . Este parâmetro apresenta um comportamento muito semelhante ao coeficiente de temperatura do índice de refração, de modo que um argumento análogo pode ser usado para explicar sua influência sobre amplitude e fase da interferência optotérmica. Estas simulações mostram a forte dependência do sinal medido com os parâmetros puramente térmicos, ópticos e também optotérmicos.

Concluindo, os resultados experimentais apresentados acima evidenciam a alta sensibilidade do sinal da interferência optotérmica na detecção de defeitos e heterogeneidades locais em materiais transparentes estruturados em camadas, particularmente da espessura. Esta aplicação da técnica não tinha sido explorada anteriormente. O modelo proposto descreve muito bem os sinais obtidos em baixas frequências, de alguns Hz até dezenas de kHz. De fato, se o substrato não é um material semiconductor o modelo permanece válido para qualquer intervalo de frequência. Entretanto, em sendo o substrato um semiconductor, como foi o nosso caso, para frequências de modulação mais altas é necessária uma correção para incluir a dependência da

refletância sobre a densidade de portadores livres fotogerados.

A propósito desta discussão, gostaria de ressaltar neste ponto a importância da continuidade do trabalho nesta direção. A inclusão da densidade de portadores livres no modelo torna-o habilitado para aplicações em outros tipos de amostras, inclusive para a determinação das propriedades eletrônicas de um substrato semiconductor, tais como o tempo de vida dos portadores, velocidade de recombinação superficial, difusividade eletrônica, etc. É sabido que as propriedades de um semiconductor podem ser significativamente alteradas durante as etapas de manufatura de um dispositivo, sobretudo nos processos térmicos; a determinação de certas propriedades antes e depois da fabricação dá ao processo maior confiabilidade e, neste sentido, esta técnica (com a devida complementação do modelo) pode ser de grande préstimo.

O potencial da técnica na detecção de diferenças locais nos parâmetros optotérmicos ficou evidenciado através de cálculos teóricos, onde foram variados os parâmetros térmicos, ópticos e optotérmicos da camada transparente (adesivo de silicone, em nosso caso). Excepcional contraste foi obtido variando-se o índice de refração, da mesma forma que o obtido pela variação da espessura. Além disso, significativo contraste pôde ser encontrado pela variação do coeficiente de temperatura do índice de refração, semelhantemente ao obtido pela variação do coeficiente de expansão térmica.

## 7 – O LASER DE PROVA COMO FATOR DE AUMENTO DA SENSIBILIDADE

Não obstante o grande contraste obtido com esta configuração da Microscopia Fototérmica de Reflexão, seria possível aumentar a sensibilidade da técnica utilizando-se de outra metodologia? Nesta última seção mostraremos como o uso de comprimentos de onda apropriados para o laser de prova, aliado a aplicações particulares, pode aumentar consideravelmente a sensibilidade das medidas em Fototérmica<sup>♦</sup>. Além disso, como o sinal do coeficiente de

---

<sup>♦</sup> Alguns resultados foram aceitos para publicação em *Analytical Sciences* [78].

temperatura efetivo da refletância pode mudar de região para região na área investigada, um contraste significativo pode ser obtido. Os coeficientes de temperatura da refletância em silício cristalino e polissilício depositado sobre silício serão analisados como função do comprimento de onda.

Sabemos que a grande vantagem das medidas de Microscopia Fototérmica reside no fato de não haver contato direto entre o sistema de detecção e a amostra, das medidas serem não destrutivas e também porque elas apresentam grande resolução espacial. Além destas, a sensibilidade é uma outra característica importante da técnica. Em alguns materiais, entretanto, ela é pequena devido às propriedades térmicas e ópticas da amostra. A figura 24 mostra o coeficiente de temperatura  $\partial R/\partial T$  para o caso de silício cristalino em função do comprimento de onda. Estes dados foram obtidos por Jellison, Modine [79,80]. Como pode ser visto, o coeficiente de temperatura para o Si varia por um fator cerca de dez vezes dentro do intervalo espectral considerado. Além disso,  $\partial R/\partial T$  muda de positivo para negativo, de modo que um grande contraste pode ser obtido em estruturas envolvendo diferentes materiais.

Especificamente no caso de estruturas microeletrônicas, o coeficiente de temperatura da refletância pode ser resultado de várias reflexões do feixe de prova nas interfaces. Por exemplo, este é o caso de trilhas interconectoras e transistores MOSFET. Portanto, o sinal da refletância depende dos diferentes coeficientes de reflexões nas interfaces, bem como das temperaturas em cada uma delas. Se a espessura total da estrutura é pequena comparada com o comprimento de difusão térmica em uma investigação específica, então podemos considerar que a temperatura seja a mesma em todos os pontos. Desta forma, é possível a determinação de um valor efetivo para  $\partial R/\partial T$ .

Para determinar o valor efetivo  $\partial R/\partial T_{ef}$  de uma trilha condutora de polissilício de 400 nm de espessura e cerca de 4  $\mu\text{m}$  de largura, depositada sobre um substrato de silício, medidas de Refletância Fototérmica foram feitas sobre a trilha para um determinado valor da frequência de modulação. Existe uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  entre o Poly-Si e Si. O comprimento de onda do feixe de prova foi mudado usando-se as várias linhas do laser de  $\text{Ar}^+$ , laser de He-Ne (632,8 nm)

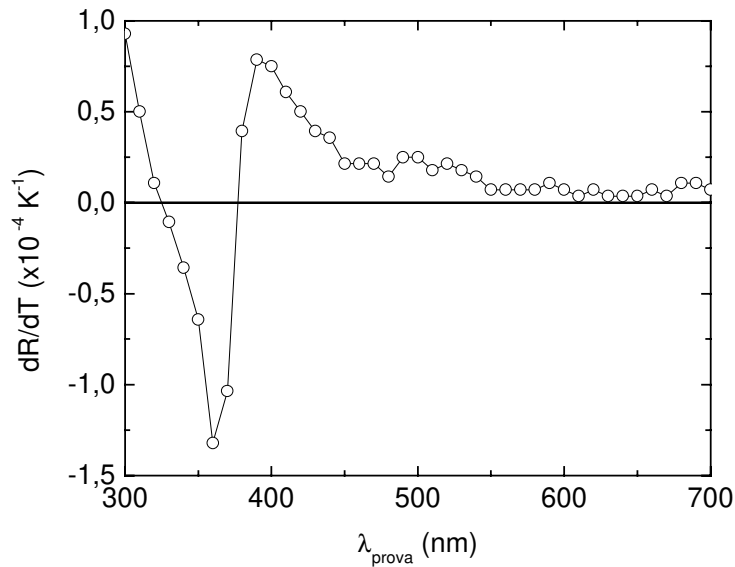


Figura 24 – Coeficiente de temperatura da refletância como função do comprimento de onda para Si cristalino.

e diodo laser (670 nm). O valor de  $\Delta R/R$  medido é proporcional a  $(1/R_0)\partial R/\partial T_{\text{ef}}$ .

A figura 25 apresenta o resultado para o caso onde o laser de prova varre uma distância de 8  $\mu\text{m}$ , atravessando a trilha. A figura 25c mostra a componente dc do sinal da refletância. Esta é uma medida puramente óptica e dá informação acerca da topografia da região varrida. Para estes comprimentos de onda, a reflexão estática sobre a trilha, que tem coloração amarelada, é muito maior para  $\lambda_{\text{prova}} = 670,0 \text{ nm}$ . Entretanto, os resultados para a amplitude (Fig. 25a) revelam um grande aumento na sensibilidade da medida usando-se  $\lambda_{\text{prova}} = 488,0 \text{ nm}$ , aproximadamente três vezes maior para este último comprimento de onda. A fase sobre a trilha (Fig. 25b) é constante e zero (ou 360 graus) para  $\lambda_{\text{prova}} = 670,0 \text{ nm}$  e muda para 180 graus em  $\lambda_{\text{prova}} = 488,0 \text{ nm}$ . Esta mudança brusca de 180 graus na fase para comprimentos de onda relativamente próximos é um indicativo da presença do fenômeno de interferência optotérmica.

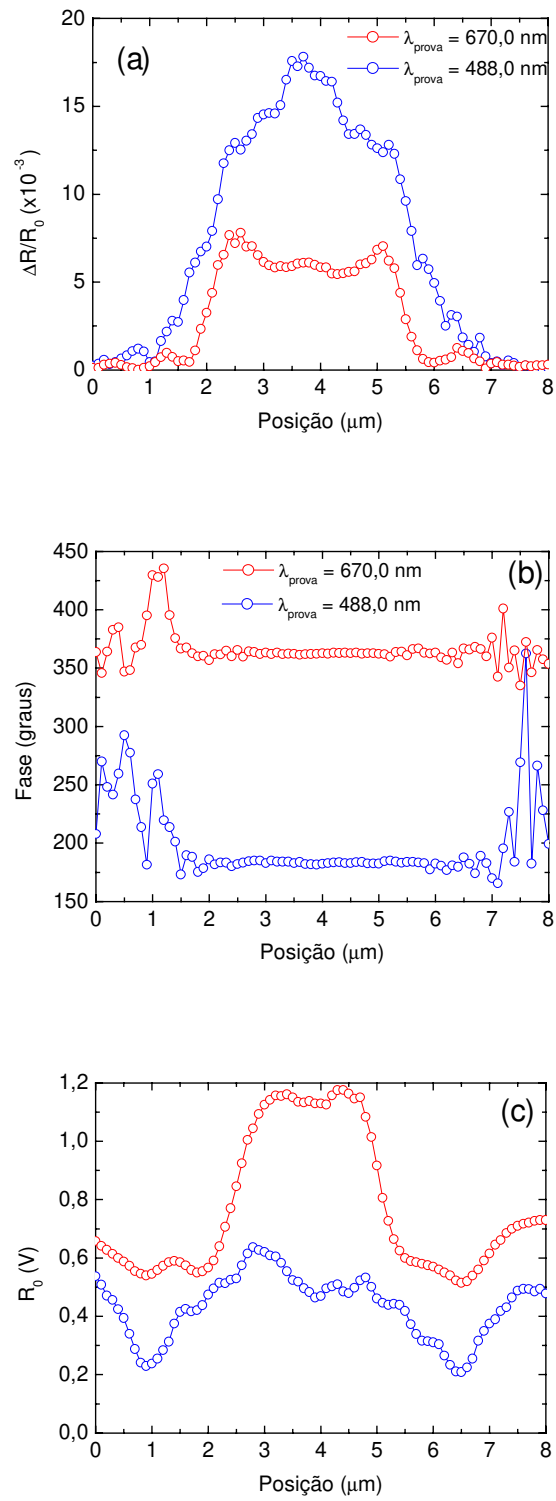


Figura 25 – (a) Amplitude, (b) fase e (c) componente dc do sinal para uma trilha de polissilício depositada sobre silício cristalino. A corrente elétrica foi modulada de 0 a 3 mA em 10 kHz. Foram usados dois lasers como provas: 488,0 nm e 670,0 nm.



Este resultado revela o comportamento da refletância em dois diferentes comprimentos de onda para o laser de prova. Entretanto, como dissemos anteriormente, foram usadas várias outras linhas laser. A figura 26 mostra o resultado compilado para os diversos  $\lambda_p$  usados. Os dados foram normalizados pelo valor de  $\lambda_{prova} = 632,8$  nm. A barra de erro que aparece no gráfico não indica o erro cometido na medida de cada ponto, mas sim o desvio padrão de 100 pontos experimentais obtidos sobre a trilha ao longo do seu eixo (distância de 10  $\mu\text{m}$  – figuras não mostradas). Obviamente que de um ponto a outro a refletância pode mudar, função do estado da superfície da trilha e também das heterogeneidades internas nas fontes de calor. Da mesma forma como mostrado na figura 25, os valores positivos de  $\Delta R/R_0$  possuem fase de 0 graus, enquanto

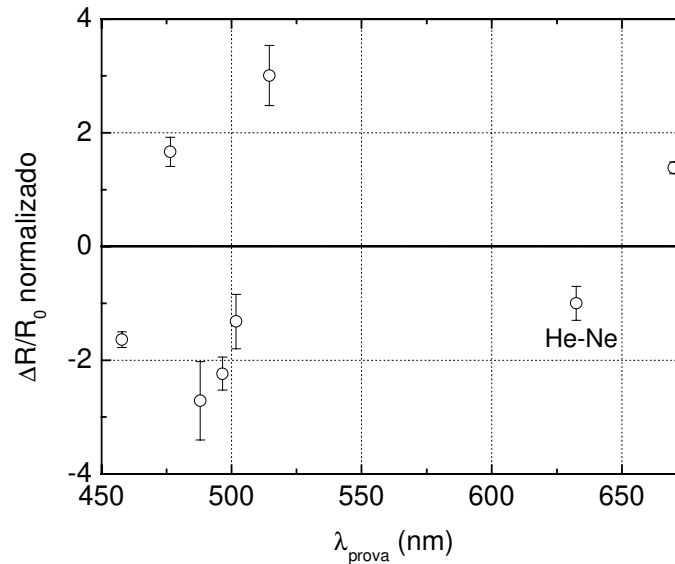


Figura 26 – Amplitude do sinal como função do comprimento de onda para o feixe de prova para uma trilha de polissilício depositada sobre silício cristalino. A corrente foi modulada de 0 a 3 mA em 10 kHz. Os dados foram normalizados pelo máximo resultado obtido para  $\lambda_{prova} = 632,8$  nm.

os valores negativos desta grandeza têm fase de 180 graus. Comparando os valores para  $\lambda_{prova} = 632,8 \text{ nm}$  e  $\lambda_{prova} = 514,5 \text{ nm}$  é possível observar um aumento na sensibilidade de aproximadamente três vezes.

