

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alexandre Pinheiro da Silva

**Implantação das Técnicas de Fotoacústica e ρc e
Aplicações em Sistemas Vítreos**

Juiz de Fora

2011

Alexandre Pinheiro da Silva

**Implantação das Técnicas de Fotoacústica e ρc e
Aplicações em Sistemas Vítreos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física

Orientadora: *Dr^a Maria José Valenzuela Bell*

Juiz de Fora

2011

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus

A minha orientadora Dra Maria José Valenzuela Bell por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho e por toda ajuda recebida.

Ao professor Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos pela paciência, conversas e constante acompanhamento do meu trabalho.

A minha esposa Luciana pelo carinho, paciência e incentivo durante todo o tempo.

Aos meus pais Antônio e Laudiceia pelo incentivo e apoio.

Aos professores Noelio O. Dantas, Signo T. Reis e Luciana R. P. Kassab pelas amostras fornecidas para realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório pela colaboração, apoio e conversas.

A todos os funcionários do departamento de Física.

A Universidade Federal de Juiz de Fora.

Aos órgãos financiadores CNPq e FAPEMIG.

Resumo

Neste trabalho vamos apresentar a implantação de duas técnicas fototérmicas: a fotoacústica de câmara aberta que possibilita encontrarmos a difusividade térmica dos materiais, e a técnica ρc que fornece o valor do produto da densidade pelo calor específico da substância, conhecido como capacidade térmica volumétrica. Utilizamos também a técnica de lente térmica para a medida da difusividade térmica e do parâmetro $\frac{dS}{dT}$ (taxa de variação do caminho óptico S). As técnicas mencionadas fornecem os parâmetros termo-ópticos (Difusividade Térmica, Condutividade Térmica e $\frac{dS}{dT}$) para materiais vítreos como os vidros ferro fosfato, telurito, borossilicato e simulado lunar JSC-1. Modelos teóricos são apresentados e testados. Mostramos que o modelo da flexão termoelástica é dominante na maioria das amostras estudadas. Exceção foi observado no caso de vidros semicondutores (ferro fosfato). Neste caso, correções foram necessárias para o modelo da flexão termoelástica, possibilitando obter: difusividade térmica, coeficiente de difusão de portadores, velocidade de recombinação dos portadores na superfície e tempo de recombinação na superfície. As técnicas foram testadas com amostras de alumínio com 99,99 % de pureza, que possuem as informações térmicas disponíveis na literatura. Nos resultados, identificamos, através da técnica fotoacústica, que o vidro ferro fosfato é um vidro semicondutor. Vidros ferro fosfato são candidatos para aplicações de vitrificação de resíduos nucleares. Comparações foram feitas com vidros borossilicato que são atualmente usados na vitrificação dos resíduos nucleares. Obtivemos a difusividade térmica, a capacidade térmica volumétrica e a condutividade térmica dos vidros do simulado lunar JSC-1 e telurito. O primeiro se mostrou eficiente para aplicações em exploração espacial e o segundo tem potencial aplicação em dispositivos fotônicos.

Palavras-chave: Fotoacústica. OPC. Difusividade Térmica. Capacidade Térmica Volumétrica. Condutividade Térmica.

Abstract

In this work we present the implantation of two photothermal techniques : the open cell photoacoustic which allows one to find thermal diffusivity of materials, and ρc technique which gives the value of the product of density by specific heat of substance, known as the volumetric heat capacity. We also used the technique of thermal lens for measurement of thermal diffusivity and the parameter $\frac{dS}{dT}$ (the temperature coefficient of the optical path S). The mentioned techniques furnished the thermo-optical parameters (Thermal Diffusivity, Thermal Conductivity and $\frac{dS}{dT}$) of glassy materials such as iron phosphate, tellurite, borosilicate glasses and lunar simulate JSC-1. Theoretical Models are presented and tested. It was shown that the model of thermoelastic bending is dominant in most samples studied. Exception is observed in the case of semiconducting glasses (iron phosphate). In this case, corrections were necessary to the bending model, and allowed one to obtain: thermal diffusivity, carrier's diffusion coefficient, carriers surface recombination velocity and surface recombination time. Techniques were tested with aluminum samples with 99.99 % purity, which have the thermal information available in the literature. As a result, we identified, through the photoacoustic technique, that iron phosphate glass is a semiconductor glass. Iron phosphate are candidates for nuclear waste vitrification applications. Comparison was made with borosilicate glasses that are currently used for nuclear waste vitrification. We also obtained the thermal diffusivity, the volumetric heat capacity and thermal conductivity of simulated lunar JSC-1 and tellurite glasses. The former proved efficient applications in space exploration and the latter has potential applications as photonic device.

Keywords: Photoacoustic. OPC. Thermal Diffusivity. Volumetric Heat Capacity. Thermal Conductivity.

Sumário

1	Introdução	19
2	Fundamentos Teóricos	23
2.1	História da Fotoacústica	24
2.2	Expressões para o Fluxo de Calor	27
2.2.1	Condução	27
2.2.2	Convecção	29
2.2.3	Radiação Térmica	30
2.3	Equações Diferenciais da Transferência de Calor por Condução	32
2.4	Ondas Térmicas	37
2.5	Teoria de Rosencwaig - Gersho (Modelo Padrão)	43
2.5.1	Difusão Térmica e suas Equações	44
2.5.2	Produção do Sinal Acústico	49
2.5.3	Casos Especiais	55
2.6	O Modelo do Pistão Composto	61
2.7	O Modelo da Flexão Termoelástica	65
2.8	Modelo Dominante na Geração do Sinal Fotoacústico	69
2.9	Modelos Aplicados em Semicondutores	71
2.9.1	Termalização Não-Radiativa Intrabanda	71
2.9.2	Recombinação Não-Radiativa de Volume	73
2.9.3	Recombinação Não-Radiativa de Superfície	73
3	Fotoacústica de Câmara Aberta (OPC)	75
3.1	OPC	76
3.1.1	Modelo de Rosencwaig e Gersho Aplicado à OPC	79

3.1.2	Modelo da Flexão Termoelástica Aplicado à OPC	81
3.1.3	Modelos para Semicondutores Aplicados à OPC	84
3.2	Montagem Experimental	85
3.3	Realização das Medidas e Tratamento dos Dados	93
3.3.1	Adequação das Amostras para a Técnica OPC	93
3.3.2	Procedimentos para as Medidas	94
3.3.3	Tratamento dos dados Experimentais	95
3.4	Variação da Temperatura nas Faces da Amostra Medida por Osciloscópio .	102
4	Capacidade Térmica Volumétrica - ρc	105
4.1	A Técnica	106
4.2	Montagem Experimental	111
4.2.1	Adequação das Amostras para a Técnica ρc	113
4.2.2	Procedimentos para as Medidas	113
5	Espectroscopia de Lente Térmica	116
5.1	Introdução	117
5.2	A Técnica	117
5.3	Montagem Experimental	120
5.4	Preparação para as Medidas	121
5.5	Procedimentos para as Medidas	122
6	Vidros	125
6.1	Vidros	126
6.1.1	Estrutura dos Vidros	126
6.2	Vidro Borossilicato	128
6.3	Vidro Ferro Fosfato	130
6.4	Vidro do Simulado de Solo Lunar JSC-1	131
6.5	Vidro Telurito	133
7	Resultados e Discussões	134
7.1	Adequação das Técnicas	135
7.1.1	Técnica OPC	135

7.1.2	Técnica ρc	140
7.2	Resultados	145
7.2.1	Vidro Borossilicato	145
7.2.2	Vidro Ferro Fosfato	149
7.2.3	Vidro do Simulado de Solo Lunar JSC-1	157
7.2.4	Vidro Telurito	162
8	Conclusões e Perspectivas Futuras	167
A	Microfone de Eletreto	171
B	Termopar	178
C	Propriedades Termofísicas da Matéria	184

Lista de Figuras

2.1	(a) Transmissor do fotofone mostrando a luz do sol antes e depois de ser modulada pelo espelho; (b) Receptor do fotofone que converte a luz modulada em som.	24
2.2	Representação esquemática do processo de transferência de calor por condução.	27
2.3	Transferência de calor em um estado estacionário entre duas superfícies com temperaturas diferentes.	29
2.4	Representação esquemática do processo de transferência de calor por convecção.	29
2.5	Representação esquemática da transferência de calor por radiação entre dois corpos com temperaturas distintas T_1 e T_2	30
2.6	Fluxo de calor entrando e saindo pelo elemento diferencial em coordenadas cartesianas.	32
2.7	Superfície onde ocorre o aquecimento localizado em $x = 0$ e no plano $y - z$	38
2.8	Amplitude da onda térmica em função da profundidade normalizada x/μ [49].	42
2.9	Fase em relação a profundidade normalizada x/μ [49].	43
2.10	Vista em corte da célula fotoacústica cilíndrica proposta por Rosencwaig e Gersho para o desenvolvimento do modelo RG.	44
2.11	Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo com a camada de gás fronteira ao sólido [38].	51
2.12	Representação da fina camada e ar de espessura $2\pi\mu_g$ se comportando como um pistão gerando uma onda acústica que propaga sobre toda a câmara.	52
2.13	Vetor Q no plano complexo com ângulo de fase φ	54
2.14	Exemplo de absorção da radiação incidente no interior de uma amostra opaca. Na figura (a) temos uma amostra transparente, na figura (b) uma amostra absorvedora e na figura (c), uma amostra opaca. Podemos observar a dependência exponencial da intensidade dada pela lei de Lambert-Beer.	56
2.15	Sólido opticamente transparente e termicamente fino ($\mu \gg \ell_a$; $\mu > \ell_\beta$).	57

2.16	Sólido opticamente transparente e termicamente fino ($\mu > \ell_a ; \mu < \ell_\beta$).	57
2.17	Sólido opticamente transparente e termicamente espesso ($\mu < \ell_a ; \mu \ll \ell_\beta$).	58
2.18	Sólido opticamente opaco e termicamente fino ($\mu \gg \ell_a ; \mu \gg \ell_\beta$).	58
2.19	Sólido opticamente opaco e termicamente espesso ($\mu < \ell_a ; \mu > \ell_\beta$).	59
2.20	Sólido opticamente opaco e termicamente espesso ($\mu \ll \ell_a ; \mu < \ell_\beta$).	59
2.21	Casos especiais da teoria fotoacústica dos sólidos. S_{PA} é o sinal fotoacústico e f a frequência de modulação.	60
2.22	Comprimento de difusão térmica para um mesmo material em frequências diferentes.	61
2.23	Expansão térmica da amostra resultante do aquecimento gerado pela radiação absorvida.	62
2.24	Flexão termoelástica causada pelo gradiente de temperatura no interior da amostra. Câmara fotoacústica omitida no desenho.	66
2.25	Representação do sistema de coordenadas cilíndricas para o modelo da flexão termoelástica onde, podemos observar o eixo de simetria x passando pelo centro da amostra.	66
2.26	Amplitude teórica em função de $\sqrt{f/f_c}$ para os três modelos de geração do sinal fotoacústico: (1) difusão térmica (modelo RG), (2) expansão térmica e (3) flexão termoelástica.	69
2.27	Fase em função de $\sqrt{f/f_c}$ sendo (1) difusão térmica (modelo RG) e (3) flexão termoelástica. A curva para a expansão térmica não foi representada pois o sinal da fase deste modelo não depende da frequência de modulação.	70
2.28	Elétron e buraco gerados pela absorção de um fóton com energia $h\nu$ maior que o gap, resultando em excesso de energia cinética nos portadores. A figura representa a relaxação dos portadores convertendo o excesso de energia cinética em calor pela emissão de fônons [54].	72
2.29	Geometria da célula fotoacústica para o desenvolvimento das equações de geração de calor para os processos de recombinação não radiativos de volume e superfície.	73
3.1	Foto do microfone de eletreto comercial.	77
3.2	Montagem da amostra no topo do microfone de eletreto em uma configuração de célula aberta.	77
3.3	Esquema do microfone de eletreto, e da amostra presa sobre o topo deste microfone, formando a câmara fotoacústica.	78
3.4	Representação esquemática da geometria da célula fotoacústica para utilização do modelo RG.	79

3.5	(a) Amostra antes da incidência da luz; (b) Após a absorção da radiação a amostra esquenta e aumenta suas dimensões, mas este aumento terá o sentido para a parte externa da câmara.	84
3.6	Esquema geral da montagem da fotoacústica de câmara aberta com todos os componentes.	86
3.7	Lâmpada de arco xenônio de 500 W de potência utilizada na montagem da OPC. . . .	86
3.8	Esquema da montagem das lentes para focar a luz na pá do chopper.	87
3.9	Gráfico da intensidade de luz incidente na amostra dada por $I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t)$. . .	88
3.10	Pá do chopper e diâmetros 1, 2 e 3 para o feixe de luz.	88
3.11	Resultado experimental para a intensidade da luz para os três casos representados na figura (3.10).	89
3.12	Microfone de eletreto comercial de dois terminais: (a) com o tecido de proteção; (b) sem o tecido de proteção. Podemos observar o orifício de entrada com 2,5 mm de diâmetro.	89
3.13	Suporte do microfone que possibilita estabilidade na medida.	89
3.14	Circuito eletrônico para alimentação do microfone.	90
3.15	Interface do programa desenvolvido em LabView para automação do experimento da fotoacústica de célula aberta.	91
3.16	Placa de aquisição de dados e automação do experimento via USB.	91
3.17	Foto da montagem experimental da técnica fotoacústica, ao fundo a mesa onde são realizadas as medidas.	92
3.18	Mesa de medidas onde podemos observar a fonte de luz, a montagem das lentes, o chopper, a fonte do microfone e o suporte da amostra.	92
3.19	Amostra recebendo luz para geração do sinal fotoacústico.	94
3.20	Exemplo da mudança dos eixos da medida do sinal fotoacústico em função da frequência de lineares (a) para logaritmos (b).	96
3.21	Exemplo de ajuste linear no gráfico ($\log \text{ Sinal } PA \times \log f$) para encontrarmos as regiões em que a amostra se comporta como termicamente fina e termicamente espessa. . . .	97
3.22	Exemplo de ajuste dos dados experimentais da fase com a equação teórica, para obtenção do parâmetro a de uma amostra metálica.	97

3.23	Ajuste dos dados experimentais do sinal fotoacústico em função da frequência com o modelo teórico para obtenção do parâmetro a que possibilita o cálculo da difusividade térmica. Podemos observar nesta figura a dependência do sinal fotoacústico com a lei exponencial.	99
3.24	Ajuste linear dos dados experimentais do sinal da fase em função da raiz quadrada da frequência para obtenção do parâmetro a que é determinado pela inclinação da reta. Observe a dependência linear da fase com a raiz da frequência de modulação.	100
3.25	Determinação da dependência do sinal fotoacústico com a frequência. Podemos observar a dependência com $f^{-1,5}$ na faixa de frequências para a recombinação não-radiativa de volume e $f^{-1,0}$ para a faixa onde ocorre a recombinação não-radiativa de superfície. . .	101
3.26	Ajuste da equação teórica da fase com os dados experimentais para determinação dos parâmetros D , τ , ν e α_a de uma amostra com características semicondutoras.	102
3.27	Oscilogramas obtidos para uma amostra de alumínio de $340\mu m$ de espessura, onde temos em (a) $f = 7Hz$ para a frequência de modulação, (b) $f = 12Hz$ e (c) $f = 20Hz$	103
3.28	Oscilograma para a amostra de alumínio de $270\mu m$ de espessura em uma frequência de $17 Hz$	104
4.1	Câmara da técnica ρc usada para encontrar a capacidade térmica volumétrica da amostra.	106
4.2	Termômetro digital utilizado na técnica da capacidade térmica volumétrica.	111
4.3	Programa de controle e aquisição de dados do termômetro digital.	112
4.4	Foto da montagem experimental para a técnica ρc . O laser pode ser visto ao fundo onde a luz é refletida por espelhos (não mostrados), direcionando o feixe para a câmara. . . .	112
4.5	Esquema da montagem experimental da técnica ρc com todos os componentes usados. .	113
4.6	Exemplo dos gráficos de aquecimento e resfriamento na realização das medidas da técnica ρc	115
5.1	Efeito de lente térmica no feixe de prova ao atravessar a amostra quando esta se encontra aquecida pelo feixe de excitação. Podemos observar em (a) lente convergente e em (b) lente divergente.	118
5.2	Modo descasado da técnica de lente térmica. Podemos observar na figura que a cintura do feixe de excitação e do feixe de prova não coincidem.	119
5.3	Esquema da montagem da técnica de lente térmica no modo descasado.	121

5.4	Sinal de lente térmica obtida no osciloscópio digital.	123
5.5	Ajuste dos dados experimentais com a equação teórica para obtenção dos parâmetros que possibilitam encontrar as propriedades térmicas das amostras.	123
5.6	Gráfico de θ obtido após variar a potência de excitação do laser.	124
6.1	Modelos bidimensionais que mostram a diferença entre (a) a estrutura regular de um cristal de SiO_2 e (b) a estrutura desordenada de um vidro também de SiO_2 [68]. . . .	126
6.2	Formação de cristal através do processo de resfriamento lento da matéria prima fundida.	127
6.3	Formação do vidro pelo processo de resfriamento rápido. T_g é a temperatura de transição vítrea.	128
6.4	Transmitância do vidro óptico BK7 [78].	130
7.1	Foto da amostra de alumínio com 99,99% de pureza da qual foi feito as amostras para adequação das técnicas.	135
7.2	Gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de alumínio de $410 \mu m$ de espessura e $5 mm$ de diâmetro.	136
7.3	Gráfico log log do sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de alumínio, podemos observar neste gráfico as frequências em que a amostra se comporta como termicamente fina $f^{-1,3}$ e termicamente espessa $f^{-0,9}$	137
7.4	Gráfico da fase em função da frequência, podemos observar neste gráfico que a fase depende da frequência de modulação.	137
7.5	Ajuste teórico com os dados experimentais possibilitando obter o parâmetro de ajuste para o cálculo da difusividade térmica do alumínio.	138
7.6	Resultado da difusividade térmica para amostras da liga de alumínio com espessuras diferentes.	139
7.7	Resultado da medida do aquecimento e resfriamento da amostra de alumínio.	141
7.8	Gráfico do aquecimento da amostra de alumínio em função do tempo com o ajuste teórico.	141
7.9	Gráfico do resfriamento da amostra de alumínio em função do tempo com o ajuste teórico.	142
7.10	Resultado encontrado para o valor da capacidade térmica volumétrica para o alumínio em diferentes espessuras.	143
7.11	Resultado encontrado para o valor da capacidade térmica volumétrica de uma amostra vítrea, mostrando o mesmo comportamento das amostras de alumínio.	144

7.12	Erro na curva de aquecimento.	145
7.13	Erro na curva de resfriamento.	145
7.14	Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra de borossilicato.	146
7.15	Ajuste linear do sinal fotoacústico revelando a dependência do sinal com $f^{-1,1}$ constando assim a região de comportamento térmico espesso para a amostra de borossilicato.	146
7.16	Ajuste teórico do sinal da fase revelando os parâmetros para o cálculo da difusividade térmica do borossilicato.	147
7.17	Resultado da técnica ρc aplicada ao vidro borossilicato e o ajuste da equação teórica para obtenção do parâmetro de ajuste τ . O valor do ρc também se encontra na figura.	148
7.18	Sinal de lente térmica na amostra de borossilicato, o ajuste dos dados experimentais retorna o valor do tempo característico da formação da lente térmica que permite o cálculo da difusividade térmica.	149
7.19	Foto da amostra de ferro fosfato.	150
7.20	Absorbância da amostra de ferro fosfato nos comprimentos de onda de 400nm a 7500nm.	150
7.21	Gráfico de Tauc para determinação do gap óptico do vidro ferro fosfato. A reta em vermelho é a extrapolação linear da curva até o eixo da energia ($\beta h\nu = 0$), que define o valor do gap	151
7.22	Sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de ferro fosfato.	152
7.23	Gráfico log-log do sinal fotoacústico revelando três dependências do sinal com a lei da potência f^ν da amostra de ferro fosfato.	152
7.24	Fase em função da frequência da amostra de ferro fosfato com o ajuste teórico na região onde o modelo da flexão termoelástica é dominante na geração do sinal fotoacústico.	153
7.25	Sinal da fase para uma amostra de silício comprovando que a forma do sinal da fase do ferrofosfato, tem característica de semicondutor.	154
7.26	Ajuste teórico dos dados experimentais da fase nas faixas de frequências em que ocorre a recombinação não-radiativa de volume e superfície, mostrando o comportamento semicondutor do vidro ferro fosfato.	155
7.27	Curva do resfriamento da amostra de ferro fosfato após ser aquecida pelo laser de argônio.	156
7.28	Foto do vidro originado do simulado de solo lunar JSC-1 que foi usado para a caracterização térmica.	157

7.29	Absorbância da amostra de vidro do simulado JSC-1 nos comprimentos de onda de 400nm a 7500nm.	158
7.30	Gráfico de Tauc para determinação do <i>gap</i> óptico do vidro de simulado lunar JSC-1. Podemos observar a extrapolação linear da curva até o eixo da energia ($\beta h\nu = 0$), para determinar o valor do <i>gap</i>	158
7.31	Sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de vidro do simulado lunar. .	159
7.32	Ajuste linear do sinal fotoacústico revelando a dependência do sinal com $f^{-1,1}$ constatando assim a região de comportamento térmico espesso.	159
7.33	Fase dependente da frequência de modulação para a amostra de vidro feito com o simulado de solo lunar JSC-1. Podemos observar o ajuste teórico com os dados experimentais.	160
7.34	Curvas de aquecimento e resfriamento para a amostra de vidro feita de simulado lunar.	161
7.35	Curva de resfriamento do vidro do simulado lunar com o ajuste teórico.	161
7.36	Dados experimentais e ajuste teórico para a curva de resfriamento da amostra matriz de telurito com a composição 33,33 TeO_2 – 33,33 PbO – 33,33 GeO_2 em (mol%). . .	163
7.37	Dados experimentais e ajuste teórico para a curva de resfriamento da amostra de telurito dopada com 0,5 (mol%) de (Au_2O_3).	164
7.38	Dados experimentais e ajuste teórico para a curva de resfriamento da amostra de telurito dopada com 1,0 (mol%) de (Au_2O_3).	164
7.39	Sinal de lente térmica das amostras de telurito. Temos: (a) matriz, (b) 0,5 (mol%) de (Au_2O_3) e (c) 1,0 (mol%) de (Au_2O_3).	165
A.1	Secção cruzada do microfone de eletreto comercial.	173
A.2	Esquema do microfone de eletreto com as dimensões usadas para o cálculo da tensão de saída.	174
A.3	Circuito de alimentação do microfone de eletreto. Podemos observar nesta figura as especificações dos componentes.	176
A.4	Extrutura de um FET de canal <i>n</i>	177
A.5	Forma correta de ligar um pré amplificador FET com polarização inversa para conseguir o controle da corrente entre a fonte e o dreno.	177
B.1	Foto de um termopar comumente encontrado nos termômetros eletrônicos.	179

B.2	Diferença de potencial na junção de dois metais diferentes resultante da difusão de elétrons na junção.	179
B.3	Em (a) a representação dos níveis de energia de Fermi para os dois metais com as respectivas funções trabalho ϕ_1 e ϕ_2 , em (b) após o contato os elétrons fluem do metal 2 para o metal 1 até atingirem o mesmo nível de Fermi e aparecer um potencial entre as superfícies de contato.	180
B.4	Duas junções idênticas a uma mesma temperatura T ligados para formar um circuito fechado. Nesta configuração a corrente elétrica é nula.	181
B.5	Junções a temperaturas diferentes, como há uma diferença de potencial entre as junções, uma corrente elétrica aparece no circuito.	181
B.6	Voltímetro ligado entre as junções para medir a diferença de potencial entre estas junções que são dependentes da diferença de temperatura entre elas.	182

Lista de Tabelas

2.1	Comprimento de difusão térmica de vários materiais para três frequências de modulação da luz incidente (valores aproximados).	42
5.1	Tabela com os valores dos parâmetros da montagem de lente térmica.	122
6.1	Composição (<i>mol%</i>) do vidro borossilicato.	129
6.2	Composição (<i>wt.%</i>) dos principais constituintes no simulado lunar JSC-1, das amostras das missões Apollo 14 e Apollo 17.	132
7.1	Resultado para o valor do ρc do alumínio.	142
7.2	Resultados encontrados para a amostra de borossilicato.	149
7.3	Resultados encontrados para a amostra de ferro fosfato.	156
7.4	Resultados encontrados para a amostra do simulado lunar JSC-1.	162
7.5	Resultado para a capacidade térmica volumétrica das amostras de telurito.	165
7.6	Resultados encontrado para a amostra de telurito.	166
B.1	Especificação de alguns tipos de termopares com seus códigos de identificação, material de fabricação e faixa de temperaturas para utilização.	183
C.1	Propriedades termofísicas de alguns sólidos metálicos a temperatura de 300K [48].	185
C.2	Propriedades termofísicas de alguns sólidos não - metálicos a temperatura de 300K [48].	186
C.3	Propriedades termofísicas de outros materiais a temperatura de 300K [48].	186
C.4	Emissividade de alguns materiais a temperatura de 300K [48].	187

Lista de Símbolos

Grandeza	Denominação	Unidade (SI)
ϕ	fluxo de calor	$\frac{W}{m^2}$
q	taxa de transferência de calor	W
k	condutividade térmica	$\frac{W}{mK}$
h	coeficiente de transferência de calor por convecção	$\frac{W}{m^2K}$
σ_{sb}	constante de Stefan-Boltzmann	$\frac{W}{m^2T^4}$
ε	emissividade	-
\dot{g}	taxa de energia gerada por unidade de volume	$\frac{W}{m^3}$
ρ	densidade	$\frac{kg}{m^3}$
c	calor específico	$\frac{J}{cm^3K}$
α	difusividade térmica	$\frac{m^2}{s}$
α_t	coeficiente de expansão térmica	K^{-1}
σ	coeficiente complexo de difusão térmica	m^{-1}
κ	vetor de onda das ondas térmicas	m^{-1}
μ	comprimento de difusão térmica	m
l_a	espessura da amostra	m
l_s	espessura do suporte	m
l_g	espessura do gás	m
β	coeficiente de absorção óptica	m^{-1}
l_β	comprimento de absorção óptica	m
η	eficiência de conversão luz em calor	-
D	coeficiente de difusão de portadores	$\frac{m^2}{s}$
τ	tempo de recombinação banda-para-banda	s
v	velocidade de recombinação de portadores na superfície	$\frac{m}{s}$
f_c	frequência característica	Hz

t_c	tempo característico para formação da lente térmica	s
ω_p	raio do feixe de prova na amostra	m
ω_{0e}	cintura do feixe de excitação	m
ω_{0p}	cintura do feixe de prova	m
λ_e	comprimento de onda do feixe de excitação	m
λ_p	comprimento de onda do feixe de prova	m
P_e	potência do feixe de excitação	W
P_p	potência do feixe de prova	W

Capítulo 1

Introdução

O estudo das características térmicas de materiais utilizando técnicas fototérmicas não é privilégio da atualidade, encontramos, na literatura, décadas de pesquisas relacionando essas técnicas. Desenvolvimentos ao longo dos anos ocorreram tanto nas teorias como nos equipamentos utilizados nas técnicas, onde podemos citar: o desenvolvimento do laser que abriu vários caminhos para o melhoramento das técnicas, computadores que facilitaram muito a aquisição e tratamento dos dados, programas avançados de tratamento de dados, microfones mais sensíveis, amplificadores entre outros. Hoje podemos encontrar vários trabalhos relacionando as técnicas fototérmicas que utilizamos [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8], vários resultados e aplicações, mas nenhum deles trás um aprofundamento criterioso das técnicas, tanto na montagem quanto na calibração e realização das medidas. Tivemos como meta descrever as técnicas de forma completa, desde a parte prática (montagem) até o embasamento teórico.

Utilizamos para medida da difusividade térmica, a fotoacústica de célula aberta denominada OPC (Open Cell Photoacoustic) e a técnica de lente térmica. Para a medida da capacidade térmica volumétrica foi usada a técnica ρc . Esta técnica complementa a técnica de lente térmica para determinação da taxa de variação do caminho óptico. Uma outra informação importante dos materiais, que é a condutividade térmica, pode ser obtida pelo conhecimento da difusividade térmica e do valor do ρc . Com estas três técnicas conseguimos fazer uma completa caracterização térmica dos materiais.

Na construção de equipamentos, em geral, é importante saber as características térmicas dos materiais a serem utilizados para uma melhor eficiência no funcionamento, desde motores, revestimentos de barreiras térmicas, células-combustíveis, dissipadores de calor para dispositivos eletrônicos, materiais ortodônticos, aplicações no controle de lixo radioativo e muitas outras aplicações.

A difusividade térmica é uma importante informação para caracterização de materiais, o seu valor é único para cada substância. Podemos relacionar a difusividade com o calor transmitido em relação ao armazenado pelo material. Materiais com elevados valores de difusividade responderão rapidamente a mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com reduzida difusividade responderão mais lentamente.

A técnica fotoacústica de uma forma geral (célula aberta e fechada) pode ser aplicada a vários tipos de materiais como por exemplo: polímeros [9] [10], semicondutores

[11] [12], líquidos [13], pó [14], cerâmicas [15], metais [16], vidros [17] [18] [19], materiais biológicos vivos como folhas, células humanas [20] [21], e outros. Neste trabalho serão abordados materiais vítreos, faremos a caracterização térmica do vidro borossilicato com óxido de chumbo, do vidro ferro fosfato, os quais tem interesse em aplicações de resíduos nucleares na substituição do borossilicato, do vidro Telurito com interesse em aplicações opto-eletrônicos. Além destes, também será estudado o vidro do simulado lunar JSC-1 que tem interesse em aplicações de exploração espacial. Na literatura, encontramos trabalhos aplicados a vidros feitos a partir do simulado lunar com espectroscopia EPR, Mössbauer, difração de raio-X, análises químicas [22] [23], mas não encontramos informações térmicas como a difusividade, a condutividade e a capacidade térmica volumétrica. Aplicamos então o vidro de simulado de solo lunar JSC-1 nas técnicas fotoacústica e ρc para contribuímos com estas informações.

Além da OPC e da lente térmica, existem outras técnicas utilizadas para medir a difusividade térmica como: o método da diferença de fase [24], detecção por "efeito miragem"(Photothermal Beam Deflection PBD) [25], método do pulso transiente [26], Laser - Flash [27], mas não nos aprofundaremos nestas outras técnicas.

Utilizamos a OPC por ser uma técnica de montagem simplificada, por não ser necessário nenhuma câmara que aumentaria a complexidade da montagem, o microfone (componente utilizado na técnica) é barato e fácil de encontrar, pelos elementos ópticos necessários para montagem já existentes em nosso laboratório assim como os equipamentos eletrônicos, pelos ótimos resultados em uma variedade de amostras, principalmente nas amostras vítreas que são de nosso interesse e as condições de aquecimento serem similares as que estes materiais sofrerão quando em funcionamento como dispositivos ópticos.

Iniciaremos no capítulo 2 um resumo histórico e o embasamento teórico necessário para entender as técnicas. Em seguida, no capítulo 3, iniciaremos o aprofundamento da primeira técnica utilizada, a fotoacústica de célula aberta conhecida como OPC, citaremos a teoria de Rosencwaig e Gersho (Teoria RG) que foi a primeira teoria que explicava os fenômenos ocorridos na fotoacústica dos sólidos e chegaremos as teorias hoje utilizadas. Em seguida, mostraremos o aparato experimental e o procedimento para realização das medidas e tratamento dos dados. O próximo passo, referindo-se ao capítulo 4, iniciaremos o estudo da técnica ρc , com o mesmo objetivo do capítulo 3, o de entender todos os passos

desde a montagem até as medidas e tratamento dos dados. No capítulo 5, falaremos brevemente da técnica da lente térmica, mas não teremos uma abordagem tão ampla por já possuírem alguns trabalhos que serão citados no decorrer do capítulo e que trazem as técnicas em detalhes. No capítulo 6 falaremos brevemente dos vidros e apresentaremos as amostras estudadas. Já no capítulo 7, encontraremos os resultados e discussões, e no capítulo 8 as devidas conclusões. No final deste trabalho encontram-se três apêndices, onde os dois primeiros contendo o funcionamento de dois elementos fundamentais das técnicas que são o microfone de eletreto e o termopar, e o terceiro com tabelas onde se encontram valores termofísicos de alguns materiais.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo apresentaremos um breve histórico da fotoacústica e em seguida será iniciada a fundamentação teórica para a compreensão das técnicas utilizadas para caracterizarmos termicamente as amostras estudadas.

2.1 História da Fotoacústica

O efeito fotoacústico foi descoberto acidentalmente no século XIX por Alexander Graham Bell [28] enquanto trabalhava em seu novo projeto, o fotofone. O fotofone, figura (2.1), foi construído para transmitir uma chamada telefônica a grandes distâncias através de um fluxo de luz modulado. O equipamento era formado por um tubo que possuía em uma das extremidades um diafragma, um espelho preso neste diafragma que vibrava ao se falar pelo tubo, uma célula de selênio, um receptor de telefone elétrico e uma fonte de luz (onde se utilizava o sol). Um fluxo de luz solar era então modulado pelo espelho que vibrava com a voz e incidia na célula de selênio. O selênio tem a propriedade de variar sua resistência elétrica com a intensidade da luz incidente, assim, aproveitando esta propriedade, foi incorporado na célula um circuito de telefone elétrico convencional no qual era possível gerar um sinal elétrico que dava origem a um som na frequência de modulação da luz solar.

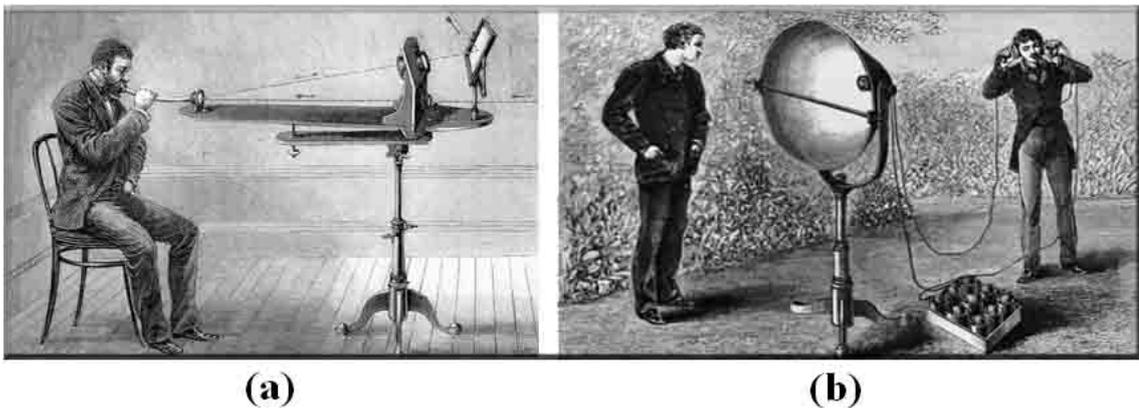


Figura 2.1: (a) Transmissor do fotofone mostrando a luz do sol antes e depois de ser modulada pelo espelho; (b) Receptor do fotofone que converte a luz modulada em som.

A descoberta ocorreu quando Bell percebeu que um som audível podia ser produzido com a incidência de um feixe de luz solar, rapidamente interrompido (1000 Hz), em substâncias sólidas na forma de diafragma conectado a um tubo sonoro. Foi o primeiro sinal fotoacústico detectado.

Em uma publicação em 1881 [29], Bell descreveu em detalhes suas investigações sobre este novo efeito. Ele demonstrou que o efeito fotoacústico em sólidos dependia da absorção da luz e que a intensidade do sinal acústico dependia da capacidade de absorção da luz pelo material. Concluiu que a natureza dos raios que geram os efeitos sonoros em diferentes substâncias dependem da substância e que o som é, em cada caso, devido a determinados raios do espectro que são absorvidos pelo material. Bell deduziu corretamente a dependência da absorção óptica para o efeito fotoacústico.

Através da descoberta de Bell entre os anos 1880 e 1881, o efeito fotoacústico ganhou interesse e envolvimento de notáveis cientistas como Rayleigh [30], Röntgen [31] e Tyndall [32] que deram importantes contribuições. O efeito para amostras gasosas foi bem entendido nos anos que seguiram a 1880 pois as leis básicas dos gases eram bem compreendidas. Já para as amostras líquidas e sólidas o efeito não era explicado. Bell na tentativa de explicar o sinal audível obtidos de seus experimentos com amostras sólidas porosas e escuras pensou na hipótese [29] de que a luz modulada ao atingir as partículas da amostra gera um aquecimento destas partículas que resulta uma expansão que diminui os espaços de ar (ou poros). Assim, o ar deveria ser expelido da amostra como uma esponja com água expelle a água ao ser pressionada, o ar expelido gera uma expansão do ar em contato com a amostra dentro da célula. Quando a luz era interrompida, o processo ocorria de maneira inversa, as partículas se contraem gerando um vácuo parcial forçando o ar a entrar novamente nos poros. O processo de interrupção da luz gerava então ondas de pressão dentro da célula gerando o sinal fotoacústico. Para amostras sólidas na forma de discos finos e flexíveis, Bell adotava a teoria de Rayleigh [30] que considerava como fonte primária do sinal fotoacústico a vibração mecânica do disco, o sinal era gerado pela expansão e contração da amostra resultado do aquecimento intermitente. Mercadier (1881) [33] e Preece (1881) [34] desenvolveram uma explicação para o efeito fotoacústico em sólidos e líquidos. Eles afirmaram que o efeito se deve principalmente ao movimento vibratório resultante do aquecimento periódico da camada de gás aderente à superfície do sólido. Se aproximaram muito da teoria atualmente aceita.

Embora inicialmente o interesse pelo efeito fotoacústico tenha sido grande, com o passar do tempo, ele foi cessando, devido as dificuldades de operacionalização já que o detector era o próprio ouvido, se tornando apenas uma curiosidade científica.

Após a invenção do microfone, a primeira aplicação deste dispositivo na fotoacústica foi por volta de 1930 no estudo de absorção dos gases, sendo usado para analisar as concentrações das misturas gasosas [35]. Os efeitos fotoacústicos foram estudados e limitados para gases até por volta de 1970. A retomada do efeito fotoacústico em sólidos se deve aos trabalhos de Parker [36] e Allan Rosencwaig [37] em 1973. A teoria de Rosencwaig-Gersho [38] em 1976 para o efeito fotoacústico de uma amostra sólida em uma célula fotoacústica gerou uma teoria compreensível que levou a um rápido desenvolvimento e aplicação da técnica. A partir deste momento inúmeras foram as publicações mostrando a grande aplicabilidade no estudo de materiais. No Brasil, o efeito fotoacústico foi introduzido na década de 1980 por Helion Vargas [39] [40], no Instituto de Física da Unicamp.

Uma técnica de detecção de radiação foi desenvolvida através do uso de um transdutor piezoelétrico (estes transdutores convertem a pressão exercida sobre eles em sinal elétrico) diretamente fixado sobre a amostra [41] para detectar as variações das dimensões da amostra, posteriormente, Helander [63] desenvolveu a técnica da fotoacústica de célula aberta (OPC) mantendo a amostra sobre o transdutor mas eliminando a necessidade da câmara tradicional. Uma versão modificada da OPC foi proposta por McQueen [62], onde a amostra é colocada sobre uma fina janela de safira e iluminada através da safira. Estas técnicas funcionavam como detectores de radiação que eram usados para determinar espectros de absorção óptica, transmissão entre outras aplicações. Posteriormente, Silva [42] utilizou um microfone de eletreto (maiores detalhes deste dispositivo no apêndice A) para substituir o cristal piezoelétrico propondo um novo detector de radiação, onde o material absorvedor era montado diretamente sobre o microfone sem a necessidade de nenhuma câmara adicional.

Perondi e Miranda em 1987 [43] mediram a difusividade térmica utilizando a fotoacústica de célula aberta proposta por Silva, fixando as amostras diretamente sobre o microfone de eletreto. Iniciou-se um novo conceito de fotoacústica onde não era mais necessário a utilização da câmara tradicional utilizando apenas a amostra sobre o microfone. Esta nova técnica foi denominada fotoacústica de célula aberta conhecida como OPC (Open Cell Photoacoustic). No entanto, a câmara fotoacústica tradicional, com a câmara e o microfone na parede lateral ainda é utilizada.

Na literatura podemos encontrar trabalhos com resultados de medidas da difusividade

térmica de vários materiais utilizando a OPC e, em particular, na utilização desta técnica em vidros [44] [45] [46] que é o nosso principal interesse.

2.2 Expressões para o Fluxo de Calor

Para compreender as técnicas que foram utilizadas para obter as propriedades térmicas dos materiais, precisamos explorar como as propriedades termofísicas das substâncias afetam o fluxo de calor.

Sempre que houver uma diferença de temperatura em um meio, ou entre corpos, haverá, necessariamente, transferência de calor. Iniciaremos então com um estudo dos caminhos pelos quais ocorrem estas transferências que pode ser pela combinação de três processos: condução, convecção e radiação, e obter suas expressões matemáticas.

2.2.1 Condução

Este tipo de transferência de calor só pode ocorrer em meios materiais (sólidos e fluidos), sem que haja movimento do próprio meio. Em sólidos, a energia é transferida pela vibração da rede e, no caso dos metais puros, a contribuição por elétrons de condução é dominante, diferente de metais impuros, em que o livre caminho médio dos elétrons é reduzido por colisões com impurezas ou imperfeições e a contribuição dos fônons (quantum de energia da vibração da rede) pode ser da mesma ordem que a contribuição dos elétrons [47]. A figura (2.2) ilustra esquematicamente o processo de transferência de calor por condução para um sólido.