Para levar em conta o comportamento global de  $\partial R / \partial T_{ef}$  em estruturas como estas é necessário considerar a dependência do índice de refração com a temperatura, bem como efeitos optotérmicos, os quais ocorrem devido às múltiplas reflexões nas interfaces [17]. A oscilação observada em função do comprimento de onda, com  $\partial R / \partial T_{ef}$  passando de positivo para negativo, é basicamente explicada pelo efeito de tais interferências.

Vamos ilustrar agora como explorar a vantagem do contraste da fase usando um comprimento de onda apropriado. A figura 27 mostra a amplitude e fase do sinal quando o laser de prova varre a superfície do *gate* de um transistor MOS em operação. A camada do *gate* tem 400 nm de espessura e é feita de polissilício, o qual está depositado sobre uma camada de 30 nm de  $\text{SiO}_2$ , isolando o substrato de Si. O *gate* tem 20  $\mu\text{m}$  de comprimento e a linha mostrada na figura 27 cruzou sua região central, do terminal do dreno (posição  $\approx 4 \mu\text{m}$ ) para o terminal da fonte (posição  $\approx 24 \mu\text{m}$ ). A voltagem do dreno foi modulada de zero a 5,0 V em 10 kHz, enquanto a voltagem do *gate* foi mantida constante em 5,0 V. Nesta configuração ambos os terminais da fonte e substrato foram aterrados. Como foi amplamente discutido nas referências [27,28], o sinal medido nestas condições é basicamente de natureza térmica, originado, principalmente, a partir de duas componentes: *componente Joule*, devido à corrente de polarização do dispositivo, e à fonte de calor localizada na junção reversa do dreno, que provém da relaxação dos portadores induzidos pelo laser de prova (*componente de portadores foto-injetados*). Antes da posição  $\approx 4 \mu\text{m}$  o laser de prova é refletido pelo substrato de Si. Da figura 24 nós vemos que  $\partial R / \partial T$  é positivo em ambos  $\lambda_{prova} = 488,0 \text{ nm}$  e  $\lambda_{prova} = 670,0 \text{ nm}$  para o silício cristalino. Como consequência, a fase do sinal é zero (ou 360 na região varrida), como mostra a figura 27b. Para posições maiores que 4  $\mu\text{m}$ , o feixe de prova atinge a superfície do *gate*. Neste caso ele é refletido nas interfaces Ar/Poly-Si e Poly-Si/ $\text{SiO}_2$ /Si. O  $\partial R / \partial T_{ef}$  é positivo em 670,0 nm e negativo em 488,0 nm (veja a figura 26 para uma trilha com a mesma especificação). Assim, a

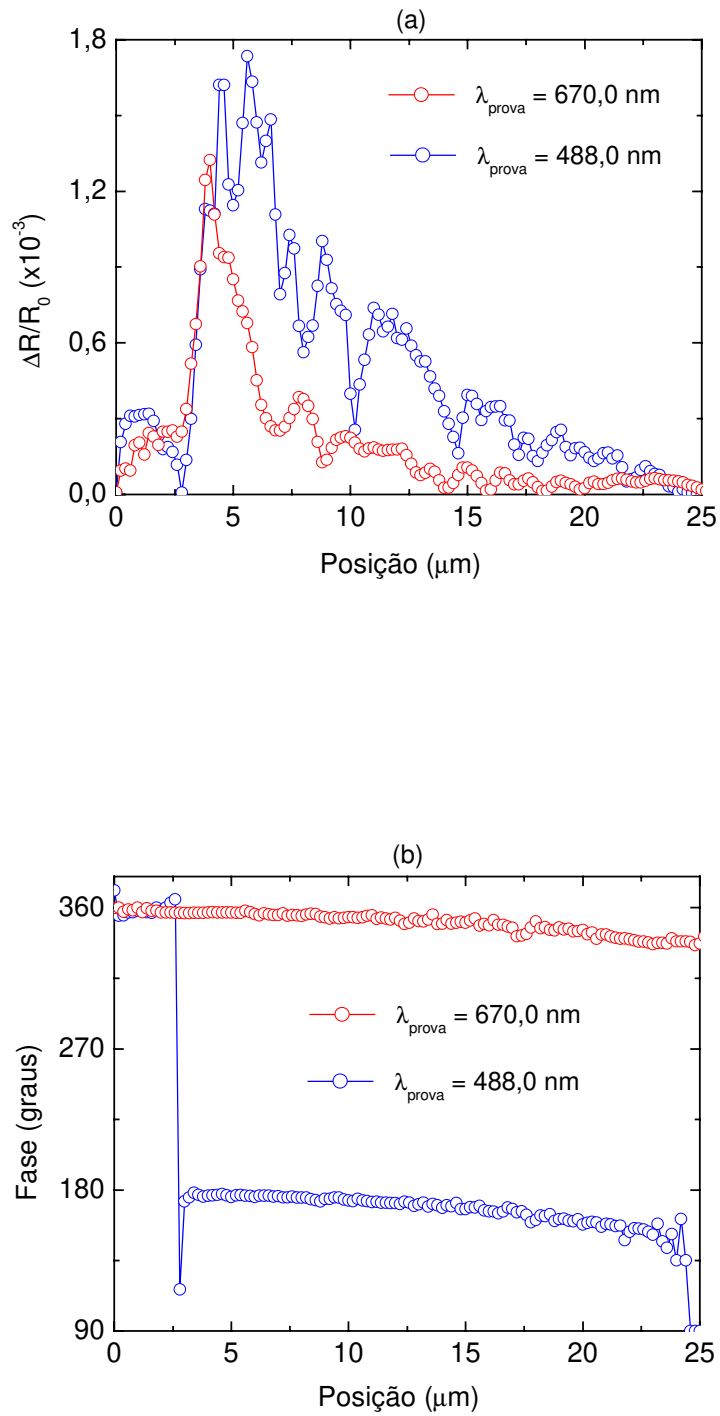


Figura 27 - Amplitude (a) e fase (b) em função da posição varrida sobre o gate de um transistor em operação, do dreno para a fonte. O gate tem 20  $\mu\text{m}$ , começando na posição  $\approx 4 \mu\text{m}$ . Configuração:  $V_{DS} = 5,0 \text{ V}$  modulado em 10 kHz e  $V_{GS} = 5,0 \text{ V}$  constante.

fase muda de 360 graus sobre o silício para 180 graus sobre o polissilício em 488,0 nm, exibindo um grande contraste. Esta mudança de 180 graus na fase resulta numa forte diminuição do sinal nesta transição; isto é resultado da competição entre as refletâncias que ocorrem no Si e Poly-Si. Observe que para 670,0 nm a amplitude não vai a zero na referida região de transição.

Concluindo, foi mostrado que a escolha de comprimentos de onda apropriados para o laser de prova, aliado a aplicações particulares, por exemplo, em sistemas estratificados ou com diferentes  $\partial R/\partial T$ , pode aumentar consideravelmente a sensibilidade das medidas em Fototérmica. Além disso, como o sinal do coeficiente de temperatura efetivo da refletância mudou de região para região na área investigada do transistor MOS, foi obtido um grande contraste na fase do sinal.

## Capítulo 3

# Microscopia Fototérmica Aplicada ao Estudo de Descargas Eletrostáticas em MOSFET

### 1 – INTRODUÇÃO

A descarga eletrostática é um dos mecanismos mais comuns de degradação em estruturas MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). O efeito da degradação é, em geral, o rompimento da camada dielétrica (óxido de campo) que isola os terminais do *gate* e substrato, produzindo uma fissura que estabelece um curto-circuito entre ambos os terminais. Nesta situação, o dispositivo perde suas características de transistor, passando a operar como um diodo. A descarga eletrostática é o principal problema em diversos passos do processo de construção, encapsulação e uso de um dispositivo. A cinética de degradação do dispositivo ainda não está bem estabelecida. Métodos convencionais de investigação da degradação estão baseados nas características elétricas dos dispositivos [81-84]. Medidas da voltagem de limiar (threshold voltage) e da corrente de fuga (leakage current) permitem o monitoramento da degradação durante os testes. Este tipo de medida leva em conta o dano global da estrutura, não sendo possível revelar a posição exata do dano, nem sua extensão espacial. Além disso, após uma descarga, qual o efeito de uma descarga posterior? Ela aumenta a fissura já produzida ou gera

outro defeito em diferente posição?

Para responder a questões como estas e seguir a cinética da degradação com resolução espacial, a Microscopia Fototérmica foi utilizada para investigar transistores de efeito de campo MOS\*. Esta técnica já provou ser uma ferramenta útil na determinação do campo de temperatura em dispositivos optoeletrônicos e microeletrônicos em operação [14,27,31]. Sua sensibilidade (aproximadamente  $10^{-6}$  em  $\Delta R/R_0$ ), conjugada à sua resolução espacial ( $< 1,0 \mu\text{m}$ ) confere a esta técnica a capacidade de detectar variações no perfil do campo de temperatura devido a diferenças estruturais, bem como defeitos na superfície e abaixo dela em escala micrométrica. O caráter não destrutivo da técnica, como já foi mencionado no final do capítulo 2, permite testes de idade nos componentes, um passo necessário para o desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos; além disso, é possível o tratamento progressivo e repetitivo, como aplicações de pulsos de voltagens, necessários para a simulação de descargas eletrostáticas.

Este capítulo será baseado na resposta à seguinte questão: de que forma os defeitos alteram o sinal fototérmico? Como veremos na seção seguinte, isto ocorre pela alteração na distribuição das fontes internas de calor. Esta perturbação nas fontes afeta diretamente as propriedades térmicas, modificando o perfil da amplitude e fase do sinal fototérmico.

## 2 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Medidas em duas dimensões (mapas) usando diferentes configurações de polarização dreno-fonte e *gate*-fonte em dispositivos não danificados foram realizadas. Para isto, fez-se uso do arranjo experimental descrito na seção 3.1.3 do capítulo 1. O raio do feixe de prova (ver tabela 2, cap. 1 ) foi de  $0,68 \mu\text{m}$  em todos os resultados mostrados. Estas medidas serviram como mapas de referência. Depois foram feitas várias medidas nos dispositivos submetidos às descargas eletrostáticas (mantidas as mesmas configurações dos mapas de referência); neste último caso, o

---

\* Um trabalho sobre este tema foi publicado na International Conference on Microelectronic and Packaging [85].

foco de atenção foi o limiar do defeito, além da tentativa de qualificar a cinética de evolução dos danos eventualmente induzidos.

A figura 28 mostra a metodologia empregada para a realização das medidas. Inicialmente foi feita uma caracterização elétrica e térmica nos dispositivos. As amostras fizeram parte do projeto LACAM01, um *chip* de teste com centenas de dispositivos (transistores, diodos, capacitores, etc.) projetado e desenvolvido no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Instituto de Microeletrônica, Centro Tecnológico para Informática – CTI, Campinas, SP. Na primeira etapa foram caracterizados elétrica e termicamente 15 *n*-MOSFETs, distribuídos em 5 *chips*, cada um com três transistores com área de *gate*  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Estas amostras já foram usadas para obtenção os resultados discutidos no final do capítulo 2.

Definiu-se como procedimento inicial a aplicação de um único pulso de 40 V com duração de 100 ns, o que foi feito nas dependências do LACAM utilizando-se de uma máquina que simula a descarga provocada pelo corpo humano (Human Body Model). Após o primeiro pulso foi feita uma caracterização elétrica. Definiu-se como condição primária para a realização da caracterização térmica a alteração nos seguintes parâmetros elétricos do transistor: voltagem de limiar ( $\Delta V_T \geq 0,1 \text{ V}$ ) e corrente de fuga ( $\Delta I_L \geq 0,1 \mu\text{A}$ ), cujos valores iniciais foram 1,01V para a voltagem de limiar e alguns nA para a corrente de fuga. Se esta condição fosse satisfeita logo no primeiro pulso, então seguiria uma seqüência de pulsos de mesmo valor, com objetivo de monitorar a cinética de evolução do defeito. Caso contrário, a aplicação de pulsos subseqüentes acrescidos de 10 V deveria acontecer, até que a condição elétrica fosse satisfeita.

A figura 29 mostra o esquema de um MOSFET. Especificamente neste caso, temos um transistor de canal tipo *n*. Duas regiões fortemente dopadas com impurezas doadoras (tipo  $n^+$ ) são formadas dentro de um substrato dopado com impurezas aceitadoras (tipo  $p^+$ ). Desta forma, são criadas duas junções *p-n* entre os terminais do dreno e fonte. Por causa das junções e da grande distância entre as regiões tipo  $n^+$  (esta distância define o comprimento do canal) não há passagem de corrente entre fonte e dreno, independente do potencial aplicado sobre o dreno ( $V_D$ ). Em todas as aplicações a fonte é mantida aterrada ( $V_S = 0$ ). Do ponto de vista de operacionalidade do

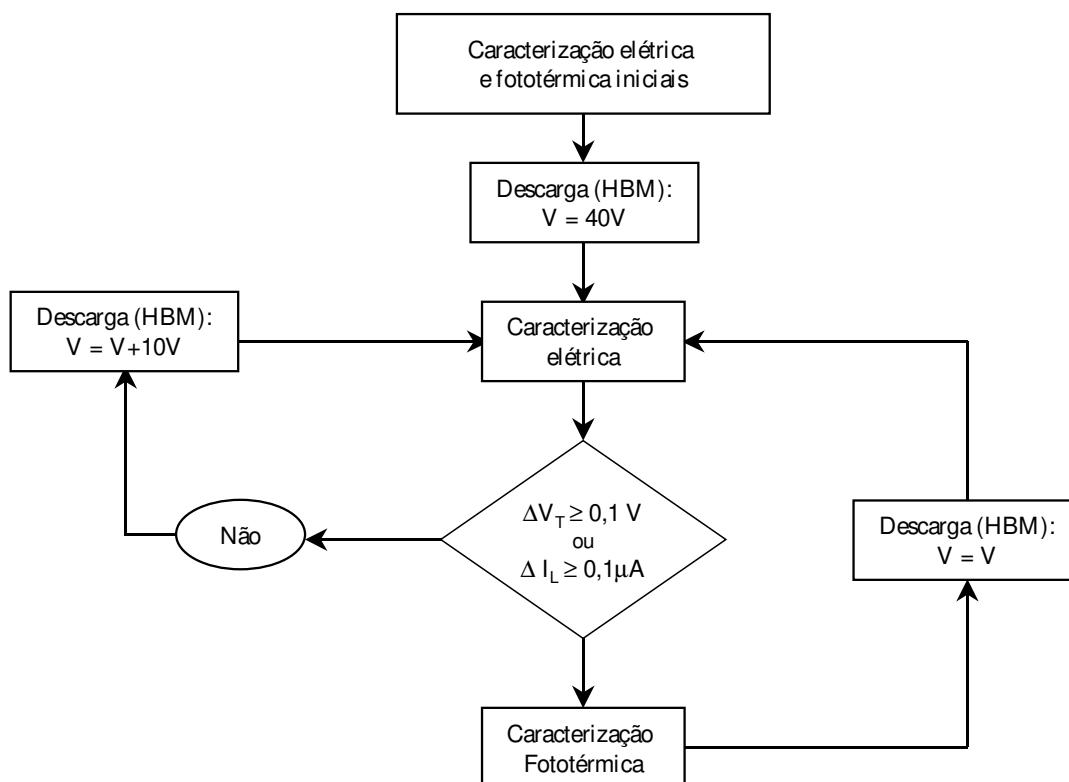


Figura 28 – Fluxograma dos procedimentos experimentais para aplicação de descargas eletrostáticas e caracterizações elétrica e térmica em Transistores de Efeito de Campo MOS.

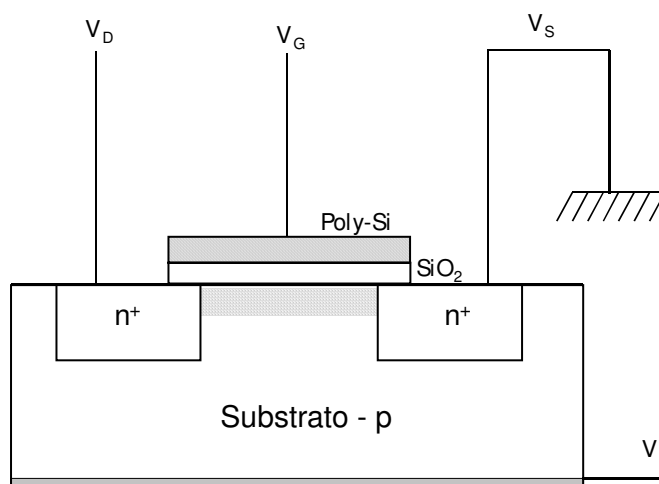


Figura 29 – Diagrama esquemático de um transistor de efeito de campo MOS. O gate é feito de polissilício dopado com Al, que está eletricamente isolado do substrato por uma fina camada de SiO<sub>2</sub>. A distância entre as duas regiões n<sup>+</sup> define o comprimento do canal do transistor. No nosso caso o canal tem 20 μm.



dispositivo os terminais da fonte e dreno são completamente simétricos, ou seja, qualquer um deles pode ser aterrado. O papel da tensão do *gate* ( $V_G$ ) é induzir a formação de um canal temporário entre as regiões  $n^+$  do dreno e da fonte, o que ocorre pela inversão na população dos portadores na superfície do substrato de Si. Se  $V_G$  é nulo, a superfície do substrato tem excesso de buracos; entretanto, para  $V_G > 0$  elétrons são atraídos para a superfície. Se o campo elétrico induzido por  $V_G$  for grande o suficiente, então a quantidade de elétrons na superfície passa a ser muito maior do que a quantidade de buracos, pois o campo elétrico tem a função dupla de atrair elétrons e expulsar buracos desta região. Nestas condições, sob qualquer potencial aplicado ao dreno o dispositivo conduz corrente. Se  $V_G$  for anulado novamente, então os terminais do dreno e fonte voltam a ficar eletricamente isolados. Mais detalhes sobre a física de transistores podem ser encontrados nos livros de Sze [86] e McKelvey [87].

## 2.1 – Caracterização Elétrica

A figura 30 mostra os resultados da caracterização elétrica antes da descarga (curva 1) e após dois valores de pulsos característicos (curvas 2 e 3). Neste caso, o parâmetro medido foi a corrente entre dreno e fonte ( $I_{DS}$ ). A sequência de pulsos foi iniciada, sendo a condição elétrica (da figura 28) satisfeita após o pulso de 100V na amostra #T22 (segundo transistor do *chip* 2). Neste caso  $\Delta V_T$  variou aproximadamente 0,4 V. Todos os outros transistores apresentaram o mesmo comportamento de antes das descargas. Vale a pena lembrar que os pulsos foram somados, tendo um efeito estrutural cumulativo sobre a camada de óxido de campo do transistor ( $SiO_2$ ). Segundo o fluxograma da figura 28 foi realizada uma caracterização térmica sobre esta amostra #T22.

Os resultados da caracterização térmica usando-se as várias configurações de polarização do dispositivo não indicaram alterações perceptíveis com relação aos mapas de referência. Assim sendo, definiu-se pela continuação dos pulsos apenas sobre esta mesma amostra. Após a descarga

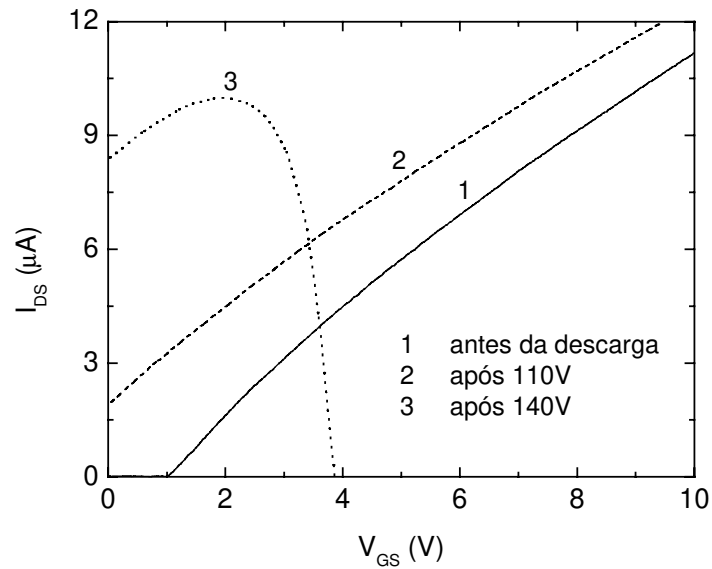


Figura 30 – Corrente do dreno para  $V_{DS} = 5 \text{ mV}$  em função da voltagem do gate antes da descarga eletrostática (curva 1), após pulsos de 110V (curva 2) e 140 V (curva 3). O terminal da fonte foi aterrado e o substrato ficou suspenso. Após o pulso de 140 V, as correntes entre os diversos terminais para  $V_G = 5,0 \text{ V}$  foram:  $I_{GS} = 0,793 \text{ mA}$ ,  $I_{GD} = 0,307 \text{ mA}$  e  $I_{GB} = 0,795 \text{ mA}$ .

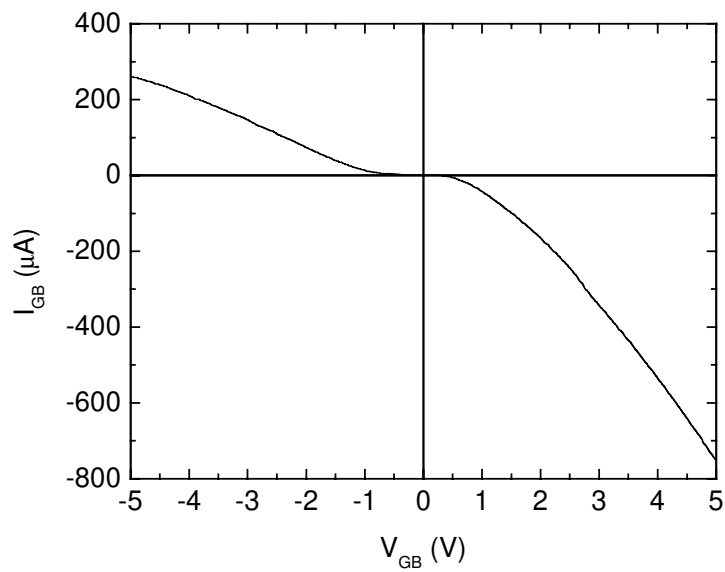


Figura 31 – Corrente de fuga do gate para o substrato após o pulso de 140 V sobre a amostra #T22. Os terminais do dreno e fonte estavam flutuantes, enquanto o substrato foi mantido aterrado.

de 110V o valor de  $V_T$  tornou-se negativo (curva 2, Fig.30), significando uma indução permanente do canal no transistor, ou seja, o dispositivo passou a conduzir corrente entre os terminais dreno-fonte independentemente do valor aplicado a  $V_G$ . Analogamente ao caso anterior, nenhuma mudança significativa nos mapas térmicos foi observada. Aplicando-se pulsos mais intensos houve o rompimento da camada de óxido em 140 V, como pode ser observado na curva 3 da figura 30. Nesta situação o dispositivo deixou de responder como transistor e passou a operar como um diodo, por causa das junções  $p-n$  do dreno e fonte que não foram danificadas. Isto pode ser observado na figura 31, que mostra a grande corrente de fuga do *gate* para o substrato como função de  $V_{GB}$ . Vale ressaltar que até o pulso de 130 V esta corrente de fuga era de apenas alguns nA. Após o pulso de 140 V as correntes entre os diversos terminais para  $V_G = 5,0$  V foram:  $I_{GS} = 0,793$  mA,  $I_{GD} = 0,307$  mA e  $I_{GB} = 0,795$  mA.

## 2.2 – Caracterização Fototérmica

Nas referências [27 e 28] foram estabelecidos vários tipos de microscopias de refletância em estruturas MOSFET, dependendo da polarização aplicada ao dispositivo, da frequência de modulação e também da intensidade do feixe de prova. Em cada caso uma contribuição particular para o sinal pôde ser isolada. As principais contribuições são: *eletrorefletância*, causada pela formação do canal quando se modula a voltagem de *gate*; *efeito Joule*, devido à corrente de polarização do dispositivo, e o sinal causado pela *recombinação dos portadores* produzidos pelo próprio feixe de prova (desprezível para feixes com baixa intensidade luminosa). Experimentos anteriores indicaram que a eletrorefletância é a componente mais sensível a defeitos provocados por descargas eletrostáticas, porque os defeitos induzidos perturbam o campo elétrico, dando origem a heterogeneidades na formação do canal. Se a corrente de fuga é significativa, entretanto, o efeito da componente Joule é esperado.

Para realizar a caracterização térmica o dispositivo foi polarizado como segue. Os

terminais da fonte e do substrato foram mantidos aterrados em todas as medidas. O dreno e *gate* foram configurados em função do tipo de experimento ou componente do sinal que se queria privilegiar. Em alguns casos o dreno foi modulado e o *gate* mantido constante ( $V_G = 0$  ou  $5,0V$ ). Em outros casos, o potencial do *gate* foi modulado e o dreno mantido constante ( $V_D = 0$  ou  $5,0V$ ). A área varrida foi de  $30\ \mu m \times 25\ \mu m$  incluindo toda a superfície do *gate*. A potência total (100%) do laser de prova sobre a amostra foi de aproximadamente  $130\ \mu W$ . Em algumas medidas esta potência foi atenuada usando-se um filtro de densidade neutra para aproximadamente  $21\ \mu W$  (16%). Como dissemos, foram obtidos mapas da referência para todas as amostras antes dos pulsos.

### 2.2.1 – Antes das Descargas Eletrostáticas

A figura 32 mostra a imagem óptica do *gate* da amostra #T22 obtida antes da aplicação dos pulsos, como vista por luz branca (foto à esquerda) e sob iluminação de  $670,0\ nm$  (imagem à direita). A escala ao lado da figura mostra o significado das diferentes cores: preto significa mínimo sinal, enquanto branco representa o máximo sinal de saída do fotodiodo de Si ( $\sim 0,5\ V$ ). A imagem em  $670,0\ nm$  foi construída simplesmente medindo-se a intensidade do feixe de prova refletido sobre a superfície do *gate* do transistor; assim, nenhuma voltagem foi aplicada ao dispositivo. Como pode ser visto, a imagem na figura 32 é homogênea em toda a extensão do *gate*. Além disso, não obstante a maior parte do feixe de prova ser refletida na interface ar/Poly-Si, existe uma parte dele que é transmitida através do polissilício e óxido de campo, atingindo o substrato de Si. A absorção desta parte do feixe de prova pelo substrato gera portadores livres que se movimentam sob ação de qualquer campo elétrico presente no material. Como a composição total do feixe refletido resulta em uma distribuição homogênea, pode-se concluir que todas estas interfaces são regulares.