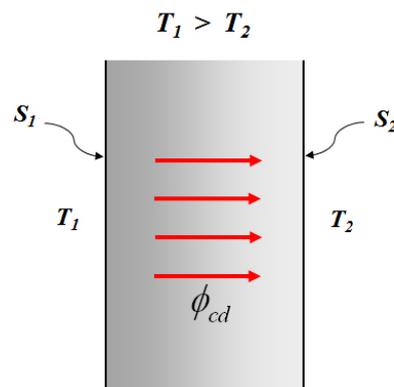


Figura 2.2: Representação esquemática do processo de transferência de calor por condução.

Nesta figura ϕ_{cd} representa o fluxo de calor por condução da superfície S_1 para a superfície S_2 e T_1 e T_2 são as respectivas temperaturas destas superfícies.

A equação para o fluxo de calor por condução é dado pela expressão:

$$\phi_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.1)$$

A equação (2.1) é conhecida como **lei de Fourier** e representa a taxa de transferência de calor na direção x por unidade de área que é proporcional ao gradiente de temperatura nesta direção, $\frac{\partial T}{\partial x}$. A unidade para o fluxo de calor é $\frac{W}{m^2}$. A constante de proporcionalidade k , que é uma característica do meio condutor, é a condutividade térmica ($\frac{W}{mK}$) que é uma importante propriedade térmica dos materiais e o sinal menos na equação é devido da transferência de calor ocorrer na direção do decréscimo da temperatura. Quanto maior a condutividade térmica, melhor condutora de calor é a substância, ou seja, maior a corrente térmica por unidade de área, para um dado gradiente de temperatura. No Apêndice C podemos encontrar o valor de k para alguns materiais.

O fluxo de calor é uma grandeza vetorial podendo ser escrito da forma

$$\vec{\phi}_{cd} = -k \vec{\nabla} T \quad (2.2)$$

Nas condições de estado estacionário mostrado na figura (2.3), com a distribuição de temperaturas linear, o gradiente de temperatura pode ser representado como

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L} \quad \text{onde } T_2 < T_1 \quad (2.3)$$

portanto, o fluxo de calor passa a ser

$$\phi_{cd} = k \frac{T_1 - T_2}{L} \quad (2.4)$$

$$\phi_{cd} = k \frac{\Delta T}{L} \quad (2.5)$$

Para obter a taxa de transferência de calor por condução q_{cd} (W), devemos fazer o produto do fluxo de calor (2.1) pela área que ocorre a condução, logo:

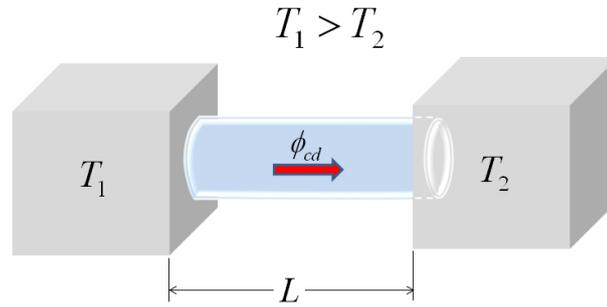


Figura 2.3: Transferência de calor em um estado estacionário entre duas superfícies com temperaturas diferentes.

$$q_{cd} = \phi_{cd}A \quad (2.6)$$

2.2.2 Convecção

A transferência de calor por convecção se refere à transferência de calor que ocorrerá entre uma superfície e um fluido em movimento quando estiverem a diferentes temperaturas. Uma característica deste processo é a transferência de calor pelo movimento do próprio fluido, que constitui uma corrente de convecção. A figura (2.4) mostra a representação da transferência de calor de um sólido por convecção, o fluido em contato com o sólido recebe calor e se aquece dando origem às correntes de convecção.

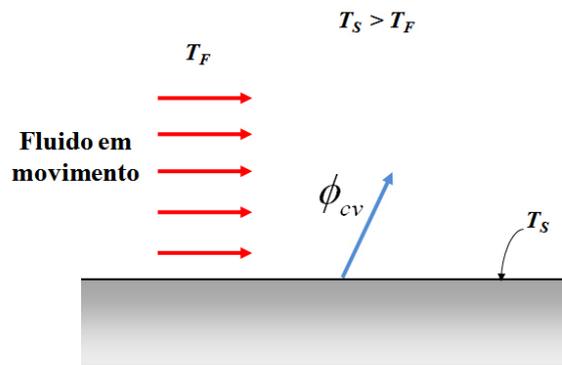


Figura 2.4: Representação esquemática do processo de transferência de calor por convecção.

A equação para o fluxo de calor é dada por:

$$\phi_{cv} = h(T_S - T_F) \quad (2.7)$$

onde ϕ_{cv} representa o fluxo de calor por convecção ($\frac{W}{m^2}$). A constante de proporcionalidade

h é o coeficiente de transferência de calor por convecção ($\frac{W}{m^2K}$). T_S e T_F são as temperaturas da superfície e do fluido, respectivamente. A equação (2.7) é conhecida como **lei do resfriamento de Newton**.

2.2.3 Radiação Térmica

Na radiação térmica, o calor é transferido de um ponto a outro através de radiação eletromagnética que se propaga mesmo através do vácuo. Todo corpo, com temperatura não nula, emite esse tipo de radiação para o meio que o cerca e dele absorve. A matéria em um estado condensado emite um espectro contínuo de radiação. A figura (2.5) ilustra este processo.

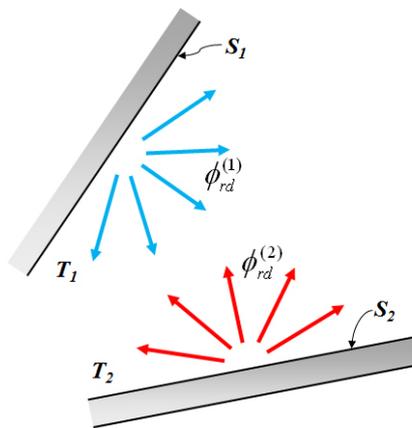


Figura 2.5: Representação esquemática da transferência de calor por radiação entre dois corpos com temperaturas distintas T_1 e T_2 .

Para este tipo de transferência de calor, o fluxo máximo emitido por um corpo é dado pela **lei de Stefan-Boltzmann**

$$\phi_{rd} = \varepsilon \sigma_{sb} T_s^4 \quad (2.8)$$

onde ϕ_{rd} representa o fluxo de calor por radiação, T_s a temperatura absoluta da superfície, σ_{sb} é a constante de Stefan-Boltzmann que possui o valor: $\sigma_{sb} = 5,67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 T^4}$ e ε é a emissividade do corpo que caracteriza as propriedades radiativas da superfície, podemos observar alguns exemplos de emissividade de alguns materiais na tabela (C.4) do apêndice C. Existe um radiador perfeito onde podemos considerar $\varepsilon = 1$, chamado corpo negro.

Estes corpos emitem espectros térmicos de caráter universal, suas superfícies absorvem toda a radiação térmica incidente sobre elas. O nome corpo negro é pelo fato de o corpo não refletir luz e, portanto, são negros.

Duas características importantes destes corpos são:

- Um corpo negro absorve toda radiação incidente, independente do comprimento de onda e da direção;
- Para uma dada temperatura, nenhuma superfície pode emitir mais energia do que um corpo negro.

Um exemplo de um quase corpo negro seria qualquer objeto coberto com uma camada de fuligem. A equação (2.8) para o corpo negro pode ser escrita da seguinte forma:

$$\phi_{rd} = \sigma_{sb} T_s^4 \quad (2.9)$$

A emissividade de um corpo indica a eficiência com que a superfície emite comparada com este emissor ideal.

Na prática, ocorre a troca de calor entre uma pequena superfície e o meio que envolve esta superfície, assim, a superfície irradia calor para o meio e recebe deste uma certa quantidade de calor, resultando em uma taxa de transferência de calor dado pela seguinte expressão:

$$q_{rd} = \varepsilon \sigma_{sb} A (T_s^4 - T_m^4) \quad (2.10)$$

onde A é a área do corpo e T_m é a temperatura absoluta do meio que o circunda. O fluxo de calor por radiação, é dado por:

$$\phi_{rd} = \frac{q_{rd}}{A} \quad (2.11)$$

2.3 Equações Diferenciais da Transferência de Calor por Condução

Vamos agora deduzir as equações diferenciais para a transferência de calor e aplicar em alguns casos especiais que serão definidos no final desta seção. Para isso, vamos considerar a transferência de calor por condução sendo de principal interesse¹.

Um dos objetivos principais da análise da condução de calor é determinar o campo de temperaturas em um meio resultante das condições impostas em suas fronteiras. Para a determinação da distribuição espacial e temporal da temperatura em um meio aplicaremos o princípio da conservação da energia em um elemento de volume diferencial dV deste meio denominado volume controle, identificaremos o processo de transferência de calor e, utilizando as equações relacionadas a essa transferência de calor obtidas na seção anterior, obteremos uma equação diferencial que junto das condições de contorno prescritas, resulta na distribuição de temperaturas procurada.

Aplicaremos o princípio de conservação da energia para os fluxos de energia térmica sobre o elemento de volume diferencial dV representado na figura (2.6).

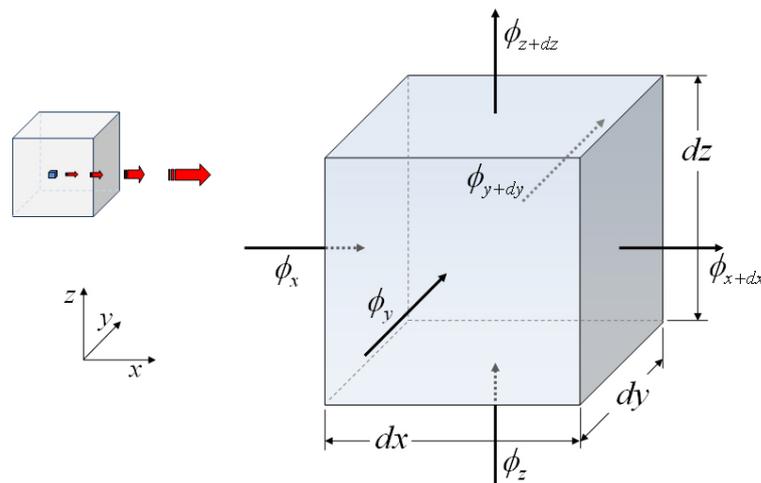


Figura 2.6: Fluxo de calor entrando e saindo pelo elemento diferencial em coordenadas cartesianas.

Podemos observar os fluxos de calor que entram e saem do volume diferencial atravessando as dimensões dx , dy e dz . Pelo princípio de conservação da energia, temos:

¹A convecção poderá ser desprezada pelo pequeno volume de ar da câmara e a radiação térmica será tratada quando estudarmos a técnica ρc , onde é feito vácuo no interior da câmara o que resume a troca de calor por radiação.

$$\Phi_e + \Phi_g - \Phi_s = \Phi_{st} \quad (2.12)$$

onde:

$\Phi_e \rightarrow$ fluxo de energia total que entra em dV

$$\Phi_e = \phi_x + \phi_y + \phi_z \quad (2.13)$$

$\Phi_g \rightarrow$ é a energia gerada neste elemento de volume

$$\Phi_g = \dot{g}dxdydz \quad (2.14)$$

onde \dot{g} representa a taxa de energia gerada por unidade de volume no meio $\left(\frac{W}{m^3}\right)$

$\Phi_s \rightarrow$ fluxo de energia que sai do elemento de volume

$$\Phi_s = \phi_{x+dx} + \phi_{y+dy} + \phi_{z+dz} \quad (2.15)$$

$\Phi_{st} \rightarrow$ é a energia armazenada no sistema

A energia armazenada gera um aumento da temperatura do sistema causada pela transferência de uma pequena quantidade de calor na forma de calor sensível, logo:

$$dQ = dmc\Delta T \quad (2.16)$$

Fazendo a derivada parcial desta equação em relação ao tempo, obtemos

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = dmc \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.17)$$

como a massa diferencial pode ser escrita da forma $dm = \rho dxdydz$ e $\frac{\partial Q}{\partial t}$ o fluxo de calor, obtemos

$$\Phi_{st} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \quad (2.18)$$

sendo ρ a densidade e c o calor específico do meio. Neste instante, é importante destacar o significado do produto ρc que é um valor importante encontrado por uma de nossas técnicas que será descrita em um momento oportuno. O valor do ρc **representa a**

capacidade de um material de armazenar energia térmica $\left(\frac{J}{m^3 K}\right)$. Muitos sólidos e líquidos que são considerados bons meios para o armazenamento de energia, possuem valores para o ρc comparáveis a [48]:

$$\rho c > 1 \frac{MJ}{m^3 K}$$

os gases por possuírem baixas densidades são muito pouco adequados para o armazenamento de energia térmica, possuindo valores da ordem de

$$\rho c \approx 1 \frac{kJ}{m^3 K}$$

Podemos encontrar nas tabelas (C.1, C.2 e C.3) do apêndice C, valores para densidade e calor específico para uma variedade de materiais.

Na expressão (2.18), $\rho c \frac{\partial T}{\partial t}$ é a taxa de variação com o tempo da energia térmica do meio por unidade de volume.

É importante destacar que Φ_g e Φ_{st} representam processos físicos diferentes. O termo referente à geração de energia Φ_g é a manifestação de algum processo de conversão de energia, envolvendo, de um lado, a energia térmica e, de outro, alguma outra forma de energia, como energia química, elétrica ou nuclear. O termo é positivo (uma fonte) se a energia térmica está sendo gerada no material à custa de alguma outra forma de energia; e ele é negativo (um sumidouro) se energia térmica está sendo consumida. Por outro lado, o termo relativo ao acúmulo de energia Φ_{st} se refere à taxa de variação da energia térmica acumulada pela matéria.

Inserindo as expressões (2.13), (2.14), (2.15) e (2.18) na equação (2.12), encontramos a equação para a conservação da energia:

$$\phi_x + \phi_y + \phi_z + \dot{g}dx dy dz - \phi_{x+dx} - \phi_{y+dy} - \phi_{z+dz} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (2.19)$$

Usando a lei de Fourier (2.1) podemos escrever para os fluxos de calor que entram no elemento de volume dV , nas direções x , y e z :

$$\phi_x = -kdydz \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_x \quad (2.20a)$$

$$\phi_y = -kdx dz \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_y \quad (2.20b)$$

$$\phi_z = -kdx dy \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_z \quad (2.20c)$$

E para o fluxo de calor que sai de dV usamos a expansão de Taylor, onde negligenciamos termos de ordem superior, resultando em:

$$\phi_{x+dx} = \phi_x + \frac{\partial \phi_x}{\partial x} dx \quad (2.21a)$$

$$\phi_{y+dy} = \phi_y + \frac{\partial \phi_y}{\partial y} dy \quad (2.21b)$$

$$\phi_{z+dz} = \phi_z + \frac{\partial \phi_z}{\partial z} dz \quad (2.21c)$$

Substituindo as equações (2.21) na equação da conservação da energia (2.19), encontramos:

$$\begin{aligned} \phi_x + \phi_y + \phi_z + \dot{g}dxdydz - \phi_x - \frac{\partial \phi_x}{\partial x} dx - \phi_y - \frac{\partial \phi_y}{\partial y} dy - \\ - \phi_z - \frac{\partial \phi_z}{\partial z} dz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$-\frac{\partial \phi_x}{\partial x} dx - \frac{\partial \phi_y}{\partial y} dy - \frac{\partial \phi_z}{\partial z} dz + \dot{g}dxdydz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \quad (2.23)$$

substituindo agora as equações (2.20) na equação (2.23), encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(kdydz \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx + \frac{\partial}{\partial y} \left(kdx dz \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial}{\partial z} \left(kdx dy \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz + \\ + \dot{g}dxdydz = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \end{aligned} \quad (2.24)$$

A equação (2.24) é a forma geral, em coordenadas cartesianas, da equação de difusão

térmica. Através desta equação, podemos obter a distribuição de temperatura $T(x, y, z)$ em função do tempo.

Esta equação nos diz que em qualquer ponto do meio material, a taxa líquida de transferência de energia por condução de calor para o interior de um elemento de volume do meio, somado a taxa volumétrica de geração de energia térmica dentro deste elemento de volume, deverá ser igual a taxa de variação da energia térmica armazenada em qualquer ponto do meio material.

Vamos aplicar a equação diferencial para a difusão do calor (2.24) em quatro casos especiais.

1. Condutividade Térmica do Material Isotrópico

Considerando a condutividade térmica do material sendo independente da direção considerada, a equação diferencial para a difusão do calor pode ser escrita da forma:

$$\begin{aligned} k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx dy dz + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} dx dy dz + k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} dx dy dz + \dot{q} dx dy dz &= \\ &= \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \end{aligned} \quad (2.25)$$

dividindo todos os termos pela dimensão do volume de controle $dx dy dz$, obtemos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.27)$$

onde $\alpha = \frac{k}{\rho c}$, que é a razão entre a condutividade térmica e a capacidade térmica volumétrica, é definida como *difusividade térmica* e tem como unidade $\left(\frac{m^2}{s}\right)$.

A **difusividade térmica** mede a capacidade do material de conduzir energia térmica (k) em relação à sua capacidade de armazená-la (ρc). Materiais com elevada difusividade térmica responderão rapidamente a mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com reduzida difusividade térmica responderão

mais lentamente, levando mais tempo para atingir uma nova condição de equilíbrio. Os sólidos metálicos possuem elevados valores para a difusividade térmica, ao contrário dos não metálicos que possuem valores mais baixos. Nas tabelas (C.1, C.2 e C.3) podemos encontrar o valor da difusividade térmica de alguns materiais.

2. Ausência de Calor Interno Gerado

Neste caso, temos $\dot{g} = 0$ na equação (2.27), resultando:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.28)$$

esta equação é denominada *equação de difusão* e conhecida como **equação de Fourier**.

3. Estado Estacionário com Geração de Calor Interno

Não temos energia armazenada, assim temos $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0$, logo

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g(x, y, z)}{k} = 0 \quad (2.29)$$

onde $g(x, y, z)$ é o calor gerado em todo volume do meio que é constante. Esta equação é conhecida como **equação de Poisson**.

4. Estado Estacionário e Nenhuma Geração de Calor Interno

Aqui temos $\dot{g} = 0$ e $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = 0$.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (2.30)$$

que é conhecida como **equação de Laplace**.

Esta equação nos diz que o fluxo de calor é constante na direção da transferência.

2.4 Ondas Térmicas

Nesta seção vamos estudar uma importante propriedade da transferência de calor nos materiais na forma de um fluxo de calor harmônico que é conceituada de "ondas térmicas".

Estudaremos a geração destas ondas e como elas se propagam em um meio.

Vamos considerar que o aquecimento de um meio seja através de ondas planas e harmônicas da forma

$$I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t) \quad (2.31)$$

onde I_0 é a intensidade da fonte, ω a frequência angular de modulação e t o tempo. Consideremos também o meio isotrópico, homogêneo e semi-infinito. A superfície na qual ocorre o aquecimento se encontra no plano $y - z$ e em $x = 0$, conforme representado na figura (2.7).

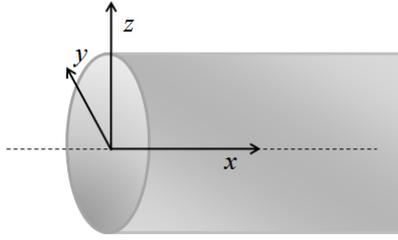


Figura 2.7: Superfície onde ocorre o aquecimento localizado em $x = 0$ e no plano $y - z$.

A distribuição de temperatura dentro do sólido pode ser obtida resolvendo a equação de difusão térmica (2.28) na direção x , obtendo então

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad em \ x > 0 \ e \ t > 0 \quad (2.32)$$

Considerando que toda energia térmica produzida na superfície se propaga por condução para dentro do sólido, temos da equação de fluxo de calor por condução dado por (2.1) e do fluxo de energia incidente (2.31):

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t) \quad (2.33)$$

Sendo $\cos \omega t$ a parte real de $e^{(i\omega t)}$, podemos escrever (2.33) na forma complexa dada a seguir

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = \operatorname{Re} \left[\frac{1}{2} I_0 \left(1 + e^{(i\omega t)} \right) \right] \quad \text{em } x = 0 \text{ e } t > 0 \quad (2.34)$$

Podemos observar por esta expressão que o aquecimento é produzido por duas componentes, a primeira que gera um aquecimento contínuo $\frac{I_0}{2}$ e a segunda que gera um aquecimento alternado $\frac{I_0}{2} e^{i\omega t}$ com a frequência de modulação. Vamos considerar a partir de agora somente o segundo tipo de aquecimento que é o de interesse momentâneo.

Como solução da equação (2.32) podemos considerar a seguinte expressão:

$$T(x, t) = \operatorname{Re} \left(T(x) e^{(i\omega t)} \right) \quad (2.35)$$

Substituindo (2.35) em (2.32) e omitindo o símbolo Re , encontramos

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x) e^{(i\omega t)} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} T(x) e^{(i\omega t)} = 0 \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha} T(x) \right) e^{(i\omega t)} = 0 \quad (2.37)$$

Descartando a parte temporal, chegamos a dependência espacial para a temperatura

$$\frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} - \frac{i\omega}{\alpha} T(x) = 0 \quad (2.38)$$

Para resolver esta equação diferencial vamos determinar a equação característica através da igualdade

$$T(x) = e^{mx} \quad (2.39)$$

A equação característica calculada é dada por

$$m^2 - \frac{i\omega}{\alpha} = 0 \quad (2.40)$$

com solução

$$m = \pm \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} \quad (2.41)$$

que pode ser escrito como

$$m = \pm(1 + i) \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

Definindo

$$\sigma = (1 + i) \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

encontramos como solução de (2.38)

$$T(x) = Ae^{(-\sigma x)} + Be^{(\sigma x)} \quad (2.44)$$

onde A e B são constantes arbitrárias, e σ é o **coeficiente complexo de difusão térmica**.

Vamos calcular as constantes A e B . Para isso, vamos considerar x tendendo ao infinito, como a temperatura $T(x)$ deve ser finita, obrigatoriamente a constante B deve ser zero. Aplicando agora a condição de fluxo contínuo em $x = 0$ para o aquecimento do sólido, encontramos da parte contínua da equação (2.33):

$$-k \frac{\partial T(x)}{\partial x} = \frac{I_0}{2} \quad (2.45)$$

$$-k \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{(-\sigma x)}) = \frac{I_0}{2} \quad (2.46)$$

$$k\sigma Ae^{(-\sigma x)} = \frac{I_0}{2} \quad (2.47)$$

sendo $x = 0$

$$A = \frac{I_0}{2k\sigma} \quad (2.48)$$

Podemos então escrever como solução completa de (2.35), a seguinte equação:

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2k\sigma} e^{(-\sigma x + i\omega t)} \quad (2.49)$$

substituindo σ

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2k(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} e^{-(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x + i\omega t} \quad (2.50)$$

e, sendo $\alpha = \frac{k}{\rho c}$

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2k(1+i)\sqrt{\frac{\omega}{2\frac{k}{\rho c}}}} e^{(-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x)} e^{i(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x)} \quad (2.51)$$

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\frac{\omega\rho ck}{2}}} \frac{1}{1+i} e^{(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} e^{i(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} \quad (2.52)$$

da igualdade $\frac{1}{1+i} = \frac{1-i}{2}$ chegamos a relação:

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\rho c \omega k}} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{i\sqrt{2}}{2} \right) e^{(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} e^{i(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} \quad (2.53)$$

e pela igualdade $e^{(-i\frac{\pi}{4})} = \frac{\sqrt{2}}{2} - i\frac{\sqrt{2}}{2}$ finalmente encontramos

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\rho c \omega k}} e^{(-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}})} e^{i(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4})} \quad (2.54)$$

Podemos definir para as ondas térmicas, um vetor de onda κ dado por

$$\kappa = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.55)$$

Introduziremos agora o parâmetro μ chamado de **comprimento de difusão térmica**. Este parâmetro é importante pois indica a profundidade em que a onda térmica é tecnicamente efetiva (onde a magnitude da onda térmica se atenua a $1/e$), o seu valor é dado por:

$$\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad (2.56)$$

Introduzindo μ na equação (2.54), encontramos:

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2\sqrt{\rho c \omega k}} e^{(\frac{-x}{\mu})} e^{i(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4})} \quad (2.57)$$

A figura (2.8) mostra a amplitude da onda térmica em função da profundidade normalizada $(\frac{x}{\mu})$.

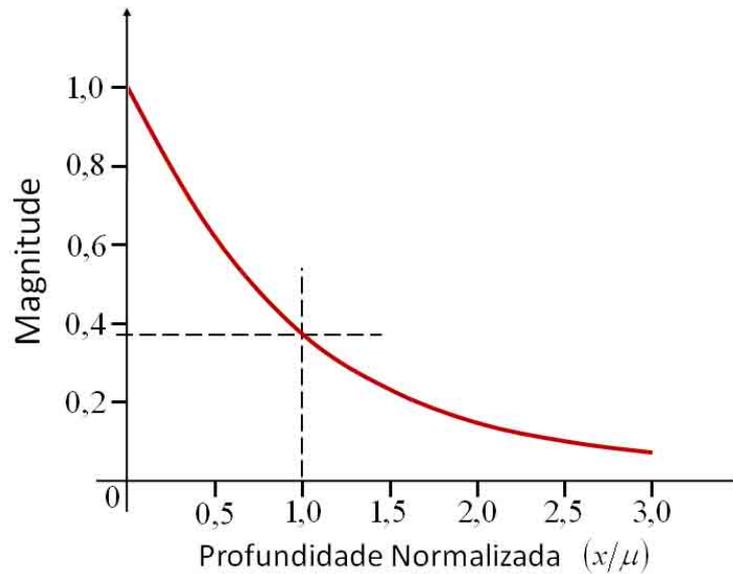


Figura 2.8: Amplitude da onda térmica em função da profundidade normalizada x/μ [49].

Pela definição de comprimento de difusão térmica, podemos observar que uma onda térmica propagando-se para o interior de um sólido atingirá maior profundidade se este material possuir alta difusividade térmica e, ou se a frequência da onda térmica for baixa. Podemos observar este comportamento pelos dados da tabela (2.1) onde está representado o comprimento de difusão térmica de alguns materiais para três frequências arbitrariamente escolhidas. Os valores desta tabela foram encontrados utilizando (2.56) com os dados das tabelas do apêndice C.

Tabela 2.1: Comprimento de difusão térmica de vários materiais para três frequências de modulação da luz incidente (valores aproximados).

Material	Comprimento de difusão térmica (mm)			
	1Hz	10Hz	100Hz	500Hz
Alumínio	5,56	1,75	0,56	0,25
Chumbo	2,77	0,87	0,28	0,12
Cobre	6,10	1,93	0,61	0,27
Ferro	2,71	0,86	0,27	0,12
Germânio	3,32	1,05	0,33	0,15
Ouro	6,36	2,01	0,64	0,28
Prata	7,44	2,35	0,74	0,33
Silício	5,33	1,68	0,53	0,24
Vidro Pyrex	0,000346	0,000109	0,000035	0,000015

A variação da fase entre o aquecimento na superfície ($x = 0$) e a propagação da onda térmica até um ponto x , é progressiva e dada por:

$$\varphi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (2.58)$$

Na superfície, o atraso da fase é de -45° entre a fonte de calor e a temperatura resultante na superfície. Na figura (2.9) podemos observar a fase em relação a profundidade normalizada.

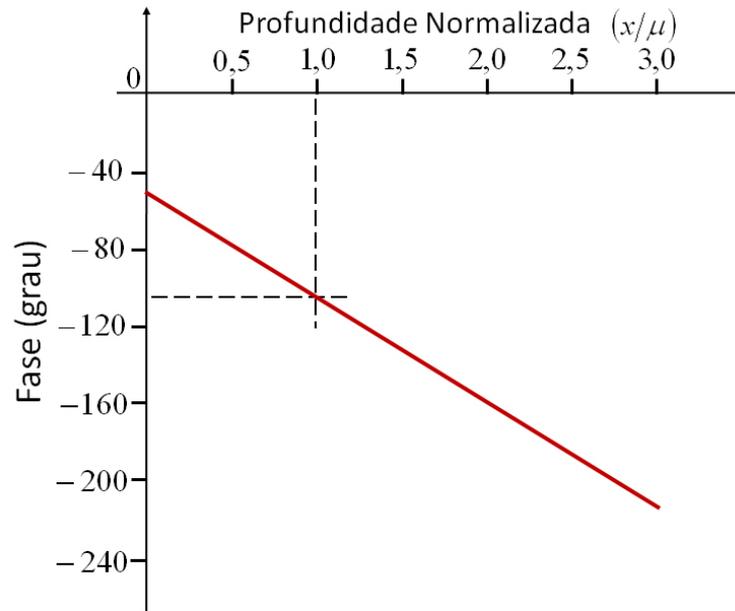


Figura 2.9: Fase em relação a profundidade normalizada x/μ [49].

2.5 Teoria de Rosencwaig - Gersho (Modelo Padrão)

A teoria de Rosencwaig - Gersho, comumente referida como teoria RG, foi formulada por Allan Rosencwaig e Allen Gersho em 1976 [38] para explicar os efeitos fotoacústicos em meios condensados, para os quais não existia uma teoria válida. Segundo este modelo o sinal fotoacústico é gerado pela condução de calor da amostra para o gás e somente uma pequena camada de ar na interface amostra-gás é responsável pela geração do sinal fotoacústico. A expansão desta camada de ar causa um efeito de pistão sobre o restante do gás que gera as ondas de pressão. Por este motivo o modelo RG é conhecido como modelo do pistão acústico.

2.5.1 Difusão Térmica e suas Equações

De acordo com o modelo RG, a flutuação de pressão dentro da câmara é determinada pela distribuição de temperatura no sistema gás-amostra-suporte portanto, precisamos conhecer como acontece esta distribuição de temperatura.

Vamos determinar as equações da difusão térmica para o modelo unidimensional proposto por Rosencwaig e Gersho. O desenvolvimento das equações terá como base uma célula fotoacústica cilíndrica esquematizada na figura (2.10) [50].

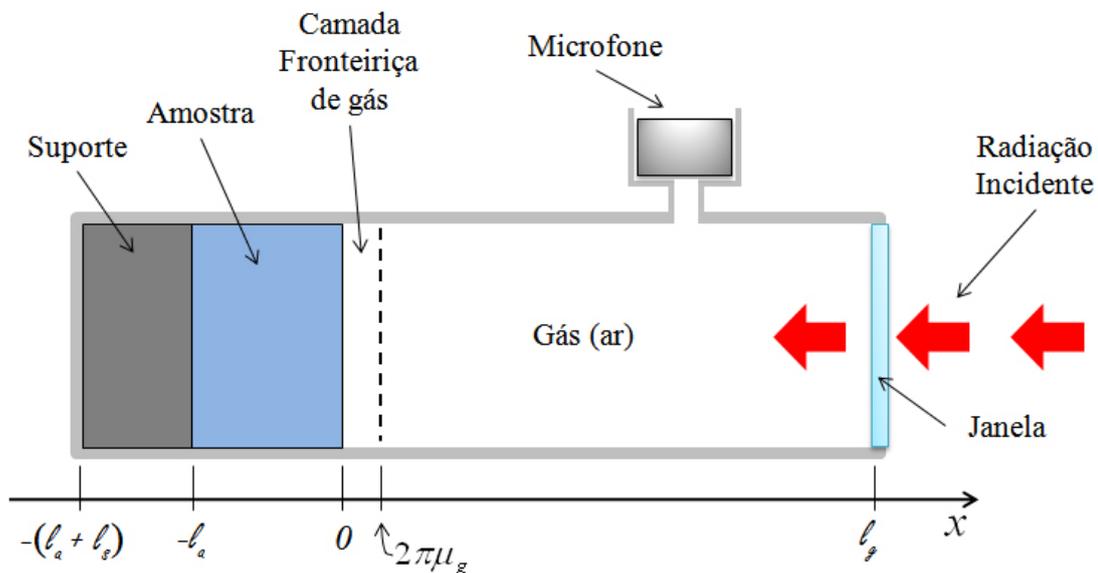


Figura 2.10: Vista em corte da célula fotoacústica cilíndrica proposta por Rosencwaig e Gersho para o desenvolvimento do modelo RG.

Vamos considerar o diâmetro desta célula sendo D e o seu comprimento sendo L e que este comprimento pode ser considerado pequeno quando comparado ao comprimento de onda do sinal fotoacústico gerado. A amostra possui um formato cilíndrico de espessura l_a e diâmetro também D . A amostra está montada sobre um suporte que tem a propriedade de ser um isolante térmico e possui a espessura l_s . A coluna de gás (ou ar) possui comprimento l_g e assumiremos que este gás não absorva a radiação incidente. Vamos supor também que a espessura do gás e do suporte da amostra, sejam muito maiores que seus respectivos comprimentos de difusão térmica. O microfone, localizado na parede lateral da célula, detecta a variação de pressão média produzida na célula. A luz entra na célula para incidir na amostra através de uma janela óptica de quartzo.

Vamos assumir que a radiação que incide na amostra é monocromática, possui comprimento de onda λ , está sendo modulada com uma frequência angular ω e sua intensidade seja dada por (2.31)

$$I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t)$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente dado em $\frac{W}{m^2}$. Quando a radiação incide sobre a amostra, haverá uma atenuação desta radiação até uma profundidade x expressa pela lei de Lambert-Beer

$$I(x, t) = I(t)e^{-\beta x} \quad (2.59)$$

onde β é o coeficiente de absorção óptica da amostra dado em (m^{-1}) para o comprimento de onda λ . Consideraremos também que a amostra possui absorção homogênea. O comprimento de absorção óptica da amostra (ℓ_β) é a espessura em que a radiação é reduzida, durante a penetração, a razão de $\frac{1}{e}$ da intensidade inicial. O comprimento de absorção óptica é o inverso do coeficiente de absorção.

Substituindo (2.31) na equação (2.59) e considerando que x assume valores negativos na extensão da amostra de $x = 0$ a $x = -\ell_a$, conforme mostra a figura (2.10), encontramos:

$$I(x, t) = \frac{I_0}{2}(1 + \cos \omega t)e^{\beta x} \quad (2.60)$$

Microscopicamente a luz incidente absorvida pela amostra interage com os átomos do material excitando um estado eletrônico ou vibracional. Após a excitação ocorre desexcitação em uma série de decaimentos radiativos e não radiativos. Na desexcitação radiativa a transição do estado excitado é acompanhada pela emissão de fótons com energia dependente da separação entre os níveis envolvidos na transição. Na desexcitação não radiativa, a energia absorvida é convertida em calor correspondendo a um aumento de temperatura na amostra. Esse processo de geração de calor é o de nosso interesse.

A densidade de calor produzido (\dot{g}) em qualquer ponto x da amostra devido a absorção da luz é dada por:

$$\dot{g} = \frac{dI(x, t)}{dx} \quad (2.61)$$

Substituindo 2.60 nesta última equação, temos:

$$\dot{g} = \frac{1}{2}\beta I_0 e^{\beta x}(1 + \cos \omega t) \quad (2.62)$$

Da equação (2.27), podemos escrever para uma dimensão:

$$\frac{\partial^2 \theta_a(x, t)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \frac{\beta I_0 \eta}{k_a} e^{\beta x}(1 + \cos \omega t) = \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial \theta_a(x, t)}{\partial t} \quad (2.63)$$

onde introduzimos o fator η que representa a eficiência em que a luz, de comprimento de onda λ , é convertida em calor por processos de desexcitação não radiativo. Nesta equação α_a representa a difusividade térmica da amostra, k_a a condutividade térmica da amostra e θ_a a temperatura complexa em função da posição e do tempo da amostra.

A equação (2.63) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial^2 \theta_a(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial \theta_a(x, t)}{\partial t} - \frac{\beta I_0 \eta}{2k_a} e^{\beta x}(1 + e^{i\omega t}) \quad \text{para } -\ell_a \leq x \leq 0 \quad (2.64)$$

que é a equação de difusão térmica da amostra descrevendo como o calor se propaga neste sólido.

Para o suporte, usando a equação (2.28), encontramos:

$$\frac{\partial^2 \theta_s(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \theta_s(x, t)}{\partial t} \quad \text{para } -(\ell_a + \ell_s) \leq x \leq -\ell_a \quad (2.65)$$

onde α_s é a difusividade térmica do suporte e θ_s a temperatura complexa em função da posição e do tempo do suporte.

E para o gás da câmara, também utilizando (2.28), temos:

$$\frac{\partial^2 \theta_g(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta_g(x, t)}{\partial t} \quad \text{para } 0 \leq x \leq \ell_g \quad (2.66)$$

onde α_g é a difusividade térmica do gás e θ_g a temperatura complexa em função da posição e do tempo do gás.

Consideramos $\dot{g} = 0$ para o suporte e para o gás já que nenhum calor interno é gerado nestes meios. Podemos desprezar o fluxo de calor convectivo no gás se considerarmos a célula sendo de pequenas dimensões.

Estamos interessados em encontrar $T(x, t)$ que é a parte real de $\theta(x, t)$ que fornece a

solução de interesse físico, para isso, vamos fazer:

$$T(x, t) = \text{Re}\theta(x, t) + T_0 \quad (2.67)$$

$T(x, t)$ representa a temperatura da célula em função da posição e do tempo, referente a temperatura ambiente T_0 .

As soluções gerais para $\theta(x, t)$, equações (2.64), (2.65) e (2.66), podem ser escritas de acordo com [50], como:

$$\theta_s(x, t) = \frac{1}{\ell_a}(x + \ell_a + \ell_s)A_0 + Ae^{\sigma_s(x+\ell_a)}e^{i\omega t} \quad -(\ell_a + \ell_s) \leq x \leq -\ell_a \quad (2.68a)$$

$$\theta_a(x, t) = a_1 + a_2 + a_3e^{\beta x} + (Be^{\sigma_a x} + Ce^{-\sigma_a x} - De^{\beta x})e^{i\omega t} \quad -\ell_a \leq x \leq 0 \quad (2.68b)$$

$$\theta_g(x, t) = \left(1 - \frac{x}{\ell_g}\right)E + \theta_0e^{-\sigma_g x}e^{i\omega t} \quad 0 \leq x \leq \ell_g \quad (2.68c)$$

onde A, B, C, D e θ_0 são valores complexos constantes e a_1, a_2, a_3, A_0 e E são valores reais constantes. Como definimos anteriormente (página 40), $\sigma = (1 + i)\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$. As constantes a_3 e D são dadas por:

$$a_3 = \frac{-\beta\eta I_0}{2k_a} \quad (2.69)$$

$$D = \frac{\beta I_0}{2k_a(\beta^2 - \sigma^2)} \quad (2.70)$$

onde:

$\theta_0 \rightarrow$ representa a amplitude complexa da temperatura na região amostra-gás ($x = 0$)

$A \rightarrow$ representa a amplitude complexa da temperatura na região amostra-suporte ($x = -\ell_a$)

A solução dc supõe que a temperatura nas fronteiras da célula é a ambiente.

$A_0 \rightarrow$ representa a componente dc da temperatura (relativa a ambiente) na superfície da amostra ($x = -\ell_a$)

$E \rightarrow$ representa a componente dc da temperatura (relativa a ambiente) na superfície da amostra ($x = 0$)

Vamos aplicar as condições de contorno usando as soluções (2.68) de forma a encontrar

a temperatura na interface amostra-gás.

1. Continuidade da temperatura nas interfaces:

- Interface amostra-gás

$$\theta_g(0, t) = \theta_a(0, t) \quad (2.71)$$

- Interface amostra-suporte

$$\theta_s(-\ell_a, t) = \theta_a(-\ell_a, t) \quad (2.72)$$

2. Continuidade do fluxo de calor

- Interface amostra-gás

$$k_g \frac{\partial}{\partial x} \theta_g(0, t) = k_a \frac{\partial}{\partial x} \theta_a(0, t) \quad (2.73)$$

- Interface amostra-suporte

$$k_s \frac{\partial}{\partial x} \theta_s(-\ell_a, t) = k_a \frac{\partial}{\partial x} \theta_a(-\ell_a, t) \quad (2.74)$$

Aplicando as condições de contorno proposta por Rosencwaig e Gersho nas soluções gerais (2.68), podemos determinar as constantes complexas A , B , C , D e θ_0 e as constantes reais a_1 , a_2 , a_3 , A_0 e E . Assim, encontramos a distribuição de temperatura na célula (solução de 2.68) em termos dos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos do sistema.

A solução explícita de θ_0 , que é a amplitude complexa da temperatura na interface amostra-gás ($x = 0$), é dada por:

$$\theta_0 = \frac{\beta I_0}{2k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a \ell_a} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_a \ell_a} + 2(b-r)e^{-\beta \ell_a}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a \ell_a} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_a \ell_a}} \right] \quad (2.75)$$

onde

$$b = \frac{k_s \mu_a}{k_a \mu_s} \quad (2.76)$$

é um parâmetro que relaciona as interfaces suporte-amostra,

$$g = \frac{k_g \mu_a}{k_a \mu_g} \quad (2.77)$$

é o parâmetro das interfaces amostra-gás e

$$r = (1 - i) \frac{\beta \mu_a}{2} \quad (2.78)$$

Utilizamos nestes parâmetros o comprimento de difusão térmica μ definido pela equação (2.56), na página (41).