Agora, se o dispositivo é polarizado, dependendo das voltagens aplicadas, o canal pode

ser formado por meio do acúmulo de cargas na interface Si-SiO<sub>2</sub>. Assim, uma corrente elétrica pode fluir através do canal formado. Neste último caso, a geração de calor causada pelo efeito Joule aumentará a temperatura local. Tanto a temperatura como o acúmulo de cargas na interface Si-SiO<sub>2</sub> podem mudar o coeficiente de reflexão variando, portanto, a intensidade do feixe de prova refletido. A magnitude relativa desta mudança na refletância normalizada  $\Delta R/R_0$  está compreendida no intervalo que vai de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$ . A frequência de modulação é escolhida de tal maneira que o tempo de propagação do calor de um ponto a outro sobre da área investigada não seja desprezível comparado com o período da excitação. Se esta condição é satisfeita, além da amplitude nós podemos explorar a distribuição de fase do sinal para determinar a localização das fontes de calor. Por isto, para investigar áreas micrométricas, em geral é necessário usar frequências de modulação da ordem de MHz. Em todos os experimentos que serão discutidos a seguir a frequência de modulação foi de 100 kHz.

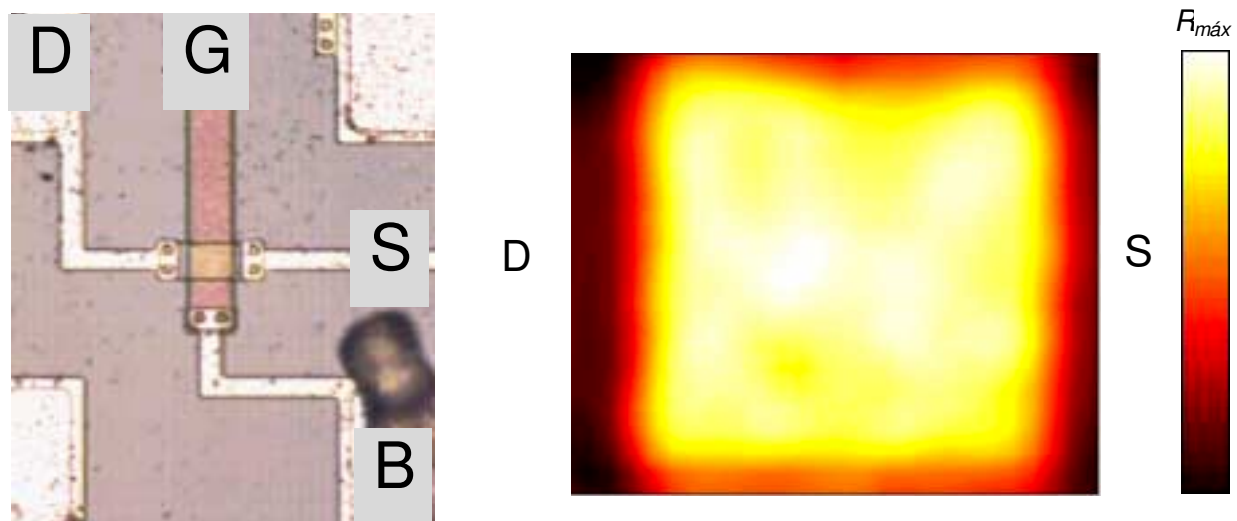


Figura 32 – Imagem óptica do gate do dispositivo #T22 obtida antes da aplicação dos pulsos de descarga, como visto sob iluminação de 670,0 nm. Área varrida:  $30\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ . O dreno está localizado no lado esquerdo da imagem, como pode ser identificado na foto à esquerda.

A figura 33 (a,b,c,d) mostra o conjunto de mapas da amplitude de  $\Delta R/R_0$  obtidos de forma semelhante ao mapa da figura 32 (somente componente dc), ou seja, antes de qualquer descarga eletrostática. Nas figuras 33(a) e 33(c)  $V_G$  foi modulado, enquanto nas figuras 33(b) e 33(d)  $V_D$  foi modulado.  $V_D$  foi mantido aterrado na figura 33(a) e  $V_D = 5,0$  V na figura 33(c). A mesma configuração foi usada nas figuras 33(b) e 33(d) com relação a  $V_G$ . Como se pode observar, a distribuição da amplitude do sinal é fortemente influenciada pela maneira como o dispositivo é polarizado e modulado. Uma análise detalhada deste tipo de imagem foi descrita na referência [27]. Em poucas palavras, podemos dizer que a fonte de sinal para a situação da figura 33(a) é a modulação na formação do canal; esta foi chamada componente de eletrorefletância. No caso da figura 33(b), como  $V_G = 0$ , não há canal formado no transistor; o papel da voltagem do dreno-fonte é separar portadores fotoinjetados pelo feixe de prova. Nesta situação a fonte de calor aparece na junção reversa do dreno, causada pela relaxação dos portadores. Portanto, o mapa obtido revela a grande variação de temperatura do lado do dreno.

A figura 33(c) representa o caso da figura 33(a) no qual uma corrente dreno-fonte foi superposta por causa da voltagem de dreno não nula. Agora existe uma contribuição do efeito Joule que produz aumento na temperatura ao longo de todo o canal. Esta variação é maior no lado do dreno por causa da formação do canal em cunha (*pinch-off*), o que naturalmente aumenta a resistividade elétrica nesta região. O último caso, figura 33(d) resulta da superposição dos efeitos de portadores injetados e efeito Joule, visto que a voltagem de *gate* não está sendo modulada. Para este tipo de configuração, se a intensidade do laser de prova é diminuída a tal ponto que a contribuição de portadores não tenha mais importância, então é possível isolar a contribuição devida aos efeitos somente da corrente de polarização. Estes mapas serão considerados como referências para experimentos após as descargas eletrostáticas.

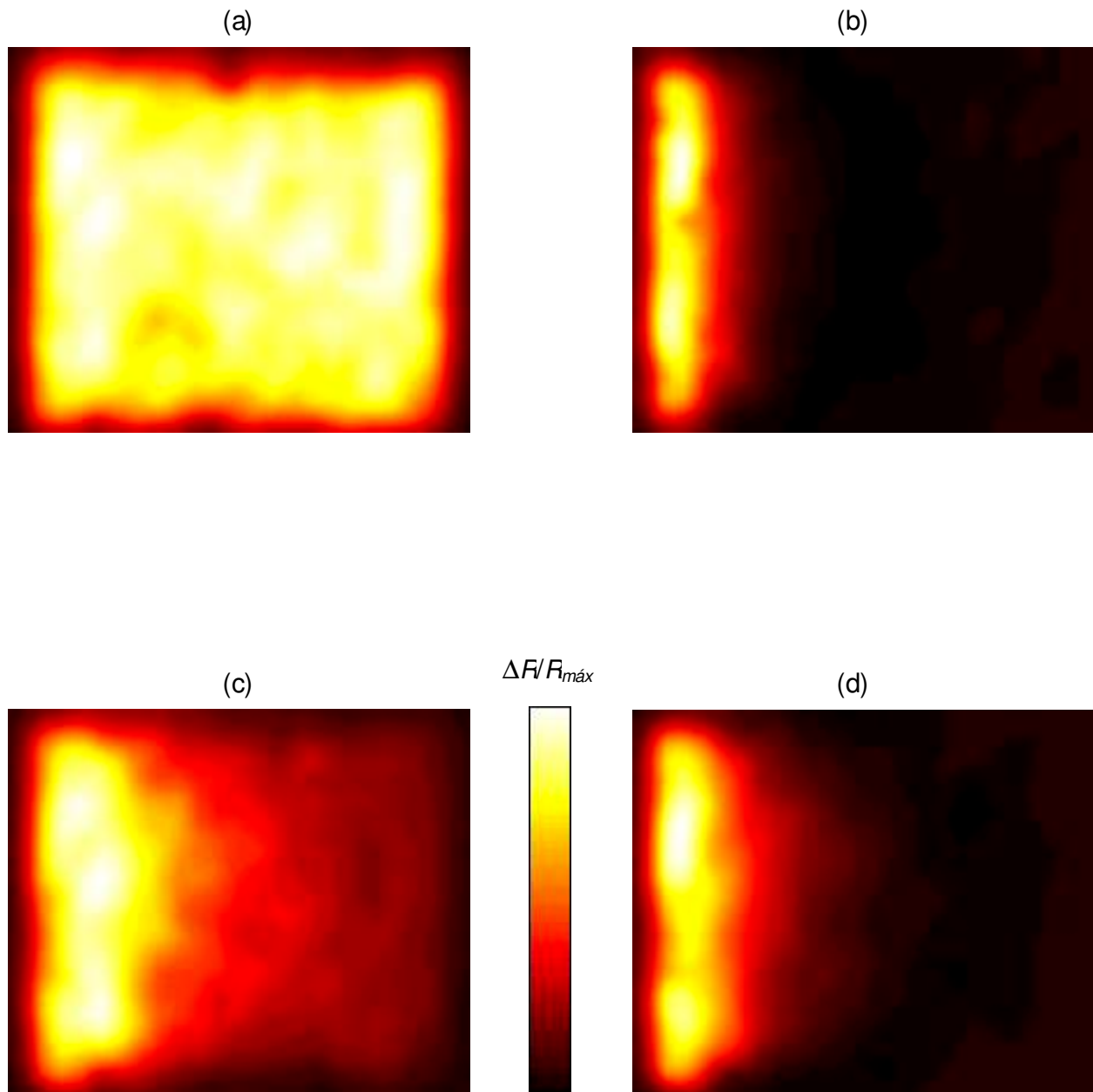


Figura 33 – Amplitude do sinal fototérmico obtido varrendo-se o laser de prova sobre o gate do transistor antes das descargas eletrostáticas. Área varrida:  $30 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ . A escala mostra a definição das cores: preto significa sinal zero; branco significa máximo sinal. a)  $V_G$  modulado e  $V_D = 0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 4,5 \times 10^{-5}$ ; b)  $V_D$  modulado e  $V_G = 0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 6,6 \times 10^{-4}$ ; c)  $V_G$  modulado e  $V_D = 5,0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 2,9 \times 10^{-4}$ ; d)  $V_D$  modulado e  $V_G = 5,0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 6,8 \times 10^{-4}$ ;  $f = 100 \text{ kHz}$  e  $r_p = 0,68 \mu\text{m}$ . Número de pontos medidos: 3000.

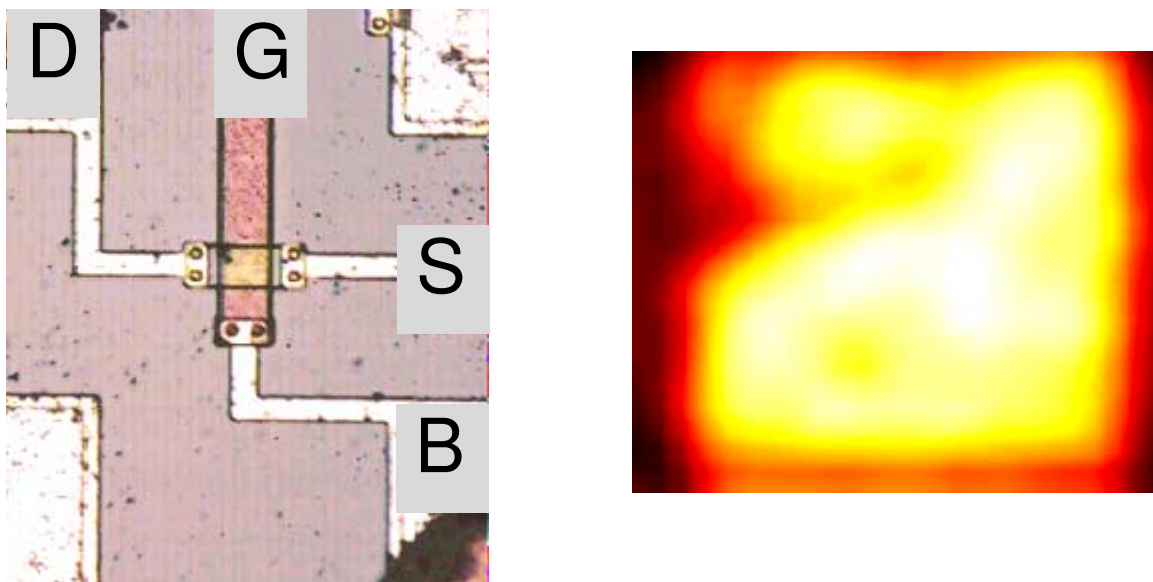
### 2.2.2 – Após as Descargas Eletrostáticas

Após o pulso de 140 V o comportamento da corrente foi drasticamente alterado, como já foi observado na caracterização elétrica (curva 3, Fig.30). Além disso, desta mesma curva pode-se observar que a corrente do dreno tornou-se negativa para  $V_G \geq 4,0V$ . Neste estágio, a corrente de fuga,  $I_{GB}$ , que era de alguns nA até 130 V, passou a ser significativamente maior (0,795 mA para  $V_G = 5,0 V$ ), como foi mostrado na figura 31.

A figura 34 mostra a imagem óptica do mesmo dispositivo, após a descarga de 140 V; esta imagem foi obtida de maneira análoga àquela mostrada na figura 32. Do lado do dreno (canto esquerdo superior) pode-se observar uma pequena mancha (ver foto ao lado), indicativo do defeito criado nesta região. Este tipo de contraste na imagem óptica, entretanto, nem sempre é observado. Independentemente deste contraste óptico se manifestar ou não, a informação do defeito na imagem fototérmica será sempre revelado.

Imagens fototérmicas semelhantes àsquelas discutidas na figura 33 são mostradas na figura 35. As imagens estão posicionadas na mesma seqüência. Pode-se observar um forte pico na mesma posição indicada pela imagem óptica. Particular atenção deve ser dada à figura 35(a), para a qual o máximo valor de  $\Delta R/R_0$  é de  $2,5 \times 10^{-3}$ , que deve ser comparado a  $4,5 \times 10^{-5}$  mostrado na figura 33(a). Em outras palavras, o pico do sinal de eletrorefletância é agora cerca de 56 vezes maior que o sinal antes da descarga. Este forte contraste deve ser comparado com o baixo contraste obtido pela imagem puramente óptica, mostrado na figura 34. Na verdade, mesmo quando nenhum contraste óptico é observado, o sinal de eletrorefletância discriminará o defeito, como mencionado acima. A razão para este enorme sinal em torno do defeito provém do fato de que a densidade local de cargas se torna fortemente perturbada pela corrente do *gate* para o substrato. Quando o potencial do *gate* é modulado esta corrente de fuga também é modulada, de modo que as características do canal ficam completamente alteradas. Neste caso, como a corrente de fuga não é desprezível (0,795 mA para  $V_G = 5,0 V$ ), uma contribuição do efeito Joule pode ser superposta à da eletrorefletância.





*Figura 34 – Imagem óptica do gate do dispositivo #T22 obtida após a aplicação do pulso de 140 V, como visto sob iluminação de 670,0 nm. Área varrida:  $30\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ . O dreno está localizado no lado esquerdo da imagem, como pode ser identificado na foto ao lado.*

A figura 35(b) apresenta o sinal que tem como principal contribuição a relaxação dos portadores fotoinjetados pelo laser de prova na junção do dreno. A distribuição do sinal, neste caso, permanece quase a mesma do caso 33(b). Ela se torna um pouco maior na região do defeito, o que poderia ser explicado pela contribuição do efeito Joule causado pela corrente de fuga do dreno para o *gate* (aterrado nesta medida). A forma global da distribuição do sinal não é, entretanto, muito alterada.

Na figura 35(c) nós podemos identificar três características principais: primeiro, o sinal devido ao efeito Joule longe do defeito é preservado, como no caso da figura 33(c); segundo, o forte pico em torno do defeito observado na figura 33(a) também está presente, deslocado um pouco para o lado da fonte, e não é mais tão intenso. Observou-se uma mudança de 180 graus na fase do sinal próximo ao dreno, na região do defeito. Esta mudança de fase resulta em um

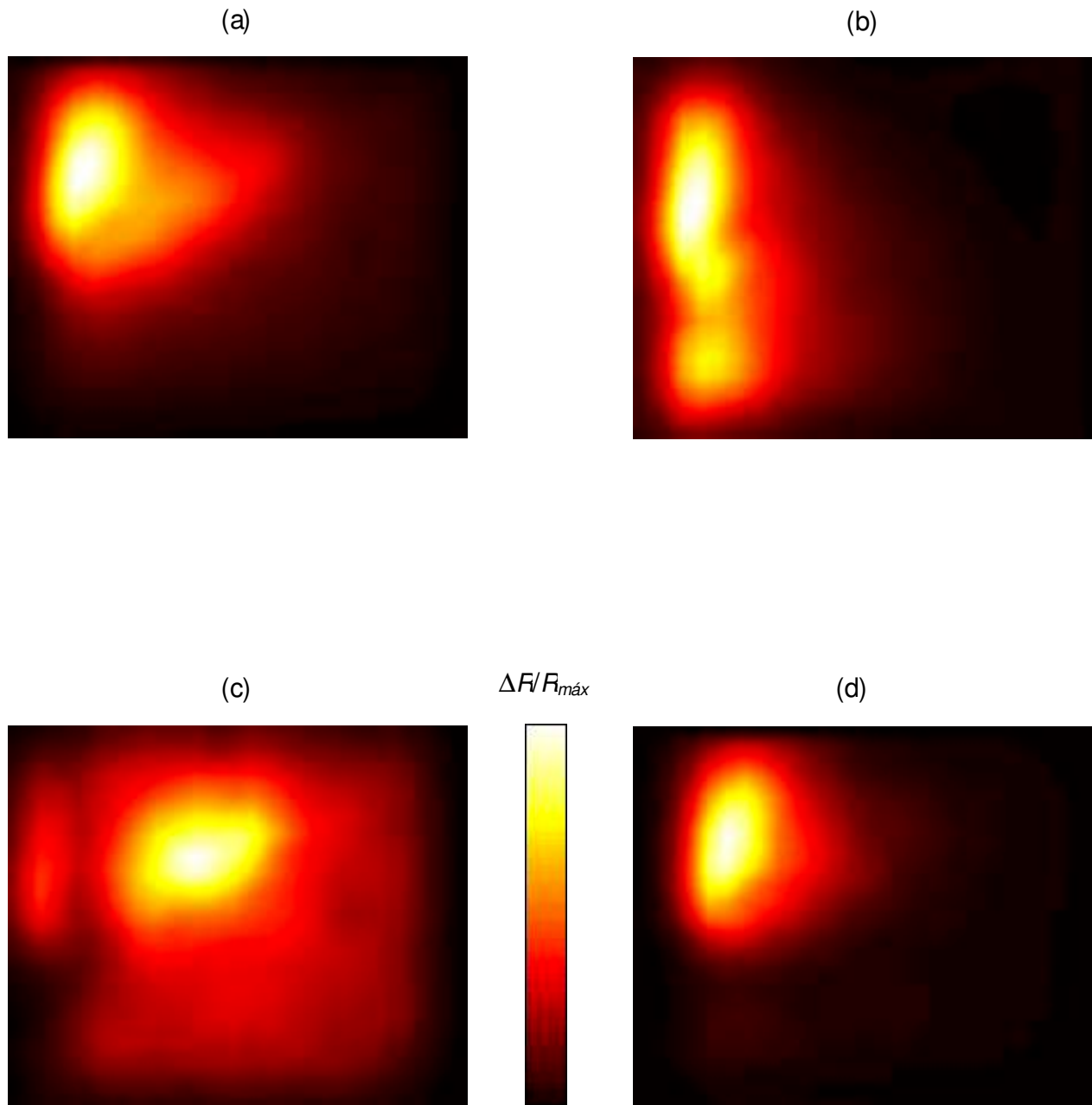


Figura 35 – Amplitude do sinal fototérmico obtido varrendo-se o laser de prova sobre o gate do transistor depois do pulso de 140 V. Área varrida:  $30 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ . A escala mostra a definição das cores: preto significa sinal zero e branco significa máximo sinal. a)  $V_G$  modulado e  $V_D = 0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 2,5 \times 10^{-3}$ ; b)  $V_D$  modulado e  $V_G = 0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 7,7 \times 10^{-4}$ ; c)  $V_G$  modulado e  $V_D = 5,0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 6,1 \times 10^{-4}$ ; d)  $V_D$  modulado e  $V_G = 5,0 \text{ V}$ ;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 2,0 \times 10^{-3}$ ;  $f = 100 \text{ kHz}$  e  $r_p = 0,68 \mu\text{m}$ . Número de pontos medidos: 3000.

mínimo no valor da amplitude, como pode ser observado na figura 35(c). Esta mudança de sinal na amplitude próximo ao dreno está relacionada com a componente de eletrorefletância, visto que a corrente do dreno para o *gate* deve estar fora de fase com respeito àquela corrente que flui do *gate* para a fonte ( $V_D = 5,0 \text{ V}$ ,  $V_S = 0$  e  $V_G$  é modulado de 0 a  $5,0 \text{ V}$ ). O efeito de 180 graus na fase é produzir um mínimo na amplitude de tal maneira que o máximo foi deslocado em direção à fonte.

Finalmente, comparando a figura 35(d) com 33(d) podemos observar uma diferença considerável. A bem distribuída linha de calor no lado do dreno encontrada anteriormente à degradação dá lugar a um forte pico em torno do defeito. A intensidade do pico agora é aproximadamente 3 vezes maior do que o máximo encontrado na figura 33(d). O mapa da fase é também alterado. O ângulo de fase diminui à medida que nos deslocamos para longe do defeito. Pode-se ver, portanto, que o sinal é de origem térmica, como no caso da figura 33(d). O potencial constante do *gate* atrai portadores fotoinjetados para a região do defeito, restringindo, assim, a relaxação à esta região. Além disso, a geração de calor devida ao efeito Joule também deve contribuir de maneira análoga para este sinal.

Para melhor fundamentar o argumento acima, vamos discutir rapidamente algumas medidas realizadas nas mesmas condições experimentais das figuras 33 e 35; a diferença agora é que no lugar de mapas foram feitas varreduras em linha sobre a região do defeito, visando obter mais detalhes do sinal medido. Medidas em duas dimensões (mapas) têm a vantagem de mostrar a distribuição espacial das heterogeneidades nas propriedades estruturais, térmicas e ópticas de um material, enquanto medidas em linhas tem a vantagem de explorar detalhes locais destas heterogeneidades.

Nas figuras 36(a) e 36(b) estão mostrados os resultados para linhas correspondentes às imagens das figuras 35(a) e 35(b), respectivamente, onde o laser passa sobre a região do defeito. Como pode ser visto, este tipo de resultado fornece detalhes que, de outra forma, seria difícil identificar nas imagens. O sinal antes da descarga é constante sobre toda a região do canal para o caso da figura 36(a) (aproximadamente  $0,15 \times 10^{-3}$ , entre as posições 17 e  $24 \mu\text{m}$ ). Na imagem

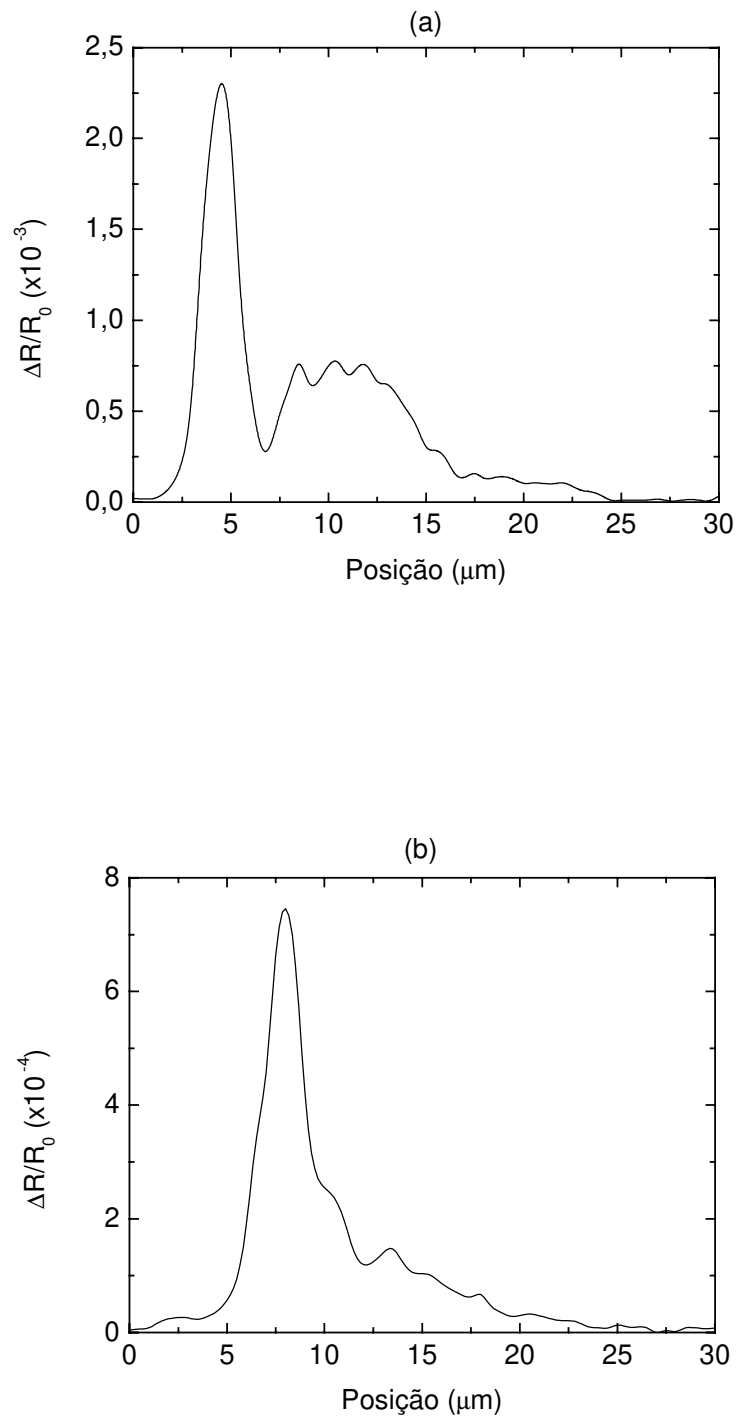


Figura 36 – Amplitude do sinal fototérmico obtido varrendo-se o laser de prova sobre o gate do transistor depois do pulso de 140 V. a)  $V_G$  modulado e  $V_D = 0$  V;  $(\Delta R/R_0)_{\max} \approx 2,4 \times 10^{-3}$ ; b)  $V_D$  modulado e  $V_G = 0$  V;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 7,5 \times 10^{-4}$ ;  $f = 100$  kHz e  $r_p = 0,68 \mu\text{m}$ . Número de pontos medidos por varredura: 150.

36(a) está identificado apenas o pico maior (por causa do escalonamento das cores); entretanto, nesta medida é possível observar a difusão do calor gerado na região do defeito para pontos mais distantes deste, pelo alargamento do pico até cerca de  $16\text{ }\mu\text{m}$  e possivelmente até à fonte. A fase desta medida é aproximadamente constante e zero ao longo de todo o *gate*, como era de se esperar para o caso do fenômeno controlado pela eletrorefletância. A figura 36(b) mostra o pico pronunciado devido aos efeitos combinados da relaxação dos portadores na junção reversa do dreno e na região do defeito induzida pela corrente de fuga. O resultado da medida antes da descarga é semelhante a esta; porém, o pico é ligeiramente menor e menos alargado. A fase tem uma queda à medida que se desloca do dreno (aproximadamente 40 graus, em torno de zero).