A temperatura real em ($x = 0$), é dada por (2.67), temos então:

$$T(0, t) = T_0 + F_0 + \theta_1 \cos \omega t - \theta_2 \sin \omega t \quad (2.79)$$

onde:

$T_0 \rightarrow$ é a temperatura ambiente nas paredes da célula

$F_0 \rightarrow$ é o aumento de temperatura devido a absorção de calor com geração de energia térmica ($\dot{g} \neq 0$)

θ_1 e $\theta_2 \rightarrow$ são as partes real e imaginária dadas por (2.75) em que θ_1 representa a fase e θ_2 a amplitude da variação periódica da temperatura na superfície da amostra ($x = 0$), ou seja,

$$\theta_0 = \theta_1 + i\theta_2 \quad (2.80)$$

2.5.2 Produção do Sinal Acústico

O sinal fotoacústico surge devido ao fluxo de calor do sólido para o gás próximo da superfície do sólido, este fluxo de calor ocorre periodicamente ocasionando uma variação de temperatura também periódica no gás, dado pela componente senoidal de (2.68)

$$\theta_g(x, t) = \theta_0 e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t} \quad (2.81)$$

Sabemos que a real variação de temperatura no gás é dada pela parte real de (2.81), temos então:

$$T(x, t) = Re \left[\theta_0 e^{-(1+i) \frac{x}{\mu_g}} e^{i\omega t} \right] \quad (2.82)$$

$$T(x, t) = \text{Re} \left[\theta_0 e^{-\frac{x}{\mu_g}} e^{i\left(\omega t - \frac{x}{\mu_g}\right)} \right] \quad (2.83)$$

Substituindo (2.80) em (2.83), encontramos:

$$T(x, t) = \text{Re} \left[(\theta_1 + i\theta_2) e^{-\frac{x}{\mu_g}} \left(\cos \left(\omega t - \frac{x}{\mu_g} \right) + i \text{sen} \left(\omega t - \frac{x}{\mu_g} \right) \right) \right] \quad (2.84)$$

separando a parte real, temos:

$$T(x, t) = e^{-\frac{x}{\mu_g}} \left[\theta_1 \cos \left(\omega t - \frac{x}{\mu_g} \right) - \theta_2 \text{sen} \left(\omega t - \frac{x}{\mu_g} \right) \right] \quad (2.85)$$

Na figura (2.11), podemos observar a componente temporal da temperatura do gás atenuando rapidamente para zero com relação à distância a superfície da amostra. A uma distância de $2\pi\mu_g$ a variação da temperatura do gás é completamente amortecida, sendo μ_g o comprimento de difusão térmica do gás, logo, podemos afirmar que somente uma camada com espessura $2\pi\mu_g$ é capaz de responder termicamente a variação de temperatura da superfície da amostra, portanto somente esta espessura contribui para a produção do sinal fotoacústico.

A média espacial da temperatura dentro desta espessura de $2\pi\mu_g$ pode ser determinada por:

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_g(x, t) dx \quad (2.86)$$

Substituindo (2.81) em (2.86), encontramos:

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_0 e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t} dx \quad (2.87)$$

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \theta_0 \left(-\frac{1}{\sigma_g} \right) e^{i\omega t} \left(e^{-\sigma_g 2\pi\mu_g} - e^0 \right) \quad (2.88)$$

usando a aproximação $e^{-2\pi} \ll 1$ chegamos a

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \theta_0 \left(-\frac{\mu_g}{(1+i)} \right) e^{i\omega t} (-1) \quad (2.89)$$

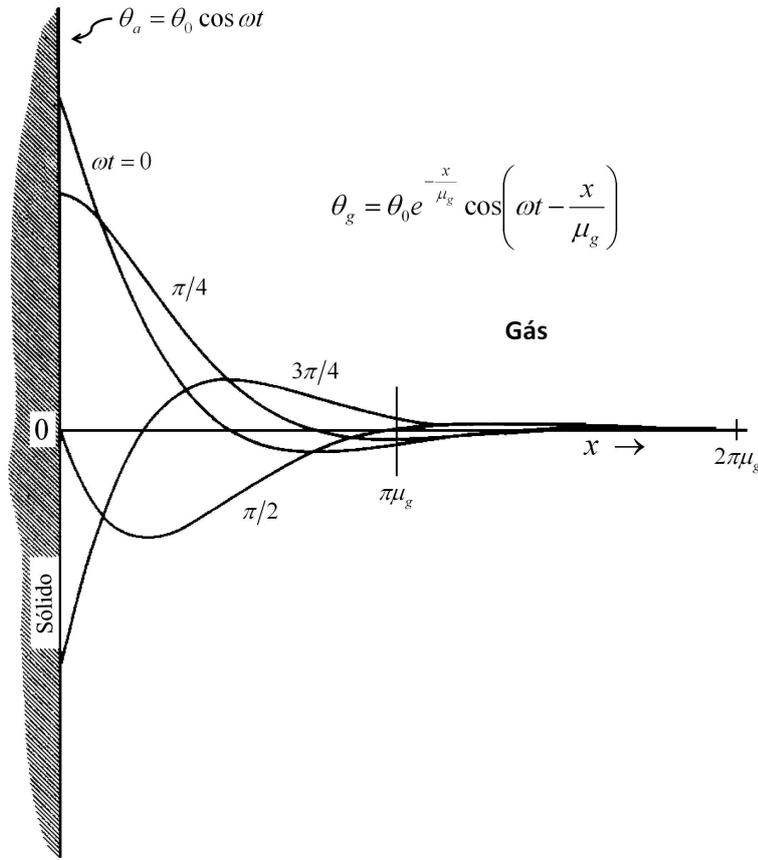


Figura 2.11: Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo com a camada de gás fronteira ao sólido [38].

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{\theta_0}{2} (1 - i) e^{i\omega t} \quad (2.90)$$

onde usamos na última equação a igualdade $(1 + i)(1 - i) = 2$. Multiplicando e dividindo por $\sqrt{2}$ e usando a igualdade

$$\frac{\sqrt{2}}{2} - i \frac{\sqrt{2}}{2} = e^{-i\frac{\pi}{4}}$$

encontramos:

$$\bar{\theta}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta_0 e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.91)$$

Sabendo que apenas a camada de ar ao redor da amostra responde termicamente com a variação da temperatura da amostra variando também sua temperatura, e que o aquecimento médio é dado por (2.91), podemos entender como o sinal fotoacústico é

gerado. Com o aquecimento periódico desta fina camada de gás, esta fina camada de gás expande e contrai também periodicamente e, se pensarmos nesta camada como um pistão, podemos concluir que este pistão age sobre o restante do gás produzindo um sinal acústico que se propaga por toda coluna de gás dentro da câmara conforme representado na figura (2.12). Este modelo que considera esta fina camada como um pistão acústico para gerar o sinal fotoacústico é denominado modelo do pistão acústico de Rosencwaig e Gersho.

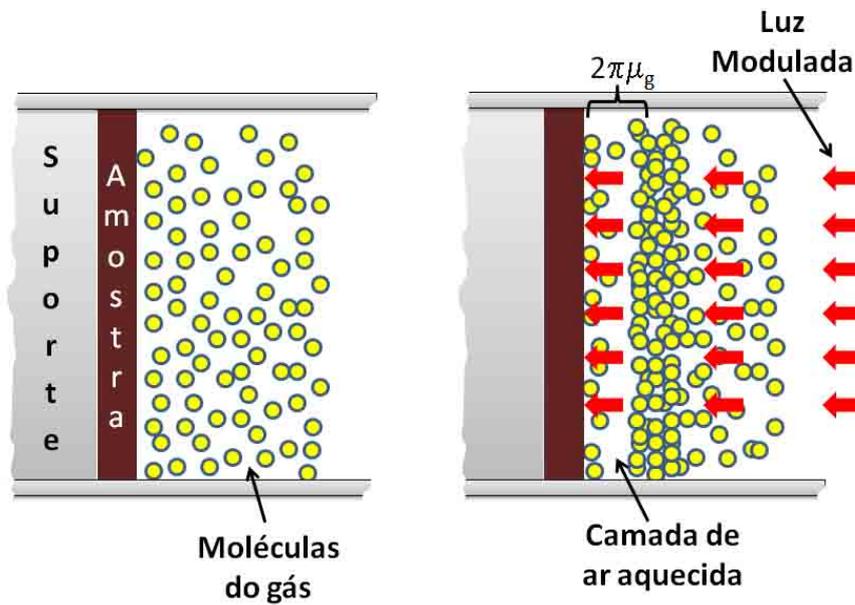


Figura 2.12: Representação da fina camada e ar de espessura $2\pi\mu_g$ se comportando como um pistão gerando uma onda acústica que propaga sobre toda a câmara.

Vamos estimar o deslocamento deste pistão, usaremos a lei de Charles dos gases ideais

$$\delta V_g = V_g \frac{\bar{\theta}(t)}{T} \quad (2.92)$$

onde V_g é o volume da câmara de gás que forma o pistão, δV_g a variação deste volume e T a temperatura absoluta. Substituindo (2.91) em (2.92), encontramos:

$$\delta V_g = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \frac{\theta_0 V_g}{T} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.93)$$

A flutuação do volume δV_g gera uma flutuação na pressão δP que é transmitida ao restante do gás. Assumindo que o restante do gás responde sobre a ação deste pistão adiabaticamente, podemos escrever para a variação da pressão da célula a seguinte relação:

$$\delta P(t) = \gamma \frac{P_0}{V_0} \delta V_g \quad (2.94)$$

em que P_0 é a pressão no interior da célula que é a própria pressão ambiente, V_0 o volume total da célula e γ é a razão das capacidades térmicas molares a pressão constante e a volume constante:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

substituindo (2.93) em (2.94), encontramos:

$$\delta P(t) = \gamma \frac{P_0}{V_0} \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \frac{\theta_0 V_g}{T} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.95)$$

sendo $V_g = 2\pi\mu_g A$ e $V_0 = \ell_g A$ onde A é a área da célula e ℓ_g o comprimento do gás na célula (figura 2.10), temos

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta_0 \mu_g}{\sqrt{2}\ell_g T} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.96)$$

Vamos introduzir o fator Q definido por:

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta_0 \mu_g}{\sqrt{2}\ell_g T} \quad (2.97)$$

que é a variação de pressão senoidal na célula, ficando a equação (2.96) expressa por:

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.98)$$

fazendo

$$Q = Q_1 + iQ_2 \quad (2.99)$$

onde Q_1 e Q_2 são, respectivamente, as partes real e imaginária de Q , temos:

$$\delta P(t) = (Q_1 + iQ_2) \left(\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) + i \operatorname{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \right) \quad (2.100)$$

A variação de pressão real fisicamente, é dada pela parte real de (2.100)

$$\Delta p(t) = \operatorname{Re}[\delta P(t)] \quad (2.101)$$

$$\Delta p(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.102)$$

O módulo de Q representado por q e dado por:

$$q = |Q| = (Q_1^2 + Q_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.103)$$

fornece a intensidade do sinal fotoacústico. Podemos escrever Q de acordo com a figura (2.13) como um vetor (fasor) girante no plano complexo, fornecendo os seguintes valores:

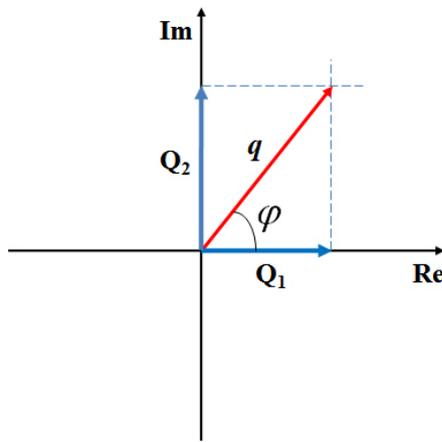


Figura 2.13: Vetor Q no plano complexo com ângulo de fase φ .

$$Q_1 = q \cos \varphi$$

$$Q_2 = q \sin \varphi$$

substituindo estes valores em (2.102), encontramos:

$$\Delta p(t) = q \cos \varphi \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - q \sin \varphi \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (2.104)$$

$$\Delta p(t) = q \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4} + \varphi\right) \quad (2.105)$$

$$\Delta p(t) = q \cos(\omega t + \phi) \quad (2.106)$$

onde ϕ é a fase do sinal fotoacústico, ou seja, é a diferença entre o tempo que ocorre

a absorção da luz modulada e a geração das ondas de pressão na camada fronteiriça a amostra. O tempo em que a onda se propaga até o microfone pode ser desprezado.

O sinal eletrônico do microfone é o sinal de pressão (2.106) multiplicado pela sensibilidade χ do microfone

$$\text{Sinal} = \chi q \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4} + \varphi\right) \quad (2.107)$$

Para obter Q em função dos parâmetros ópticos, térmicos e geométricos da câmara, vamos substituir (2.75) em (2.97). Encontramos para o valor de Q , a equação:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0 \mu_g}{2\sqrt{2} T k_a \ell_g (\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a \ell_a} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_a \ell_a} + 2(b-r)e^{-\beta \ell_a}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a \ell_a} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_a \ell_a}} \right] \quad (2.108)$$

$$\text{onde } b = \frac{k_s \mu_a}{k_a \mu_s}, \quad g = \frac{k_g \mu_a}{k_a \mu_g}, \quad r = (1-i)\frac{\beta \mu_a}{2} \text{ e } \sigma_a = \frac{(1+i)}{\mu_a}.$$

A equação de Q permite obter a magnitude e a fase da pressão de onda acústica produzida na célula pelo efeito fotoacústico, por outro lado, se conhecemos a magnitude e a fase da pressão da onda acústica produzida por uma determinada amostra, pode-se estudar características dessa amostra.

A interpretação da equação (2.106) é complicada devido à complexidade de Q dada por (2.108). Portanto, vamos analisar alguns casos especiais onde a equação (2.108) se torna mais simples.

2.5.3 Casos Especiais

Vamos estudar alguns casos onde podemos aplicar a equação (2.108). Iremos agrupar os sólidos quanto à sua opacidade óptica e suas características térmicas. Para isso, usaremos alguns parâmetros importantes, são eles: o comprimento de difusão térmica (μ), a espessura da amostra (ℓ_a) e o comprimento de absorção óptica (ℓ_β). O comprimento de absorção óptica é um importante parâmetro pois indica os setores da amostra que geram calor ao absorverem a radiação.

A luz não é totalmente absorvida na superfície, a intensidade da radiação vai diminuindo exponencialmente. Mede-se macroscopicamente a absorção pela distância que o feixe penetra até ter sua intensidade reduzida a $\frac{1}{e}$ da intensidade inicial. Em materiais

opacos, o comprimento de absorção óptica (ℓ_β) é bem menor que a espessura da amostra. Na figura (2.14) observamos alguns exemplos de opacidade óptica para três exemplos de amostras.

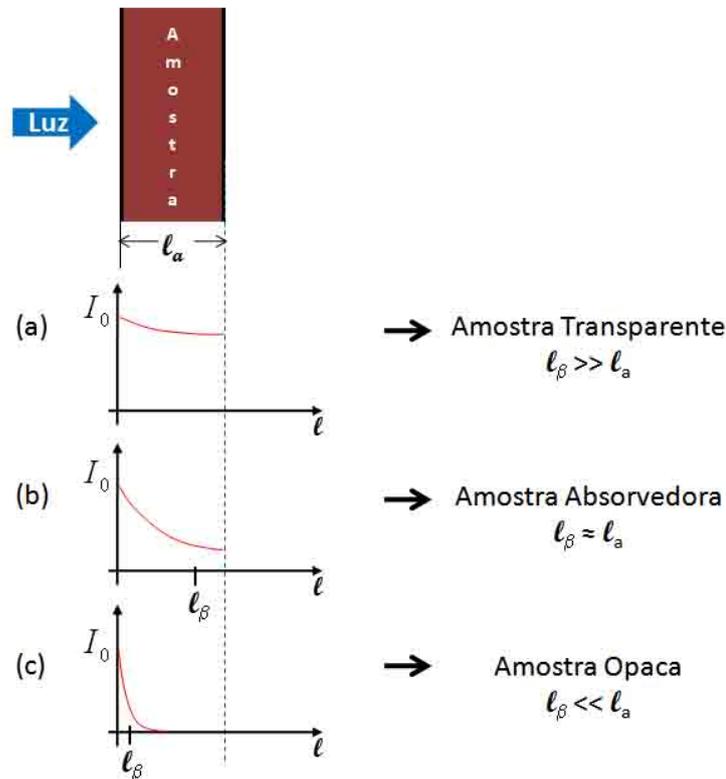


Figura 2.14: Exemplo de absorção da radiação incidente no interior de uma amostra opaca. Na figura (a) temos uma amostra transparente, na figura (b) uma amostra absorvedora e na figura (c), uma amostra opaca. Podemos observar a dependência exponencial da intensidade dada pela lei de Lambert-Beer.

Quanto à opacidade óptica, podemos classificar as amostras em:

- **Opticamente transparentes** ($\ell_\beta > l_a$) – neste caso a luz incidente não é totalmente absorvida pela amostra, tendo uma parcela transmitida.
- **Opticamente opacos** ($\ell_\beta \ll l_a$) – nenhuma luz é transmitida pelo sólido, sendo completamente absorvida.

Quanto às características térmicas, temos:

- **Termicamente finas** ($\mu > l_a$ ou $\mu \gg l_a$) – o comprimento de difusão térmica é maior que a espessura da amostra. As ondas térmicas se propagam significativamente através da amostra.

- **Termicamente espessas** ($\mu < \ell_a$ ou $\mu \ll \ell_a$) – o comprimento de difusão térmica é menor que a espessura da amostra. As ondas térmicas são significativamente atenuadas dentro da própria amostra.

Vamos mostrar agora os resultados encontrados por Rosencwaig e Gersho [38] ao aplicar a equação (2.108) em amostras que obedecem os casos acima de opacidade óptica e características térmicas.

Sólidos opticamente transparentes ($\ell_\beta > \ell_a$)

1° Caso – Sólido termicamente fino ($\mu \gg \ell_a$; $\mu > \ell_\beta$)

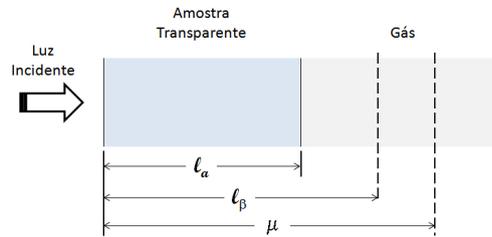


Figura 2.15: Sólido opticamente transparente e termicamente fino ($\mu \gg \ell_a$; $\mu > \ell_\beta$).

$$Q \approx \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}T_0 \ell_g} \frac{(1-i)\sqrt{\alpha_s \alpha_g} \beta \ell_a}{k_s \omega} \quad (2.109)$$

O sinal fotoacústico é proporcional a $\beta \ell_a$ e depende inversamente da frequência ω .

2° Caso – Sólido termicamente fino ($\mu > \ell_a$; $\mu < \ell_\beta$)

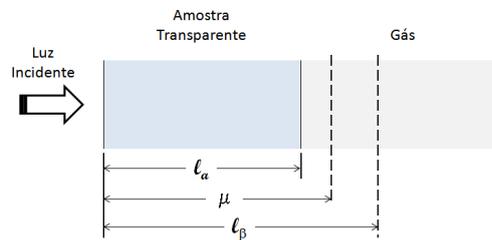


Figura 2.16: Sólido opticamente transparente e termicamente fino ($\mu > \ell_a$; $\mu < \ell_\beta$).

$$Q \approx \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}T_0 \ell_g} \frac{(1-i)\sqrt{\alpha_s \alpha_g} \beta \ell_a}{k_s \omega} \quad (2.110)$$

O sinal fotoacústico é proporcional a $\beta \ell_a$ e depende inversamente da frequência, ω . É idêntico ao 1° Caso.

3° Caso – Sólido termicamente espesso ($\mu < \ell_a$; $\mu \ll \ell_\beta$)

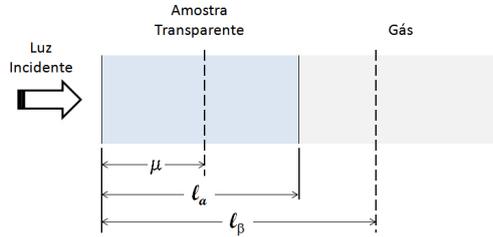


Figura 2.17: Sólido opticamente transparente e termicamente espesso ($\mu < \ell_a$; $\mu \ll \ell_\beta$).

$$Q \approx -i \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}T_0 \ell_g} \frac{\beta \mu_a \mu_g}{2} \left(\frac{\mu_a}{k_a} \right) \quad (2.111)$$

$$Q \approx -i \frac{\gamma P_0 I_0 \beta}{2T_0 \ell_g k_a} \frac{\alpha_a \sqrt{\alpha_g}}{\omega^{\frac{3}{2}}} \quad (2.112)$$

O sinal fotoacústico é proporcional a $\beta \mu_a$ em vez de $\beta \ell_a$ como pode ser visto na (2.111), que significa que somente a luz absorvida dentro do comprimento de difusão térmica contribui para o sinal, apesar do fato que a luz está sendo absorvida em todo o comprimento ℓ_a da amostra. Sendo $\mu < \ell_a$ o sinal depende das propriedades térmicas da amostra. Podemos observar através da equação (2.112), que o sinal fotoacústico é proporcional a $\omega^{-\frac{3}{2}}$.

Sólidos opticamente opacos ($\ell_\beta \ll \ell_a$)

1° Caso – Sólido termicamente fino ($\mu \gg \ell_a$; $\mu \gg \ell_\beta$)

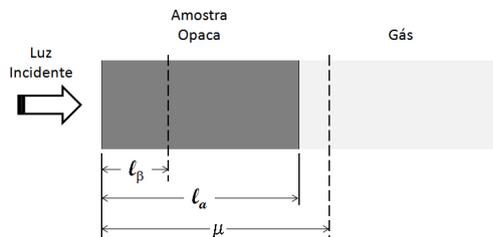


Figura 2.18: Sólido opticamente opaco e termicamente fino ($\mu \gg \ell_a$; $\mu \gg \ell_\beta$).

$$Q \approx \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}T_0 \ell_g} \frac{(1-i)\sqrt{\alpha_s \alpha_g}}{k_s} \frac{1}{\omega} \quad (2.113)$$

Neste caso o sinal fotoacústico é independente de β e é proporcional a ω^{-1} .

2° Caso – Sólido termicamente espesso ($\mu < \ell_a$; $\mu > \ell_\beta$)

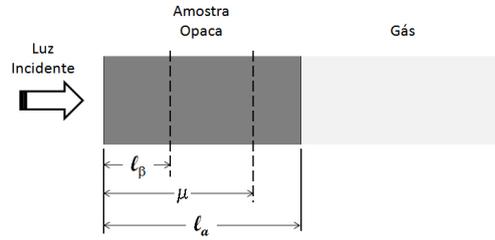


Figura 2.19: Sólido opticamente opaco e termicamente espesso ($\mu < \ell_a$; $\mu > \ell_\beta$).

$$Q \approx \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} T_0 \ell_g} \frac{(1-i)\sqrt{\alpha_a \alpha_g}}{k_a} \frac{1}{\omega} \quad (2.114)$$

Também neste caso o sinal fotoacústico independe de β e é proporcional a ω^{-1} .

3° Caso – Sólido termicamente espesso ($\mu \ll \ell_a$; $\mu < \ell_\beta$)

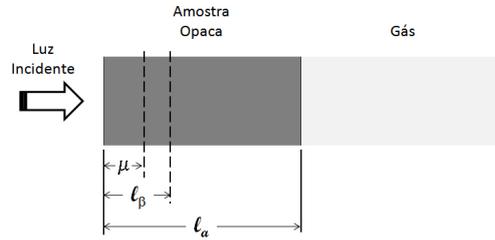


Figura 2.20: Sólido opticamente opaco e termicamente espesso ($\mu \ll \ell_a$; $\mu < \ell_\beta$).

$$Q \approx -i \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} T_0 \ell_g} \frac{\beta \mu_a \mu_g}{2} \left(\frac{\mu_a}{k_a} \right) \quad (2.115)$$

$$Q \approx -i \frac{\gamma P_0 I_0 \beta}{2 T_0 \ell_g k_a} \frac{\alpha_a \sqrt{\alpha_g}}{\omega^{\frac{3}{2}}} \quad (2.116)$$

Somente a luz absorvida dentro do comprimento de difusão térmica μ_a , contribui para o sinal fotoacústico que é proporcional a $\beta \mu_a$, ou seja, o sinal depende das propriedades térmicas da amostra.

O sinal fotoacústico varia com $\omega^{-\frac{3}{2}}$ conforme pode ser visto pela equação (2.116).

A figura (2.21) resume todos os casos vistos anteriormente.

Ópticamente Transparente $\ell_p \gg \ell_a$		Ópticamente Opaco $\ell_p \ll \ell_a$	
Termicamente Fino $S_{PA} \propto f^{-1}$		Termicamente Fino $S_{PA} \propto f^{-1}$	
Termicamente Espesso $S_{PA} \propto f^{-3/2}$		Termicamente Espesso $S_{PA} \propto f^{-1}$	

Figura 2.21: Casos especiais da teoria fotoacústica dos sólidos. S_{PA} é o sinal fotoacústico e f a frequência de modulação.

Com relação à classificação térmica, é importante destacar que o parâmetro μ não é uma propriedade intrínseca do material, pois ele depende também da frequência de modulação da luz incidente. Definimos o comprimento de difusão na seção (2.4), página (41) e é dado pela equação (2.56). Fazendo a substituição $\omega = 2\pi f$ em (2.56), temos para o comprimento de difusão:

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \tag{2.117}$$

Variando a frequência de modulação uma mesma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente espessa. Denomina-se **frequência característica** (f_c) a frequência na qual ocorre esta transição que pode ser obtida fazendo $\mu = \ell_a$ na equação (2.117), resultando na relação:

$$f_c = \frac{\alpha_a}{\pi \ell_a^2} \tag{2.118}$$

Na figura (2.22) foi representado o comprimento de difusão térmica para várias frequências de modulação em uma mesma amostra.

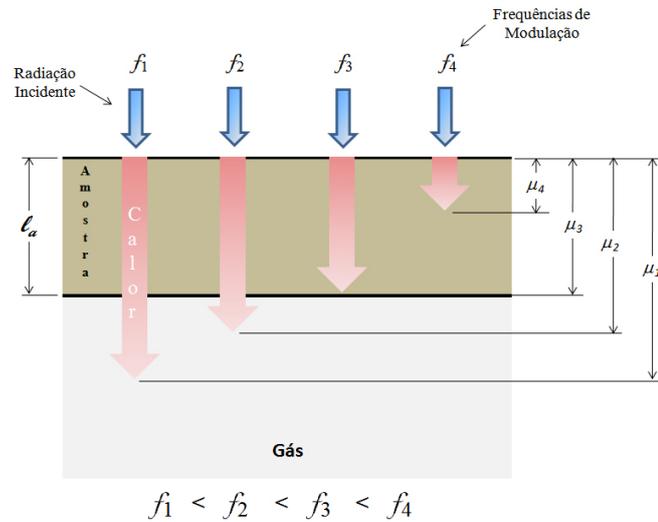


Figura 2.22: Comprimento de difusão térmica para um mesmo material em frequências diferentes.

Podemos observar nesta figura que a amostra se comporta como termicamente fina nas frequências f_1 e f_2 e termicamente espessa na frequência f_4 . A frequência característica está representada pela frequência f_3 .

2.6 O Modelo do Pistão Composto

Vamos apresentar nesta seção um modelo que consiste em acrescentar ao modelo RG, desenvolvido na seção anterior, a contribuição da expansão térmica da amostra, também denominada vibração mecânica, na geração do sinal fotoacústico. O modelo foi desenvolvido por Alan McDonald e Grover Wetsel [51].

Segundo o modelo do pistão composto o sinal fotoacústico é resultante da contribuição da difusão térmica (modelo RG) que aparece em uma fina camada de gás próximo a superfície da amostra, que gera um pistão térmico, somado a expansão térmica da amostra que funciona como um pistão mecânico, figura (2.23), daí a denominação pistão composto. A expansão térmica da amostra depende de sua temperatura média e é proporcional ao coeficiente de dilatação térmica² α_t .

²Na literatura é comum o uso do α para representar a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica linear, utilizaremos α_t para o coeficiente de expansão térmica e α_a para a difusividade térmica das amostras.

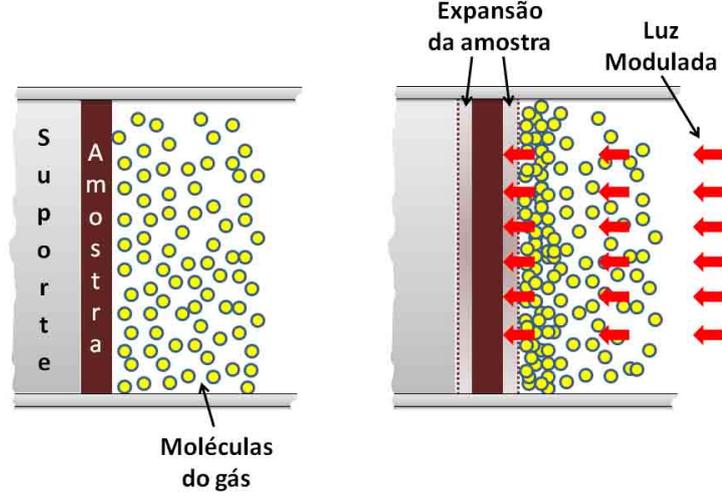


Figura 2.23: Expansão térmica da amostra resultante do aquecimento gerado pela radiação absorvida.

Resolvendo as equações de difusão térmica para cada meio obtém-se o perfil de temperatura da amostra podendo, assim, determinar a temperatura média da amostra. Considerando as equações (2.68) para a temperatura da amostra e para o suporte dada pela teoria RG, temos:

$$\theta_a(x, t) = \left(B e^{\sigma_a x} + C e^{-\sigma_a x} - D e^{\beta x} \right) e^{i\omega t} \quad -\ell_a \leq x \leq 0 \quad (2.119)$$

$$\theta_s(x, t) = A e^{\sigma_s(x+\ell_a)} e^{i\omega t} \quad -(\ell_a + \ell_s) \leq x \leq -\ell_a \quad (2.120)$$

onde A , B e C são as constantes a serem determinadas e D sendo dado por (2.70):

$$D = \frac{\beta I_0}{2k_a(\beta^2 - \sigma_a^2)}$$

Podemos determinar estas constantes aplicando três condições de contorno, onde duas se referem a continuidade da temperatura e do fluxo de calor em $x = -\ell_a$, e a terceira condição é de que não haja fluxo de calor da amostra para o gás, ou seja:

$$\theta_s(-\ell_a, t) = \theta_a(-\ell_a, t) \quad (2.121a)$$

$$k_s \frac{\partial}{\partial x} \theta_s(-\ell_a, t) = k_a \frac{\partial}{\partial x} \theta_a(-\ell_a, t) \quad (2.121b)$$

$$\left(\frac{\partial \theta_a}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (2.121c)$$

Da terceira condição, encontramos:

$$(B\sigma_a - C\sigma_a - D\beta)e^{i\omega t} = 0 \quad (2.122)$$

$$B - C = \frac{\beta}{\sigma_a} D \quad (2.123)$$

Assumindo que o gás está na frente da amostra e que as dimensões da amostra são negativas como pode ser visto na figura (2.10), temos:

$$C = 0$$

para a temperatura ser finita em (2.119), o que resulta:

$$B = \frac{\beta}{\sigma_a} D$$

portanto, a equação (2.119) pode ser escrita como:

$$\theta_a(x, t) = \left(\frac{\beta}{\sigma_a} D e^{\sigma_a x} - D e^{\beta x} \right) e^{i\omega t} \quad (2.124)$$

Conhecendo então a temperatura na amostra chega-se a seu valor médio através da integral

$$\bar{\theta} = \frac{1}{\ell_a} \int_{-\ell_a}^0 \theta_a(x, t) dx \quad (2.125)$$

Substituindo (2.124) em (2.125) e calculando a integral, encontramos:

$$\bar{\theta} = \frac{D}{\ell_a} \left[\frac{\beta}{\sigma_a^2} (1 - e^{-\sigma_a \ell_a}) - \frac{1}{\beta} (1 - e^{-\beta \ell_a}) \right] e^{i\omega t} \quad (2.126)$$

Com o aumento da temperatura, podemos calcular o incremento da espessura da amostra $\delta \ell_a$ pela relação:

$$\delta\ell_a = \alpha_t \ell_a \bar{\theta} \quad (2.127)$$

onde α_t é o coeficiente de expansão térmico linear e usamos o valor da temperatura média da equação (2.126).

A variação da pressão do gás com a variação da espessura pode ser calculada pela equação (2.94), sendo escrita como:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{\ell_g} \delta\ell_a \quad (2.128)$$

considerando que o gás seja comprimido adiabaticamente pela amostra. Substituindo (2.126) em (2.127) e o resultado em (2.128), chegamos a equação:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{\ell_g} \frac{I_0 \beta}{2k_a (\beta^2 - \sigma_a^2)} \alpha_t \left[\frac{\beta}{\sigma_a^2} (1 - e^{-\sigma_a \ell_a}) - \frac{1}{\beta} (1 - e^{-\beta \ell_a}) \right] e^{i\omega t} \quad (2.129)$$

onde substituímos D pela relação (2.70).

Para uma amostra termicamente espessa e não opaca, temos:

$$\sigma_a \ell_a \gg 1$$

pois $\mu \ll \ell_a$ e

$$\sigma_a > \beta$$

o que leva $e^{-\sigma_a \ell_a} \approx 0$ e $\frac{\beta}{\sigma_a^2} \approx 0$, logo:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{\ell_g} \frac{I_0}{2k_a \sigma_a^2} \alpha_t (1 - e^{-\beta \ell_a}) e^{i\omega t} \quad (2.130)$$

sendo $\sigma_a = (1 + i) \left(\frac{\omega}{2\alpha_a} \right)^{\frac{1}{2}}$ e $\alpha_a = \frac{k_a}{\rho c}$, obtemos:

$$\sigma_a^2 = i \frac{\rho c \omega}{k_a} \quad (2.131)$$

substituindo (2.131) em (2.130), encontramos:

$$\delta P = -i \frac{\gamma P_0}{\ell_g} \frac{I_0}{2\rho c \omega} \alpha_t (1 - e^{-\beta \ell_a}) e^{i\omega t} \quad (2.132)$$

O resultado final deste modelo que se baseia na variação da pressão pelos efeitos térmicos e mecânicos em baixas frequências e para amostras termicamente espessas, é dado por [50]:

$$\delta P = \delta P_{Térmico} + \delta P_{Mecânico} \quad (2.133)$$

O termo $\delta P_{Térmico}$ é dado pela expressão (2.108) aplicando as condições de o gás se encontrar na frente da amostra e as dimensões da amostra sendo negativa, resultando em:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0 \mu_g}{2\sqrt{2} T k_a \ell_g (\beta^2 - \sigma_a^2)} \frac{(r-1)}{(g+1)} \quad (2.134)$$

Substituindo (2.134) e (2.132) na relação (2.133), encontramos:

$$\delta P = \frac{-i\gamma P_0}{\ell_g} \left(\frac{I_0}{2\rho c \omega} \right) \left[\frac{\beta \sigma_a}{\sigma_g T_0 (\beta + \sigma_a)} + \alpha_t (1 - e^{-\beta \ell_a}) \right] e^{i\omega t} \quad (2.135)$$

que é a equação (41) encontrada por McDonald e Wetsel [51].

2.7 O Modelo da Flexão Termoelástica

Este modelo se baseia na flexão da amostra causada pelo gradiente de temperatura no interior da amostra e perpendicular ao lado de maior dimensão. Chamaremos a direção em que ocorre a iluminação de direção x . A expansão térmica passa a depender da profundidade x fazendo com que haja uma flexão da amostra nesta direção (efeito drum), como mostrado na figura (2.24). Nesta figura omitimos a câmara fotoacústica, e a luz modulada está incidindo na face da amostra oposta ao gás, conhecida como incidência traseira. Conseguem-se esta configuração fixando a amostra pelas suas extremidades e eliminando o suporte da amostra. Na técnica OPC, que discutiremos no próximo capítulo, ocorre este tipo de incidência da luz na amostra.

Este modelo foi proposto por G.Rousset, F. Lepoutre e L. Bertrand [52] e considera que a temperatura T_a no interior da amostra é dada pela equação de difusão térmica clássica (2.27) independente das deformações termoelásticas. Portanto, as deformações termoelásticas da amostra não modificam o perfil de temperatura causado pela difusão térmica. O primeiro passo do modelo consiste em calcular o perfil de temperatura na

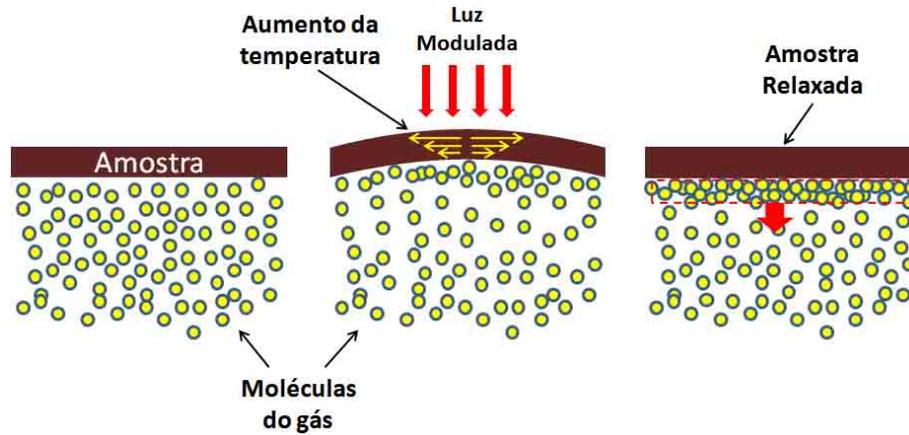


Figura 2.24: Flexão termoelástica causada pelo gradiente de temperatura no interior da amostra. Câmara fotoacústica omitida no desenho.

amostra em função da profundidade ($\theta(x)$) pelo uso das equações de difusão térmica, em seguida calcular o deslocamento $u_x(r, x)$ da amostra, onde r é a coordenada radial de um sistema de coordenadas cilíndricas com eixo de simetria na direção x que passa pelo centro da amostra, como representado na figura (2.25). A face da amostra que recebe a radiação se encontra na posição $x = \frac{-l_a}{2}$ e a amostra está presa nas extremidades em uma distância R do centro.

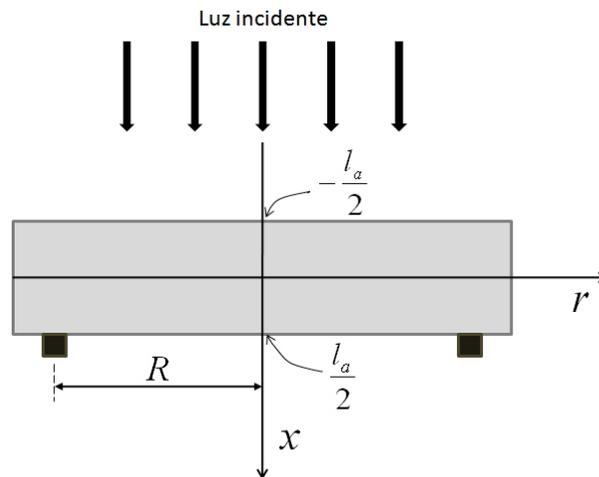


Figura 2.25: Representação do sistema de coordenadas cilíndricas para o modelo da flexão termoelástica onde, podemos observar o eixo de simetria x passando pelo centro da amostra.

Conhecido $u_x(r, x)$ pode-se determinar a correspondente pressão induzida usando a lei do gás adiabático (2.94).

Uma condição necessária é que a área da amostra não iluminada em sua superfície deve ser muito menor que a área iluminada e ter espessura não menor que dois ou três com-

primentos de difusão térmica [53]. Assim, podemos considerar a amostra se comportando como termicamente espessa na direção radial.

O resultado encontrado por Rousset e colaboradores para o deslocamento $u_x(r, x)$ é dado por ([52]):

$$u_x(r, x) = \alpha_t \left\{ \frac{6(R^2 - r^2)}{\ell_a^3} M_\theta + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \int_{-\frac{\ell_a}{2}}^x \theta_a(x) dx \right\} - \alpha_t \frac{\nu}{1 - \nu} \left[\frac{12M_\theta}{\ell_a^3} \left(x^2 - \frac{\ell_a^2}{4} \right) + \frac{2N_\theta \left(x - \frac{\ell_a}{2} \right)}{\ell_a} \right] \quad (2.136)$$

onde R é o raio de abertura efetiva para a câmara fotoacústica devido a amostra está fixa nas extremidades como mostrado na figura (2.25), α_t o coeficiente de expansão térmico linear, ν é a razão de Poisson³, e os valores de M_θ e N_θ são dados por:

$$M_\theta = \int_{-\frac{\ell_a}{2}}^{\frac{\ell_a}{2}} x \theta_a(x) dx \quad (2.137)$$

$$N_\theta = \int_{-\frac{\ell_a}{2}}^{\frac{\ell_a}{2}} \theta_a(x) dx \quad (2.138)$$

Na relação (2.136) o primeiro termo representa a flexão da amostra, o segundo termo o deslocamento na direção x e o terceiro termo, o deslocamento na direção r , ou seja, o segundo e o terceiro termo representam a dilatação da amostra.

De acordo com Rousset e colaboradores [52], o termo que representa a flexão na equação (2.136) é dominante na faixa de frequências onde a amostra se comporta termicamente espessa ($\mu_a \ll \ell_a$), podendo esta equação ser escrita como:

$$u_x\left(r, \frac{\ell_a}{2}\right) = \frac{6\alpha_t(R^2 - r^2)}{\ell_a^3} M_\theta \quad (2.139)$$

e a distribuição de temperatura $\theta_a(x)$ na amostra, dada pela equação de difusão térmica e assumindo que toda luz seja absorvida na superfície, é dada por:

³Razão entre a deformação transversal associada a uma deformação longitudinal sendo esta a direção do esforço de tração.

$$\theta_a(x) = \frac{I_0}{k_a \sigma_a} \frac{\cosh \left\{ \left[x - \left(\frac{\ell_a}{2} \right) \right] \sigma_a \right\}}{\sinh(\ell_a \sigma_a)} e^{i\omega t} \quad (2.140)$$

Considerando a compressão do gás sendo adiabático, temos para a variação da pressão na câmara:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V \quad (2.141)$$

onde V_0 é dado pelo volume ocupado pelo gás na câmara, ou seja,

$$V_0 = \pi R_c^2 \ell_g \quad (2.142)$$

sendo R_c o raio da câmara e,

$$\delta V = \pi R^2 \bar{u}_x \quad (2.143)$$

a variação do volume da câmara dado pelo raio de abertura de fixação da amostra R , e sendo \bar{u}_x o deslocamento médio da amostra na interface amostra - gás.