A figura 36(c) mostra o resultado para amplitude e fase da medida em linha equivalente ao mapa da figura 35(c). Como já foi comentado, na região do defeito a fase muda de 180 graus, levando a um mínimo no valor da amplitude devido à competição de efeitos (observe a fase entre as posições 5 e  $7\text{ }\mu\text{m}$ ). O deslocamento do máximo valor do pico em direção ao terminal da fonte do transistor mostrado na figura 35(c) é, na verdade, induzido pela competição dos efeitos da modulação do campo elétrico e aquecimento sobre a refletância modulada nesta região do defeito. Longe do defeito a fase é dominada pela componente de eletrorefletância, resultando em um valor constante e próximo de zero. Observe o batente (queda brusca de sinal) na posição  $24\text{ }\mu\text{m}$ , que indica o final do canal do transistor, como visto pela modulação do campo elétrico.

A figura 36(d) mostra amplitude e fase para o caso de uma linha equivalente ao mapa da figura 35(d). Como também já foi comentado, neste tipo de resultado prevalece a componente Joule sobre todas as outras, como pode ser visto pelo comportamento característico da fase, diminuindo à medida que o laser de prova se distancia da fonte de calor. Além disso, a fase muda a partir do valor de 180 graus, mostrando o domínio da corrente de fuga na geração do calor.

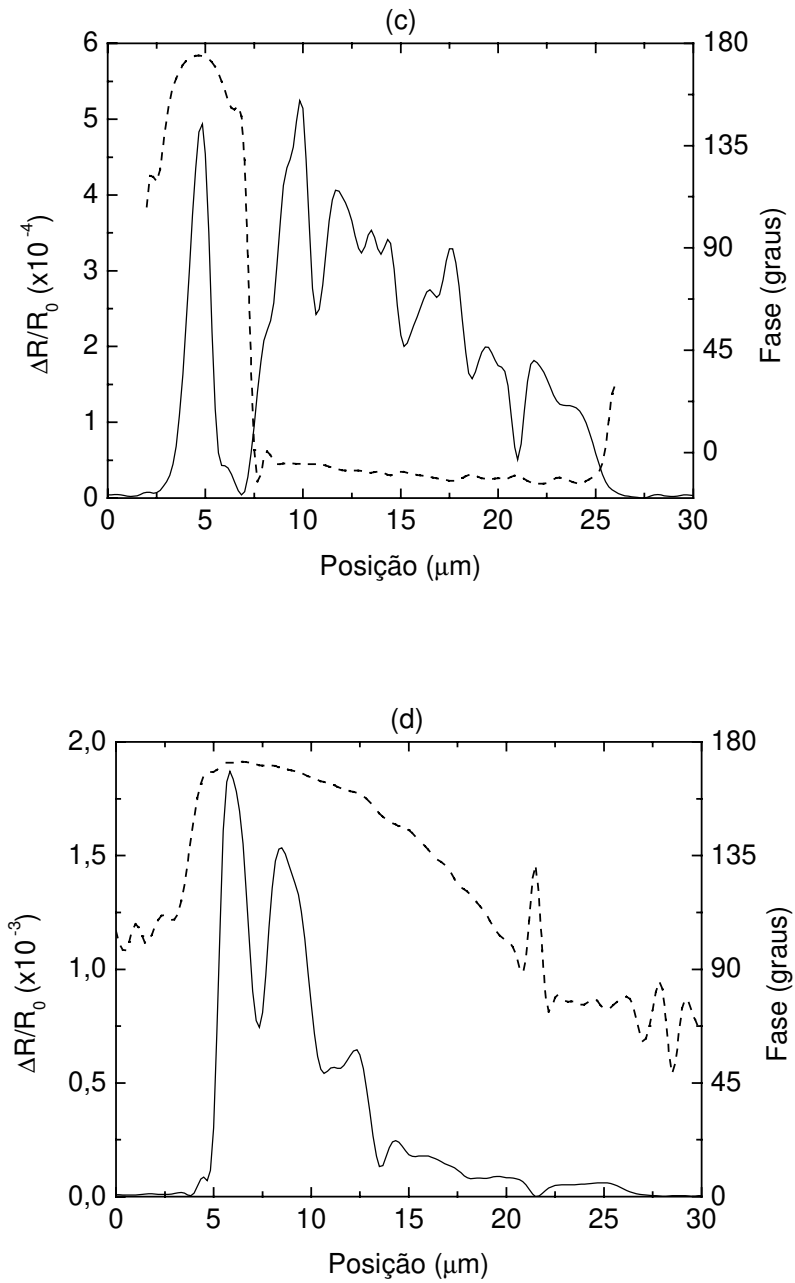


Figura 36 – Amplitude (linha cheia) e fase (linha pontilhada) do sinal fototérmico obtido varrendo-se o laser de prova sobre o gate do transistor depois do pulso de 140 V. c)  $V_G$  modulado e  $V_D = 5,0$  V;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 5,2 \times 10^{-4}$ ; d)  $V_D$  modulado e  $V_G = 5,0$  V;  $(\Delta R/R_0)_{\max} = 1,84 \times 10^{-3}$ ;  $f = 100$  kHz e  $r_p = 0,68$  μm. Número de pontos medidos por varredura: 150.

Concluindo, a grande sensibilidade da Microscopia Fototérmica na detecção de degradação por descargas eletrostáticas em estruturas MOSFET foi demonstrada. A contribuição da eletrorefletância foi a mais sensível a defeitos desta natureza, resultando em mapas com maior contraste. Várias imagens obtidas depois das descargas eletrostáticas foram comparadas com aquelas obtidas antes das descargas, e uma interpretação qualitativa para as mudanças observadas foi apresentada. A aplicação de novos pulsos a esta estrutura degradada com posterior investigação com a Microscopia Fototérmica permitirá a determinação da evolução dos danos provocados, de tal maneira a qualificar e quantificar a cinética de evolução dos defeitos.

Pulsos aplicados às estruturas com equipamentos que simulam o toque da mão humana são bem controlados; entretanto, os efeitos de tais descargas sobre as estruturas não são muito previsíveis. Com isto, é necessário ter uma grande quantidade de amostras para que se tenha, estatisticamente, conclusões acerca dos mecanismos físicos que levam ao rompimento da camada de óxido de campo e, sobretudo, previsões acerca da fadiga do material, visando a determinação do tempo de vida útil do dispositivo.

Acreditamos que com uma minuciosa investigação seja possível a identificação da indução permanente do canal do transistor, tal como revelado pela caracterização elétrica (curva 2, Fig. 30). Se a indução do canal é uniforme ao longo de todo o *gate*, é provável que a contribuição da eletrorefletância não seja a mais sensível neste caso. Na verdade, é difícil prever qual a influência de um canal pré-formado sobre o sinal da eletrorefletância nestas estruturas. Uma maneira de estudar este problema seria comparando-se os sinais de uma série de amostras (fabricadas sob processos idênticos) com e sem canal pré-formado. A indução controlada de canais com diferentes características (mediante implantação de impurezas) pode resultar em sinais fototérmicos com diferentes contrastes que poderiam servir de referência.

Por outro lado, se existe um canal pré-formado, é possível que a componente do sinal devida somente ao efeito Joule (figuras 33(d) e 35(d) para baixa intensidade do laser de prova) seja alterada quando comparada com a mesma componente sem a existência do canal. Isto é intuitivo por causa da corrente adicional na estrutura. Com isso queremos dizer que, baseado

numa verificação detalhada e usando-se metodologias apropriadas, é possível obter informações acerca da indução precoce do canal ou mesmo de defeitos e, possivelmente, fornecer previsões acerca do ponto de ruptura da camada de óxido de campo do dispositivo.



## Capítulo 4

### Conclusões Gerais e Perspectivas

Existe uma grande quantidade de métodos fototérmicos sendo aplicados em vários grupos de pesquisa em todo o mundo. A versatilidade e a potencialidade destes métodos têm permitido aplicações que transpõem as fronteiras da motivação acadêmica. Muitas versões dos métodos fotoacústicos e fototérmicos foram desenvolvidas para se adequarem à realidade dos novos materiais e processos. Por outro lado, muitas propriedades ópticas e de transporte térmico e eletrônico de novos materiais têm sido conhecidas a partir da utilização de novos métodos fototérmicos.

O grande sucesso destes métodos fototérmicos reside no fato de que eles monitoram processos térmicos de um sistema e não o seu estado térmico propriamente. Como foi visto, alguns métodos monitoram direta ou indiretamente alguns parâmetros termodinâmicos; entretanto, medidas de propriedades físicas induzidas pelas variações destes parâmetros na escala espacial e suas derivadas são mais sensíveis. Especificamente, métodos que lidam diretamente com medidas das variações no índice de refração devido às perturbações na energia são os que apresentam maior sensibilidade.

Aplicações da Microscopia Fototérmica de Reflexão em SCA's evidenciaram a grande sensibilidade do sinal da interferência optotérmica na detecção de defeitos e heterogeneidades locais em materiais transparentes e estratificados. Como foi demonstrado, a refletância neste sistema multicamada específico mostrou-se sensível às variações dos diversos parâmetros.

Medidas em função da posição sobre o SCA revelaram comportamentos diferentes em pontos distintos deste. Isto nos levou a concluir que a camada de adesivo tem espessuras diferentes ao longo da extensão da célula solar. Este fato pôde ser explorado para indicar problemas com a ferramenta utilizada na colocação da lâmina de vidro sobre a célula solar.

Medidas em função da frequência de modulação da fonte de calor mostraram a grande contribuição dos efeitos térmicos sobre a refletância modulada em sistemas multicamadas. A presença de tal contribuição já foi registrada anteriormente na literatura [88,89]. A ênfase que estes dois autores deram aos seus trabalhos residiu na observação do fenômeno exclusivamente do ponto de vista espectroscópico. No nosso caso, entretanto, a ênfase teve cunho microscópico e envolveu o caráter da distribuição espacial do fenômeno. Esta aplicação particular da técnica não tinha sido explorada anteriormente. Os resultados da interferência óptica convencional revelaram que a inclusão da contribuição térmica aumenta consideravelmente o contraste da medida.

O potencial da técnica na detecção de diferenças locais nos parâmetros optotérmicos ficou evidenciado através das simulações, onde foi verificada a grande sensibilidade da refletância modulada com os diversos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos da camada de adesivo. O modelo proposto envolvendo interferência optotérmica descreveu muito bem os resultados experimentais obtidos em baixas frequências (de alguns Hz até algumas dezenas de kHz). Como foi analisado no capítulo 1, se o substrato não é semicondutor, o modelo continua válido para qualquer frequência de modulação. Para o caso de amostras semicondutoras, entretanto, pode ser necessária uma correção para incluir a dependência da refletância sobre a densidade do plasma fotogerado. A inclusão da densidade de portadores livres no modelo habilita-o para aplicações diversas. A partir de tal inclusão será possível, por exemplo, a determinação das características de transporte eletrônico de um substrato semicondutor. Nosso interesse primário foi o desenvolvimento de uma metodologia que maximizasse o contraste do sinal fototérmico neste sistema; este procedimento nos levou à conclusão de que em baixas frequências o contraste obtido foi maximizado. Com isso, justificamos a não inclusão da componente de portadores no modelo. Dada a confiança nos resultados da previsão do modelo, é possível aplicá-lo a sistemas

com o objetivo de obter parâmetros ópticos, térmicos ou geométricos de uma amostra.

Foi mostrado que a escolha de comprimentos de onda apropriados para o laser de prova usado nos Métodos Fototérmicos, aliado a aplicações particulares como, por exemplo, em sistemas estratificados ou mesmo com diferentes  $\partial R/\partial T$ , aumentou a sensibilidade das medidas em mais de 200%. Além disso, como o sinal do coeficiente de temperatura efetivo da refletância mudou de região para região na área investigada de um transistor MOS, foi possível obter um grande contraste para a fase do sinal. A mensagem deixada com este tipo de metodologia é: dado um sistema estratificado, é possível achar um comprimento de onda para o laser de prova tal que o sinal obtido apresente máximo contraste. Foram usados lasers em oito diferentes comprimentos de onda como mecanismo de prova neste trabalho (6 linhas do laser de Ar<sup>+</sup>, He-Ne e laser-diodo). Estes lasers são partes integrantes em todos os aparatos de fototérmica. Portanto, com alguns procedimentos simples é possível realizar medidas com maior sensibilidade.

A grande sensibilidade da Microscopia Fototérmica na detecção de degradação por descargas eletrostáticas foi demonstrada para o caso de estruturas MOS. Imagens obtidas após a descarga eletrostática foram comparadas com aquelas obtidas antes das descargas, sob mesmas condições experimentais, e uma interpretação qualitativa para as mudanças observadas foi apresentada. Foram identificadas várias contribuições para o sinal fototérmico medido, sendo que a componente da modulação do campo elétrico (eletrorefletância) foi a mais sensível a defeitos desta natureza, resultando em mapas com maior contraste. A aplicação de novos pulsos a esta estrutura degradada, com posterior investigação com a Microscopia Fototérmica, permitirá a determinação da evolução dos danos provocados, de tal maneira a qualificar e, possivelmente, quantificar a cinética de evolução dos defeitos induzidos.

Pulsos aplicados às estruturas com equipamentos que simulam o toque da mão humana (modelo HBM) foram bem controlados; entretanto, os efeitos de tais descargas sobre as estruturas não são muito previsíveis. Portanto, é necessário realizar medidas em uma grande quantidade de amostras para que se tenha, estatisticamente, conclusões acerca dos mecanismos físicos que levam ao rompimento da camada de óxido de campo e, sobretudo, previsões acerca da fadiga do

material, visando a determinação do tempo de vida útil do dispositivo.