Substituindo (2.143) em (2.141), encontramos para a variação de pressão da câmara:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} \pi R^2 \bar{u}_x \quad (2.144)$$

O deslocamento médio na interface amostra - gás é dado por:

$$\bar{u}_x = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r u_x \left(r, \frac{\ell_a}{2} \right) dr \quad (2.145)$$

logo, temos para (2.144)

$$\delta P = \frac{\gamma P_0}{V_0} 2\pi \int_0^R \frac{6\alpha_t (R^2 - r^2) r M_\theta dr}{\ell_a^3} \quad (2.146)$$

$$\delta P = 3\alpha_t R^4 \frac{\gamma P_0}{V_0} M_\theta \quad (2.147)$$

substituindo (2.140) na (2.137) e o resultado em (2.147), encontramos finalmente para a variação da pressão:

$$\delta P = \frac{3\alpha_t R^4 \gamma P_0 I_0}{R_c^2 \ell_a^2 \ell_g k_a \sigma_a^2} \left[\frac{\cosh(\ell_a \sigma_a) - \left(\frac{\ell_a \sigma_a}{2}\right) \sinh(\ell_a \sigma_a) - 1}{\ell_a \sigma_a \sinh(\ell_a \sigma_a)} \right] e^{i\omega t} \quad (2.148)$$

2.8 Modelo Dominante na Geração do Sinal Fotoacústico

No trabalho de Rousset, Lepoutre e Bertrand [52] foi feito um estudo da influência de cada modelo na geração do sinal fotoacústico, eles estudaram a influência dos modelos da difusão térmica (RG), da expansão térmica e da flexão termoelástica de forma a identificar qual modelo é dominante na geração do sinal fotoacústico e no sinal da fase em função da frequência reduzida f/f_c . Foi usado no estudo uma amostra metálica. Os resultados que eles encontraram foi por simulação das equações teóricas de cada modelo, já que não é possível medir a influência de cada modelo separadamente. Os resultados estão representados nas figuras (2.26) e (2.27).

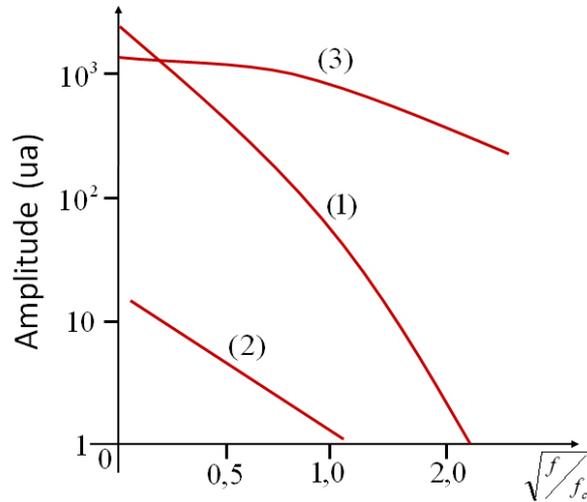


Figura 2.26: Amplitude teórica em função de $\sqrt{f/f_c}$ para os três modelos de geração do sinal fotoacústico: (1) difusão térmica (modelo RG), (2) expansão térmica e (3) flexão termoelástica.

O motivo do uso da frequência reduzida f/f_c é que dessa forma são gerados curvas para o sinal fotoacústico e para a fase independentes das propriedades térmicas de diferentes amostras, assim, resultando em um caso geral. Algumas conclusões que foram observadas estão listadas a seguir:

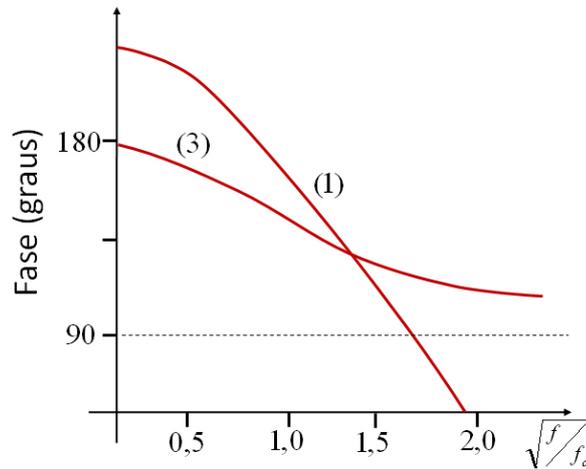


Figura 2.27: Fase em função de $\sqrt{f/f_c}$ sendo (1) difusão térmica (modelo RG) e (3) flexão termoelástica. A curva para a expansão térmica não foi representada pois o sinal da fase deste modelo não depende da frequência de modulação.

- Para $f < f_c$ (amostra termicamente fina), a amplitude do sinal fotoacústico para a flexão termoelástica (curva 3) é independente de f e para $f > f_c$ (amostra termicamente espessa), a amplitude do sinal decresce com f^{-1} .
- Para $f < f_c$, a amplitude do sinal fotoacústico para o modelo da difusão térmica (curva 1) decresce com $f^{-1,5}$ e para $f > f_c$, decresce com $(f_c/f) \exp(-\sqrt{\pi f/f_c})$.
- As posições relativas das curvas 1 e 3 são diferentes para diferentes amostras, mas no caso de metais, o efeito da flexão termoelástica é sempre dominante para $f > f_c$.
- As curvas 1 e 3 mostram que para baixas frequências, a difusão térmica prevalece sobre o modelo da flexão termoelástica.
- O sinal da fase no modelo termoelástico tende a torna-se 180° quando f tende a torna-se 0, e 90° quando f aproxima-se do infinito.
- A curva 2 mostra que a contribuição do sinal gerado pela expansão térmica pode ser negligenciável. A fase desta contribuição independe de f e permanece igual a -90° .

Como uma conclusão desta seção, podemos considerar que entre os três modelos estudados de geração do sinal fotoacústico, a difusão térmica e a flexão termoelástica são sempre dominantes.

2.9 Modelos Aplicados em Semicondutores

No caso de semicondutores, a absorção da luz gera excesso de portadores fora do equilíbrio que se difundem na amostra e restabelecem o equilíbrio pela perda da energia em excesso por emissão de radiação e por geração de calor. Portanto, o transporte de calor está ligado a alguns fatores característicos da amostra como o tempo de vida dos portadores, comprimento de difusão, velocidade de recombinação de superfície e propriedades de estado não radiativo.

A fotoexcitação de um semicondutor com fótons com energia em torno da energia do gap (E_g), criam elétrons e buracos que não estão em equilíbrio. Fótons com energia menor que a do band gap não são absorvidos. A absorção de um fóton cria um elétron na banda de condução deixando um buraco na banda de valência, se o fóton possuir energia maior que da banda proibida, haverá uma distribuição do excesso de energia entre o elétron e o buraco que é dado por [54]:

$$\Delta E_e = (h\nu - E_g) \left[1 + \frac{m_e}{m_b} \right]^{-1} \quad (2.149a)$$

$$\Delta E_b = (h\nu - E_g) - \Delta E_e \quad (2.149b)$$

onde m_e e m_b são as massas do elétron e do buraco, respectivamente, ΔE_e é a diferença de energia entre a banda de condução e a energia inicial do elétron foto gerado e ΔE_b é a diferença de energia entre a banda de valência e do buraco foto gerado, como pode ser visto na figura 2.28. Esse excesso de energia aparece como energia cinética nestes portadores.

O sinal fotoacústico responde somente a fração de energia que é convertida em calor, assim, vamos estudar alguns casos de geração de calor pela perda da energia absorvida da radiação incidente. Os modelos apresentados a seguir foram utilizados em semicondutores como o *Si*, *PbTe* [56], *GaAs* [60] e *Sb₂Te₃* [61].

2.9.1 Termalização Não-Radiativa Intrabanda

Quando a absorção dos fótons geram elétrons e buracos com excesso de energia cinética nas bandas de condução e valência, denominamos estes portadores de portadores quentes,

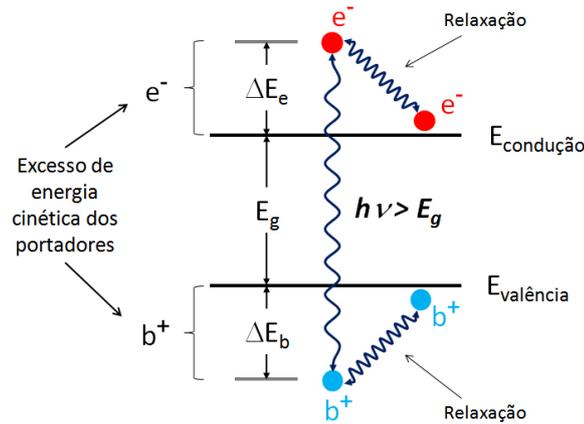


Figura 2.28: Elétron e buraco gerados pela absorção de um fóton com energia $h\nu$ maior que o gap, resultando em excesso de energia cinética nos portadores. A figura representa a relaxação dos portadores convertendo o excesso de energia cinética em calor pela emissão de fônons [54].

onde a temperatura inicial seria a temperatura da rede. O primeiro estágio de relaxação ou equilíbrio, é quando os elétrons e buracos interagem separadamente com outros elétrons e buracos através de colisões portador-portador, este primeiro estágio de equilíbrio ocorre muito rapidamente ($< 100 \text{ fs}$) [55], que significa ser um processo praticamente instantâneo. Este processo é frequentemente referido como termalização de portadores (formação de uma distribuição térmica descrita pela estatística de Boltzmann).

Após este primeiro processo de equilíbrio, os portadores ainda não estão em equilíbrio com a rede, o próximo passo do equilíbrio são os buracos e elétrons quentes se equilibrarem com a rede do semicondutor. A temperatura da rede do semicondutor é determinada pelo equilíbrio dos fônons com os arredores que se encontram à temperatura ambiente, que é bem menor do que a temperatura inicial dos portadores quentes. O equilíbrio dos portadores quentes com a rede é alcançado pelas interações portadores-fônons, o excesso de energia cinética dos portadores é transferido para os fônons. A emissão de fônons resulta no resfriamento dos portadores e no aquecimento da rede até a temperatura dos portadores e da rede se igualarem. Este processo é denominado resfriamento de portadores [54].

A contribuição para o sinal fotoacústico dos processos de termalização e resfriamento dos portadores é descrito pelo modelo RG [50] visto na seção (2.5).

2.9.2 Recombinação Não-Radiativa de Volume

Uma completa relaxação do sistema é atingida quando ocorre as recombinações dos pares elétron-buraco de forma radiativa ou não radiativa. A recombinação não radiativa de volume é devido ao excesso de recombinação de pares elétron-buraco após difundirem por uma distância $(D\tau)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de difusão de portadores e τ é o tempo de recombinação de banda-para-banda. O calor gerado na amostra \dot{g}_{vol} devido a este processo é dado por [56] de acordo com a figura (2.29):

$$\dot{g}_{vol} = \frac{E_g}{\tau} n(x, t) \quad (2.150)$$

onde $n(x, t)$ é a densidade de portadores fotoexcitados.

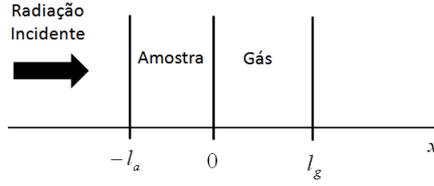


Figura 2.29: Geometria da célula fotoacústica para o desenvolvimento das equações de geração de calor para os processos de recombinação não radiativos de volume e superfície.

2.9.3 Recombinação Não-Radiativa de Superfície

Este processo ocorre quando há recombinação de pares elétron-buraco na superfície da amostra. O calor gerado \dot{g}_s é dado por [56]:

$$\dot{g}_s = E_g [v\delta(x) + v_0\delta(x + \ell_a)] n(x, t) \quad (2.151)$$

onde v é a velocidade de recombinação dos portadores na superfície onde ocorre a incidência da luz, v_0 é a velocidade de recombinação dos portadores na superfície da interface amostra-gás em $x = 0$, figura 2.29.

De acordo com A. Pinto Neto e colaboradores [56], a variação da pressão na câmara fotoacústica para estes dois últimos processos de geração de calor na amostra é dado por:

$$\delta P = \frac{2\epsilon I_0 P_0 F}{T_0 \ell_g k_a D \gamma \tau \sigma_g} \left(\frac{1}{\sigma_a^2 - \gamma^2} + \frac{v\tau}{\sigma_a} \right) \quad (2.152)$$

onde, $\epsilon = \frac{E_g}{h\nu}$, I_0 a intensidade da luz incidente, P_0 a pressão ambiente, T_0 a temperatura ambiente, ℓ_g a espessura do gás na câmara, k_a a condutividade térmica da amostra. Para F , temos:

$$F = \frac{1}{(1 + r_0)(1 + r)e^{\gamma\ell} - (1 - r)(1 - r_0)e^{-\gamma\ell}}$$

com $r = \frac{v}{D\gamma}$ e $r_0 = \frac{v_0}{D\gamma}$, $\gamma = \left(\frac{1}{D\tau}\right)^{1/2} (1 + i\omega\tau)^{1/2}$ e $\sigma_a = (1 + i) \left(\frac{\pi f}{\alpha_a}\right)^{1/2}$ é o coeficiente complexo de difusão térmica da amostra.

Capítulo 3

Fotoacústica de Câmara Aberta (OPC)

Neste capítulo vamos abordar os conceitos e funcionamento de um tipo de técnica fotoacústica que elimina a câmara tradicional, utilizando como câmara o próprio microfone. Esta técnica é denominada OPC (Open Photoacoustic Cell) ou fotoacústica de célula aberta. Os dados experimentais discutidos neste trabalho foram obtidos usando a OPC.

3.1 OPC

A célula acústica convencional é uma célula fechada em que um microfone é fixado em uma de suas paredes e a amostra não tem nenhum contato com este microfone. A luz modulada entra por uma janela e atinge a amostra que está sobre um suporte, a temperatura da amostra é alterada de acordo com a absorção da luz e o aquecimento difunde para o ar em contato com a amostra. O ar expande formando uma onda com a frequência da modulação, que propaga no interior da câmara atingindo a membrana do microfone e produzindo o sinal elétrico que será analisado. Neste tipo de célula a amostra sofre incidência dianteira da luz (a face aquecida é a mesma que está em contato com o ar), mas pode também sofrer incidência traseira se a câmara for modificada para possuir duas janelas e o suporte da amostra passar a ser transparente para a radiação incidente, nesta configuração, chama-se método fotoacústico da diferença de fase que foi primeiramente estudado por Pessoa [24] e consiste na medida da diferença de fase entre os sinais produzidos na incidência dianteira e traseira para uma mesma frequência. Uma outra técnica, a técnica de detecção piezoelétrica [41] utiliza um transdutor piezoelétrico diretamente fixado sobre a amostra para detectar as variações nas dimensões físicas da amostra, neste tipo de técnica, a câmara fotoacústica era utilizada como um detector de radiação. Posteriormente, Helander [63] desenvolveu a técnica da fotoacústica de célula aberta (OPC), mantendo a amostra sobre o transdutor mas eliminando a necessidade da câmara tradicional.

Uma versão modificada de OPC foi proposta por McQueen [62], a amostra foi colocada sobre uma fina janela de safira e iluminada através da safira. O calor gerado na amostra difunde para a safira que expande exercendo uma pressão sobre um cristal piezoelétrico em contato com a outra face da safira. O sinal do cristal piezoelétrico é então analisado. Posteriormente, Silva [42] utilizou um microfone de eletreto para substituir o cristal

piezoelétrico propondo um novo detector de radiação onde o material absorvedor era montado diretamente sobre o microfone.

Uma alternativa de se obter um sinal fotoacústico utilizando célula aberta se baseia em colocar a amostra sobre um microfone de eletreto circular comercial com a finalidade de se obter características térmicas do material. Na figura (3.1) temos a foto deste microfone e na figura (3.2) a montagem de uma amostra sobre o microfone. Nesta técnica, temos a incidência traseira da luz na amostra.



Figura 3.1: Foto do microfone de eletreto comercial.



Figura 3.2: Montagem da amostra no topo do microfone de eletreto em uma configuração de célula aberta.

Esta técnica foi proposta por Perondi e Miranda [43]. A teoria para o sinal fotoacústico de célula aberta foi descrito por Per Helander [63] [64] usando o cristal piezoelétrico.

A célula fotoacústica é denominada célula aberta pois a amostra não se encontra dentro de nenhuma câmara, sendo ela mesma a responsável pelo fechamento da câmara interna do microfone. O microfone de eletreto, que é a própria câmara, consiste em um diafragma de eletreto metalizado de $12 \mu m$ feito de teflon com deposição metálica entre 500 a $1000 \mu m$ de espessura separado de uma placa traseira por um gap de ar de $45 \mu m$, figura (3.3). A entrada do microfone é através de um furo de $2,5 mm$ de diâmetro e a câmara de ar adjacente até o diafragma metalizado é de aproximadamente $1 mm$ de espessura por $7 mm$ de diâmetro.

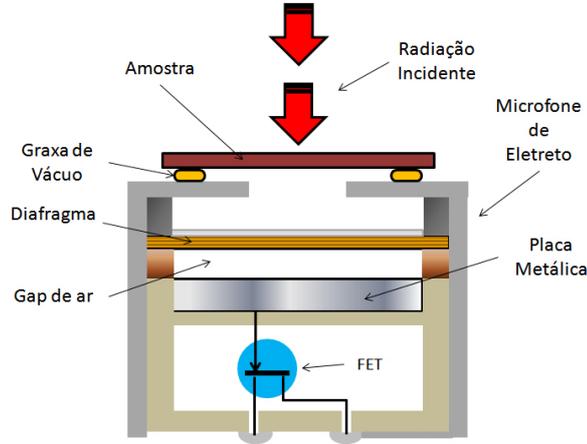


Figura 3.3: Esquema do microfone de eletreto, e da amostra presa sobre o topo deste microfone, formando a câmara fotoacústica.

A amostra é fixada sobre o topo do microfone com graxa de vácuo garantindo um suporte mecânico e isolando o interior do exterior.

A radiação incidente, modulada por um chopper, atinge a amostra diretamente, sem passar por nenhuma janela. O resultado da incidência da luz modulada na amostra gera um aquecimento periódico pela absorção da radiação e a pressão na frente da câmara oscila com a frequência do chopper, causando assim, uma deflexão do diafragma que induz uma voltagem V nos terminais do microfone. Esta voltagem é amplificada por um pré-amplificador FET já existente na cápsula do microfone (figura 3.3) (mais detalhes sobre o funcionamento do microfone e do pré-amplificador FET pode ser encontrado no apêndice (A)). A voltagem (ϑ) de saída do microfone está relacionada com as variações periódicas temporais da pressão na câmara, e é dada por (A.15):

$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t}$$

onde

$$\omega = 2\pi f$$

é a frequência angular de modulação, C é a capacitância do microfone, P_0 é a pressão ambiente, ϑ_0 é a voltagem dependente dos constituintes do microfone, dado por (A.16):

$$\vartheta_0 = \frac{\ell_0 \ell_m \sigma_0}{\ell_0 \varepsilon + \ell_m \varepsilon_0}$$

onde ε e ε_0 são as constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente. l_m e l_0 são as espessuras da membrana e da camada de ar adjacente ao bloco metálico e σ_0 é a densidade superficial de carga do eletreto.

3.1.1 Modelo de Rosencwaig e Gersho Aplicado à OPC

Podemos aplicar o modelo de difusão térmica unidimensional de Rosencwaig e Gersho [38] considerando a amostra e o microfone representados pelo esquema da figura (3.4).

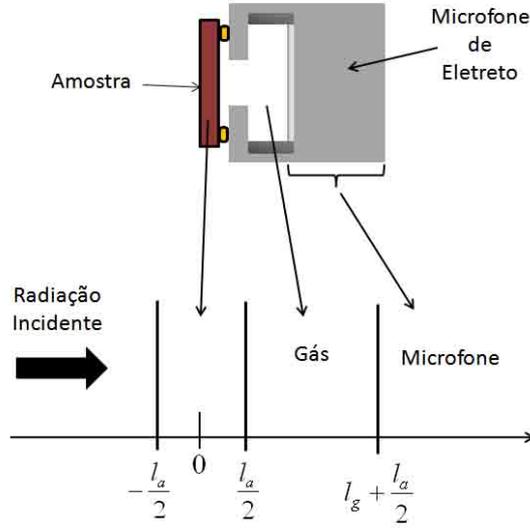


Figura 3.4: Representação esquemática da geometria da célula fotoacústica para utilização do modelo RG.

A flutuação da pressão δP na câmara é obtida resolvendo as equações de difusão térmica acopladas, e o resultado é dado pela seguinte expressão [43]:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_a f} \frac{e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(l_a \sigma_a)} \quad (3.1)$$

onde γ é a razão entre as capacidades térmicas molares a pressão constante e a volume constante, P_0 e T_0 são a pressão e a temperatura ambiente, respectivamente, I_0 a intensidade da luz absorvida, f a frequência de modulação, l_g a espessura da camada de gás, l_a a espessura da amostra, k_a a condutividade térmica da amostra e α_a a difusividade térmica da amostra. O termo σ_a que é dado por:

$$\sigma_a = (1 + i) \left(\frac{\pi f}{\alpha_a} \right)^{1/2} = \frac{1}{\mu_a} \quad (3.2)$$

é o coeficiente complexo de difusão térmica da amostra.

Para a dedução da relação (3.1) foi considerado que a amostra é opticamente opaca para a luz incidente, isto é, toda luz foi absorvida na superfície da amostra e foi considerado que nenhum fluxo de calor entra na camada de ar.

Vamos aplicar a equação (3.1) nos dois regimes térmicos da amostras:

- Termicamente finas ($\mu_a \gg \ell_a$)

Obtemos de (3.1)

$$\delta P \approx \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_g^{1/2} \alpha_a e^{i(\omega t - \frac{3\pi}{4})}}{(2\pi)^{3/2} T_0 \ell_g \ell_a k_a f^{3/2}} \quad (3.3)$$

Podemos observar que em amostras termicamente finas, a amplitude do sinal fotoacústico decresce com o aumento da frequência de modulação proporcionalmente a $f^{-1,5}$.

- Termicamente espessas ($\mu_a \ll \ell_a$)

Se aumentarmos a frequência de modulação, a amostra, a partir de uma dada frequência denominada frequência característica (definida na página 60), passa a se comportar como termicamente espessa, e a equação (3.1) é modificada para:

$$\delta P \approx \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{\Pi T_0 \ell_g k_a} \frac{e^{-\ell_a \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_a}}} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{2} - \ell_a \sigma_a)}}{f} \quad (3.4)$$

Neste caso o sinal fotoacústico decresce exponencialmente com a frequência de modulação dado por

$$Sinal \approx \frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}} \quad (3.5)$$

conhecida como lei exponencial, onde

$$a = \ell_a \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_a}} \quad (3.6)$$

A fase, ou diferença de fase entre o sinal fotoacústico e o sinal da referência do chopper, decresce linearmente com \sqrt{f} , e é dada por:

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - a\sqrt{f} \quad (3.7)$$

Para a obtenção da difusividade térmica das amostras, temos que encontrar o valor de a do argumento da exponencial (3.5), para isso, podemos proceder de duas formas:

1. Utilizando o resultado das medidas do sinal fotoacústico com a variação da frequência onde a amostra se comporta termicamente espessa. Fazemos o ajuste do resultado experimental e a equação (3.5) obtendo, assim, o parâmetro a que, através da equação (3.6) e conhecendo a espessura da amostra, obtemos a difusividade térmica.
2. Usando o sinal da fase. Obtemos o parâmetro a através do declive da fase em função de \sqrt{f} e novamente usamos (3.6) para o cálculo da difusividade.

3.1.2 Modelo da Flexão Termoelástica Aplicado à OPC

As equações de ajuste obtidas anteriormente tomou como base a teoria RG que tem como fonte geradora do sinal fotoacústico a expansão da camada de ar adjacente da amostra, ou seja, o pistão acústico como foi descrito no capítulo anterior. Esse modelo não é adequado para todas as amostras, sendo necessário considerar outras fontes de geração de sinal fotoacústico. No capítulo anterior, consideramos o sinal gerado pela dilatação de toda amostra (pistão composto) e o sinal gerado pela flexão termoelástica da amostra. Vamos considerar agora a contribuição da flexão termoelástica desenvolvido na seção (2.7) e que foi proposto por G.Rousset, F. Lepoutre e L. Bertrand [52].

No caso de amostras sólidas envoltas por ar, a contribuição da flexão termoelástica para o sinal fotoacústico não pode ser negligenciado, este efeito é resultado do gradiente de temperatura dentro da amostra. Para amostras com elevados coeficientes de expansão térmica, como os metais, este efeito é dominante [52] e vamos mostrar como identificar através das medidas que o sinal gerado é devido a este efeito.

De acordo com o modelo proposto por Rousset, Lepoutre e Bertrand, desenvolvido na seção (2.7), ao esquema da célula fotoacústica da figura (3.4), encontramos para a variação de pressão (δP) na câmara a relação dada por (2.148):

$$\delta P = \frac{3\alpha_t R^4 \gamma P_0 I_0}{R_c^2 \ell_a^2 \ell_g k_a \sigma_a^2} \left[\frac{\cosh(\ell_a \sigma_a) - \left(\frac{\ell_a \sigma_a}{2}\right) \sinh(\ell_a \sigma_a) - 1}{\ell_a \sigma_a \sinh(\ell_a \sigma_a)} \right] e^{i\omega t}$$

Vamos aplicar a equação (2.148) nos dois regimes térmicos da amostra:

- Termicamente fina ($\mu_a \gg \ell_a$)

A contribuição da flexão termoelástica para o sinal fotoacústico (2.148) se reduz para:

$$\delta P \approx \frac{\alpha_t R^4 \gamma P_0 I_0}{8R_c^2 \ell_g k_a} e^{i(\omega t + \pi)} \quad (3.8)$$

Podemos observar que o sinal fotoacústico independe da frequência de modulação.

A fase para este regime térmico se aproxima de 180° .

$$\phi \approx 180^\circ$$

- Termicamente espessa ($\mu_a \ll \ell_a$)

Para este caso, (2.148) fornece:

$$\delta P \approx \frac{3\alpha_t R^4 \gamma P_0 I_0 \alpha_a}{4\pi R_c^2 \ell_a^2 \ell_g k_a f} \left[\left(1 - \frac{1}{\frac{\ell_a}{\mu_a}}\right)^2 + \frac{1}{\left(\frac{\ell_a}{\mu_a}\right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2} + \varphi)} \quad (3.9)$$

onde

$$\varphi = \arctan \left[\frac{1}{\frac{\ell_a}{\mu_a} - 1} \right] \quad (3.10)$$

Podemos observar que o sinal fotoacústico decresce com f^{-1} , que é um fator crucial para identificar que a flexão termoelástica é o mecanismo dominante para a geração do sinal fotoacústico. A expressão seguinte fornece a dependência da fase com o aumento da frequência.

$$\phi \approx \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{1}{\frac{\ell_a}{\mu_a} - 1} \right] \quad (3.11)$$

A fase φ aproxima-se de 90° com o aumento da frequência de modulação.

Podemos encontrar a difusividade térmica com a medida do sinal fotoacústico em relação a variação da frequência, utilizando (3.9), ou através da medida da fase com a variação da frequência utilizando (3.11) na forma:

$$\phi \approx \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{1}{a\sqrt{f} - 1} \right] \quad (3.12)$$

onde a é o parâmetro de ajuste com os dados experimentais e o valor da difusividade é calculado através da relação (3.6).

Utilizaremos para o cálculo da difusividade em nossas medidas o valor da fase em função da frequência em vez do sinal fotoacústico, por motivo de simplicidade da equação para o ajuste. Uma vantagem da medida do sinal da fase sobre a medida do sinal fotoacústico reside no fato da fase ser independente da potência de iluminação. Assim, variações da potência de iluminação não influenciam a magnitude da fase do sinal, enquanto a intensidade é modificada.

O último modelo tratado no capítulo anterior foi o modelo do pistão composto desenvolvido por Alan McDonald e Grover Wetsel, este modelo é importante para materiais porosos, a variação do sinal fotoacústico também depende de f^{-1} , mas podemos identificar se o sinal gerado foi devido a dilatação observando a fase do sinal fotoacústico, pois a fase independe da frequência de modulação e é igual a -90° .

É importante destacar que em nenhuma de nossas medidas foi observado este comportamento e que na literatura também não foi encontrado algum caso quando se utiliza a OPC. Por este motivo, não nos aprofundaremos sobre esta técnica nos limitando ao que já foi exposto na seção (2.6).

O motivo de não encontrarmos o efeito do pistão composto na OPC pode ser explicado pelo fato da amostra está na parte externa da câmara e, ela própria veda a câmara. Se a amostra aumenta de dimensões pela dilatação ocasionado pelo aumento de temperatura, este aumento de dimensão terá o sentido para o exterior, ou seja, para fora da câmara. Isso ocorre porque a graxa de vácuo, a face do microfone onde a graxa foi colocada mais o ar da câmara produzem uma resistência ao avanço da amostra, sendo mais fácil o aumento para a parte externa da câmara. Na figura (3.5) podemos observar em (a) a amostra sem

aquecimento, e em (b) a variação das dimensões da amostra e o sentido que ocorre este aumento devido ao aquecimento pela radiação incidente.

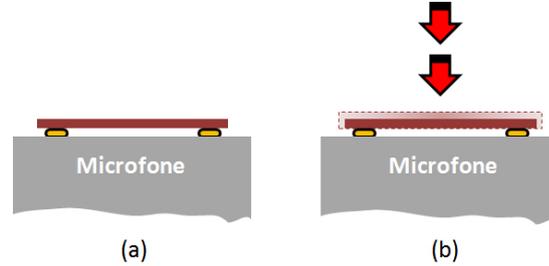


Figura 3.5: (a) Amostra antes da incidência da luz; (b) Após a absorção da radiação a amostra esquenta e aumenta suas dimensões, mas este aumento terá o sentido para a parte externa da câmara.

3.1.3 Modelos para Semicondutores Aplicados à OPC

Termalização Não-Radiativa Intrabanda

A contribuição deste processo de geração do sinal fotoacústico é descrito pelo modelo do pistão acústico de Rosencwaig e Gersho [38] e foi tratado na seção (3.1.3). O sinal fotoacústico decresce exponencialmente com a frequência de modulação como foi visto na equação (3.5):

$$\text{Sinal} \approx \frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}}$$

onde, $a = \ell_a \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_a}}$

A fase, ou diferença de fase entre o sinal fotoacústico e o sinal da referência do chopper, decresce linearmente com \sqrt{f} , e é dada por (3.7):

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - a\sqrt{f}$$

Este processo ocorre em baixas frequências de modulação.

Recombinação Não-Radiativa de Volume

A contribuição deste processo para geração do sinal fotoacústico mostra uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-1,5}$. Este processo ocorre em frequências

de modulação maiores que no caso do modelo RG. A equação para o ajuste da fase é obtida da equação (2.152) e será apresentada junto com a recombinação não-radiativa de superfície tratada a seguir.

Recombinação Não-Radiativa de Superfície

Para este tipo de recombinação, o sinal fotoacústico mostra uma dependência do tipo f^{-1} . Este processo ocorre em altas frequências de modulação após o processo de recombinação não-radiativa de volume. Devido à complexidade da equação do sinal fotoacústico, o ajuste dos dados experimentais são feitos pelo sinal da fase e a equação de ajuste da fase é fornecida por A. Pinto Neto e colaboradores [56]

$$\phi = \frac{\pi}{2} + \arctan \frac{\left(\frac{aD}{v}\right) (\omega\tau_{eff} + 1)}{\left(\frac{aD}{v}\right) (1 - \omega\tau_{eff}) - 1 - (\omega\tau_{eff})} \quad (3.13)$$

com $\tau_{eff} = \tau \left[\left(\frac{D}{\alpha_a} \right) - 1 \right]$ e $a = \left(\frac{\pi f}{\alpha_a} \right)^{1/2}$. Os parâmetros α_a (difusividade térmica da amostra), D (coeficiente de difusão de portadores), v (velocidade de recombinação dos portadores na superfície) e τ (tempo de recombinação de banda-para-banda) podem ser determinados ajustando o sinal da fase do sinal fotoacústico.

Flexão Termoelástica

Este modelo também é identificado em semicondutores, a dependência do sinal também é do tipo f^{-1} , mas as características da fase possibilita identificar qual o modelo de geração de sinal dominante. A equação de ajuste (equação (3.12)) e a teoria do modelo já foram apresentadas anteriormente (seção(3.1.2)).

3.2 Montagem Experimental

Vamos descrever a montagem da técnica de fotoacústica de câmara aberta (OPC).

O esquema geral da montagem pode ser visto na figura (3.6).

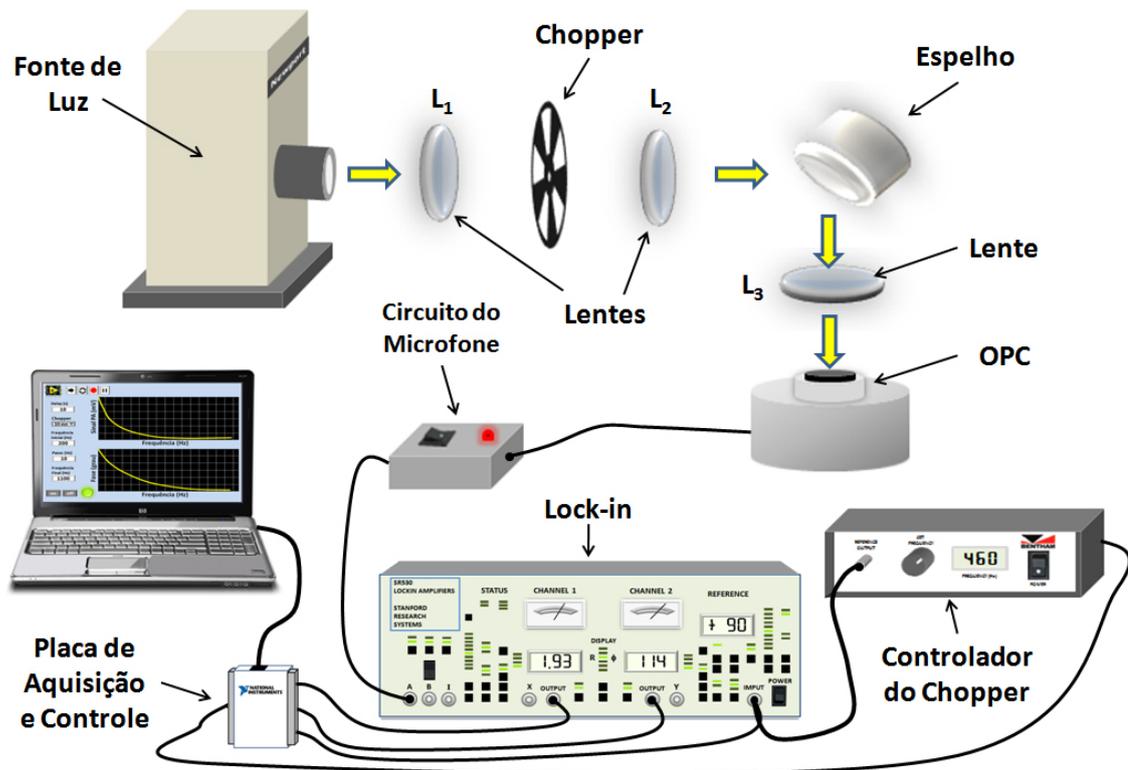


Figura 3.6: Esquema geral da montagem da fotoacústica de câmara aberta com todos os componentes.

A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de arco xenônio de 500 W de potência, modelo 66362 da Newport mostrada na figura (3.7). O feixe de luz da lâmpada atravessa duas lentes convergentes bi-convexas L_1 e L_2 .



Figura 3.7: Lâmpada de arco xenônio de 500 W de potência utilizada na montagem da OPC.

Os raios de luz ao passarem pela primeira lente (L_1) convergem para o foco onde será colocada a pá do chopper para fazer a modulação mecânica da luz. A segunda lente tem seu foco coincidente com o da primeira lente e tem a função de tornar os raios paralelos

novamente. Este esquema feito com as duas lentes é para adequar o tamanho do spot de luz com o tamanho das aberturas na pá do chopper e assim, satisfazer a condição teórica dada pela expressão (2.31). Podemos observar a maneira em que foram montadas as lentes na figura (3.8) e a cintura formada pelos raios de luz. Após a modulação da luz feita pelo chopper e a lente (L_2) ter retornado os raios para a direção inicial (antes de incidir na lente L_1), a luz incide sobre um espelho com ângulo de 45° mudando a direção da luz para a vertical que é direcionada para uma terceira lente (L_3) que focará a luz na amostra.

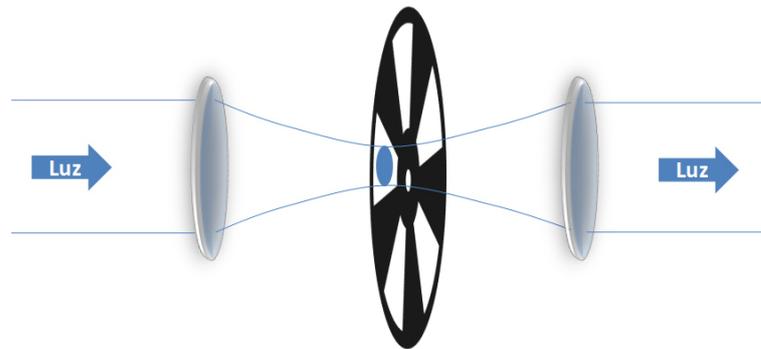


Figura 3.8: Esquema da montagem das lentes para focar a luz na pá do chopper.

Havendo necessidade de trocar a pá do chopper, podemos mover esta pá para a posição que satisfaz (2.31) como será visto a seguir.

De acordo com a equação (2.31) dada por

$$I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t)$$

a intensidade da luz incidente na amostra tem a forma representada no gráfico (3.9).

A luz ao ser modulada pelo chopper pode tomar várias formas de acordo com o diâmetro do spot e da largura das aberturas da pá. Podemos observar pela figura (3.10) três diâmetros diferentes para o diâmetro do spot da luz na pá do chopper e na figura (3.11), o resultado encontrado para a intensidade da luz gerado por um osciloscópio digital da LeCroy, modelo WaveAce 232, onde o receptor foi um detector de silício. Através deste resultado, podemos concluir que a curva (2) do gráfico da figura (3.11) mais se aproximou

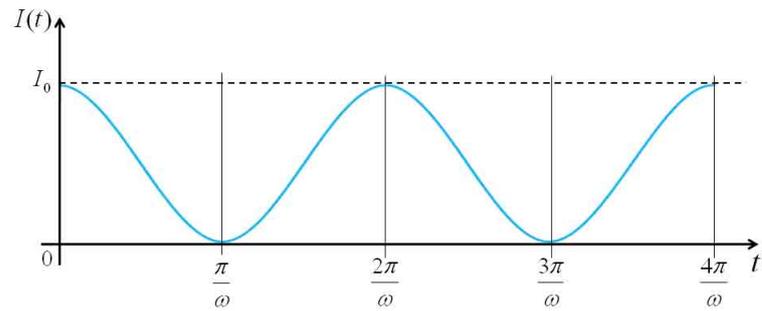


Figura 3.9: Gráfico da intensidade de luz incidente na amostra dada por $I(t) = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t)$.

do modelo teórico dado pelo gráfico da figura (3.9) e, portanto, o spot da luz na pá do chopper deve satisfazer a condição $d \simeq L$ onde d é o diâmetro do spot e L a largura das aberturas da pá do chopper.

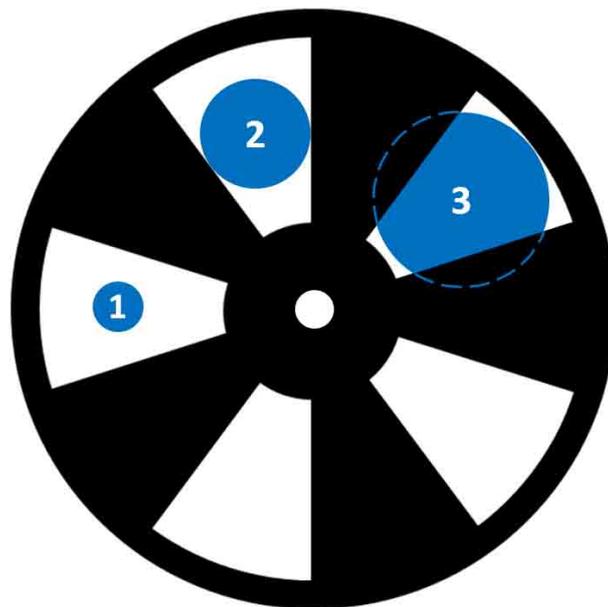


Figura 3.10: Pá do chopper e diâmetros 1, 2 e 3 para o feixe de luz.

O chopper utilizado para fazer a modulação mecânica da luz foi o chopper da Bentham modelo 218.

O microfone de eletreto, que é facilmente encontrado em lojas especializadas em componentes eletrônicos, é um microfone de dois terminais e ele é a própria câmara fotoacústica. Foi retirado o tecido protetor do topo do microfone para deixar o orifício de entrada aberto, conforme pode ser visto na figura (3.12).

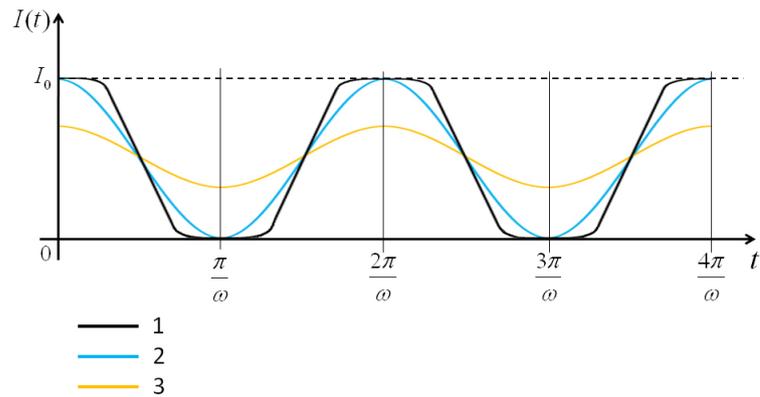


Figura 3.11: Resultado experimental para a intensidade da luz para os três casos representados na figura (3.10).



Figura 3.12: Microfone de eletreto comercial de dois terminais: (a) com o tecido de proteção; (b) sem o tecido de proteção. Podemos observar o orifício de entrada com 2,5 mm de diâmetro.

Foi feito um suporte para o microfone dando assim apoio, isolamento das partes elétricas e estabilidade na medida, figura (3.13). A amostra é fixada no topo do microfone com uma fina camada de graxa de vácuo.



Figura 3.13: Suporte do microfone que possibilita estabilidade na medida.

O microfone de eletreto precisa de uma fonte de alimentação pois o transistor de efeito de campo (FET - do inglês Field Effect Transistor) em seu interior precisa de uma corrente

elétrica para funcionar, esta alimentação foi feita pelo circuito eletrônico representado na figura (3.14).

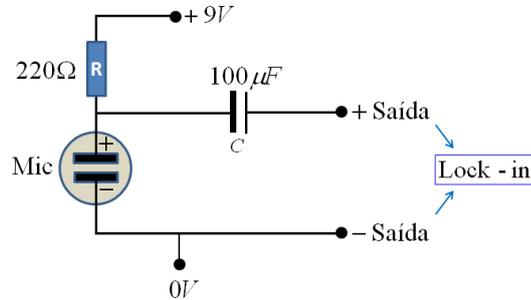


Figura 3.14: Circuito eletrônico para alimentação do microfone.

O circuito anterior é ligado ao Lock-in [57] [58], onde usamos o Lock-in da Stanford Research Systems modelo SR530 Dual Phase, que separa o sinal fotoacústico de outros sinais e ruídos gerados de acordo com a referência fornecida pelo chopper e o amplifica. O amplificador lock-in fornece a amplitude do sinal fotoacústico e a fase do sinal.

Os dados fornecidos pelo Lock-in são enviados ao computador, onde um programa desenvolvido em LabView [59] armazena os dados tanto da medida da amplitude do sinal fotoacústico, quanto da fase do sinal, em relação a variação da frequência. O programa também gera um gráfico em tempo real para observarmos e monitorarmos as medidas. O programa faz toda a automação da montagem, nele podemos controlar a faixa de frequências a ser varrida através do controle do chopper, ajustar retardos de tempo para estabilização do sinal antes de ser efetuada a leitura, e obter um número de medidas na mesma frequência para encontrar uma média dos valores. A interface do programa pode ser vista na figura (3.15).

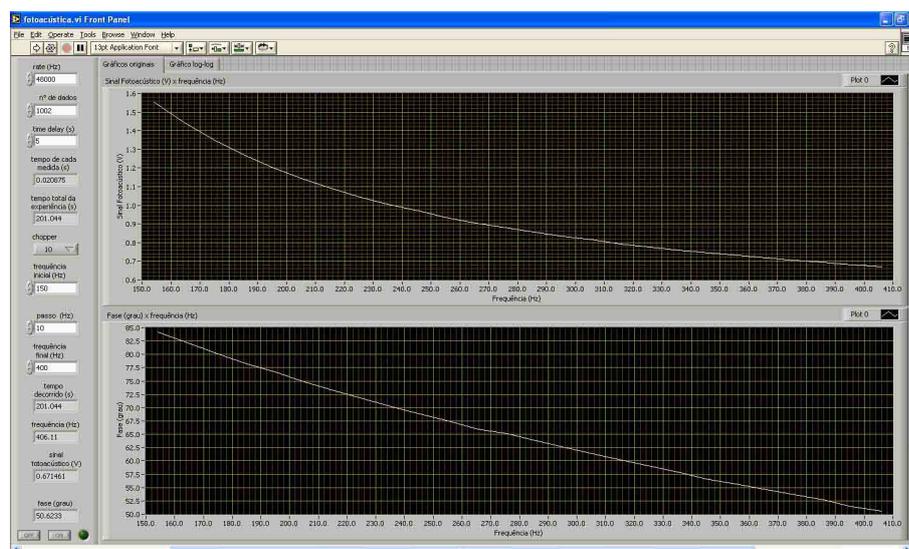


Figura 3.15: Interface do programa desenvolvido em LabView para automação do experimento da fotoacústica de célula aberta.

A comunicação entre o computador e o Lock-in para captação dos dados e entre o computador e o chopper para controlar a frequência de varredura é feita via USB através da placa de automação da National Instruments modelo USB 6009, que pode ser visto na figura (3.16).



Figura 3.16: Placa de aquisição de dados e automação do experimento via USB.

Os dados armazenados são então enviados para o programa Origin que nos possibilita desenhar o gráfico da intensidade do sinal fotoacústico e da fase relacionada a este sinal em função da frequência de modulação. Com as equações teóricas pré inseridas como equações de ajuste no origin, obtemos os parâmetros necessários para a determinação da difusividade térmica da amostra.

Para obter a difusividade térmica precisamos do valor da espessura da amostra, e com boa precisão. Para isso, utilizou-se um micrômetro que fornece a precisão de 0,01 mm.

As figuras (3.17) e (3.18) mostram as fotos da montagem experimental.

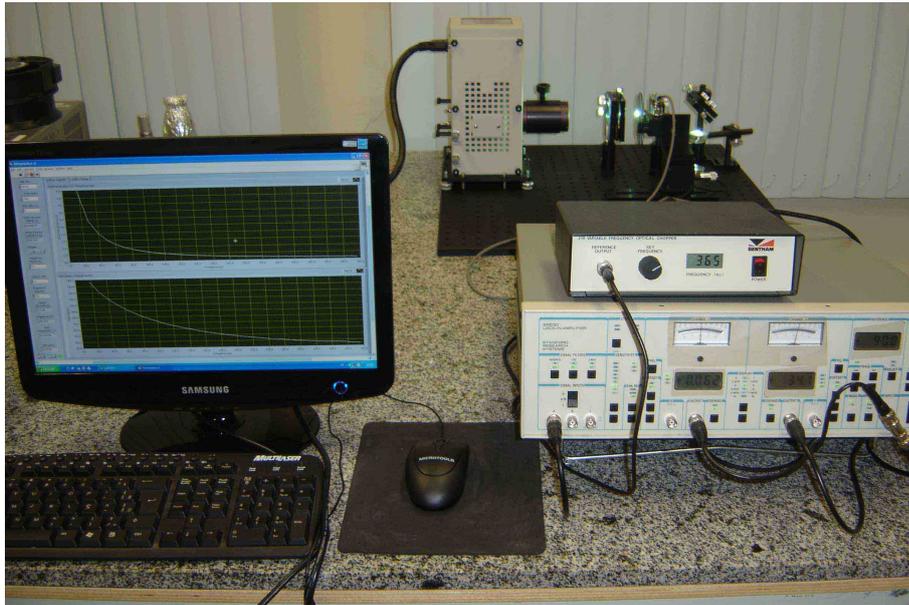


Figura 3.17: Foto da montagem experimental da técnica fotoacústica, ao fundo a mesa onde são realizadas as medidas.



Figura 3.18: Mesa de medidas onde podemos observar a fonte de luz, a montagem das lentes, o chopper, a fonte do microfone e o suporte da amostra.

3.3 Realização das Medidas e Tratamento dos Dados

Apresentaremos agora como proceder para efetuar as medidas fotoacústica utilizando a montagem apresentada na seção anterior, e como tratar os dados obtidos para encontrarmos a difusividade térmica.

3.3.1 Adequação das Amostras para a Técnica OPC

As amostras tem necessariamente que ser opacas pois, caso não sejam, passará um pouco de radiação para o diafragma do microfone que irá absorver esta radiação e assim, gerar um sinal fotoacústico resultando em uma medida errada. Pode-se utilizar filtros para ajudar a amostra a ser tornar opaca. Por exemplo, vidros transparentes à luz visível podem ser opacos ao ultravioleta. Neste caso, uma fonte de luz como a utilizada em nosso experimento, que tem emissão no ultravioleta, pode ser utilizada com filtros como o filtro da Newport modelo 10LF10 - 325 com centro de transmissão em $(325 \pm 10)nm$, este filtro absorve o espectro visível da lâmpada e transmite o comprimento de onda de $325nm$, assim, a amostra para o comprimento de onda transmitido, será opaca satisfazendo a condição imposta pela técnica.

A espessura da amostra também é crítica para a técnica, e segundo a literatura, a espessura deve ser muito menor que a área iluminada. Em nossos experimentos os melhores resultados foram quando a amostra não ultrapassou os $500 \mu m$ de espessura para metais e valores mais baixos para vidros. Se a difusividade da amostra for muito baixa devemos deixar a amostra o mais fina possível para não sairmos dos limites da montagem (deve estar dentro do limite das frequências do chopper). Quanto à área da amostra, esta deve estar em torno de 4 a 5 mm de diâmetro, este limite é devido ao tamanho do microfone que possui um orifício de entrada de 2,5 mm de diâmetro. A área da amostra a receber luz deve ser uniformemente iluminada, conseguimos melhores resultados quando no mínimo 90% da amostra recebia luz. A face também deve ser plana para não ter variação da espessura, pois o cálculo da difusividade térmica depende da espessura, e para possibilitar um perfeito ajuste na face do microfone.

Quanto à forma, é importante destacar que se o modelo utilizado for a da flexão a amostra deve ser circular para que gere uma flexão uniforme ao ser aquecida. A própria

equação de ajuste leva em consideração esta forma para ser deduzida.

A amostra deve estar limpa e não necessariamente polida.

3.3.2 Procedimentos para as Medidas

Sobre a superfície do microfone e um pouco distante do orifício, passa-se uma fina camada de graxa de vácuo respeitando o limite do diâmetro da amostra. Fixa-se então a amostra sobre o microfone tomando cuidado de não inserir a graxa no orifício e de que a vedação esteja assegurada (obs: se a quantidade de graxa for superior à necessária, a graxa irá se espalhar quando colocar a amostra e poderá tampar o orifício). A graxa deve fixar a amostra somente nas extremidades. Ajusta-se em seguida o foco de luz na superfície da amostra para que o máximo desta superfície receba radiação como visto na figura (3.19).



Figura 3.19: Amostra recebendo luz para geração do sinal fotoacústico.

Ajusta-se a faixa de frequências total desejada no programa desenvolvido para esta montagem, onde esta frequência deve conter o intervalo em que a amostra se comporta nos dois regimes térmicos. Se este intervalo for desconhecido deve-se fazer testes para descobrir o valor aproximado da frequência característica. O próximo passo é determinar qual irá ser a variação da frequência (intervalo de frequência entre uma medida e a seguinte) e o número de médias desejada para cada medida e, também, o atraso para a estabilização do sinal antes de efetuar a leitura. Espera-se o tempo de estabilização da lâmpada para não sofrer variação de intensidade durante o experimento. Após todos os procedimentos, podemos ativar o sistema e esperar a execução das medidas para a faixa de frequências selecionadas.

Após a aquisição dos dados, utiliza-se o programa origin (ou outro programa com as mesmas funções) para gerar os gráficos do sinal fotoacústico e da fase em função da frequência de modulação, para identificação das frequências em que a amostra se comporta

como termicamente espessa e, por fim, usar os modelos teóricos corretos para obter os parâmetros necessários para o cálculo da difusividade que será detalhado na próxima seção.

3.3.3 Tratamento dos dados Experimentais

Vamos descrever os passos necessários para uma completa análise das medidas, para isso, vamos dividir em passos.

Primeiramente, devemos reconhecer qual o modelo dominante para a geração do sinal fotoacústico. Podemos identificar o modelo observando o gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência e o gráfico da fase em função da frequência. Devemos estar atentos se o sinal obedece a lei exponencial ou a lei das potências para uma primeira identificação, e a forma do sinal da fase para a constatação do modelo.

É muito importante a obtenção da dependência do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação, este procedimento é rotineiro e fornece informações precisas sobre o enquadramento do modelo adequado.

Vamos descrever agora como identificar cada modelo separadamente com exemplos.

Flexão Termoelástica

Este modelo obedece a lei das potências onde o sinal fotoacústico, no alcance de frequências em que a amostra se apresenta termicamente espessa, a dependência do sinal é com f^{-1} . Iremos apresentar os passos para identificar o expoente de f que determina a dependência do sinal.

- Passo 1:

Inserir os dados experimentais no software origin e construir um gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência (Sinal PA $\times f$) e do sinal da fase em função da frequência ($\phi \times f$).

- Passo 2:

Transformar os eixos do gráfico (Sinal PA $\times f$) para eixos logaritmos (\log Sinal PA $\times \log f$) como mostrado na figura (3.20).

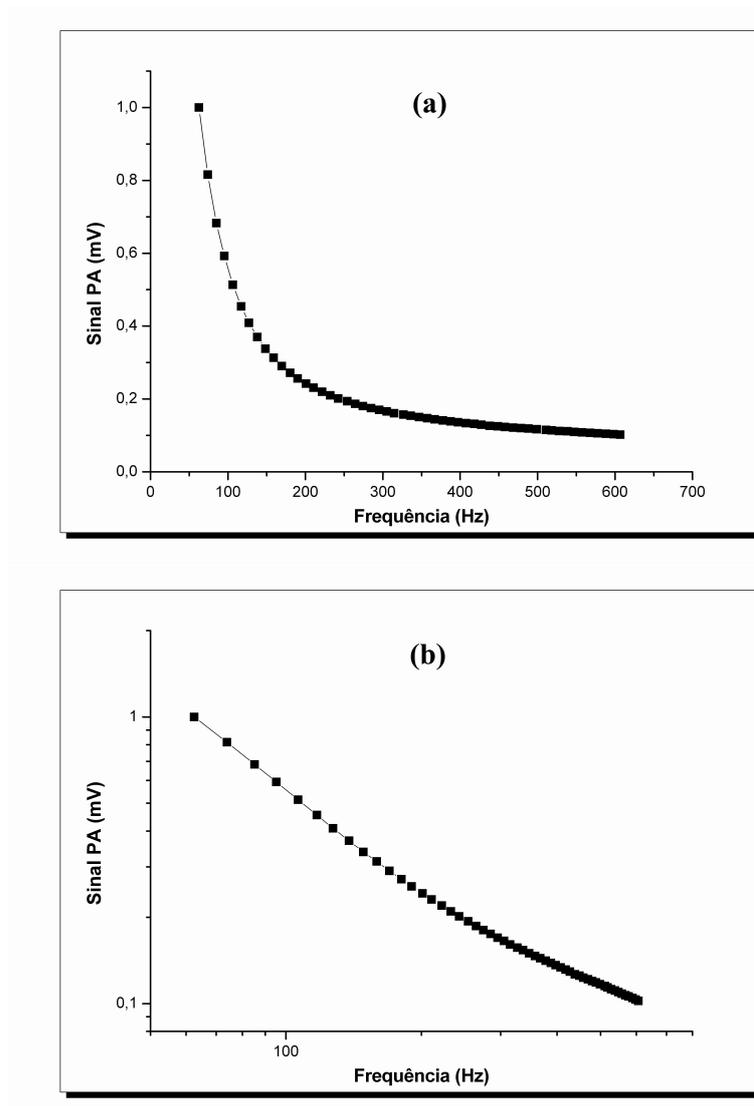


Figura 3.20: Exemplo da mudança dos eixos da medida do sinal fotoacústico em função da frequência de lineares (a) para logaritmos (b).

Através deste gráfico, podemos encontrar a faixa de frequências em que a amostra se comporta nos regimes termicamente fino e termicamente espesso, para isso, fazemos dois ajustes lineares como pode ser visto na figura (3.21).

O valor do coeficiente ν do ajuste da equação $Sinal\ PA = \nu f + a$ é o expoente de f e de acordo com este valor podemos identificar qual o alcance de frequências teremos os regimes térmicos fino e espesso. Para este modelo, quando temos a dependência $f^{-1,0}$, ou um valor próximo, como por exemplo, $f^{-0,9}$ ou $f^{-1,1}$ o regime térmico é o termicamente espesso e se próximo de 1,5, podemos considerar o regime termicamente fino.

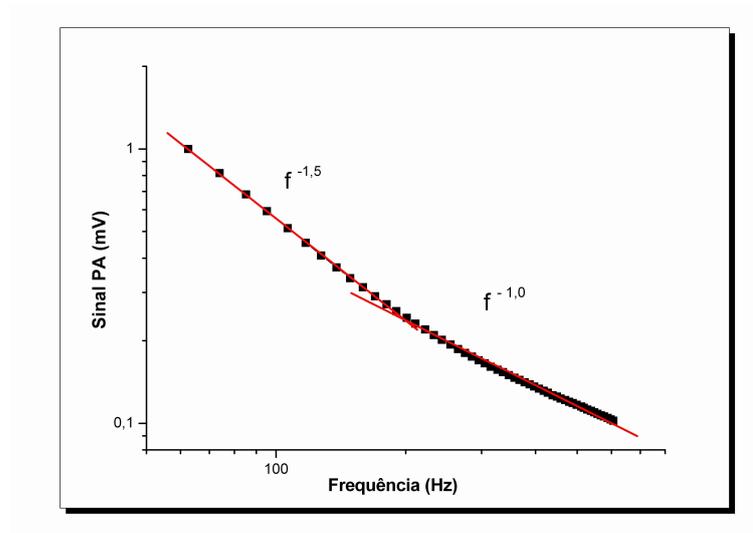


Figura 3.21: Exemplo de ajuste linear no gráfico ($\log \text{Sinal PA} \times \log f$) para encontrarmos as regiões em que a amostra se comporta como termicamente fina e termicamente espessa.

- Passo 3:

Obtida a faixa de frequências do regime termicamente espesso, usa-se a curva de dados da fase nesta faixa e ajusta-se este gráfico com a equação (3.12) previamente inserida no Origin. Após o ajuste, o Origin retorna o parâmetro de ajuste a que possibilita encontrar a difusividade com a equação (3.6), conhecendo-se, previamente, a espessura da amostra. Podemos observar um exemplo de ajuste da fase na figura (3.22).

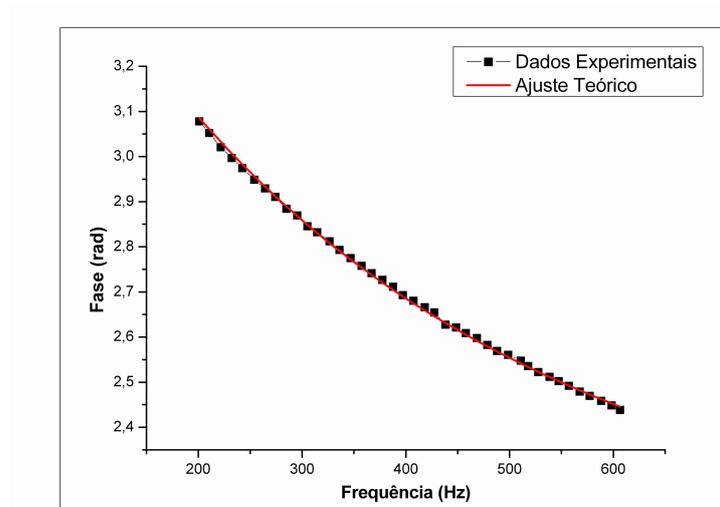


Figura 3.22: Exemplo de ajuste dos dados experimentais da fase com a equação teórica, para obtenção do parâmetro a de uma amostra metálica.

Pistão Acústico (Modelo RG)

Este modelo obedece a lei exponencial, a difusividade térmica pode ser encontrada tanto com o gráfico do sinal fotoacústico quanto com o gráfico da fase, para isso, utiliza-se a equação (3.5) para ajustar o gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência e usa-se a equação (3.7), para ajustar o gráfico da fase em função da frequência. Devemos proceder da seguinte forma:

- Passo 1: Inserir os dados experimentais e construir os gráficos (Sinal PA \times f) e ($\phi \times f$).
- Passo 2: Transformar os eixos do gráfico (Sinal PA \times f) para eixos logaritmos (log Sinal PA \times log f) e verificar em quais faixas de frequências a amostra se comporta como termicamente fina e espessa como foi feito no modelo anterior. Se a dependência do sinal com a frequência for um valor próximo de $f^{-1,5}$, estamos na faixa de frequências em que a amostra se comporta como termicamente fina, se estivermos em uma faixa de valores em que o sinal possuir uma dependência com a frequência diferente do modelo anterior, ou seja, dependência com f^{-1} , podemos verificar, diretamente no gráfico (Sinal PA \times f), se o sinal fotoacústico obedece a lei exponencial ajustando os dados experimentais com a equação (3.5), que deve ocorrer em baixas frequências, como foi verificado na seção (2.8). Se for constatado a dependência com a lei exponencial podemos obter o parâmetro de ajuste a para o cálculo da difusividade com auxílio da equação (3.6).
- Passo 3: Podemos tratar o sinal da fase de duas formas:
 - (i) Ajustamos os dados experimentais do sinal da fase em função da frequência ($\phi \times f$), no mesmo alcance de frequência utilizado para o sinal fotoacústico (regime térmico espesso), com a equação (3.7), feito o ajuste obtém-se o parâmetro a para o cálculo da difusividade. Teremos certeza que o modelo é o do pistão acústico (RG) se os parâmetros do ajuste tanto da fase quanto do sinal fotoacústico resultarem em um mesmo valor aproximado [61].
 - (ii) O ajuste da fase pode ser feito, através da mudança de eixo da frequência de f para \sqrt{f} ($\phi \times \sqrt{f}$), assim, o gráfico deverá ser uma reta, já que a fase depende

linearmente com \sqrt{f} e o parâmetro a poderá ser determinado pela inclinação da reta. Uma vantagem deste processo é poder identificar se o gráfico resultou em uma reta, como esperado para o modelo, mas a certeza se o modelo dominante é o pistão acústico só se dará se os parâmetros obtidos do sinal da fase e do sinal fotoacústico, resultarem em um mesmo valor aproximado.

Caso os parâmetros não sejam iguais, deve-se analisar os outros modelos que serão analisados a seguir, caso não se enquadrem nos outros modelos, então podemos concluir que a faixa de valores de frequências analisadas não possui um modelo dominante, sendo necessário a escolha de outra faixa de valores.

Podemos observar na figura (3.23) um exemplo de ajuste do sinal fotoacústico em função da frequência com o modelo teórico para obtenção do parâmetro a que possibilita o cálculo da difusividade, neste ajuste pode ser observado a dependência do sinal fotoacústico com a lei exponencial. Na figura (3.24) temos o ajuste linear do sinal da fase com a raiz da frequência, a inclinação da reta do ajuste fornece o valor do parâmetro a , a dependência linear da fase com a raiz da frequência também pode ser observado.

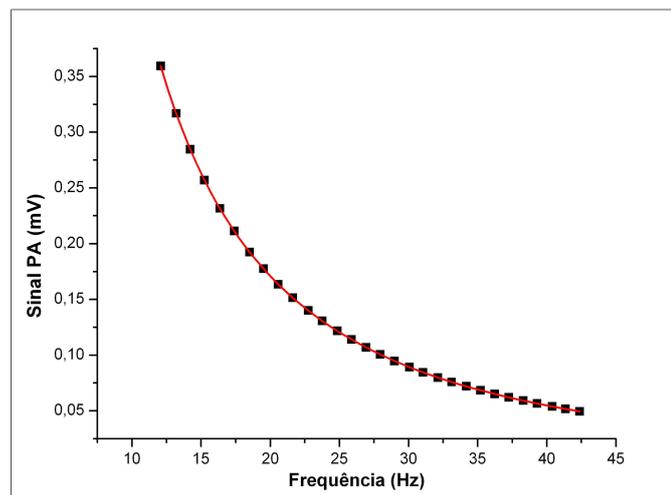


Figura 3.23: Ajuste dos dados experimentais do sinal fotoacústico em função da frequência com o modelo teórico para obtenção do parâmetro a que possibilita o cálculo da difusividade térmica. Podemos observar nesta figura a dependência do sinal fotoacústico com a lei exponencial.

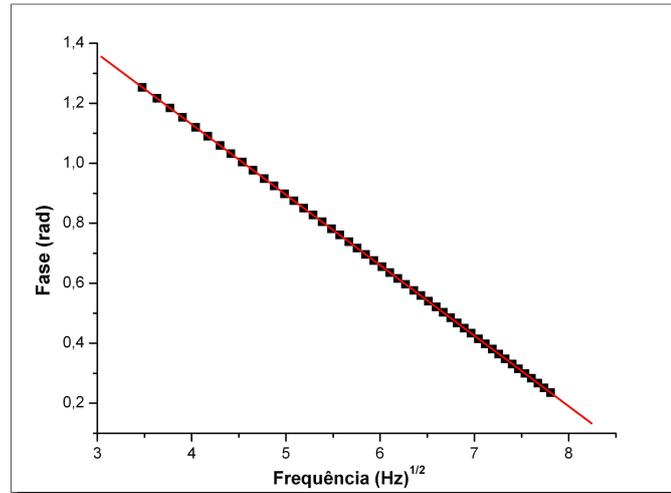


Figura 3.24: Ajuste linear dos dados experimentais do sinal da fase em função da raiz quadrada da frequência para obtenção do parâmetro a que é determinado pela inclinação da reta. Observe a dependência linear da fase com a raiz da frequência de modulação.

Pistão Composto

Para este modelo, a dependência do sinal fotoacústico também possui uma dependência com $f^{-1,0}$ na região de comportamento térmico espesso, do mesmo modo que o modelo da flexão apresenta, mas conseguimos diferenciar qual modelo é o responsável pela geração do sinal fotoacústico observando o sinal da fase. Para o modelo da flexão temos uma dependência do sinal da fase com a frequência de modulação como pode ser visto na equação (3.12) que faz com que a fase se apresente decrescente, já o modelo do pistão composto, a fase independe da frequência. Este modelo não foi observado em nenhuma de nossas medidas e não foi constatado na literatura o uso deste modelo para a OPC. Portanto, nos limitaremos na sua apresentação.

Recombinação Não-Radiativa de Volume

Este modelo foi observado em semicondutores ou em materiais com características semicondutoras [56]. A dependência do sinal fotoacústico é com a lei das potências com a potência se aproximando de $-1,5$. Após a constatação de que na faixa de frequências analisadas o sinal fotoacústico não possui a dependência exponencial dada pelo pistão acústico (Termalização não radiativa intrabanda), podemos concluir que o modelo dominante na geração do sinal é o de recombinação não-radiativa de volume. Uma pista

fornecida é a passagem da recombinação de volume para a de superfície que possui uma mudança de inclinação da fase bem característica apresentando um mínimo na curva. De forma geral os dois modelos estão ligados, portanto, apresentaremos como identificar o modelo da recombinação não-radiativa de superfície para mostrar os procedimentos das medidas.

Recombinação Não-Radiativa de Superfície

Este modelo também foi observado em semicondutores [56] pois possui também uma dependência com a lei da potência, só que com valores próximos de $f^{-1,0}$. Podemos observar que tanto o modelo da flexão termoelástica quando do pistão composto também apresentam esta dependência, mas as fases possuem características próprias como poderá ser observado a seguir.

- Passo 1: O primeiro passo é obter os gráfico do logaritmo do sinal fotoacústico em função do logaritmo da frequência, assim, podemos constatar as regiões onde o sinal possui dependência com $f^{-1,5}$ para a recombinação não-radiativa de volume, e a dependência com $f^{-1,0}$ para a recombinação não-radiativa de superfície, como visto na figura (3.25). Identificado esta faixa de frequências, podemos passar para o próximo passo.

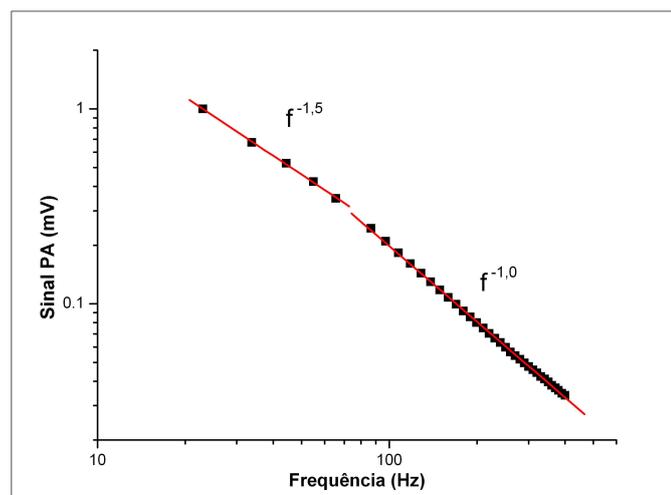


Figura 3.25: Determinação da dependência do sinal fotoacústico com a frequência. Podemos observar a dependência com $f^{-1,5}$ na faixa de frequências para a recombinação não-radiativa de volume e $f^{-1,0}$ para a faixa onde ocorre a recombinação não-radiativa de superfície.

- Passo 2: Geramos o gráfico da fase na faixa de frequências obtidas no item anterior e procedemos com o ajuste com a equação teórica (3.13), como pode ser visto na figura (3.26). Observe que nesta equação, possuímos quatro parâmetros ajustáveis, o coeficiente de difusão de portadores (D), o tempo de recombinação banda-para-banda (τ), a velocidade de recombinação dos portadores na superfície (v) e a difusividade térmica (α_a). Portanto, há a necessidade do conhecimento prévio de algum parâmetro na literatura para uma determinação precisa dos outros, caso contrário, só poderemos estimar a ordem de grandezas dos parâmetros. Como foi dito anteriormente, o gráfico da fase possui uma característica própria para diferenciar os modelos da flexão termoelástica e da recombinação não-radiativa de superfície, apesar da dependência do sinal serem a mesma (f^{-1}).

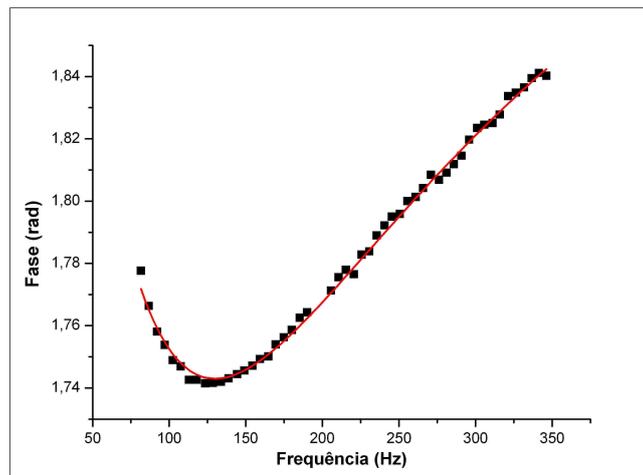
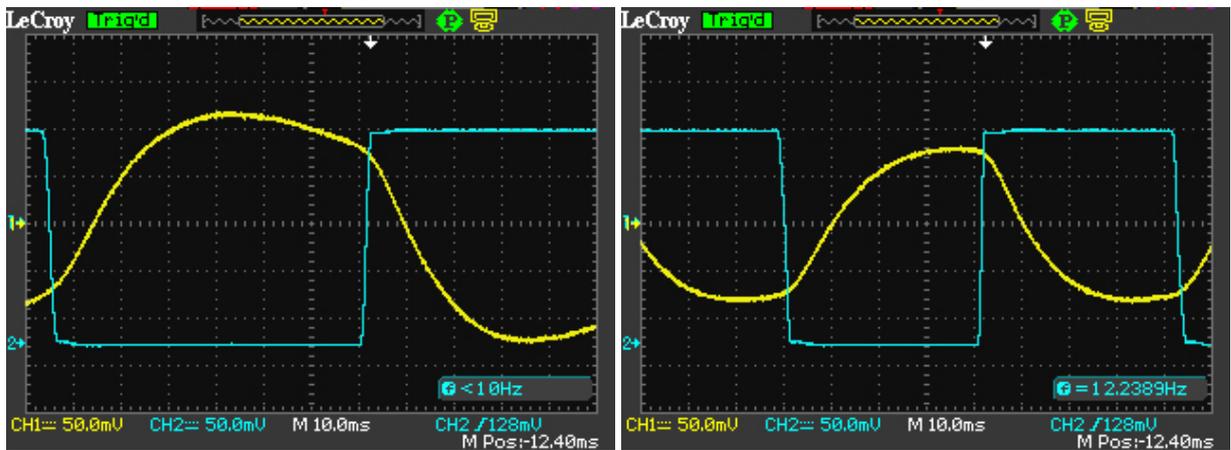


Figura 3.26: Ajuste da equação teórica da fase com os dados experimentais para determinação dos parâmetros D , τ , v e α_a de uma amostra com características semicondutoras.

3.4 Variação da Temperatura nas Faces da Amostra Medida por Osciloscópio

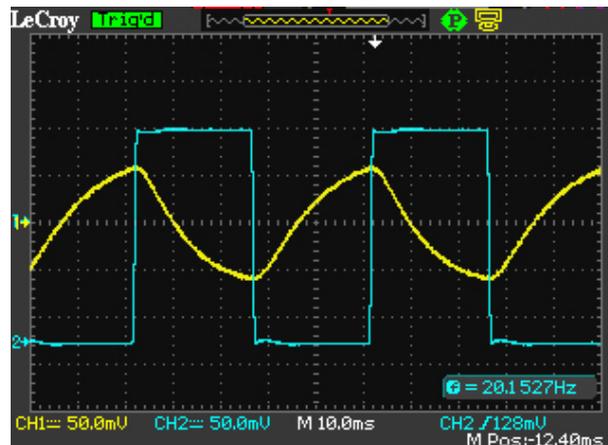
Ao incidir a radiação na face da amostra, esta radiação é absorvida gerando um aumento de temperatura nesta face. A onda térmica, também gerada, se propaga para o interior da amostra aquecendo o restante do material. As figuras (3.27(a)), (3.27(b))

e (3.27(c)) mostram as imagens obtidas pelo osciloscópio digital da LeCroy, modelo WaveAce 232, para 3 frequências de modulação diferentes da intensidade do sinal fotoacústico de uma amostra de alumínio de $340\ \mu\text{m}$ de espessura. Pode ser observado que para a intensidade do sinal na frequência de 7Hz , figura (3.27(a)), o sinal atinge um máximo e então decresce. Para a frequência de 12Hz , figura (3.27(b)), o sinal atinge uma inclinação horizontal. E para a frequência de 20Hz , figura (3.27(c)), o máximo nunca é atingido.



(a)

(b)



(c)

Figura 3.27: Oscilogramas obtidos para uma amostra de alumínio de $340\ \mu\text{m}$ de espessura, onde temos em (a) $f = 7\text{Hz}$ para a frequência de modulação, (b) $f = 12\text{Hz}$ e (c) $f = 20\text{Hz}$.

Para a figura (3.27(a)), o máximo do sinal corresponde ao máximo da diferença da temperatura das duas faces da amostra que resulta no máximo de flexão da amostra. Para entender os resultados obtidos nas figuras (3.27), podemos interpretá-los da seguinte

forma:

- $f \approx 7Hz$ - neste caso a inclinação observada no máximo do sinal é resultado do aquecimento da face oposta pelas ondas térmicas fazendo com que a diferença de temperatura diminua entre estas faces de maneira gradativa, diferentemente se a luz for interrompida mais rapidamente fazendo com que a diferença de temperatura diminua mais rapidamente. Quando a radiação é absorvida, gera-se uma flexão da amostra que vai diminuindo de acordo com a propagação da onda térmica dentro do material.
- $f \approx 12Hz$ - o tempo de iluminação é o suficiente para o máximo ser atingido gerando a flexão máxima.
- $f > 20Hz$ - como neste caso o tempo é menor, o máximo do sinal nunca é atingido.

As frequências utilizadas foram testadas para vários materiais resultando em valores parecidos, a diferença foi na frequência da figura (3.27(b)), que quando a amostra era mais fina, esta frequência aumentava como pode ser visto na figura (3.28) para uma amostra também de alumínio com espessura de $270\mu m$. Este aumento de frequência de $12 Hz$ para $17 Hz$ está ligado ao menor tempo de propagação da onda térmica para atingir a outra face devido a menor espessura.

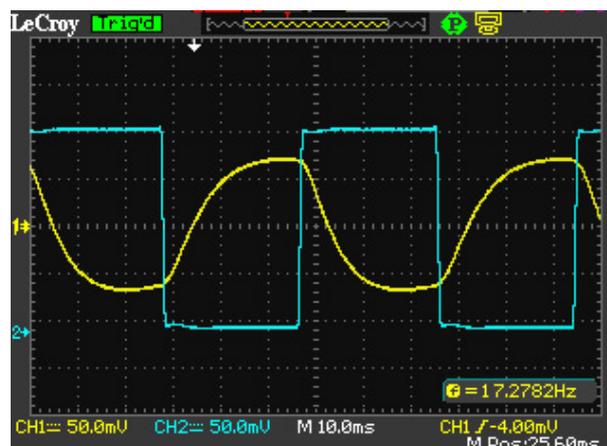


Figura 3.28: Oscilograma para a amostra de alumínio de $270\mu m$ de espessura em uma frequência de $17 Hz$.

Capítulo 4

Capacidade Térmica Volumétrica - ρc

Nesta seção vamos descrever a técnica utilizada para medirmos a capacidade térmica volumétrica dos materiais, conhecida como técnica ρc . Esta técnica é importante pois conhecendo a difusividade térmica do material e a capacidade térmica volumétrica, podemos calcular a condutividade térmica. Assim, é possível fazer uma caracterização térmica completa do material.

4.1 A Técnica

Esta técnica consiste em medir o aumento e diminuição da temperatura de um material onde o aquecimento é produzido por iluminação contínua [65] [66]. A amostra é suspensa por uma haste isolante, adiabaticamente, dentro de uma câmara (Dewar) onde é feito vácuo com uma bomba de vácuo mecânica. Esta câmara possui uma janela óptica por onde é introduzido um feixe de luz contínuo sobre a amostra para produzir o aquecimento. A câmara utilizada pode ser vista na figura (4.1).

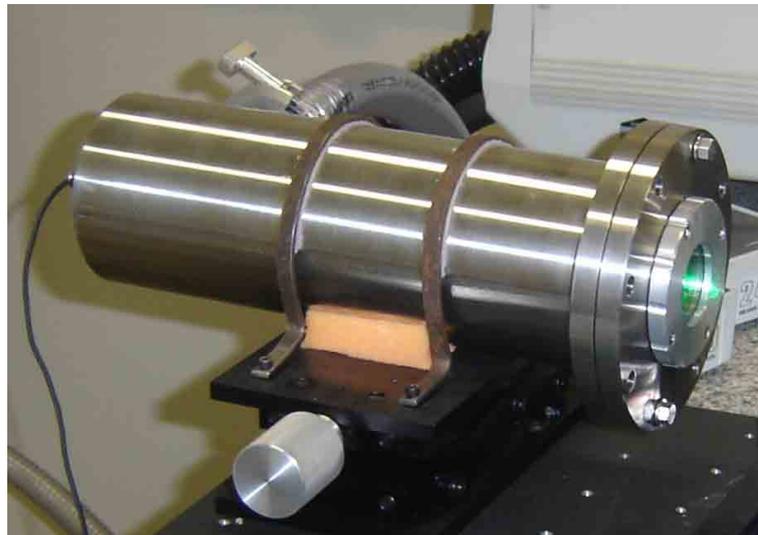


Figura 4.1: Câmara da técnica ρc usada para encontrar a capacidade térmica volumétrica da amostra.

O vácuo produzido na câmara garante que qualquer troca de calor que possa ocorrer entre a amostra e o ambiente, será na forma de radiação térmica, a condução e convecção podem ser desprezados. Assim, temos uma forma controlada de variar a temperatura do material. O aquecimento é produzido pela incidência da luz diretamente na face da amostra e para garantir uma boa absorção, a amostra é coberta com uma fina camada de fuligem, portanto, se aproximando de um corpo negro. A cobertura de fuligem garante

uma emissividade próxima de 1 ($\varepsilon = 1$). Quando a luz sobre a amostra for interrompida, sabemos que o resfriamento será também por meio radiativo.

O tempo em que a amostra será aquecida pela radiação, ou o tempo em que radiação for interrompida possibilitando o resfriamento da amostra, é usado para calcular a capacidade térmica volumétrica. Devemos monitorar a variação de temperatura tanto do aquecimento quanto do resfriamento, e para isso, usamos um termômetro eletrônico cujo sensor de temperatura é um termopar (maiores informações sobre este dispositivo no apêndice B). Este sensor está em contato direto com a amostra, e para garantir uma boa condução térmica entre a amostra e o sensor, foi usado pasta térmica.

Vamos demonstrar agora a equação que usamos para fazer o ajuste dos dados experimentais que possibilita encontrar o valor da capacidade térmica volumétrica.