Acreditamos que com uma minuciosa investigação seja possível a identificação da indução permanente do canal do transistor, tal como revelado pela caracterização elétrica. Se a indução do canal for uniforme ao longo do *gate*, então é possível que a contribuição da eletrorefletância não seja a mais sensível. Na verdade, é difícil prever qual a influência de um canal pré-formado sobre o sinal da eletrorefletância nestas estruturas. Uma maneira de estudar este problema seria comparando-se os sinais de uma série de amostras (fabricadas sob processos idênticos) com e sem canal pré-formado. A indução controlada de canais com diferentes características pode resultar em sinais fototérmicos com diferentes padrões que poderiam servir de referência.

Por outro lado, se existe um canal pré-formado, é provável que a componente do sinal devida somente ao efeito Joule seja alterada quando comparada com a mesma componente sem a existência do canal. Isto é intuitivo por causa da corrente adicional na estrutura. Assim, baseado numa verificação detalhada e usando-se metodologias apropriadas, é possível obter informações acerca da indução precoce do canal ou mesmo de defeitos e, possivelmente, fornecer previsões acerca do ponto de ruptura da camada de óxido de campo do dispositivo.

## SUMMARY

Photothermal science encompasses a wide range of methods and phenomena based upon the conversion of absorbed optical energy into heat. Optical energy is absorbed and converted into thermal energy by a great number of materials - solids, liquids and gases. Although the absorption processes in materials are selective, it is common for excited electronic states in atoms and molecules to lose their excitation energy by a series of non-radiative transitions that result in a general heating of the material. Such processes are the origins of Photothermal Methods. Photothermal Reflectance Microscopy has proved to be a useful tool in the determination of optical, thermal and electronic transport properties in semiconductor substrates, microelectronic and optoelectronic devices. Its sensitivity, combined to its spatial resolution, enable it to detect variations in the temperature profiles caused by structural differences, as well as by defects in micrometric scale. The general goal of this work was the application of Photothermal Reflectance Microscopy in defects characterization of semiconductor structures. Particular attention was given to the enhancement of sensitivity and contrast of obtained experimental results.

Firstly, basic physical aspects of the photothermal signal are discussed. The modulation of the refractive index controls the reflectance signal. In materials with low electronic activity, the modulated reflectance depends on the temperature. Otherwise, the free carrier density induced by the laser beam may control the reflectance.

It will be shown how the reflectance signal is influenced by a multilayers system. At this point, it will be explored the optical and thermal interference phenomena to increase the signal contrast. Contrasts of approximately 100% were obtained when using photothermal interference, while a 15% one was obtained by conventional optical interference. Moreover, it will be shown how the signal sensitivity can be enhanced by appropriate choice of probe laser beam wavelength. 200% sensitivity enhancement was obtained by choosing an appropriate wavelength in polycrystalline silicon tracks.

Finally, the electrostatic discharge damage will be studied. This charge driven phenomena is a common problem in construction process, packaging and handling of field effects microelectronic devices. Electrical characterization is a conventional methodology in the investigation of electrostatic discharge. Measurements of the threshold voltage and leakage currents allow the detection of degradation during tests. These kind of measurements take into account the global damages in the structure, but do not point out its space position, neither its extension. Hence, the Photothermal Reflectance Microscopy comes to be a useful tool in the detection and localization of the electrostatic discharge damage evolutions.

## APÊNDICE

Considere o problema de achar o campo de temperatura  $T(r, z, t)$  em três dimensões a partir da resolução da equação diferencial abaixo:

$$\left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] T(r, z, t) = \rho c_p \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} \quad (1)$$

sendo  $r$  a coordenada radial. Em problemas de aquecimento de um material com um laser, como é o caso dos Métodos Fototérmicos, é comum deparar-se com a situação na qual se deve resolver a equação de difusão acima. A solução para a temperatura deve estar no espaço real, de modo que a resolução desta equação de maneira direta se torna difícil. Entretanto, explorando características do problema, tais como simetrias e regime de modulação, é possível encontrar métodos matemáticos que facilitam consideravelmente a obtenção do campo de temperatura  $T(r, z, t)$  procurado. Nos problemas em que se trabalha no regime de modulação com uma frequência  $\omega$ , o primeiro passo a dar será a aplicação do método da *transformada de Fourier*. Este procedimento, além de eliminar a derivada temporal, tem a vantagem de expressar a solução diretamente em função da frequência de modulação de trabalho, ou seja,  $\hat{T}(r, z, \omega)$ . No que diz respeito à simetria, se o aquecimento ocorre pela absorção de um laser modulado em intensidade na frequência  $\omega$ , então é possível explorar a simetria cilíndrica (azimutal) da fonte de calor e aplicar o método da *transformada de Hankel*. Este procedimento, como veremos, elimina a derivada na coordena  $r$  do laplaciano, de tal maneira que a temperatura obtida no espaço de Hankel apresentará a forma  $\hat{T}(p, z, \omega)$ , sendo  $p$  o parâmetro no espaço de Hankel que mantém a informação da coordenada  $r$  no espaço real. O objetivo deste apêndice é mostrar qual o efeito da transformada de Hankel sobre a parte radial do laplaciano em coordenadas cilíndricas.

Seja  $\hat{T}(p, z, \omega)$  a transformada de Hankel da temperatura  $\hat{T}(r, z, \omega)$  no espaço de Fourier dada por

$$\hat{T}(p, z, \omega) = \int_0^{\infty} \hat{T}(r, z, \omega) J_0(pr) r dr \quad (2)$$

A transformada inversa é escrita na forma

$$\hat{T}(r, z, \omega) = \int_0^{\infty} \hat{T}(p, z, \omega) J_0(pr) p dp \quad (3)$$

Devido à simetria cilíndrica do problema, a temperatura não depende da coordenada angular  $\theta$ , como já foi explicitado na equação (1). Derivando a equação (3) em  $r$ , temos

$$\frac{\partial \hat{T}(r, z, \omega)}{\partial r} = \int_0^{\infty} \hat{T}(p, z, \omega) \frac{dJ_0(pr)}{dr} p dp \quad (4)$$

Usando a seguinte propriedade da função de Bessel:  $J_0'(z) = -J_1(z)$  [expressão 9.1.29, ref. 90],

$$\frac{\partial \hat{T}(r, z, \omega)}{\partial r} = - \int_0^{\infty} p \hat{T}(p, z, \omega) J_1(pr) p dp \quad (5)$$

Multiplicando esta expressão por  $r$ , depois derivando em  $r$ , e tomando o resultado

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

da referência [91], válida para  $n \geq 1$ , encontramos



$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial \hat{T}(r, z, \omega)}{\partial r} \right] = - \int_0^{\infty} p^2 \hat{T}(p, z, \omega) J_0(pr) p dp \quad (6)$$

Agora, derivando a equação (3) duas vezes em  $z$ , temos

$$\frac{\partial^2 \hat{T}(r, z, \omega)}{\partial z^2} = \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 \hat{T}(p, z, \omega)}{\partial z^2} J_0(pr) p dp \quad (7)$$

Substituindo (6) e (7) em (1),

$$\begin{aligned} - \int_0^{\infty} p^2 \hat{T}(p, z, \omega) J_0(pr) p dp + \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 \hat{T}(p, z, \omega)}{\partial z^2} J_0(pr) p dp = \\ \int_0^{\infty} \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - p^2 \right] \hat{T}(p, z, \omega) J_0(pr) p dp \end{aligned} \quad (8)$$

Portanto, o efeito de

$$\left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \hat{T}(r, z, \omega) \quad (9)$$

no espaço real equivale ao efeito de

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - p^2 \right] \hat{T}(p, z, \omega) \quad (10)$$

no espaço de Hankel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FOURNIER, D., BOCCARA, A. C. *Thermal wave probing of the optical electronic and thermal-properties of semiconductors*. Materials Scientific and Engineering B, v.5, 83-88, 1990.
- [2] MATSUDA, Y., NKONO, H., NAGAI, S. International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, XI, 2000, Kyoto, Japão. *Precise sound velocity measurement by laser ultrasonic and its applications to temperature measurement of solids materials*. Tokyo, 2000. p-04-02.
- [3] PINTO NETO, A., VARGAS, H., LEITE, N. F., MIRANDA, L. C. M. *Photoacoustic investigation of semiconductors: influence of carrier and recombination in PbTe and Si*. Physical Review B, v.40, n. 6, 3924-3930, 1989.
- [4] PINTO NETO, A., VARGAS, H., LEITE, N. F., MIRANDA, L. C. M. *Photoacoustic characterization of semiconductors: transport properties and thermal diffusivity in GaAs and Si*. Physical Review B, v. 41, n. 14, 9971-9979, 1990.
- [5] VELINOV, T., GATESHKI, M., ARSOVA, D., VATEVA, E. *Thermal diffusivity of Ge-As-Se(S) glasses*, Physical Review B, v. 55, n. 17, 55-58, 1997.
- [6] PEREIRA, J. R. D., MASANARES, A. M., PALAGANA, A. J., BAESSO, M. L. *Thermal diffusivity measurements in lyotropic ferromagnetics: mode mismatched Thermal Lens*. Molecular Crystallography Liquid Crystal, v.332, 569-575, 1999.
- [7] REICHLING, M., GRÖNBECK, H. *Harmonic heat flow in isotropic layered systems and its use for thin film thermal conductivity measurements*. Journal of Applied Physics, v. 75, n.4, 1914-1922, 1994.
- [8] LANGER, G., HARTMANN, J., REICHLING, M. *Thermal conductivity of metallic films measured by photothermal profile analysis*, Review of Scientific Instruments, v. 63, n.3, 1510-1513, 1997.

- [9] TAYLOR, R. E. *Thermal conductivity determinations of thermal barriers coatings*, Materials Science and Engineering A, v. 245, 160-167, 1998.
- [10] FORGET, B. C., BARBEREAU, I., FOURNIER, D. *Electronic diffusivity measurements in silicon by photothermal microscopy*, Applied Physics Letters, v. 69, n. 8, 1107-1109, 1996.
- [11] MUNAKATA, C., HONMA, N., ITOH, H. *A non-destructive method for measuring lifetimes for minority carriers in semiconductor wafers using frequency-dependent ac photovoltages*, Japanese Journal of Applied Physics, v. 22, n. 2, L103-L105, 1983.
- [12] GUPTA, S., KAUR, R., GARG, S., AHMED, F. *A general theory of an intensity-modulated beam method for determination of diffusion length, diffusion constant, lifetime, surface recombination velocity and absorption coefficient in a semiconductor material*, Solid-State Electronics, v. 31, n. 9, 1401-1407, 1988.
- [13] MANDELIS, A., OTHONOS, A., CHRISTOFIDES, C., BOUSSEY-SAID, G. *Non-destructive measurements of photocarrier lifetimes in bulk and polycrystalline thin-film Si photoconductive devices by photothermal radiometry*. Journal of Applied Physics, v. 80, n. 9, 5332-5342, 1996.
- [14] MASANARES, A.M., ROGER, J. P., FOURNIER, D., BOCCARA, A. C. *Temperature field determination of InGaAsP/InP lasers by photothermal microscopy: evidence for weak non radioactive processes at the facets*. Applied Physics Letters, v. 64, n. 1, 4-6, 1994.
- [15] PEREIRA, J.R.D., PALAGANA, A.J., MANSANARES, A.M., da SILVA, E.C., BENTO, A.C, BAESSO, M.L. *Inversion in the change of the refractive index and memory effect near the nematic-isotropic phase transition in a lyotropic liquid crystal*. Physical Review E, v. 61, n.5, 5410-5413, 2000.
- [16] ROSENCWAIG, A., OPSAL, J., WILLENBORG, D. *Thin-film thickness measurements with thermal waves*. Applied Physics Letters, v. 43, n. 2, 166-168, 1983.

- [17] OPSAL, J., ROSENCWAIG, A., WILLENBORG, D. *Thermal-wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection*. Applied Optics, v. 22, n. 20, 3169-3176, 1983.
- [18] FAVRO, L. D., HAN, X.Y., OUYANG, Z., GANG, S., HUA, S., THOMAS, R. L. *Infrared imaging of defects heated by a sonic pulse*. Review of Scientific Instruments, v. 71, n. 6, 2418-2421, 2000.
- [19] MANDELIS, A. *Absolute optical absorption coefficient measurements using transverse photothermal deflection spectroscopy*. Journal of Applied Physics, v. 54, n. 6, 3404-3409, 1983.
- [20] ZIMERING, B., BOCCARA, A. C. *Compact design for real time in situ atmospheric trace gas detection based on mirage effect (photothermal deflection) spectroscopy*. Review of Scientific Instruments, v. 67, n. 5, 1891-1895, 1996.
- [21] MOHAZZABI, P., BEHROOZI, F. *Thermal expansion of solids: a simple classical model*. European Journal of Physics, 237-240, 1997.
- [22] PATEL, P. M., ALMOND, D. P., REITER, H. *Thermal-wave detection and characterization of sub-surface defects*. Applied Physics B, v. 43, 9-15, 1987.
- [23] MANSANARES, A. M., VELINOV, T., BOZOKI, Z., FOURNIER, D., BOCCARA, A. C. *Photothermal microscopy: thermal contrast at grain interface in sintered metallic materials*. Journal of Applied Physics, v. 75, n. 7, 3344-3350, 1994.
- [24] LI, Bin-cheng, ZHANG, Shu-yi. *The effect of interface resistance on thermal wave propagation in multi-layered samples*. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 30, 1447-1454, 1997.
- [25] HARTMANN, J., COSTELLO, M., REICHLING, M. *Influence of barriers on heat flow in high quality chemical vapor deposited diamond*. Physical Review Letters, v. 80, n. 1, 117-120, 1998.