Considere a amostra sendo aquecida por um fluxo contínuo de radiação de potência P_0 , quando a luz incide na amostra, esta sofre um aumento de temperatura de um valor inicial T_0 , que é a temperatura ambiente, até um valor final T que fica estável devido ao equilíbrio entre a perda de calor por radiação e a energia absorvida da radiação incidente. Quando a luz do laser é interrompida, a amostra tem sua temperatura diminuída da temperatura inicial, que era a máxima atingida no aquecimento, até a temperatura final que é a temperatura ambiente. A equação que fornece o balanço de energia entre a energia absorvida do laser e a perda por radiação, é dada por:

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = P_0 - P_r \quad (4.1)$$

onde

$$Q(t) = \rho c_p V \Delta T \quad (4.2)$$

é o calor transferido ou cedido pela amostra quando ela sofre uma variação de temperatura ΔT , ρ é a densidade, c_p é o calor específico à pressão constante e V é o volume da amostra. P_0 é a potência absorvida da radiação incidente e P_r é dado pela equação (2.10) que é a lei de Stefan-Boltzmann visto na página (31), que será escrita na forma:

$$P_r = A_t \varepsilon \sigma_{sb} (T(t)^4 - T_0^4) \quad (4.3)$$

onde nesta equação, A_t é a área total da amostra, ε a emissividade, σ_{sb} a constante de

Stefan-Boltzmann, T_0 é a temperatura do meio que é a ambiente e T a temperatura da amostra a qualquer tempo.

Podemos escrever para o valor de $T(t)^4$, a seguinte equação:

$$T(t)^4 = (T_0 + \Delta T)^4 = T_0^4 + 4T_0^3\Delta T + 6T_0^2(\Delta T)^2 + 4T_0(\Delta T)^3 + (\Delta T)^4 \quad (4.4)$$

e considerando a aproximação de que a variação de temperatura da amostra seja muito menor que a temperatura inicial, ou seja:

$$\Delta T \ll T_0 \quad (4.5)$$

Temos para a equação (4.4)

$$T(t)^4 = T_0^4 + 4T_0^3\Delta T \quad (4.6)$$

onde desconsideramos ordens superiores de ΔT . Substituindo (4.6) em (4.3), encontramos:

$$P_r \approx 2A\sigma_{sb}(4T_0^3\Delta T) \quad (4.7)$$

onde usamos a emissividade como sendo um ($\varepsilon = 1$), pois consideramos a amostra como um corpo negro por estar coberta com fuligem, e a área total como $2A$ onde A é a área de cada face, sendo desprezado as dimensões das espessuras, o que leva a condição da espessura ser muito menor que A . Logo:

$$P_r \approx 8A\sigma_{sb}T_0^3\Delta T \quad (4.8)$$

Derivando Q na equação (4.2) em função do tempo, temos:

$$\frac{dQ}{dt} = V\rho c \frac{d\Delta T}{dt} \quad (4.9)$$

e substituindo (4.8) e (4.9) em (4.1), encontramos:

$$A\ell\rho c \frac{d\Delta T}{dt} = P_0 - 8A\sigma_{sb}T_0^3\Delta T \quad (4.10)$$

onde substituímos o volume V da amostra por $A\ell$, onde ℓ é a espessura da amostra. Em

seguida, reagrupando os termos, temos:

$$\frac{\rho c \ell}{8\sigma T_0^3} \frac{d\Delta T}{dt} + \Delta T = \frac{1}{8\sigma_{sb} T_0^3} \frac{P_0}{A} \quad (4.11)$$

Vamos introduzir o parâmetro τ que representa o tempo de variação da temperatura, tanto de aumento quanto de diminuição, e será nosso parâmetro de ajuste da equação com os dados experimentais.

$$\tau = \frac{\rho c \ell}{8\sigma_{sb} T_0^3} \quad (4.12)$$

Usando para a intensidade

$$I = \frac{P_0}{2A} \quad (4.13)$$

onde I é a intensidade da luz incidente, temos para a equação (4.11):

$$\tau \frac{d\Delta T}{dt} + \Delta T = \frac{I}{H} \quad (4.14)$$

onde $H = 4\sigma_{sb} T_0^3$ é o coeficiente de transferência de calor radiativo.

Podemos escrever a última equação, na forma:

$$\frac{d\Delta T}{\frac{I}{H} - \Delta T} = \frac{1}{\tau} dt \quad (4.15)$$

Para prosseguirmos, vamos usar a condição $\Delta T(0) = 0$

$$\int_{\Delta T(0)=0}^{\Delta T} \frac{d\Delta T}{\frac{I}{H} - \Delta T} = \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \quad (4.16)$$

$$-\ln \left(\frac{I}{H} - \Delta T \right) \Big|_{\Delta T(0)=0}^{\Delta T} = \frac{1}{\tau} t \quad (4.17)$$

$$\ln \left(\frac{I}{H} - \Delta T \right) - \ln \frac{I}{H} = -\frac{t}{\tau} \quad (4.18)$$

$$\ln \left(\frac{\frac{I}{H} - \Delta T}{\frac{I}{H}} \right) = -\frac{t}{\tau} \quad (4.19)$$

$$\frac{\frac{I}{H} - \Delta T}{\frac{I}{H}} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.20)$$

$$\frac{I}{H} - \Delta T = \frac{I}{H} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.21)$$

$$\Delta T = \frac{I}{H} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (4.22)$$

que fornece o aumento de temperatura em relação a temperatura inicial T_0 . Se a luz incidente for bloqueada, não teremos o termo P_0 na equação (4.1) e, assim, a equação (4.22) para o decréscimo da temperatura se torna

$$\Delta T = \frac{I}{H} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.23)$$

onde $\frac{I}{H}$ é a variação máxima da temperatura quando esta está aumentando.

Se usarmos a equação (4.3) na relação da intensidade $I = \frac{P_r}{2A}$, encontramos:

$$I = \sigma_{sb}(T^4 - T_0^4) \quad (4.24)$$

usando este valor de I na equação para ΔT (4.22), encontramos:

$$\Delta T = \left(\frac{T^4 - T_0^4}{4T_0^3}\right) \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right] \quad (4.25)$$

Assim, não é importante descobrir a intensidade da luz que chega na amostra para determinarmos o valor da capacidade térmica volumétrica, tornando o experimento mais fácil de ser controlado. Nesta equação, T é a temperatura no tempo t , ou seja, a temperatura final da amostra, e T_0 a temperatura inicial, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Em outras palavras, se estivermos aquecendo a amostra, T_0 é a temperatura ambiente e T a máxima atingida até a saturação, caso esteja resfriando a amostra, T_0 é a maior temperatura alcançada anteriormente e T a temperatura ambiente.

A aproximação feita por (4.5), para a variação de temperatura, não gera um erro para a capacidade térmica volumétrica encontrada, desde que esta variação seja pequena comparada a temperatura inicial [67]. Uma variação de, aproximadamente, $3K$ a $4K$ em nossos experimentos forneceram ajustes muito bons.

4.2 Montagem Experimental

A câmara usada em nossos experimentos é feita de aço inoxidável e foi construída na oficina mecânica da Universidade de São Carlos, a janela óptica é de quartzo. O laser utilizado para aquecer a amostra é o laser de argônio da Spectra-Physics Lasers modelo BeamLok 2060-105A onde foi utilizado o comprimento de onda de $514nm$ com uma potência que variava, dependendo da amostra, de $20mW$ a $35mW$. Esta potência foi medida utilizando o medidor de potência da Newport, modelo 1918-C, depois do laser atravessar os atenuadores com valores que dependem da necessidade de cada amostra. A necessidade de atenuadores é devido o laser não ficar estável em potências abaixo do valor usado nas medidas. Esta medida da potência não entra nos cálculos da capacidade térmica volumétrica como mostrado pela equação (4.25), utiliza-se esta medida apenas como um parâmetro inicial para garantirmos a condição $\Delta T \ll T_0$. A amostra foi suspensa por uma haste de teflon e fixada através de cola quente e a cobertura de fuligem foi feita com uma lamparina a querosene. O termômetro eletrônico utilizado é da marca Minipa modelo MT-600, mostrado na figura (4.2) com termopar tipo k (detalhes do termopar pode ser encontrado no apêndice B).



Figura 4.2: Termômetro digital utilizado na técnica da capacidade térmica volumétrica.

Este termômetro possui uma interface RS-232 para ser conectado a um computador. Um programa fornecido pelo fabricante do termômetro possibilita controlar os ajustes necessários para execução da medida e a aquisição dos dados, figura (4.3).

Os dados são gravados com a extensão *xls*, onde usamos o programa Microsoft Office Excel para acessarmos os dados. Posteriormente, os dados são transferidos para o pro-



Figura 4.3: Programa de controle e aquisição de dados do termômetro digital.

grama Origin onde são feitos os ajustes com as equações teóricas para obtenção do valor da capacidade térmica volumétrica.

A montagem experimental pode ser vista na figura (4.4) e o esquema do experimento na figura (4.5).

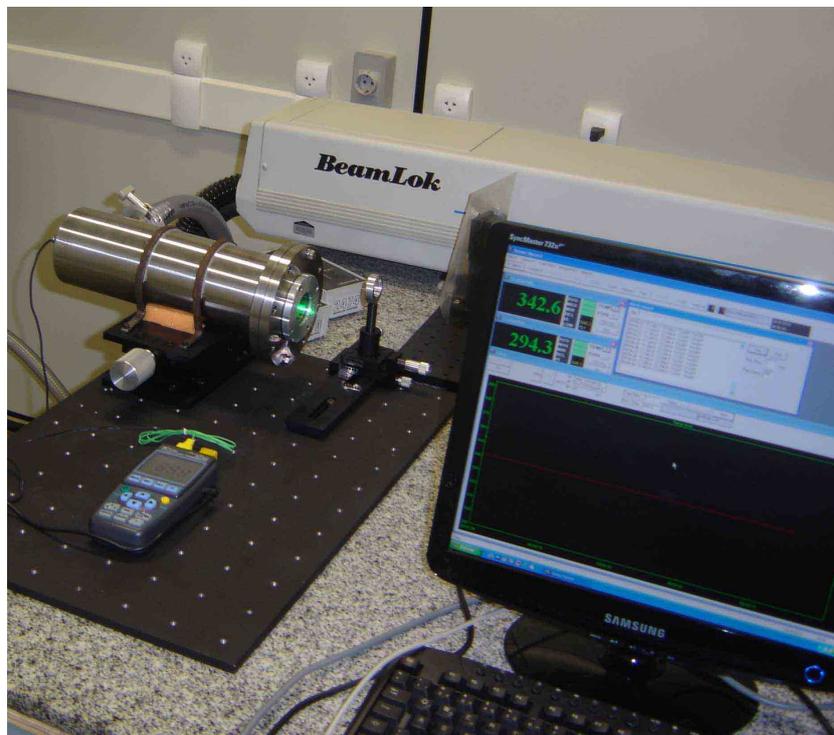


Figura 4.4: Foto da montagem experimental para a técnica ρc . O laser pode ser visto ao fundo onde a luz é refletida por espelhos (não mostrados), direcionando o feixe para a câmara.

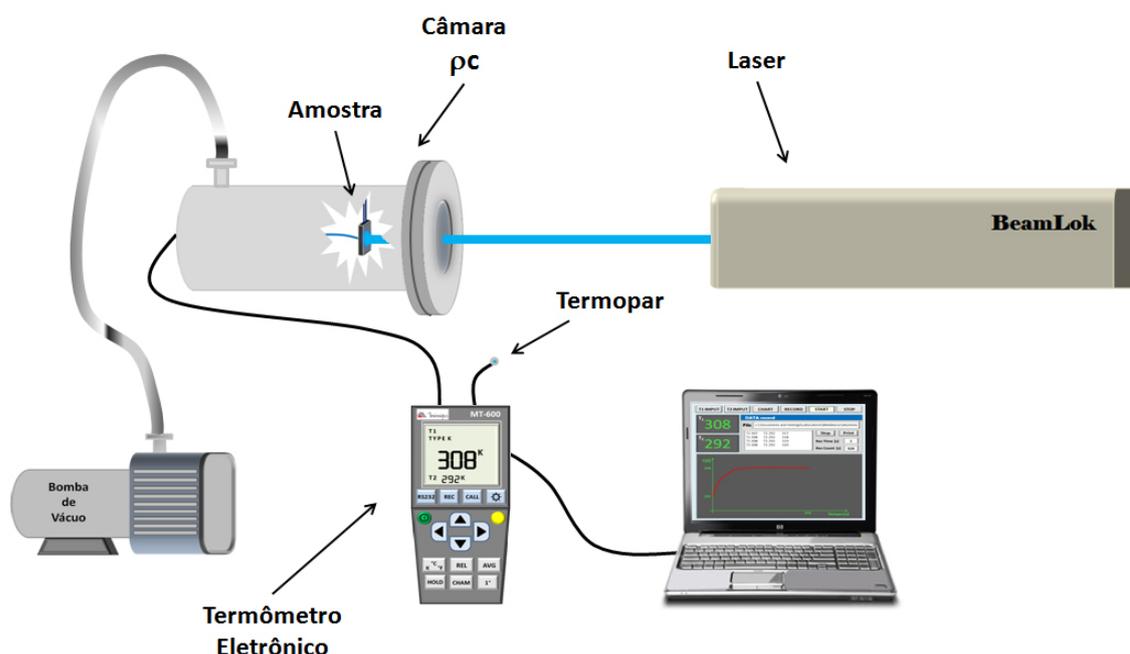


Figura 4.5: Esquema da montagem experimental da técnica ρc com todos os componentes usados.

A bomba de vácuo utilizada é da marca Symbol modelo E-12, esta bomba é ligada diretamente na câmara e gera uma pressão da ordem de 10^{-2} Torr.

4.2.1 Adequação das Amostras para a Técnica ρc

Para a técnica ρc a amostra não precisa ser opaca já que será totalmente coberta por uma fina camada de fuligem, mas deve obedecer a condição da área de sua face ser muito maior que a espessura. A espessura foi fundamental para um bom resultado, as amostras apresentaram bons resultados com espessuras de até, aproximadamente, $600 \mu m$. O formato da amostra não influencia, mas as faces devem ser planas e paralelas pois a espessura é importante tanto na variação da temperatura, quanto no cálculo do ρc . Devemos garantir que a amostra esteja com as faces limpas antes da aplicação da fuligem que é feita através da passagem da amostra pela fumaça emitida pela lamparina a querosene.

4.2.2 Procedimentos para as Medidas

Apresentaremos agora os passos para execução da medida da técnica ρc .

O primeiro passo é cobrir a amostra com uma camada de fuligem, após a total cobertura com fuligem, fixa-se a amostra na haste de teflon, foi escolhido o teflon pois a con-

ductividade térmica deste material é muito baixo e ele resiste ao aquecimento produzido no ato de fixar a amostra que é feito com um pouco de cola quente, lembrando que deve ser uma quantidade muito pequena, apenas o necessário para prender a amostra. Não devemos prender a amostra antes de aplicar a fuligem, pois o calor emitido pela lamparina derrete a cola e a amostra se solta. Após este preparo da amostra e sua fixação, aplica-se um pouco de pasta térmica sobre o sensor de temperatura (termopar) e fixa-se o sensor na face oposta da amostra que receberá luz. A pasta térmica ajuda a fixar o termopar e a melhorar o contato térmico. O termopar foi utilizado por possuir dimensões pequenas comparadas com as amostras, assim, não influenciará consideravelmente na variação da temperatura desta. Havíamos utilizado outro sensor, um termistor, mas este influenciou consideravelmente na medida.

Após terminar de fixar o termopar é só colocar o suporte da amostra dentro da câmara, fechar a câmara e ligar a bomba de vácuo. Espera-se cerca de 5 minutos para a bomba retirar o ar e o sistema entrar em equilíbrio térmico. Durante este tempo podemos alinhar o laser com a amostra dentro da câmara através da janela óptica (lembrando que o laser precisa de um tempo para estabilização após ser ligado). Entre a câmara e o laser existe um anteparo que bloqueia a luz do laser antes do início das medidas. No software do termômetro, escolhemos a escala termométrica Kelvin, o número de médias para a medida, o tipo de termopar utilizado, que no nosso caso é o termopar tipo k, e ativamos o gráfico em tempo real para monitoramento das medidas. Após escolher a pasta destino que será gravado os dados, podemos iniciar a medida. Após todos estes procedimentos podemos ativar a leitura do termômetro através do software no computador no mesmo instante em que retiramos o anteparo. Os dados gravados são da temperatura em função do tempo.

O termômetro também registra, através de um segundo termopar, a temperatura ambiente, assim, além de ser registrado a temperatura inicial, podemos verificar se há alguma variação da temperatura ambiente que poderia interferir no resultado da medida.

Após completar o primeiro ciclo da medida, que é o aquecimento, em média usamos 400 segundos, colocamos o anteparo novamente na frente do laser para iniciar o segundo ciclo que é o resfriamento da amostra, deixamos o mesmo tempo do aquecimento. Na primeira medida é importante observar se a potência do laser escolhida foi ideal para garantir que $\Delta T \ll T_0$ que é exigida pela equação teórica, caso não satisfaça, deverá ser

refeito com uma potência menor até a condição ser ideal.

Terminando os dois ciclos da medida, que é o aquecimento e o resfriamento da amostra, podemos copiar os dados gravados que estão no formato *xls*, e transferir os dados para o programa Origin. Com os dados no origin, é feito um gráfico do aumento da temperatura em função do tempo e um gráfico da diminuição da temperatura em função do tempo e, através da equação teórica (4.25) previamente inserida no Origin, fazemos os ajustes na forma de encontrar o parâmetro τ . Após encontrar este parâmetro utilizamos a equação (4.12), juntamente com a espessura da amostra, e calculamos o valor da capacidade térmica volumétrica (ρc). A forma dos gráficos de aquecimento e resfriamento podem ser vistas na figura (4.6).

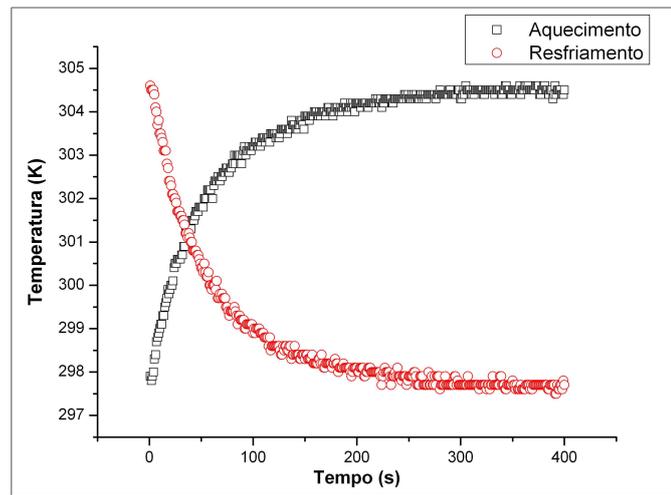


Figura 4.6: Exemplo dos gráficos de aquecimento e resfriamento na realização das medidas da técnica ρc .

Podemos encontrar a condutividade térmica do material usando a difusividade térmica encontrada na fotoacústica e o valor do ρc através da expressão a seguir:

$$k = \alpha \rho c \quad (4.26)$$

Esta equação foi introduzida na seção (2.3) página (36).

Capítulo 5

Espectroscopia de Lente Térmica

Neste capítulo vamos apresentar a técnica de lente térmica sem a preocupação de um aprofundamento teórico. O nosso objetivo é descrever esta técnica, que também é utilizada para a medida da difusividade térmica dos materiais, e depois fazer uma comparação dos resultados fornecidos pela OPC, sendo possível assim, verificar a concordância entre as técnicas.

Esta técnica também possibilita a medida da taxa de variação do caminho óptico dos materiais $\frac{dS}{dT}$. Esta grandeza mede as distorções produzidas em materiais ópticos quando estes materiais são expostos ao calor. Materiais com mínimo $\frac{dS}{dT}$ são bons para serem aplicados na construção de lasers do estado sólido, e materiais com grande $\frac{dS}{dT}$ possuem aplicações termo-ópticas, em dispositivos fotônicos e na construção de chaves ópticas.

5.1 Introdução

A lente térmica foi uma descoberta acidental quando Gordon juntamente com os brasileiros Rogério C. C. Leite e Sérgio P. S. Porto [119] estudavam o comportamento de substâncias orgânicas e vítreas inseridas dentro da cavidade de um laser de He-Ne. Eles observaram que o laser ao atravessar estas substâncias, gerava um aquecimento local que mudava as propriedades destes materiais que resultava em um feixe transmitido que podia ser convergente ou divergente, dependendo apenas da substância atravessada. Devido à semelhança entre o fenômeno observado e o produzido por uma lente esférica ao ser atravessado por luz, convencionou-se chamar o efeito produzido pelo aquecimento nas amostras de lente térmica.

5.2 A Técnica

A técnica de lente térmica faz parte de uma família de técnicas para caracterização térmica dos materiais. Sua importância é a medida da difusividade térmica (α) e, junto dos resultados da técnica ρc , fornece a condutividade térmica (k) e a medida da taxa de variação do caminho óptico com a temperatura ($\frac{dS}{dT}$), sendo $S = n\ell$ (onde n é o índice de refração e ℓ é a espessura da amostra). Esta grandeza, descreve a distorção induzida termicamente em um feixe de laser quando este passa pelo meio material e a eficiência

quântica (η) no caso de amostras luminescentes.

O princípio da técnica é gerar um aquecimento local na amostra, fracamente absorvedora no comprimento de onda incidente, quando atravessada por um laser de perfil de intensidade gaussiano. Este aquecimento varia o caminho óptico formando, assim, uma lente térmica. Quando um segundo feixe de laser (menos potente que o primeiro), chamado laser de prova, atravessa a amostra centralizado na região da lente gerada pelo primeiro laser, este feixe poderá convergir ou divergir dependendo da lente térmica gerada. Teremos como resultado para a taxa de variação do caminho óptico, $(\frac{dS}{dT}) > 0$ se a amostra se comporta como uma lente convergente e $(\frac{dS}{dT}) < 0$ se for uma lente divergente, figura (5.1).

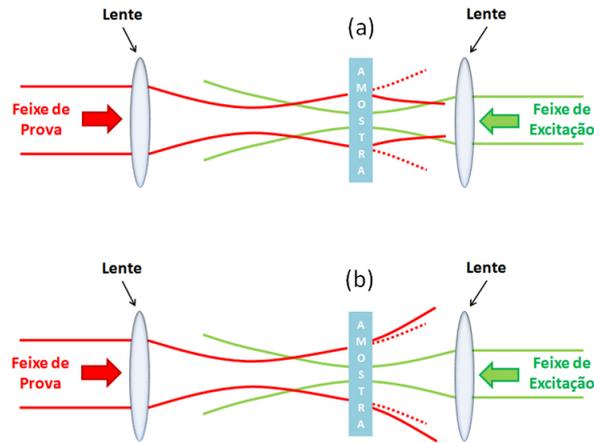


Figura 5.1: Efeito de lente térmica no feixe de prova ao atravessar a amostra quando esta se encontra aquecida pelo feixe de excitação. Podemos observar em (a) lente convergente e em (b) lente divergente.

A técnica utilizada em nossas medidas é a técnica do modo descasado [120]. Nesta configuração, a cintura mínima dos lasers de prova e excitação não coincidem (são considerados descasados), como pode ser visto na figura (5.2).

Vamos apresentar os resultados teóricos que iremos trabalhar com os dados experimentais [121] [122], para a técnica do modo descasado.

A equação que descreve a evolução temporal do sinal de lente térmica que chega ao detector e que é usada para ajustar as curvas experimentais obtidas é dada por (5.1). Esta equação descreve a intensidade do centro do feixe de prova no detector.

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left(\frac{t_c}{2t}\right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (5.1)$$

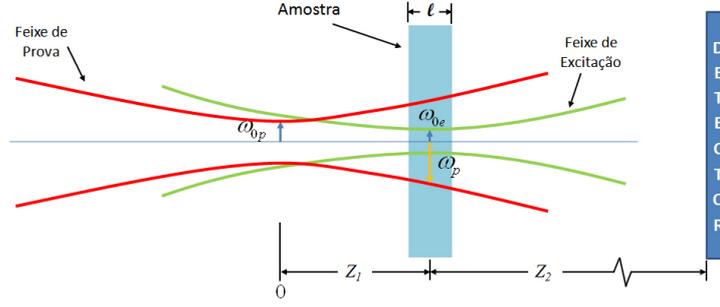


Figura 5.2: Modo descasado da técnica de lente térmica. Podemos observar na figura que a cintura do feixe de excitação e do feixe de prova não coincidem.

onde m e V são parâmetros que dependem da montagem, sendo dados por:

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right) \quad (5.2)$$

sendo ω_p o raio do feixe de prova na posição da amostra e ω_{0e} é o raio mínimo do feixe de excitação na posição da amostra (no plano focal), m é denominado grau de descasamento.

$$V = \frac{z_1}{z_{cp}} \quad (5.3)$$

sendo z_1 a distância entre as cinturas do feixe de excitação e de prova e z_{cp} o comprimento confocal do feixe de prova dado por:

$$z_{cp} = \frac{\pi \omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (5.4)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova. Devemos considerar a condição $z_{cp} \ll z_2$, onde z_2 é a distância da amostra ao detector do feixe de prova.

A grandeza t_c que aparece em (5.1) é definida como a constante de tempo característica de formação da lente térmica, equação (5.5):

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4\alpha_a} \quad (5.5)$$

onde α_a a difusividade térmica da amostra. Esta equação nos permite calcular a difusividade térmica da amostra quando obtido o valor de t_c .

A grandeza θ é proporcional à diferença de fase, do feixe de prova, induzida pela lente térmica em $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\omega_{0e}$, com r sendo o raio do feixe do laser de excitação na

amostra. O valor de θ é dado por:

$$\theta = -\frac{P_e \beta \ell_{eff}}{k \lambda_p} \varphi \frac{dS}{dT} \quad (5.6)$$

P_e é a potência do laser de excitação, β o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, $\ell_{eff} = (1 - e^{-\beta \ell}) / \beta$ com ℓ sendo a espessura da amostra e φ a fração de energia absorvida convertida em calor pela amostra.

A grandeza $I(0)$, que também aparece em (5.1), é definida como:

$$I(0) = \left| \frac{C}{1 + iV} \right|^2 \quad (5.7)$$

é o valor de $I(t)$ quando t for zero ou quando θ for zero.

5.3 Montagem Experimental

O esquema completo da montagem experimental pode ser visto na figura (5.3).

O laser de excitação utilizado foi o laser de argônio da Spectra-Physics lasers modelo BeamLok 2060 - 105A com potência que varia de $50mW$ a $2,3W$ e o laser de prova foi o laser de He-Ne de comprimento de onda de $632,8nm$ e potência de $15mW$, satisfazendo a condição de o laser de prova ser pouco potente para não gerar o efeito de lente térmica. O chopper utilizado é da Stanford Research Systems, modelo SR 540.

A lente L_3 é uma lente convergente de distância focal de $20cm$ usada para gerar a cintura do laser de excitação (argônio). A amostra se localiza na posição da cintura deste feixe de excitação. Ao atravessar a amostra, o feixe de excitação é refletido por um espelho e direcionado a um detector de silício D_1 que está ligado a um circuito eletrônico utilizado para disparar o osciloscópio.

O laser de prova (He-Ne), que está direcionado para o mesmo ponto da amostra que o laser de excitação atinge, atravessa a lente convergente L_4 que gera uma cintura neste feixe, mas esta cintura não está na mesma posição da amostra (modo descasado). O ângulo formado entre o feixe de prova e o de excitação ao cruzarem a amostra é em torno de $1,5^\circ$. O chopper determina o tempo em que a amostra fica exposta ao feixe de excitação. Ao atravessar a amostra, o feixe de prova percorre um longo caminho até

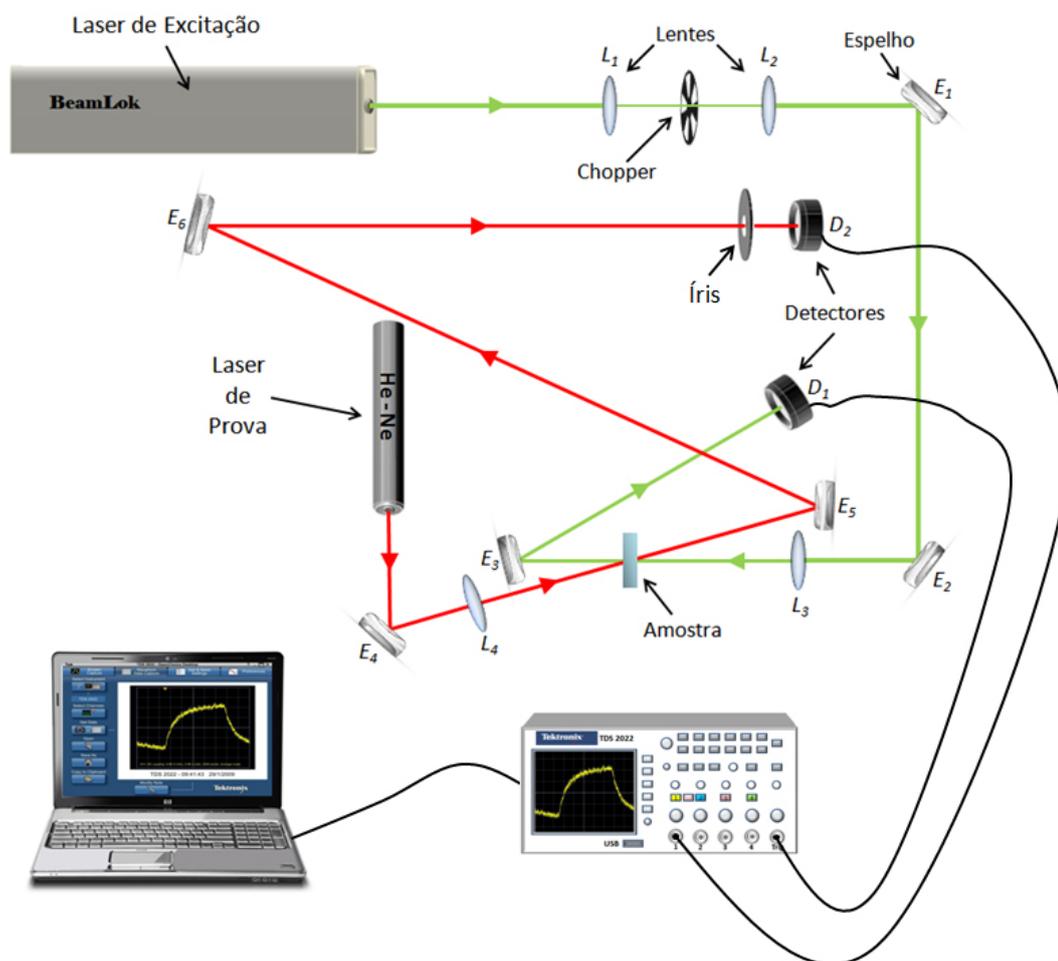


Figura 5.3: Esquema da montagem da técnica de lente térmica no modo descasado.

atingir o detector D_2 que é um fotodiodo, mas antes de atingir este detector, passa por uma íris que deixa passar apenas a parte central do feixe do laser. O sinal detectado pelo fotodiodo é enviado ao osciloscópio digital da Tektronix, modelo TDS2022, que através de um programa fornecido pelo fabricante do osciloscópio, podemos armazenar os dados para serem analisados.

5.4 Preparação para as Medidas

Antes de efetuar qualquer medida, é necessário conhecer os parâmetros da montagem utilizados nas equações descritas anteriormente. Vamos descrever estes parâmetros a seguir.

Cintura do feixe de excitação:

A medida da cintura do feixe de excitação e do feixe de prova foram feitas usando

a técnica do perfilômetro, o perfilômetro utilizado é da Newport modelo LBP-2 USB, se baseia em uma câmara CCD e permite obter informações diretamente sobre o feixe. Através do software do equipamento é possível obter dados para serem analisados. Para a medida da cintura, mede-se o valor da cintura em diferentes posições na direção de propagação próximo a cintura mínima e, através de um gráfico, obtém-se o valor da cintura. Maiores detalhes de como proceder para realização da medida da cintura pode ser encontrado nas seguintes dissertações: [121], [122] e [123].

Os resultados dos parâmetros da montagem encontrados estão listados na tabela (5.1).

Tabela 5.1: Tabela com os valores dos parâmetros da montagem de lente térmica.

Parâmetros da montagem	Valores encontrados
Comprimento de onda do feixe de excitação λ_e	514,5nm
Potência do feixe de excitação (P_e)	50mW a 2,3W
Comprimento de onda do feixe de prova λ_p	632,8nm
Potência do feixe de prova (P_p)	4mW
Cintura do feixe de excitação ω_{0e}	(41,7 ± 0,4)μm
Cintura do feixe de prova ω_{0p}	(96,3 ± 0,6)μm
Raio do feixe de prova na amostra ω_p	(192,4 ± 0,6)μm
Distância confocal do feixe de excitação	(0,81 ± 0,01)cm
Distância confocal do feixe de prova	(4,61 ± 0,07)cm
Grau de descasamento (m)	21,7
Parâmetro geométrico (V)	1,73

5.5 Procedimentos para as Medidas

Após a obtenção de todos os parâmetros da montagem, podemos realizar as medidas e encontrar as propriedades ópticas dos materiais. A amostra para esta técnica deve ser transparente pois a luz tem que atravessá-la. Imperfeições no interior da amostra também prejudicam as medidas e as faces devem ser planas, paralelas e polidas.

Após prender a amostra, direcionar os feixes dos lasers (excitação e prova) para o ponto escolhido na amostra e regular a frequência do chopper para o tempo necessário de excitação da amostra, devemos encontrar no osciloscópio uma imagem como o da figura (5.4).

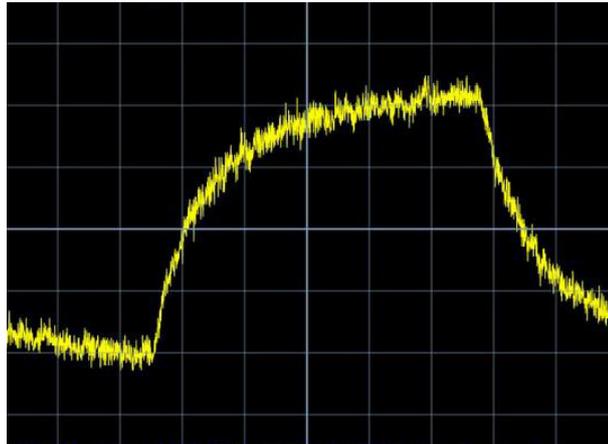


Figura 5.4: Sinal de lente térmica obtida no osciloscópio digital.

Podemos então adquirir os dados das medidas pelo software do osciloscópio, enviar estes dados para o programa Origin e fazer o ajuste teórico. Na figura (5.5) temos o resultado de uma medida após ter separado os dados para o ajuste e ter efetuado o ajuste teórico através da equação (5.1).

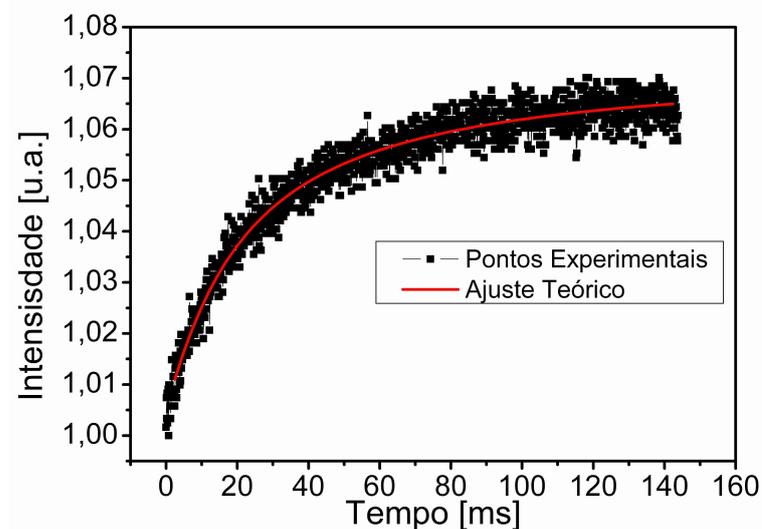


Figura 5.5: Ajuste dos dados experimentais com a equação teórica para obtenção dos parâmetros que possibilitam encontrar as propriedades térmicas das amostras.

O ajuste fornece o valor do tempo térmico característico de formação da lente térmica e, com esta informação, podemos usar a equação (5.5) para encontrar a difusividade térmica do material.

Para obtenção da taxa de desvio do caminho óptico, devemos variar a potência do laser de excitação obtendo como resultado um gráfico que está representado na figura (5.6).

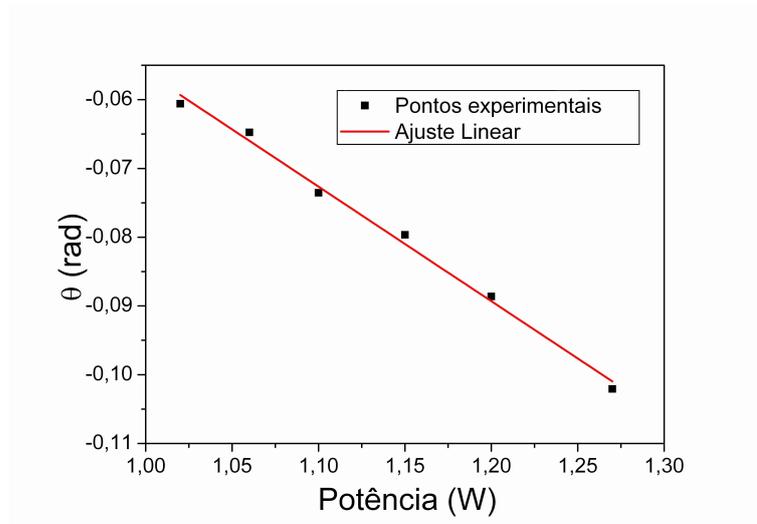


Figura 5.6: Gráfico de θ obtido após variar a potência de excitação do laser.

Observando a equação de θ dada por (5.6), representada a seguir,

$$\theta = -\frac{P_e \beta \ell_{eff}}{k \lambda_p} \varphi \frac{dS}{dT}$$

podemos igualar esta equação a equação de uma reta

$$y = ax + b$$

assim, teremos:

$$\underbrace{\theta}_y = -\underbrace{\frac{\beta \ell_{eff}}{k \lambda_p} \varphi \frac{dS}{dT}}_a \underbrace{P_e}_x$$

portanto, pela inclinação da reta do gráfico, encontramos o valor de a da equação da reta que é o valor da relação $-\frac{\beta \ell_{eff}}{k \lambda_p} \varphi \frac{dS}{dT}$ e, através do valor da condutividade térmica através da relação

$$k = \rho c \alpha$$

com a difusividade térmica α obtida anteriormente e o valor de ρc que é dado pela técnica ρc , podemos calcular o valor da taxa de variação do caminho óptico da amostra.

Capítulo 6

Vidros

Neste capítulo encontraremos informações sobre as amostras estudadas. Começaremos o capítulo com um estudo sobre os vidros e apresentaremos as amostras com suas respectivas composições e possíveis aplicações.

6.1 Vidros

Os vidros já são conhecidos e utilizados desde as primeiras civilizações, atualmente as pesquisas sobre estes materiais são sobre sua utilização no desenvolvimento tecnológico como as fibras ópticas, os vidros semicondutores, os vidros utilizados na fabricação de lasers, as vitrocerâmicas e muitas outras aplicações.

6.1.1 Estrutura dos Vidros

De acordo com Zachariasen [68], considerando o método de formação de vidro por fusão/resfriamento, o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade. A figura (6.1) ilustra, em duas dimensões, a estrutura regular de um cristal (a), e a estrutura irregular de um vidro (b), de mesma composição química. Os vidros são denominados sólidos não cristalinos.

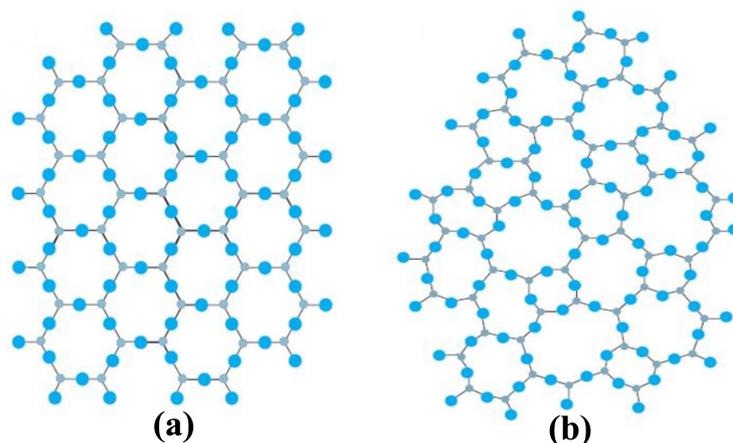


Figura 6.1: Modelos bidimensionais que mostram a diferença entre (a) a estrutura regular de um cristal de SiO_2 e (b) a estrutura desordenada de um vidro também de SiO_2 [68].

Os sólidos não cristalinos seriam todos os materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória. Estes sólidos podem ser divididos, segundo a termodi-

nâmica, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. O que diferencia um sólido amorfo de um vidro é a transição vítrea [69].

Além do processo fusão/resfriamento, atualmente os vidros podem ser formados por um grande número de processos onde podemos destacar: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, mas o processo fusão/refriamento é o mais prático e ainda é o mais utilizado. Este processo se baseia em fundir os materiais de partida a altas temperaturas e resfriar rapidamente. Quando as matérias primas de um vidro se encontram fundidas, sua estrutura se assemelha à de um líquido, mas à medida que sofre o resfriamento, podemos obter estruturas distintas relacionadas com a taxa de resfriamento, podendo o arranjo molecular organizar-se em uma estrutura simétrica e periódica (cristalização) ou pode manter-se com aspecto desordenado, como os vidros e sólidos amorfos.

Cristais

Quando resfriamos o líquido constituído das matérias primas até o ponto de fusão do vidro (T_f) o volume diminui como pode ser visto pela figura (6.2) e se a partir daí o resfriamento for relativamente lento, pode-se obter o processo de cristalização que resulta em uma brusca diminuição do volume obtendo, assim, o sólido cristalino.

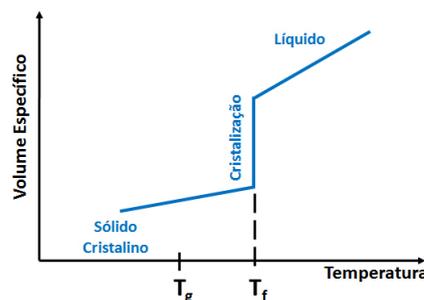


Figura 6.2: Formação de cristal através do processo de resfriamento lento da matéria prima fundida.

Vidros

Se a taxa de resfriamento do líquido quando chegar na temperatura de fusão for alta, as moléculas perdem a capacidade de se movimentar e não conseguem formar uma estrutura organizada, o líquido passa por um estado de equilíbrio metaestável (denominado líquido super resfriado), aumentando sua viscosidade continuamente até atingir a temperatura

T_g , como mostrado na figura (6.3), denominada temperatura de transição vítrea. A partir desta temperatura as moléculas ficam fixas em suas posições por não terem tido tempo para se ordenarem formando um material com estrutura desordenada, o vidro. Portanto, em temperaturas acima de T_g temos um líquido e em temperaturas abaixo de T_g temos um vidro.

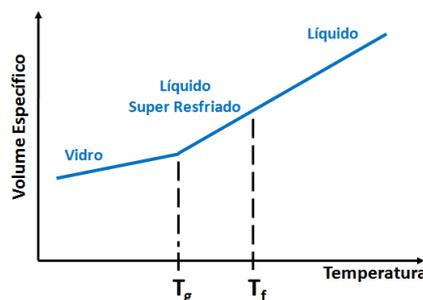


Figura 6.3: Formação do vidro pelo processo de resfriamento rápido. T_g é a temperatura de transição vítrea.

Podemos definir a temperatura de transição vítrea quando, por convenção, a viscosidade de um líquido que está sendo resfriado ultrapassa 10^{13} poise (unidade de viscosidade no CGS. $1 \text{ poise} = 0,1 \text{ N.s/m}^2$) [70]. Poucos líquidos podem ser resfriados com rapidez suficiente para formar um vidro, as moléculas da maioria das substâncias são tão móveis na fase líquida que durante o resfriamento a transição líquido-sólido ocorre muito antes que a viscosidade chegue a 10^{13} poise, ocorrendo assim, a cristalização.

Definição de Vidro

Um vidro é um sólido não cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação [71].

6.2 Vidro Borossilicato

O vidro borossilicato foi descoberto pelo químico e técnico de vidros Otto Schott de nacionalidade alemã no final do século XIX [72], e são comumente utilizados em vidrarias de laboratório (béquer, pipetas, buretas, tubos de ensaio), utensílios de cozinha (Pyrex),

na fabricação dos bulbos das lâmpadas e em muitas outras aplicações que tenham que suportar temperaturas elevadas, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica que é de aproximadamente $3,2 \times 10^{-6} K^{-1}$ quando comparado ao vidro comum que possui coeficiente de dilatação de aproximadamente $8,6 \times 10^{-6} K^{-1}$ [73], o que reduz o estresse causado pelo gradiente de temperatura em que são submetidos. A densidade do borossilicato é de $2,23 g/cm^3$ [74].

A composição química do vidro borossilicato é dada na tabela (6.1) [75] [74] [76].

Tabela 6.1: Composição (mol%) do vidro borossilicato.

Componente	mol %
Dióxido de Silício (SiO_2)	80,6
Trióxido de Boro (B_2O_3)	13,0
Óxido de Sódio (Na_2O)	4,0
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	2,3

BK7 é um vidro óptico de alta qualidade, fabricado pela Schott AG, Maniz, Alemanha. São largamente utilizados na fabricação de janelas ópticas, lentes e prismas que serão utilizados no alcance do visível e infravermelho próximo. São resistentes a arranhões, possuem baixas quantidades de inclusões e são quase livres de bolhas. Devido a suas propriedades química estável, nenhum tratamento especial é necessário para polir o material. Encontramos na literatura [77] alguns parâmetros termofísicos para este material: condutividade térmica $1,05 W m^{-1} K^{-1}$, difusividade térmica $0,548 \times 10^{-6} m^2 s^{-1}$ e o calor específico $767 J kg^{-1} K^{-1}$.

A letra "B" do nome BK7 significa que é um vidro borossilicato e a letra "K" de ser um vidro crown (krone em alemão). O BK7 possui transmitância de $330 nm$ a $2100 nm$ conforme pode ser visto na figura (6.4) [78].

O borossilicato tem uma resistência química maior e mais vantajosa quando comparado aos vidros normais. É altamente resistente à água, ácidos, soluções de sal, soluções alcalinas, substâncias orgânicas e também aos halogênios tais como o cloro e o bromo [79].

Estes vidros são candidatos a ser um material de referência para a condutividade térmica [77].

Uma importante aplicação destes vidros é no armazenamento de resíduos nucleares

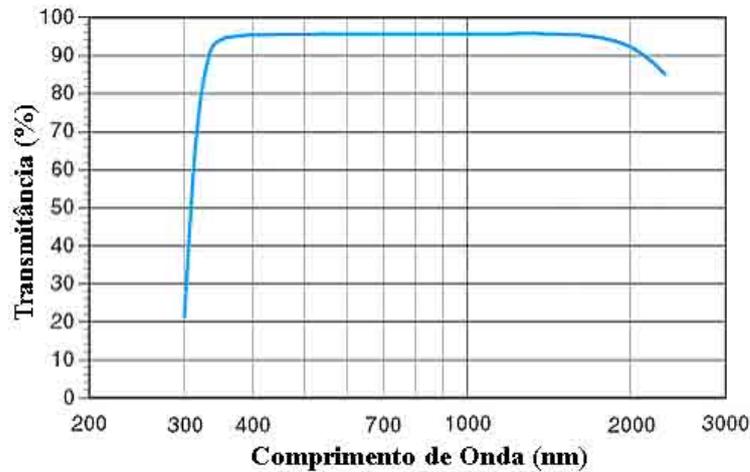


Figura 6.4: Transmissão do vidro óptico BK7 [78].

através de um processo de vitrificação [80]. O objetivo do estudo do borossilicato é a sua substituição nesta última aplicação pelo vidro ferro fosfato, vamos para isso investigar as propriedades térmicas destes dois vidros para uma posterior comparação.

A nossa amostra de borossilicato pertence ao sistema de vidros com genérica: $33,33 SiO_2 - 33,33 B_2O_3 - 33,33 PbO_2$ (mol%). Vamos fazer a caracterização térmica desta amostra e comparar com a amostra de vidro ferro fosfato que iremos descrever em seguida.

6.3 Vidro Ferro Fosfato

Os vidros fosfatos são conhecidos desde a década de 50, sua baixa temperatura de fusão, alto coeficiente de expansão térmica e propriedades ópticas fazem desses vidros candidatos em potenciais em muitas aplicações tecnológicas [81], mas são vidros que apresentam baixa durabilidade química sofrendo corrosão aquosa o que limita sua utilização. Vidros fosfatos contendo ferro e chumbo foram desenvolvidos por Sales e Boatner [82] e estes pesquisadores observaram que a presença do Fe_2O_3 alteram as propriedades do vidro fosfato com chumbo, aumentando a resistência à corrosão por um fator maior que 10000.

O vidro ferro fosfato tem a composição $(x)Fe_2O_3 - (100 - x)P_2O_5$ ($x = \%mol$), onde foi constatado que frações molares acima de 45% de Fe_2O_3 tem forte tendência à cristalização [83].

Resíduos nucleares ricos em fosfatos, sulfatos, óxidos de cromo e metais pesados são pouco solúveis em vidros borossilicatos, assim, torna-se necessária a diluição dos resíduos

antes da vitrificação o que aumenta o volume dos resíduos e o custo da vitrificação [84] [85]. Vários tipos de matrizes vítreas, cerâmicas e compostos [86] [87] [88] estão sendo pesquisados para a substituição do vidro borossilicato no processo de vitrificação do lixo nuclear de alto nível (HLNW).

Os vidros fosfatos foram investigados para substituição dos borossilicatos por apresentarem menor temperatura de fusão e melhor solubilidade para sulfatos [86], mas sua fraca durabilidade química limitou seu uso até uma nova classe de vidros fosfatos conhecido como IPG (Iron Phosphate Glasses) terem sido desenvolvidos [87] [88] [89] [91] [92] [93]. Os vidros ferro fosfatos (IPG) são apropriados para vitrificação dos HLNW que possuem óxidos alcalinos, sulfatos e óxidos de cromo. Estes vidros apresentam excelente durabilidade química devido a adição de óxidos de ferro [93], que geram a substituição de algumas ligações $P - O - P$ por uma mais resistente a hidratação $Fe - O - P$ [94].

Foi observado na literatura a falta de informações térmicas sobre os vidros ferro fosfatos, assim, fizemos uma análise da difusividade térmica, capacidade térmica volumétrica e a condutividade térmica deste material e comparamos essas propriedades com a dos vidros borossilicatos, os resultados experimentais podem ser vistos no capítulo 7 e as conclusões da comparação no capítulo 8.

6.4 Vidro do Simulado de Solo Lunar JSC-1

Com o objetivo de exploração espacial, a NASA prioriza retornar e estabelecer um longo período de permanência humana na superfície da lua, para isso, precisa desenvolver tecnologias de exploração que permitam obter, no próprio local, recursos naturais para estabelecer meios suficientes, acessíveis, seguros e sustentáveis para os humanos e máquinas [95]. Podemos citar como tecnologias essenciais o desenvolvimentos de materiais para construções de habitações, obtenção de oxigênio, geração de energia elétrica, água e componentes para investigação científica. Existem pesquisas em andamento na extração de oxigênio do regolito lunar (4 a 15 m do solo lunar) para a sustentabilidade humana [96], na extração de silício para a fabricação de células solares com filmes finos para geração de energia elétrica [97], na construção de habitações que protejam contra riscos de radiação [98] e no desenvolvimento de vidros lunares para estruturas, fibras e locais para o pouso

dos veículos espaciais atenuando a quantidade de poeira lunar levantada nos pousos e decolagem. Estas pesquisas visam a reduzir a quantidade de matéria transportada da Terra para a Lua ou outros planetas.

O componente mais abundante no solo lunar é o SiO_2 que contribui para a fabricação de importantes vidros e produtos cerâmicos, assim, o maior objetivo é pesquisar e investigar qual tipo de vidro e materiais cerâmicos podem ser desenvolvidos com a composição do solo lunar. A composição é altamente diversa e varia consideravelmente com a localização.

As reservas de regolitos que foram trazidos das missões Apollo não são suficientes para atividades de pesquisa, portanto, em 1993 a NASA liberou um simulado de regolito lunar denominado JSC-1, para auxiliar estudos relacionados à superfície lunar. A origem deste simulado é de cinzas vulcânicas obtidas de erupções dos respiradouros no lado sul da cratera Merriam (Merriam Crater) no campo de vulcões San Francisco, ao norte de Flagstaff, Arizona, USA. As composições do simulado lunar JSC-1 [99] e das amostras lunares coletadas dos mares lunares (planícies basálticas escuras na superfície da lua que pareciam mares como os da terra vistos por telescópios primitivos pelos astrônomos pioneiros) pela missão Apollo 14 [100] [101] e pela missão Appollo 17 [102] estão listados na tabela (6.2).

Tabela 6.2: Composição (wt.%) dos principais constituintes no simulado lunar JSC-1, das amostras das missões Apollo 14 e Apollo 17.

Identificação	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	FeO
JSC-1	47,7	15,0	1,6	3,4	0,2	10,4	9,0	0,8	2,7	0,7	7,4
Apollo 14	47,3	17,8	1,6	0,0	0,1	11,4	9,6	0,6	0,7	0,0	10,5
Apollo 17	42,2	15,7	5,1	0,0	0,2	11,5	10,3	0,1	0,2	0,0	12,4

Na literatura, encontramos trabalhos aplicados a vidros feitos a partir do simulado lunar com espectroscopia EPR, Mössbauer, difração de raio-X, análises químicas [22] [23], mas não encontramos informações térmicas como a difusividade, a condutividade e a capacidade térmica volumétrica. Aplicamos então o vidro do simulado de solo lunar JSC-1 nas técnicas fotoacústica e ρc para contribuirmos com estas informações.

6.5 Vidro Telurito

O primeiro a reportar a produção de vidros teluritos foi J. E. Stanworth [103] em 1952. Ele produziu duas matrizes vítreas: $BaO - TeO_2$ e $PbO - TeO_2$. Os vidros teluritos podem ser aplicados a vários dispositivos ópticos por possuírem boa transparência óptica no visível e no infravermelho, alto índice de refração situado entre 1,8 – 2,3 para o comprimento de onda de 589,9nm [104], baixa dispersão, boa estabilidade térmica e química, baixa temperatura de fusão [105] e alta densidade ($5 - 7g/cm^3$) [106].

Estes vidros são candidatos para diferentes aplicações em fotônica [107]. A aplicação em fibras ópticas pode ser justificada se considerarmos as investigações das propriedades estruturais [108] [109], ópticas [110] [111] e termo-ópticas [112]. Das propriedades ópticas, o vidro telurito possui uma emissão mais forte e ampla dos íons terras-raras do que os vidros de sílica [115]. Sua grande transmitância no infravermelho médio, fazem o vidro telurito particularmente atrativo para aplicações em tecnologias de laser, amplificadores ópticos, chaveamento óptico de grande velocidade, sensores de fibras para meios ambientes, fontes de luz para aplicações em telecomunicações de banda larga na região de 1,5 μm [113] [114], aplicações na medicina [115].

A matriz das nossas amostras de vidro telurito possui a seguinte composição: 33,33 TeO_2 – 33,33 PbO – 33,33 GeO_2 em (mol%) e duas outras amostras foram dopadas com ouro em 2 concentrações diferentes: 0,5 (mol%) e 1,0 (mol%) de (Au_2O_3).

Capítulo 7

Resultados e Discussões

Iniciaremos agora a apresentação dos resultados das técnicas fotoacústica e ρc desenvolvidas neste trabalho, em especial, neste capítulo, teremos a adequação das técnicas. Vários experimentos foram feitos para testar os limites e descobrir as situações ideais para uma medida precisa. Usamos amostras com valores conhecidos na literatura para a certeza do funcionamento e confiabilidade dos resultados.

A importância deste teste levou a escolha dos componentes das montagens de forma a melhorar a precisão nas medidas e para obtenção da habilidade para tratar os dados obtidos nas medidas.

As medidas feitas pelas técnicas descritas são todas reprodutivas, os valores encontrados no decorrer deste capítulo são facilmente reproduzíveis.

7.1 Adequação das Técnicas

Para o teste dos resultados das técnicas escolhemos uma amostra de alumínio com 99,99% de pureza obtida da Sigma-Aldrich, figura (7.1).



Figura 7.1: Foto da amostra de alumínio com 99,99% de pureza da qual foi feita as amostras para adequação das técnicas.

7.1.1 Técnica OPC

Foi retirado um pequeno pedaço da amostra de alumínio puro e transformado em um disco de 5mm de diâmetro por $410\mu\text{m}$ de espessura, que são valores próximos ao utilizado por Perondi e Miranda [43] no desenvolvimento desta técnica. Após todos os ajustes necessários como as escolhas das lentes, a intensidade de luz que chega na amostra e a região da amostra que deve ser iluminada, chegamos ao valor da difusividade do alumínio como pode ser visto nos resultados a seguir:

Resultado para o Alumínio

O resultado encontrado para o sinal fotoacústico em função da frequência de modulação pode ser observado no gráfico (7.2), com a amplitude do sinal normalizado.

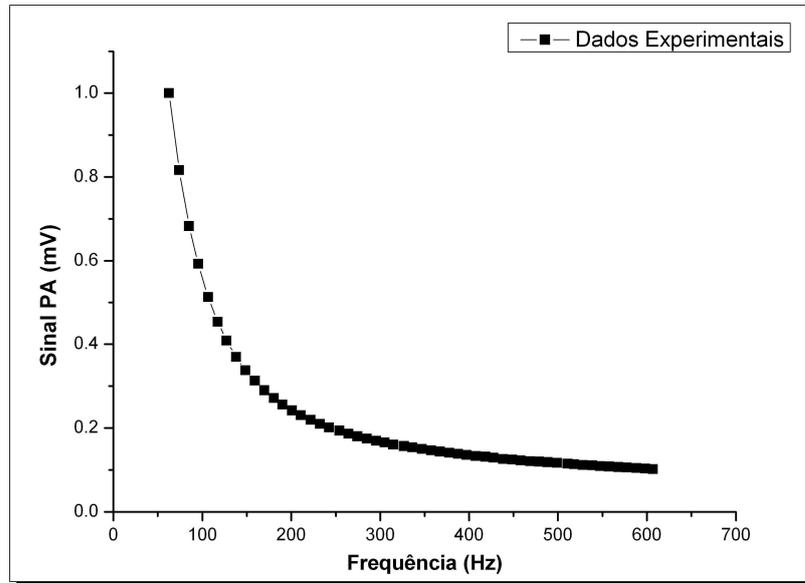


Figura 7.2: Gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de alumínio de $410 \mu m$ de espessura e $5 mm$ de diâmetro.

Com a intenção de encontrar as regiões onde a amostra se comporta como termicamente fina e termicamente espessa foi feito a mudança dos eixos do gráfico para logaritmo. Podemos observar o resultado no gráfico (7.3) com os ajustes que possibilitam encontrar o valor do expoente da frequência nas equações (3.8) e (3.9). Assim, como estamos procurando a região termicamente espessa, usaremos a faixa de valores relativos a $f^{-0,9}$ que varia de $(200 a 600)Hz$ para fazer o ajuste teórico e obtermos a difusividade térmica.

A frequência característica representa a transição entre os regimes térmicos e é dada pela equação (2.118), aplicando para esta amostra de alumínio encontramos o valor aproximado de $180Hz$ o que está de acordo com o gráfico (7.3). A região é considerada termicamente espessa para valores de frequência que obedecem a condição $f \gg f_c$.

Após identificar a faixa de frequências do regime térmico espesso, foi construído o gráfico da fase do sinal fotoacústico em função da frequência, gráfico (7.4), lembrando que a fase vai garantir qual o modelo utilizado para fazer o ajuste.

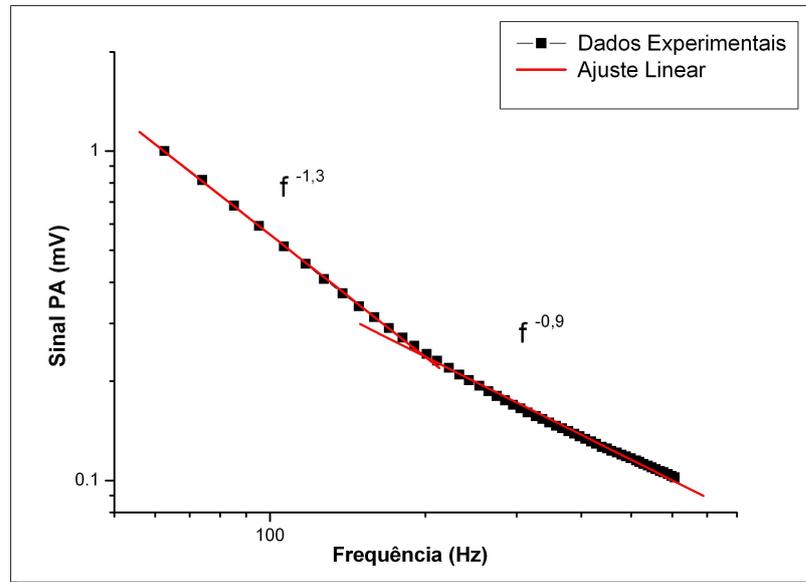


Figura 7.3: Gráfico log log do sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de alumínio, podemos observar neste gráfico as frequências em que a amostra se comporta como termicamente fina $f^{-1,3}$ e termicamente espessa $f^{-0,9}$.

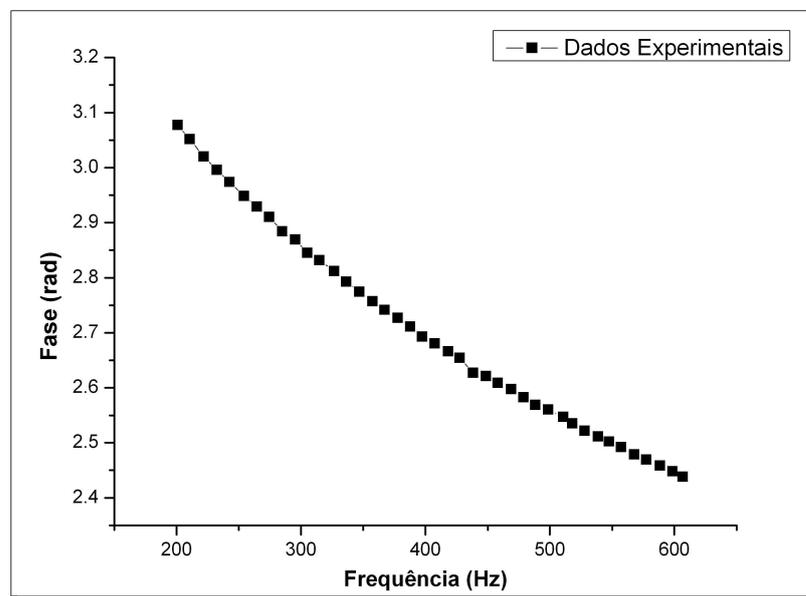


Figura 7.4: Gráfico da fase em função da frequência, podemos observar neste gráfico que a fase depende da frequência de modulação.

Foi observado que o gráfico da fase depende da frequência de modulação descartando, assim, o modelo do pistão composto. Foi observado também que a fase não varia linearmente com \sqrt{f} logo, o modelo do pistão acústico também foi descartado, assim, foi usado

o modelo da flexão termoelástica e o ajuste foi feito através da equação (3.12). Com o ajuste foi obtido o valor do parâmetro a onde aplicamos este valor na equação (3.6) para calcular a difusividade térmica. O gráfico (7.5) mostra o ajuste da equação teórica e os resultados encontrados para o parâmetro de ajuste a .

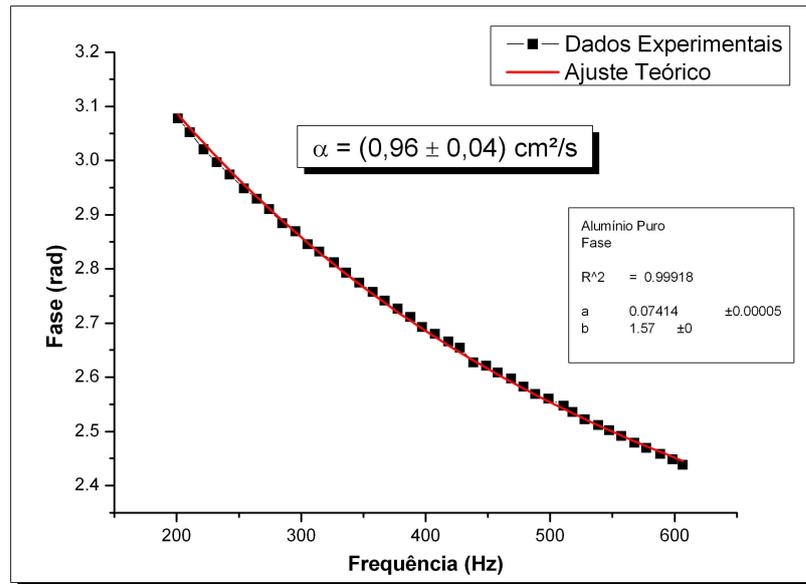


Figura 7.5: Ajuste teórico com os dados experimentais possibilitando obter o parâmetro de ajuste para o cálculo da difusividade térmica do alumínio.

Encontramos para a difusividade térmica do alumínio o valor de $(0,96 \pm 0,04)cm^2/s$ que está completamente em conformidade com a literatura [48] que fornece o valor de $0,97cm^2/s$. Com este resultado podemos garantir um perfeito funcionamento da nossa montagem.

Estudo da Espessura da Amostra

Após a obtenção da difusividade do alumínio com as dimensões da amostra parecidas com a utilizadas por Perond e Miranda, fizemos uma série de amostras com várias espessuras para saber os limites de utilização da técnica. As amostras foram preparadas de uma mesma haste cilíndrica feita da liga de alumínio (6351 - T6), e as espessuras variaram de $200\mu m$ a $900\mu m$. A haste de alumínio foi escolhida por não possuímos amostra de alumínio puro o suficiente, e a sua utilização não interfere no resultado pois todas as amostras foram feitas do mesmo material, assim, todas possuíam a mesma difusivi-

dade térmica. Todas possuíam diâmetros de 5mm . O resultado da difusividade para as diferentes espessuras pode ser vista no gráfico (7.6).

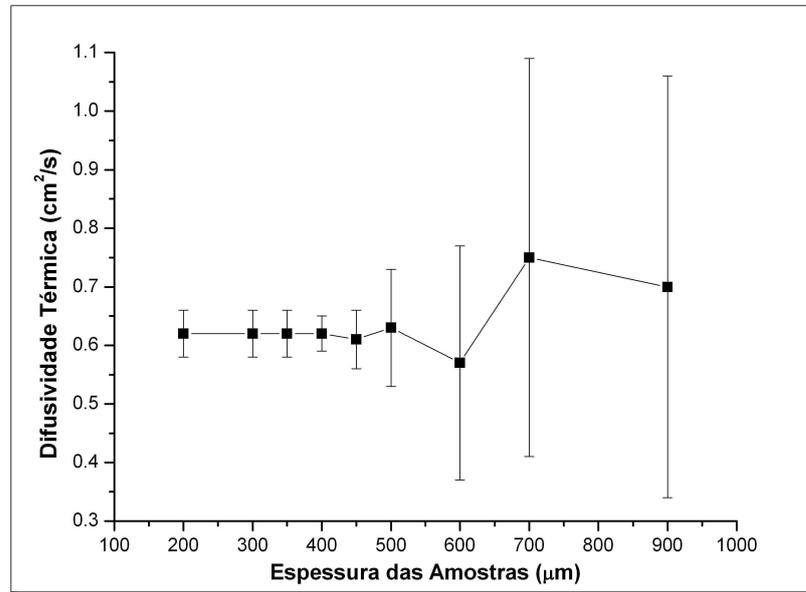


Figura 7.6: Resultado da difusividade térmica para amostras da liga de alumínio com espessuras diferentes.

Pode ser observado pelo gráfico que para valores de espessuras maiores que $500\mu\text{m}$ o valor da difusividade começa a sofrer apreciáveis mudanças e o valor da incerteza aumenta. Os ajustes obtidos do gráfico da fase com a equação (3.12), também ficaram prejudicados não apresentando boa concordância com os dados experimentais. Concluimos que as melhores espessuras para amostras metálicas para se obter resultados confiáveis encontra-se na faixa de espessuras menores que $500\mu\text{m}$.

Para amostras que possuam difusividade baixas, como compostos vítreos por exemplo, em que a difusividade se encontra na ordem de grandeza de 10^{-2} a 10^{-3} considerando a unidade em cm^2/s , não precisa ser feito semelhante estudo pois a espessuras devem ser bem pequenas, nas nossas amostras conseguimos resultados para espessuras em torno de $200\mu\text{m}$ a $300\mu\text{m}$, dependendo do valor da difusividade. Um limite encontrado é o de quanto a amostra pode ser afinada sem o risco de quebra.

Estudo do Diâmetro da Amostra

Quanto ao diâmetro da amostra os resultados para a amostra de alumínio puro forneceu o intervalo de $4mm$ a $5mm$, este limite foi fixado pelo tamanho do orifício do microfone que está em torno de $2,5mm$ de diâmetro e precisa de uma pequena área para a graxa de vácuo fixar a amostra. As dimensões da amostra devem ser próximas ao diâmetro do orifício.

É importante destacar aqui que para diâmetros maiores que $5mm$ os resultados começaram a fornecer divergências, e no mínimo 90% da amostra deve ser iluminada para um bom resultado.

7.1.2 Técnica ρc

Para testar a técnica ρc também foi utilizada a amostra de alumínio puro com dimensões de $(0,6 \times 0,9)cm$ resultando em uma área de $0,54cm^2$ que está de acordo com as dimensões utilizada por Ichiro Hatta [65] e espessura de $400\mu m$. A amostra foi coberta com uma fina camada de fuligem e suspensa na haste de teflon dentro de uma câmara onde foi feito vácuo de aproximadamente $10^{-2}Torr$. A potência do laser utilizado para aquecer a amostra foi de $30mW$ no comprimento de onda de $514nm$.

Resultado para o Alumínio

Os resultados para o aquecimento e resfriamento da amostra de alumínio podem ser vistos no gráfico (7.7) onde a variação da temperatura está em função do tempo.

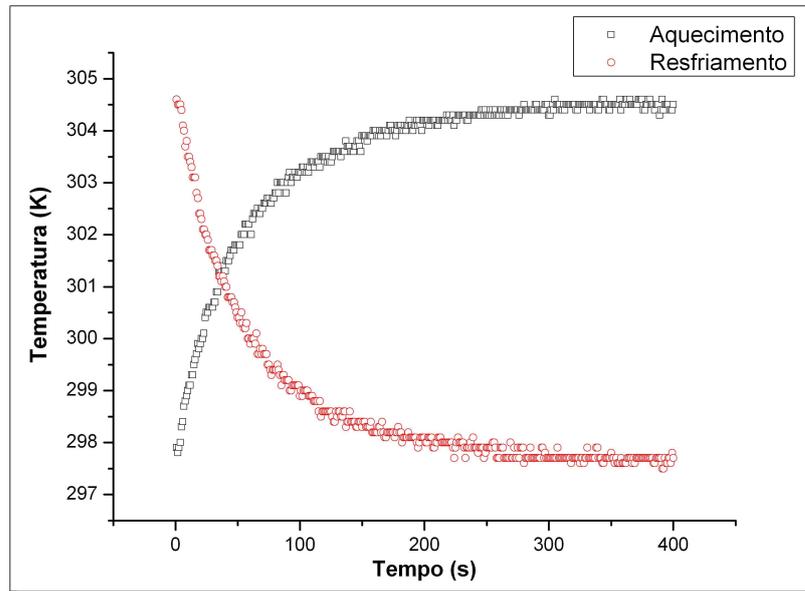


Figura 7.7: Resultado da medida do aquecimento e resfriamento da amostra de alumínio.

Ao separar os gráficos, fazemos o ajuste teórico com o auxílio da equação (4.25) para encontrarmos o parâmetro τ , como pode ser visto nos gráficos a seguir:

Para o aquecimento:

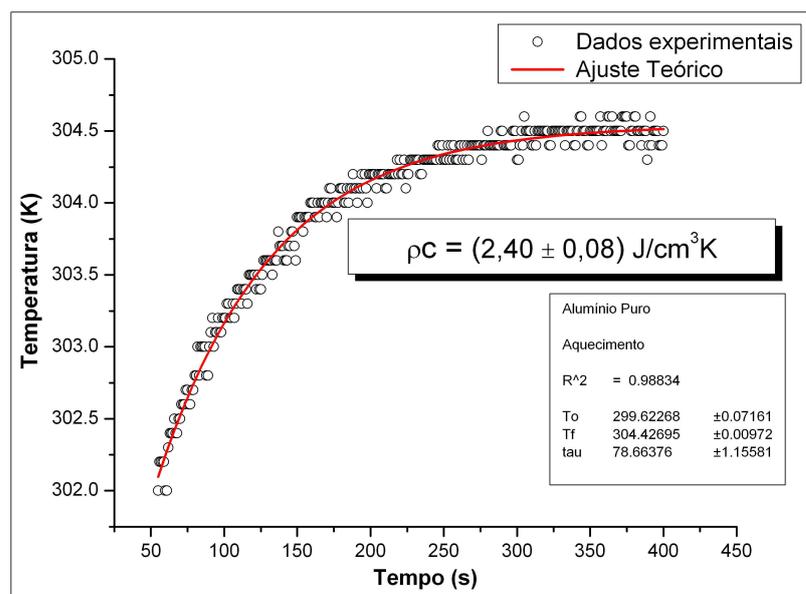


Figura 7.8: Gráfico do aquecimento da amostra de alumínio em função do tempo com o ajuste teórico.

Para o resfriamento:

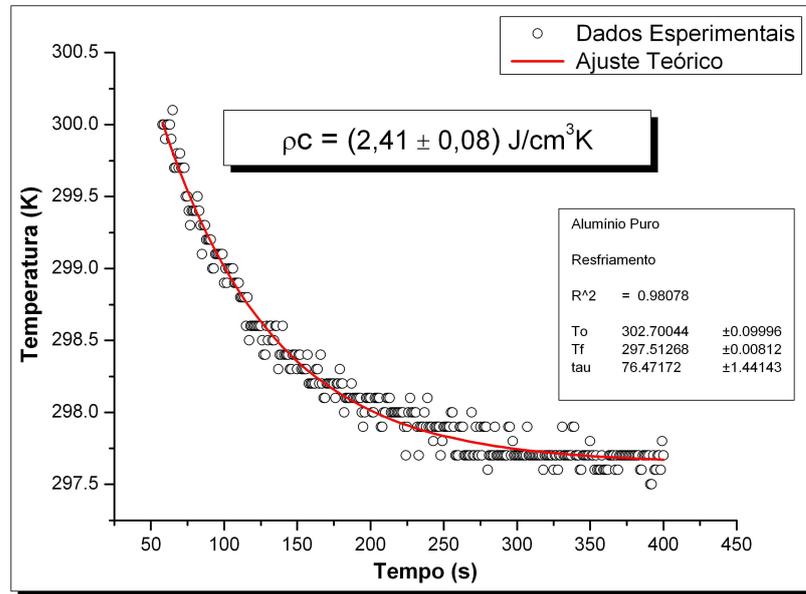


Figura 7.9: Gráfico do resfriamento da amostra de alumínio em função do tempo com o ajuste teórico.

Com o valor do parâmetro τ obtido nos gráficos (7.8) e (7.9) e a espessura da amostra, calculamos o valor do ρc através da equação (4.12), onde o resultado está na tabela (7.1).

Tabela 7.1: Resultado para o valor do ρc do alumínio.

	$\rho c \text{ J/cm}^3\text{K}$	Incerteza $\text{J/cm}^3\text{K}$
Aquecimento	2,41	0,08
Resfriamento	2,40	0,08

Este resultado está em concordância com a literatura [48] que fornece o valor de $2,44\text{J/cm}^3\text{K}$. Podemos concluir, com estes resultados, que a técnica ρc está fornecendo um resultado seguro.

Estudo da espessura da Amostra

Da mesma forma que foi feito na técnica fotoacústica, também testamos os limites da técnica ρc preparando várias amostras de uma mesma placa de alumínio com áreas idênticas, porém com espessuras diferentes. A placa de alumínio não era de alumínio

puro. As espessuras das amostras variaram de $150\mu m$ a $1000\mu m$. Os resultados podem ser vistos no gráfico (7.10).

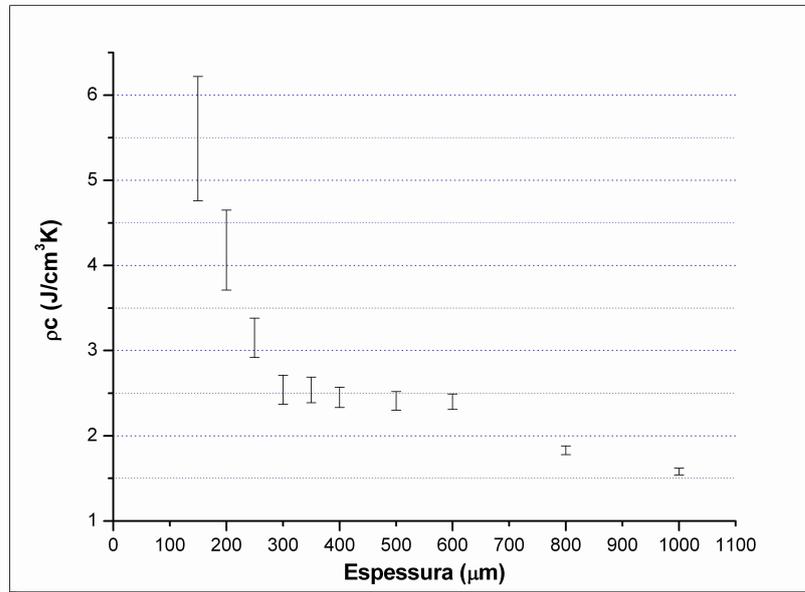


Figura 7.10: Resultado encontrado para o valor da capacidade térmica volumétrica para o alumínio em diferentes espessuras.

Pode ser observado pelo gráfico (7.10) que os resultados encontrados são compatíveis com os valores da literatura para espessuras de $300\mu m$ até próximo de $600\mu m$. Fora desta faixa os valores da capacidade térmica volumétrica apresentaram uma grande mudança. O mesmo comportamento pode ser observado em uma amostra vítrea como visto no gráfico (7.11).

Portanto, independente se o material é metálico ou vítreo, os melhores resultados estão na faixa de $300\mu m$ a próximo de $600\mu m$.

Estudo da Área da Amostra

Em relação a área da amostra, temos que considerar o tamanho do spot do laser, e da amostra ter que apresentar um tamanho bem maior que o sensor de temperatura para que este não interaja consideravelmente nas medidas. Usamos em nossas medidas amostras de aproximadamente $0,50cm^2$ de área, o que equivale uma dimensão de $(0,6 \times 0,9)cm$, testamos algumas amostras com áreas que chegavam a $1cm$ de largura e os resultados também foram aceitáveis. O que apresentou divergência foram os resultados das curvas

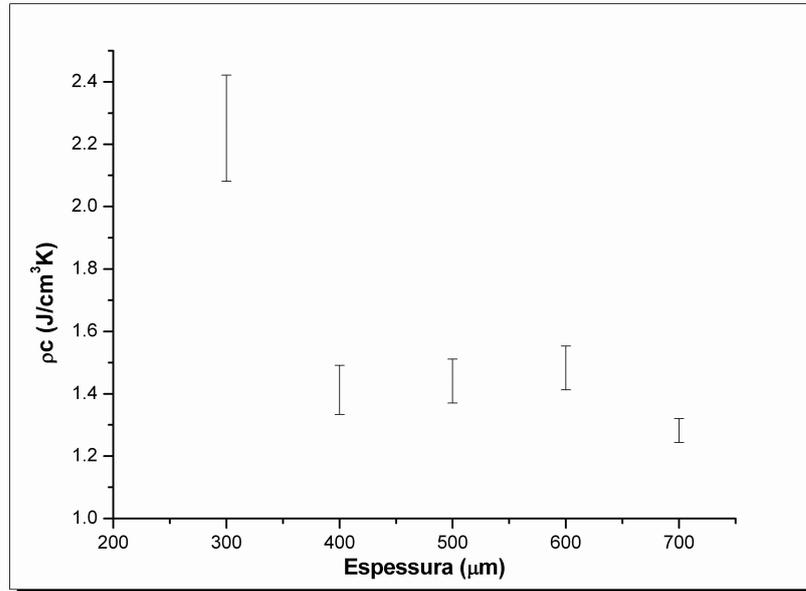


Figura 7.11: Resultado encontrado para o valor da capacidade térmica volumétrica de uma amostra vítrea, mostrando o mesmo comportamento das amostras de alumínio.

de aquecimento comparadas a de resfriamento, que é razoável, pois quanto maior a área da amostra, o laser não consegue aquecer a amostra uniformemente devido ao tamanho limitado do spot. Mas se usarmos somente a curva do resfriamento este problema fica resolvido. Não achamos necessário levar em consideração amostras com dimensões maiores já que geralmente as amostras fornecidas para análise são de dimensões parecidas com as testadas.

Como uma conclusão preferimos as amostras com as dimensões que usamos ($0,6 \times 0,9$)cm, podendo, assim, comparar os resultados dos dois processos, ou seja, o aquecimento e o resfriamento. De todas as medidas, o resultado mais confiável é sempre da curva de resfriamento, pois este ocorre de maneira mais uniforme por toda superfície da amostra.

Estudo da Potência do Laser

De acordo com a equação de ajuste (4.25) a variação de temperatura deve ser pequena satisfazendo a condição (4.5):

$$\Delta T \ll T_0$$

como visto na página (108). Podemos observar a diferença da equação teórica com os dados experimentais pelos gráficos (7.12) e (7.13) quando usamos uma variação de temperatura

elevada.

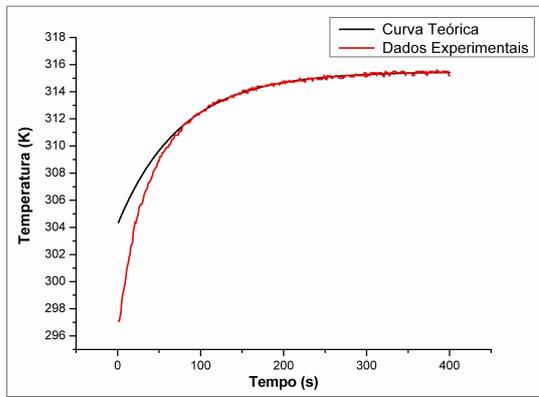


Figura 7.12: Erro na curva de aquecimento.