- [26] BARJA, P.R., MANSANARES, A.M. *Photosynthetic energy storage and oxygen evolution determined through an open photoacoustic cell technique*. Instrumentation Scientific and Technology, v. 26, n. 2-3, 209-219, 1998.
- [27] BATISTA, J. A., MASANARES. A. M., DA SILVA, E. C., FOURNIER, D. *Photothermal and electroreflectance images of biased metal-oxide-semiconductor field-effect transistors: six different kinds of subsurface microscopy*. Journal of Applied Physics, v. 82, n.1, 423-427, 1997.
- [28] BATISTA, J. A., MASANARES. A. M., DA SILVA, E. C., PIMENTEL, M. B. C., JANNUZZI, N., FOURNIER, D. *Subsurface microscopy of biased metal-oxide-semiconductor field-effect transistors: photothermal and electroreflectance images*. Sensors and Actuators A, v. 71, 40-47, 1998.
- [29] MANDELIS, A., WILLIAMS, A., SIU, E. K. M.. *Photothermal wave imaging of metal-oxide-semiconductor field-effect transistors structures*. Journal of Applied Physics, v. 63, n. 1, 92-98, 1988.
- [30] WELSH, E., REICHLING, M., GÖBEL, C., SCHÄFER, D., MATHIAS, E. *Modulated thermoreflectance imaging of hidden electric current distributions in thin-film layered structures*. Applied Physics Letters, v. 61, n. 8, 916-919, 1992.
- [31] VOIGT, P., HATMANN, J., REICHLING, M., *Thermal wave imaging of electrically heated microstructures*. Journal of Applied Physics, v. 80, n. 4, 2013-2018, 1996.
- [32] THOEN, J., GLORIEUX, C. *Photoacoustic and photopyroelectric approach to calorimetric studies*. Thermochimica acta, v. 305, 137-150, 1997.
- [33] DADARLAT, D., BICAZAN, D., FRANDAS, A., MORARIU, V. V., PASCA, A., JALINK, H., Bicanic, D. *Photopyroelectric measurements of thermal parameters in margarines: influence of water content*. Instrumentation Scientific and Technology, v. 25, n.3, 235-243, 1997.
- [34] MANDELIS, A. *Laser infrared photothermal radiometry of semiconductors: principles and applications to solid-state electronics*. Solid-State Electronics, v. 42, n. 1, 1-15, 1998.

- [35] MANDELIS, A., BLEISS, R., SHIMURA, F. *highly resolved separation of carrier-and thermal-wave contributions to photothermal signals from Cr-doped silicon using rate-window infrared radiometry*. Journal of Applied Physics, v. 74, n. 5, 3431-3434, 1993.
- [36] SANTOS, R., MIRANDA, L. C. M. *Theory of the photothermal radiometry with solids*. Journal of Applied Physics, v. 52, n. 6, 4194-4198, 1981.
- [37] PAOLONI, S., WALTHER, H. G. *Photothermal radiometry of infrared translucent materials*. Journal of Applied Physics, v. 82, n. 1, 101-106, 1997.
- [38] ROSENCWAIG, A. OPSAL, J., SMITH, W. L., WILLENBORG, D. *Detection of thermal waves through optical reflectance*. Applied Physics Letters, v. 46, n.11, 1013-1015, 1985.
- [39] ROSENCWAIG, A., GERSHO, A. *Theory of photoacoustic effect with solids*. Journal of Applied Physics, v. 47, n. 1, 64-69, 1976.
- [40] BOCCARA, A. C., FOURNIER, D., BADOZ, J. *Thermooptical spectroscopy - detection by the mirage effect*. Applied Physics Letters, 36, 130-132, 1980.
- [41] PENNA, A. F. S., SHAH, J., DIGIOVANNI, A. E., CHO, A. Y, GOSSARD, A. C. *Measurements of optical absorption in single quantum well using photothermal deflection spectroscopy*. Applied Physics Letters, v. 47, n. 6, 591-593, 1985.
- [42] FRANKO, M., TRAN, C. D., *Analytical thermal lens instrumentation*. Review Scientific Instruments, v. 67, n. 1, 1-18, 1996.
- [43] BERTOLOTTI, M., LIAKHOU, G. L., LI VOTI, R. L., PAOLONI, S., SIBILIA, C. *Analysis of the photothermal deflection technique in the surface reflection scheme: theory and experiment*. Journal of Applied Physics, v. 83, n. 2, 966-982, 1998.
- [44] EICHLER, H. J., MASSMANN, F., BISELLI, E., RICHTER, K., GLOTZ, M., KONETZKE, L., YANG, X. *Laser-induced free-carrier and temperature gratings in silicon*. Physical Review B, v.36, n. 6, 3247-3253, 1987.

- [45] MANDELIS, A. WAGNER, R. E. *Quantitative deconvolution of photomodulated thermoreflectance signals from Si and Ge semiconducting samples*. Japanese Journal of Applied Physics, v. 35, n. 3, 1786-1797, 1996.
- [46] FORGET, B. C., *Caractérisation des propriétés de transport électronique du silicium par de methods photothermiques*. Paris: ESPCI, 1993. 207p. (Tese, Doutorado em Física).
- [47] WEAKLIEM, H. A. REDFIELD, D. *Temperature dependence of the optical properties of silicon*. Journal of Applied Physics, v. 50, n. 3, 1491-1493, 1979.
- [48] ROSENCWAIG, A. Thermal wave characterization and inspection of semiconductor materials and devices. In: MANDELIS, A. (ed.). *Photoacoustic and thermal wave phenomena in semiconductors*. New York: North-Holland, 1987. p. 97-135.
- [49] OPSAL, J., TAYLOR, M. W., SMITH, W. L., ROSENCWAIG, A. *Temporal behavior of modulated optical reflectance in silicon*. Journal of Applied Physics, v. 61, n. 1, 240-248, 1987.
- [50] WAGNER, R. E., MANDELIS, A. *A generalized calculation of the temperature and Drude photo-modulated optical reflectance coefficients in semiconductors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 52, n. 9, 1061-1070, 1991
- [51] ASPNES, D. E., FROVA, A. *Influence of especially dependent perturbation on modulated reflectance and absorption of solids*. Solid-State Communications, v. 7, n. 1, 155-159, 1968.
- [52] EDWARDS, D. F. Silicon. In: PALIK, E. D.(Ed.). *Handbook of Optical Constant of solids*. Washington: Academic Press, 1985. p.547-569.
- [53] JELLISON Jr, G. E., MODINE, F. A. *Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperature*. Applied Physics Letters, v. 41, n. 2, 180-182, 1982.
- [54] YARIV, A. *Quantum Electronics*, 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 299-339.
- [55] HECHT, E. *Optics*, 2ed. New York: Addison Wesley Publishing Company, 1990. 676p.

- [56] MASANARES, A. M. Optical detection of Photothermal phenomena in operating electronic devices: temperature and defect imaging. In: A. Mandelis (Ed.). *Semiconductor and Electronic Materials*. Bellingham: SPIE Press, 2000. p. 74-105.
- [57] ALMOND, D. P., PATEL, P. M. *Photothermal Science and Techniques*. London: Chapman & Hall, 1996. 241p.
- [58] BENNETT Jr., C. A., PATTY, R. R. *Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect*. Applied Optics, v. 21, n. 1, 49-54, 1982.
- [59] MANDELIS, A. *Theory of photothermal-wave diffraction and interference in condensed media*. Journal of Optics Society American, v. 6, n. 2, 298-308, 1989.
- [60] MANDELIS, A. *Diffusion waves and their uses*. Physics Today, august (parte 1), 29-34, 2000.
- [61] CARSLAW, H. S., JAEGER, J. C. *Conduction of heat in solids*. London: Oxford University Press, 1959.
- [62] BIALKOWSKI, S. E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 584. (A series of monograph on analytical chemistry and its applications, vol. 134).
- [63] MANDELIS, A. (Ed.). *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors*. New York: Elsevier Science Publishing, 1987. 480p.
- [64] MANDELIS, A., HESS, P. (Ed.). *Semiconductors and Electronic Materials*. Bellingham: SPIE Press, 2000. 353p.
- [65] BATISTA, J. A., MASANARES, A. M., da SILVA, E. C., VAZ, C. C., MIRANDA, L. C. M. *Contrast enhancement in the detection of defects in transparent layered structures: the use of optothermal interference technique in solar cell investigation*. Journal of Applied Physics, v. 88, n. 9, 5079-5086, 2000.



- [66] BATISTA, J. A., MASANARES, A. M., da SILVA, E. C., VAZ, C. C., MIRANDA, L. C. M. *Optothermal interference technique applied to the investigation of transparent layered structures*. Analytical Sciences (aceito para publicação).
- [67] BENTO, A. C., PALAGANA A. J., EVANGELISTA, L. R., BAESSO, M. L., PEREIRA, J. R. D., da SILVA, E. C., MANSANARES, A. M. *Geometrical anisotropy dependence of thermal diffusivity in lyotropic nematics: Mode mismatched thermal lens measurements*. Applied Physics Letters, v. 68, n. 24, 3371-3373, 1996.
- [68] DACAL, L. C. O., MANSANARES, A. M., da SILVA, E. C. *Heat source distribution, vertical structure, and coating influences on the temperature of operating 0.98  $\mu\text{m}$  laser diodes: Photothermal reflectance measurements*. Journal of Applied Physics, v. 84, n. 7, 3491-3499, 1998.
- [69] MAZNEV, A. A., HARTMANN, J., REICHLING, M. *Thermal wave propagation in thin films on substrates*. Journal of Applied Physics, v. 78, n. 9, 5266-5269, 1995.
- [70] HARTMANN, J., VOIGT, P., REICHLING, M. *Measuring local conductivity in polycrystalline diamond with a high resolution photothermal microscopy*. Journal of Applied Physics, v. 81, n. 7, 2966-2972, 1997.
- [71] VAZ, C. C., MIRANDA, L. C. M. European Space Power Conference, Graz, Austria. *Optical losses in space satellite solar panels: integrating sphere reflectance technique*. Graz: 1993. p.705-708 (ESA WPP- 054).
- [72] KLOCEK, P. *Handbook of Infrared Optical Materials*. New York: Marcel Dekker, 1991.
- [73] TOULOUKIAN, Y. S., POWEL, R. W., HO, C. Y., NICOLAU, M. C. *Thermal properties of Matter*. New York: Plenum, 1970. Vol. 2.
- [74] TOULOUKIAN, Y. S., POWEL, R. W., HO, C. Y., NICOLAU, M. C. *Thermal properties of Matter*. New York: Plenum, 1970. Vol. 10.
- [75] LYNCH, C. T. *Practical Handbook of Materials Science*. Boston: CRC Press, 1980.

- [76] LUQUE, A. *Solar Cells and Optics for Photovoltaic Concentration*. Bristol: Adam Hilger, 1989. (The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics)
- [77] FORGE, P. *Contributions à la mesure de la diffusivité thermique des matériaux stratifiés par la méthode mirage*. Paris: ESPCI, 1992. 239p. (Tese, Doutorado em Física)
- [78] BATISTA, J. A., TAKEUTI, D., MASANARES, A. M., da SILVA, E. C. *Contrast and sensitivity enhancement in Photothermal Reflectance Microscopy through the use of specific probing wavelengths: applications to microelectronics*. Analytical Sciences (aceito para publicação).
- [79] JELLISON Jr., G. E., MODINE, F. A. *Optical functions of silicon between 1.7 and 4.7 eV at elevated-temperatures*. Physical Review B, v. 27, n. 12, 7466- 7472, 1983.
- [80] JELLISON Jr, G. E., MODINE, F. A. *Optical functions of silicon at elevated temperatures*. Journal of Applied Physics, v. 76, n. 6, 3758-3761, 1994.
- [81] GREASON, W. D. *Electrostatic discharge: a charge driven phenomena*. Journal of Electrostatics, v. 28, 199-218, 1992.
- [82] ZUPAC, D., BAUM, K. W., SCHRIMPF, R. D., GALLOWAY, K. F. *Detection of ESD-induced noncatastrophic damage in p-channel power MOSFETs*. Journal of Electrostatics, v. 28, 241-252, 1992.
- [83] RENNINGER, R. G. *Mechanism of charged-device electrostatic discharge*. Journal of Electrostatics, v. 28, 253-283, 1992.
- [84] GREASON, W. D., CHUM, K. *Experimental study of unprotected MOS structures under EOS/ESD conditions*. Journal of Electrostatics, v. 31, 281-300, 1993.
- [85] BATISTA, J. A., MANSANARES, A. M., da SILVA, E. C., PAGANI JÚNIOR, O. J., ELEUTÉRIO FILHO, S., PIMENTEL, M. B. C., JANNUZZI, N. International Conference on Microelectronic and Packaging, XIII, 1998, Curitiba. *Photothermal Reflectance Microscopy applied to the study of electoreflectance degradation in MOSFET structures*. Curitiba, 1998. p. 430-436.

- [86] SZE, S. M. *Semiconductor Devices: physics and technology*. Singapore: John Wiley & Sons, 1985. 523p.
- [87] MCKELVEY, J. P. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Mexico: Limusa, Ed. em Espanhol, 1993. 548p.
- [88] FRIEDERICH, K., WALTHER, H. G., VON GEISAU, O. H. *A method to increase the sensitivity of temperature measurements of current-carrying microelectronic components*. Review of Scientific Instruments, v. 62. n. 3, 805-809, 1991.
- [89] MANDELIS, A., SIU, E., HO, S. *Photoacoustic spectroscopy of thin SiO<sub>2</sub> films grown on (100) crystalline Si substrates*. Applied Physics A, v.33, 153-159, 1984.
- [90] ABRAMOWITZ, M. e STEGUN, I. A.(eds.). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*. New York: Dover Publications, Inc., 1970. 1046p.
- [91] SPIEGEL, M. R. *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1973. 270p. (Coleção Shaum).