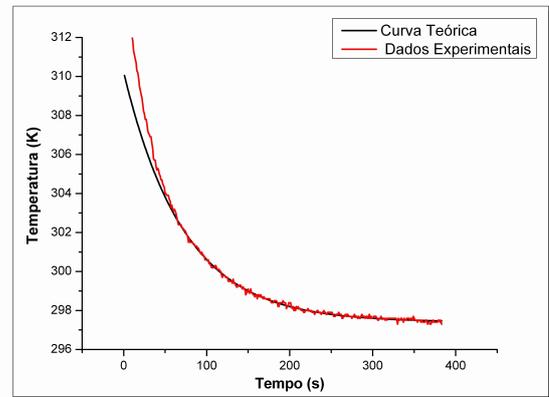


Figura 7.13: Erro na curva de resfriamento.

Encontramos melhores resultados com a variação de temperatura de $6K$ a $7K$ e desconsiderando o início do gráfico para o ajuste que é onde ocorre maior rapidez na variação da temperatura, utilizando uma variação de $3K$ a $4K$. Utilizamos os resultados onde a variação da temperatura da amostra ocorre mais lentamente possibilitando o termopar entrar em equilíbrio térmico com a amostra.

7.2 Resultados

Após a adequação das técnicas iremos apresentar os resultados encontrados para as amostras apresentadas no capítulo 6.

Fizemos três medidas para cada amostra para verificarmos a concordância dos resultados, após esta verificação fornecemos os resultados finais que foram obtidos por uma média dos três resultados das medidas. Os valores das medidas em separado diferenciaram do resultado final dentro da incerteza fornecida.

7.2.1 Vidro Borossilicato

A amostra de borossilicato utilizada tem a composição: $33,33 SiO_2 - 33,33 B_2O_3 - 33,33 PbO_2$ (%mol) e as dimensões foram adequadas para cada técnica. Esta amostra foi fornecida pelo professor Noelio Oliveira Dantas do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores da Universidade Federal de Uberlândia.

Técnica OPC

Para medir a difusividade térmica usamos a OPC com a amostra possuindo $5mm$ de diâmetro e $230\mu m$ de espessura, utilizamos o filtro da Newport modelo 10LF10 para assegurar a opacidade da amostra pois, esta é transparente a luz visível. A faixa de frequências analisadas foram a partir de $20Hz$ devido ao limite inferior da montagem. O gráfico do sinal fotoacústico em função da frequência está representado na figura (7.14) e o ajuste linear no gráfico da figura (7.15), que identifica a região em que a amostra de borossilicato se comporta como termicamente espessa e onde foi feito o ajuste teórico. A frequência característica para esta espessura se encontra aproximadamente em $2Hz$ não sendo possível sua constatação.

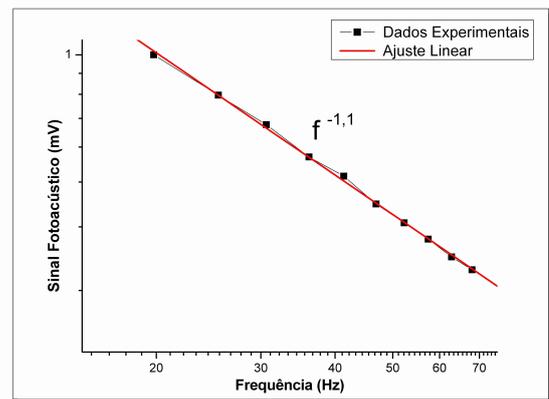
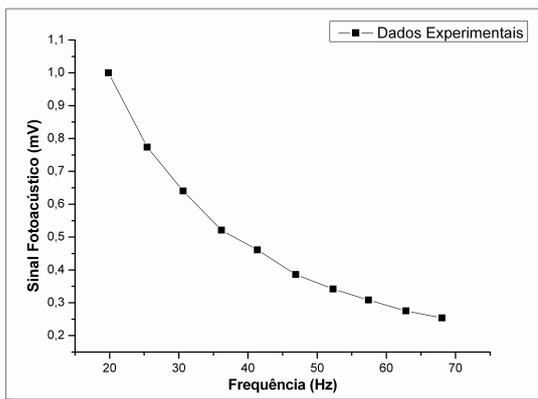


Figura 7.14: Sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra de borossilicato.

Figura 7.15: Ajuste linear do sinal fotoacústico revelando a dependência do sinal com $f^{-1,1}$ constatando assim a região de comportamento térmico espesso para a amostra de borossilicato.

A fase foi ajustada como mostrado pela figura (7.16) com o modelo da flexão termoelástica devido as características da dependência da amplitude do sinal fotoacústico com (f^{-1}) e da variação da fase com a frequência não ocorrer de maneira linear com \sqrt{f} .

O resultado encontrado para a difusividade após utilizar a equação (3.12) e (3.6) foi de $(0,0038 \pm 0,0004)cm^2/s$.

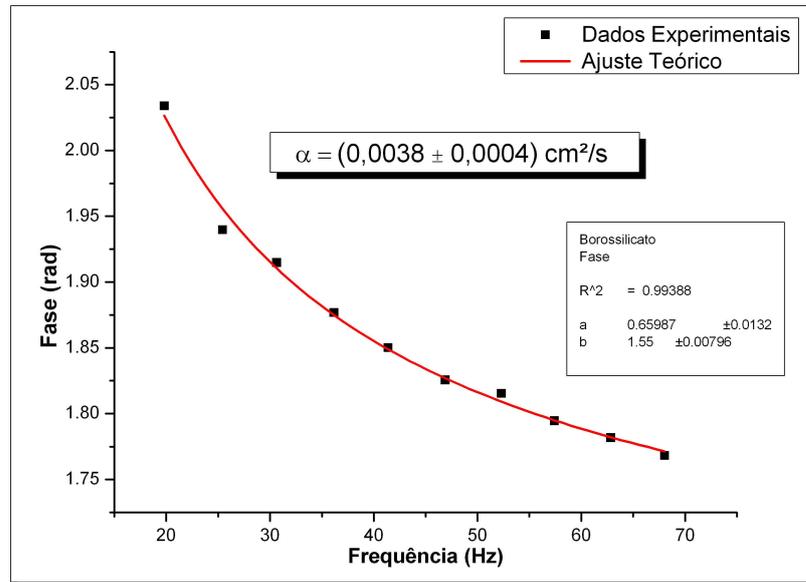


Figura 7.16: Ajuste teórico do sinal da fase revelando os parâmetros para o cálculo da difusividade térmica do borossilicato.

Técnica ρc

Para encontrarmos o valor do ρc , utilizamos uma amostra com $390\mu\text{m}$ de espessura e com área de $(0,6 \times 0,9)\text{cm}$, aproximadamente, coberta com uma fina camada de fuligem. O resultado pode ser visto no gráfico da figura (7.17) onde utilizamos os valores da curva de resfriamento por serem mais confiáveis. Após encontrarmos o parâmetro τ com o ajuste da equação (4.25) e de utilizarmos a equação (4.12), o valor da capacidade térmica volumétrica do borossilicato foi de $(1,52 \pm 0,08)\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$.

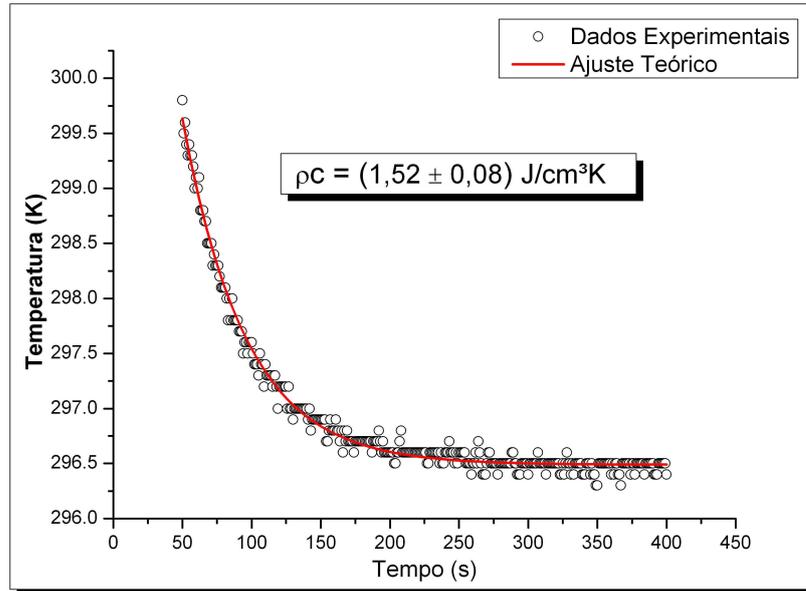


Figura 7.17: Resultado da técnica ρc aplicada ao vidro borossilicato e o ajuste da equação teórica para obtenção do parâmetro de ajuste τ . O valor do ρc também se encontra na figura.

Técnica de Lente Térmica

Foi utilizado a técnica de lente térmica para encontrarmos a difusividade térmica do borossilicato. O valor encontrado será comparado com o valor encontrado pela OPC e verificarmos a conformidade dos resultados das técnicas.

A figura (7.18) mostra o sinal da lente térmica da amostra de borossilicato onde apresenta uma lente convergente. Podemos observar nesta figura o ajuste dos dados experimentais com a equação teórica (5.1) que fornece o valor do tempo característico t_c , que substituindo na equação (5.5), encontramos a difusividade térmica.

O valor da difusividade térmica encontrado foi de $(0,0033 \pm 0,0005) \text{ cm}^2/\text{s}$ que está de acordo com o resultado encontrado na OPC.

Condutividade Térmica

Podemos utilizar os resultados encontrados para calcularmos a condutividade térmica do borossilicato usando a equação (4.26). O valor encontrado foi de $(0,006 \pm 0,001) \text{ W/cmK}$

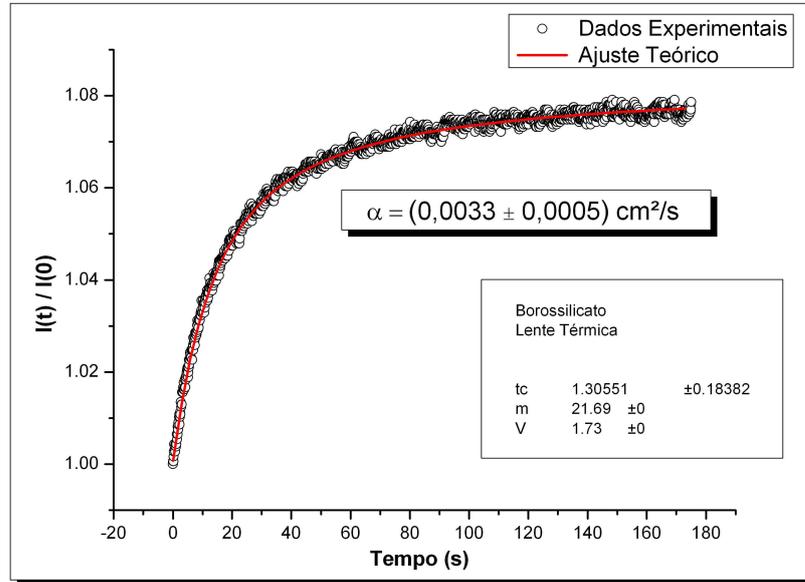


Figura 7.18: Sinal de lente térmica na amostra de borossilicato, o ajuste dos dados experimentais retorna o valor do tempo característico da formação da lente térmica que permite o cálculo da difusividade térmica.

Resultados

Os resultados encontrados para o borossilicato estão listados na tabela (7.2).

Tabela 7.2: Resultados encontrados para a amostra de borossilicato.

α (cm^2/s)	ρc (J/cm^3K)	k (W/cmK)
$(0,0038 \pm 0,0004)$	$(1,52 \pm 0,08)$	$(0,006 \pm 0,001)$

7.2.2 Vidro Ferro Fosfato

Usamos em nossa análise o vidro ferro fosfato com a composição $40Fe_2O_3 - 60P_2O_5$ ($mol\%$) por apresentar melhor resistência química. Esta amostra foi fornecida pelo professor Signo T. Reis da Missouri University of Science and Technology, USA. A amostra possuía a aparência mostrada na figura (7.19) antes de ser efetuado qualquer preparação para as técnicas.

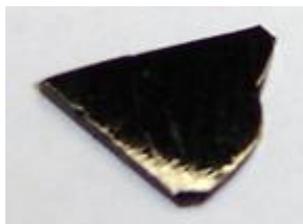
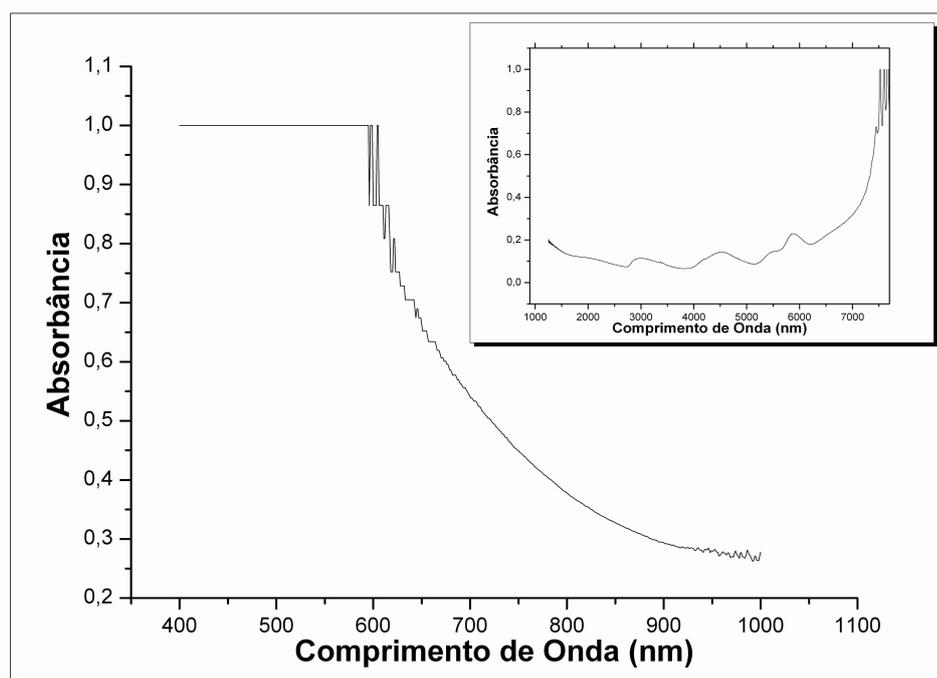


Figura 7.19: Foto da amostra de ferro fosfato.

Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica foram obtidos através do espectrômetro UV-visível da shimadzu modelo UV-2550 nos comprimentos de onda de 400nm a 1000nm e, através do espectrômetro da Bruker Optics modelo Vertex 70 FT-IR nos comprimentos de onda de 1200nm a 7500nm . O resultado pode ser visto na figura (7.20).

Figura 7.20: Absorbância da amostra de ferro fosfato nos comprimentos de onda de 400nm a 7500nm .

Este espectro mostra que o ferro fosfato é opaco à luz visível e apresenta uma janela óptica no infravermelho próximo e médio nos comprimentos de onda de, aproximadamente, 700nm a 7000nm .

Gap Óptico

Para determinarmos o *gap* óptico utilizamos o método de Jan Tauc [127] [128] [129], para isso, determinamos o coeficiente de absorção óptica β que por sua vez possibilitou construirmos o gráfico de $(\beta h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton como pode ser visto na figura (7.21). Neste gráfico h é a constante de Planck na unidade $eV.s$ e ν é a frequência da radiação em Hz . Este gráfico é conhecido como gráfico de Tauc. A extrapolação da parcela linear da curva, para região de energias mais altas até o eixo das abscissas ($\beta h\nu = 0$) corresponde ao valor da energia do *gap* de Tauc.

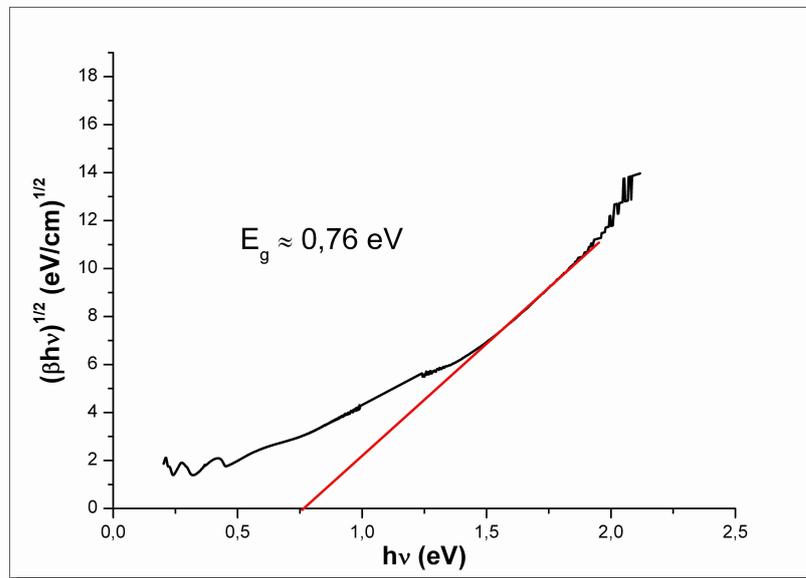


Figura 7.21: Gráfico de Tauc para determinação do *gap* óptico do vidro ferro fosfato. A reta em vermelho é a extrapolação linear da curva até o eixo da energia ($\beta h\nu = 0$), que define o valor do *gap*.

Podemos observar que a intersecção da reta (em vermelho) com o eixo da energia foi no valor de aproximadamente $0,76 eV$, portanto, o vidro ferro fosfato possui um *gap* óptico de aproximadamente $0,76 eV$. Este valor do *gap* classifica o vidro ferrofosfato como um vidro semiconductor [130].

Técnica OPC

Preparamos uma amostra com $5mm$ de diâmetro e $250\mu m$ de espessura, a amostra é opaca a luz visível, portanto, podemos incidir a luz diretamente na sua face sem a necessidade do filtro. Na figura (7.22) podemos observar a dependência do sinal fotoacústico

em função da frequência e na figura (7.23) o gráfico log-log para o ajuste linear.

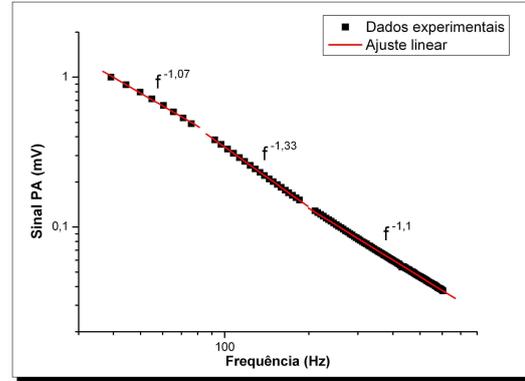
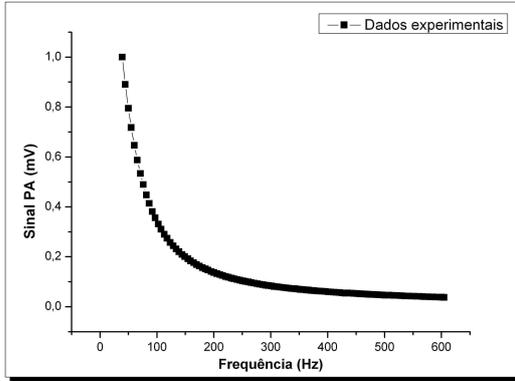


Figura 7.22: Sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de ferro fosfato.

Figura 7.23: Gráfico log-log do sinal fotoacústico revelando três dependências do sinal com a lei da potência f^ν da amostra de ferro fosfato.

Podemos observar na figura a existência de três dependências do sinal com a lei das potências. Vamos estudar cada um deles:

- $(40 \leq f \leq 86)Hz$ - Nesta faixa de valores, pela lei das potências, o sinal fotoacústico apresenta uma dependência com $f^{-1,07}$. De acordo com o que vimos neste trabalho, os modelos que seguem esta dependência é o modelo da flexão termoelástica, do pistão composto e da recombinação de portadores na superfície. Observando o sinal da fase na figura (7.24) podemos concluir que o modelo dominante é o da flexão termoelástica pois, no pistão composto, a fase independe da frequência e a fase da recombinação de superfície é ascendente. Assim, nesta faixa de frequências, foi feito o ajuste dos dados experimentais da fase com a equação teórica (3.12) como pode ser visto também na figura (7.24) e, com o parâmetro de ajuste a retornado pelo Origin, calculamos o valor da difusividade térmica. O valor encontrado para a difusividade térmica para o ferfosfato foi de $(0,0082 \pm 0,0007)cm^2/s$.

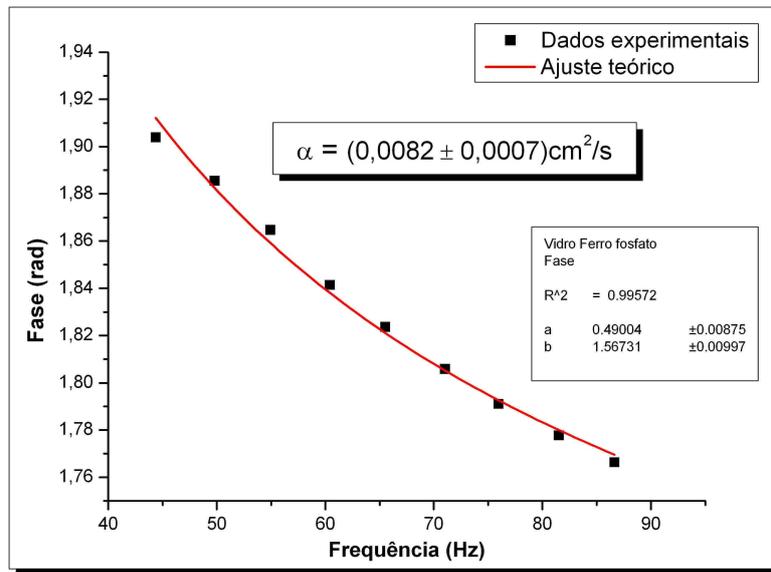


Figura 7.24: Fase em função da frequência da amostra de ferro fosfato com o ajuste teórico na região onde o modelo da flexão termoelástica é dominante na geração do sinal fotoacústico.

- $(86 \leq f \leq 190)Hz$ - Nesta faixa de frequências, o sinal varia com $f^{-1,33}$. Como não observamos uma dependência linear da fase com \sqrt{f} , e por estarmos já em frequências mais elevadas, o modelo da difusão foi descartado, assim, podemos concluir que o modelo dominante é o da recombinação não-radiativa de volume. Podemos reforçar a conclusão observando o sinal da fase na figura (7.26), podemos observar que a fase decresce em baixas frequências, apresenta um mínimo em aproximadamente $120Hz$ e em altas frequências ela aumenta com o aumento da frequência de modulação. Esta característica é típica de semicondutores como foi verificada por A. Pinto Neto [56]. Nesta referência, foi mostrado que o mínimo da fase é a mudança da predominância da recombinação não-radiativa de volume no sinal fotoacústico para a recombinação não-radiativa de superfície. Para comprovar nossos resultados, realizamos medidas com uma amostra de silício de $5mm$ de diâmetro e $300\mu m$ de espessura, e encontramos o mesmo comportamento descrito por A. Pinto Neto em seu trabalho e a curva da fase apresentando a mesma forma do resultado do ferro fosfato, como podemos ver na figura (7.25).

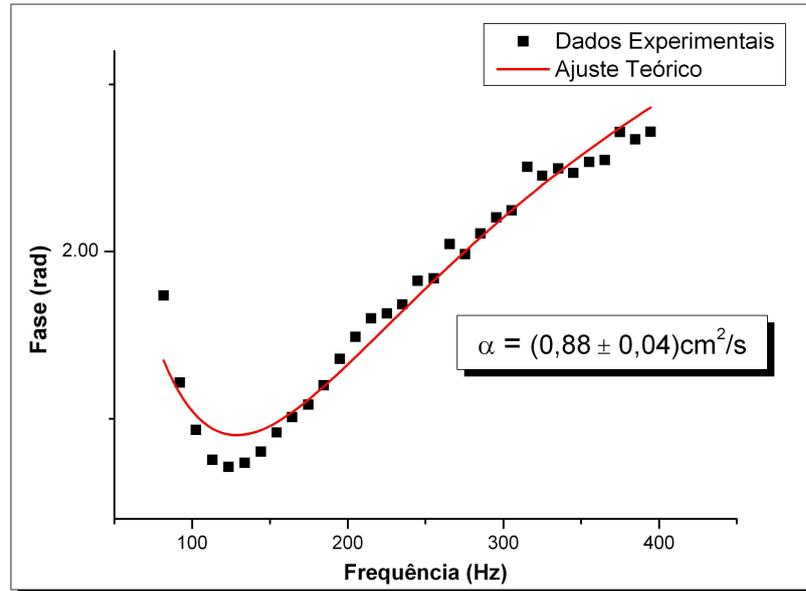


Figura 7.25: Sinal da fase para uma amostra de silício comprovando que a forma do sinal da fase do ferrofosfato, tem característica de semiconductor.

Encontramos para a difusividade do silício o valor de $0,88\text{cm}^2/\text{s}$ que está de acordo com os valores encontrados na literatura. Utilizamos, para o ajuste, os valores aproximados para o coeficiente de difusão de portadores, para a velocidade de recombinação de portadores na superfície e para o tempo de recombinação, fornecidas por [60].

- $f > 185\text{Hz}$ - Para frequência maiores que 185Hz , temos a lei de potências com $f^{-1,1}$. Observando o formato da fase na figura (7.26) e pelo que já foi exposto no item anterior, podemos garantir que o sinal fotoacústico é gerado pela recombinação não-radiativa de portadores na superfície.

Fazendo o ajuste dos dados experimentais da fase no alcance de frequências dos dois últimos modelos (recombinação de volume e superfície), com a equação teórica (3.13), obtemos o ajuste representado na figura (7.26).

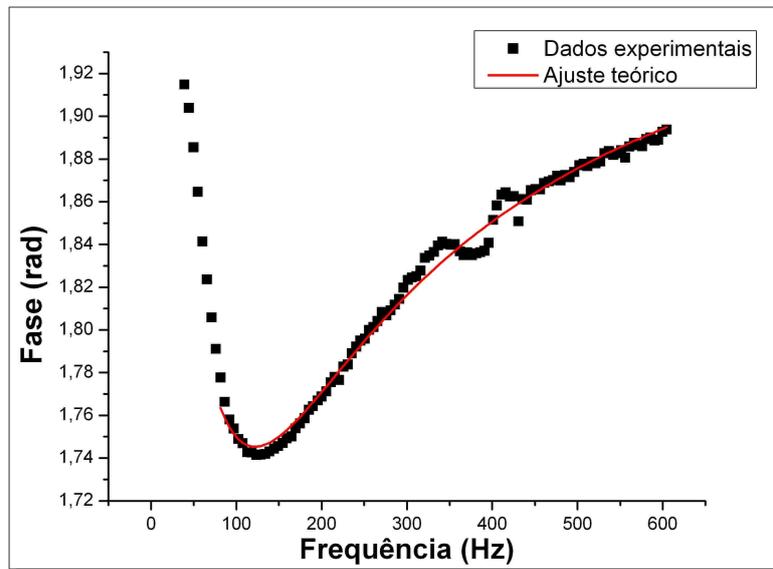


Figura 7.26: Ajuste teórico dos dados experimentais da fase nas faixas de frequências em que ocorre a recombinação não-radiativa de volume e superfície, mostrando o comportamento semiconductor do vidro ferro fosfato.

Para o ajuste da equação (3.13), utilizamos o valor da difusividade encontrada no modelo da flexão termoelástica, assim, como consequência, encontramos outras grandezas físicas do vidro ferro fosfato: $D = 0,56\text{cm}^2/\text{s}$ (coeficiente de difusão de portadores), $\tau = 1,6 \times 10^{-5}\mu\text{s}$ (tempo de recombinação banda-para-banda) e $v = 413\text{cm}/\text{s}$ (velocidade de recombinação de portadores na superfície). Assim, podemos concluir que o vidro ferro fosfato apresenta um comportamento de semiconductor o que está em conformidade com o valor do gap de $0,76\text{ eV}$ encontrado anteriormente que pertence à energia de gap dos semicondutores [130].

Técnica ρc

Para a técnica ρc a amostra foi preparada com $660\mu\text{m}$ de espessura, bem próximo ao limite da técnica. A área da amostra não era de forma retangular, mas as dimensões resultavam em uma área de aproximadamente $0,50\text{ cm}^2$, o que está de acordo com o estudo efetuado anteriormente.

A figura (7.27) mostra a curva de resfriamento da amostra de ferro fosfato após ser aquecida por 400s com o laser de argônio no comprimento de onda de 514nm , o ajuste

teórico que retorna o parâmetro τ também se encontra nesta figura. Preferimos ajustar a curva de resfriamento por esta se apresentar mais estável nesta medida.

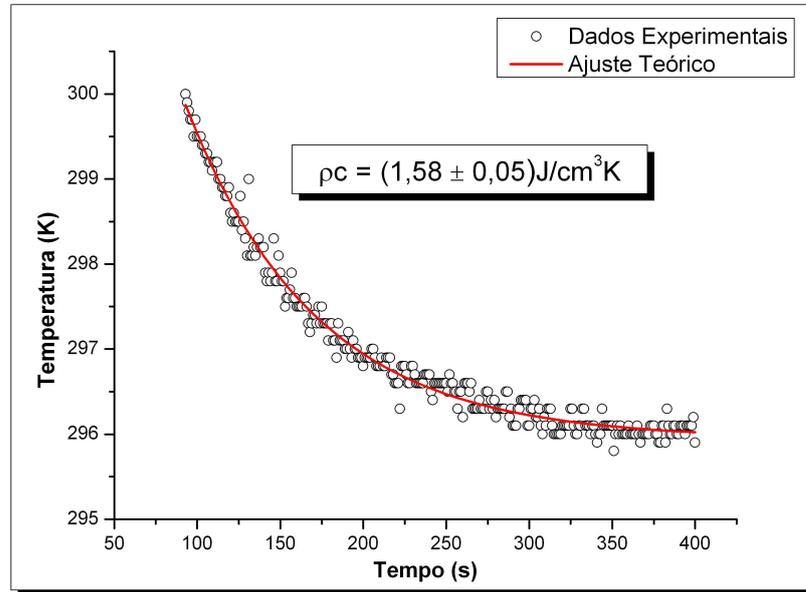


Figura 7.27: Curva do resfriamento da amostra de ferro fosfato após ser aquecida pelo laser de argônio.

Após o ajuste, calculamos o valor da capacidade térmica volumétrica e encontramos $(1,58 \pm 0,05) J/cm^3 K$.

Condutividade Térmica

A condutividade térmica também foi calculada resultando em $(0,013 \pm 0,002) W/cmK$.

Resultados

Os resultados encontrados para o vidro ferro fosfato estão listados na tabela (7.3).

Tabela 7.3: Resultados encontrados para a amostra de ferro fosfato.

α (cm^2/s)	ρc ($J/cm^3 K$)	k (W/cmK)	D (cm^2/s)	τ (s)	v (cm/s)
$(0,0082 \pm 0,0007)$	$(1,58 \pm 0,05)$	$(0,013 \pm 0,002)$	0,56	$1,6 \times 10^{-5}$	413

De acordo com os resultados encontrados na OPC, podemos classificar os vidros ferro fosfatos como vidros semicondutores. Este vidro possui maior condutividade térmica em comparação aos vidros borossilicatos, o que é uma vantagem devido ao limite de

temperaturas causado pela desintegração dos núcleos radioativos. Devido à sua maior difusividade térmica, também em comparação ao borossilicato, o calor se difunde mais rapidamente no processo de vitrificação, evitando possíveis rachaduras devido ao gradiente de temperatura. Assim, o vidro ferro fosfato é um bom candidato à substituição do vidro borossilicato no processo de vitrificação de resíduos nucleares.

7.2.3 Vidro do Simulado de Solo Lunar JSC-1

Iniciaremos agora a apresentar os resultados das técnicas aplicadas ao vidro do simulado de solo lunar JSC-1. O vidro feito com o simulado lunar JSC-1 pode ser visto na figura (7.28) e a sua composição está indicada na seção (6.4). Esta amostra também foi fornecida pelo professor Signo T. Reis da Missouri University of Science and Technology, USA.



Figura 7.28: Foto do vidro originado do simulado de solo lunar JSC-1 que foi usado para a caracterização térmica.

Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica foram obtidos nos comprimentos de onda de $400nm$ a $1000nm$ e de $2000nm$ a $7500nm$. O resultado pode ser visto na figura (7.29).

Este espectro mostra que o vidro do simulado lunar é opaco à luz visível e apresenta uma janela óptica no infravermelho médio nos comprimentos de onda de, aproximadamente, $3000nm$ a $7500nm$.

Gap Óptico

O gráfico de $(\beta h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton pode ser visto na figura (7.30). A extrapolação da parcela linear da curva até o eixo das abscissas ($\beta h\nu = 0$) é mostrada

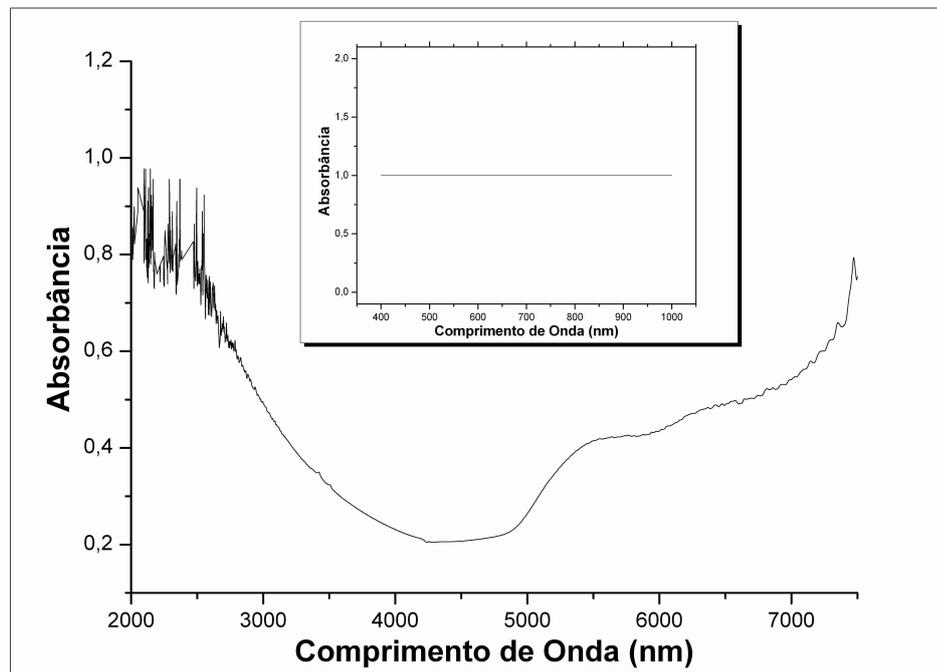


Figura 7.29: Absorbância da amostra de vidro do simulado JSC-1 nos comprimentos de onda de $400nm$ a $7500nm$.

no gráfico.

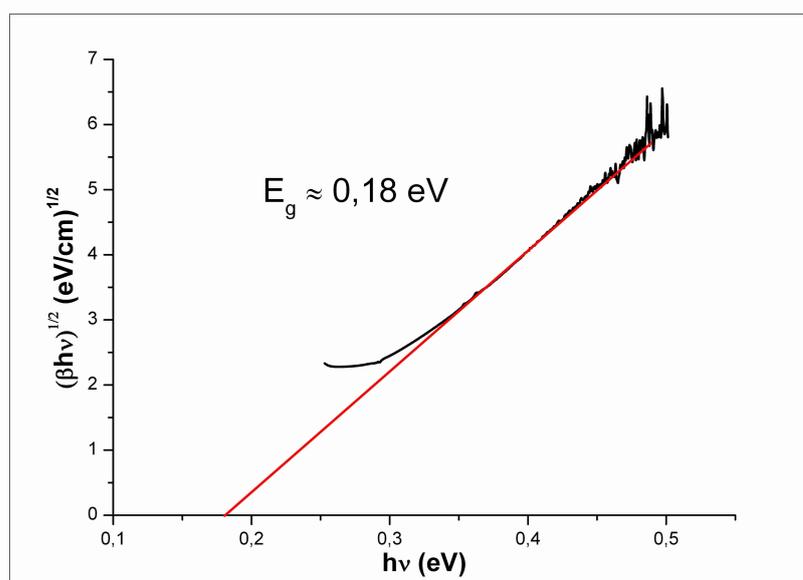


Figura 7.30: Gráfico de Tauc para determinação do *gap* óptico do vidro de simulado lunar JSC-1. Podemos observar a extrapolação linear da curva até o eixo da energia ($\beta h\nu = 0$), para determinar o valor do *gap*.

Podemos observar que a intersecção da reta com o eixo da energia foi no valor de aproximadamente $0,18 eV$, portanto, o vidro do simulado JSC-1 possui um *gap* óptico de aproximadamente $0,18 eV$. Este valor do *gap* classifica o vidro do simulado JSC-1 como um vidro semiconductor [130].

Técnica OPC

A amostra foi preparada com uma espessura de $250\mu m$ e diâmetro de $5mm$, foi iluminada diretamente com a luz branca por ser opaca. Os gráficos do sinal e do ajuste linear em função da frequência de modulação estão representados, respectivamente, nas figuras (7.31) e (7.32). A faixa de frequências obtidas para o comportamento térmico espesso foram de $(150 a 450)Hz$, e é a faixa que será usada para o ajuste da fase.

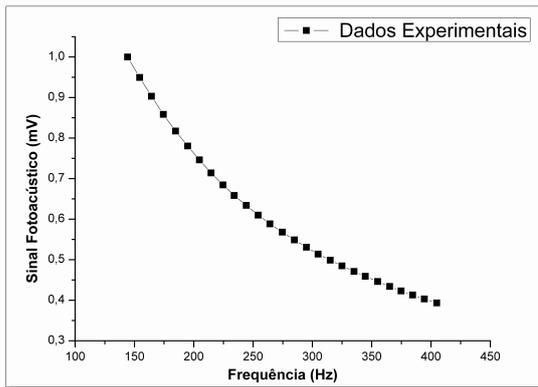


Figura 7.31: Sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de vidro do simulado lunar.

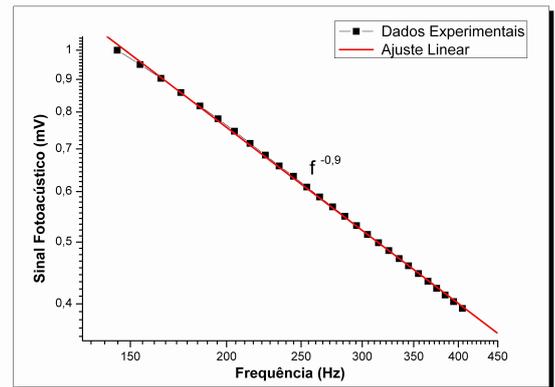


Figura 7.32: Ajuste linear do sinal fotoacústico revelando a dependência do sinal com $f^{-1,1}$ constatando assim a região de comportamento térmico espesso.

Na próxima figura (7.33), podemos observar a dependência da fase em função da frequência de modulação e o ajuste teórico que forneceu o parâmetro para o cálculo da difusividade. Neste material a flexão termoelástica também foi dominante sendo usado a equação (3.12) para o ajuste dos dados experimentais.

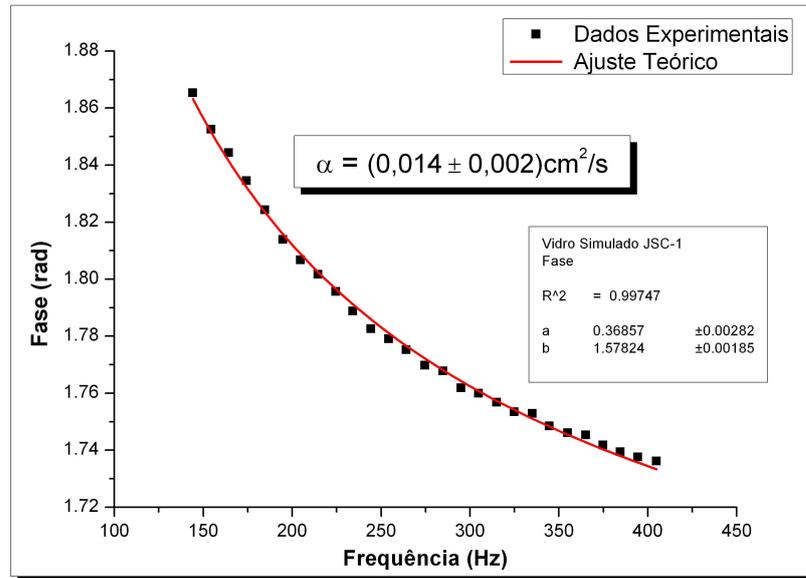


Figura 7.33: Fase dependente da frequência de modulação para a amostra de vidro feito com o simulado de solo lunar JSC-1. Podemos observar o ajuste teórico com os dados experimentais.

O resultado encontrado para a difusividade deste vidro foi de $(0,014 \pm 0,002) \text{cm}^2/\text{s}$.

O valor que encontramos para a difusividade térmica do vidro do simulado é bem próximo do valor encontrado por Baesso e colaboradores [131]. Eles encontraram para o vidro aluminossilicato de composição básica $47,4\text{CaO} - 41,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 7\text{SiO}_2 - 4,1\text{MgO}$ (valores em mol %), através da técnica de lente térmica, a difusividade de $0,0055 \text{cm}^2/\text{s}$.

Técnica ρc

Para a técnica ρc , preparamos uma amostra com $500\mu\text{m}$ de espessura e $(0,6 \times 0,9)\text{cm}$ de área. Foi usado o laser de argônio com potência de 35mW e comprimento de onda de 514nm . Podemos observar as curvas de aquecimento e resfriamento na figura (7.34) e a curva de resfriamento ajustada com a equação teórica na figura (7.35).

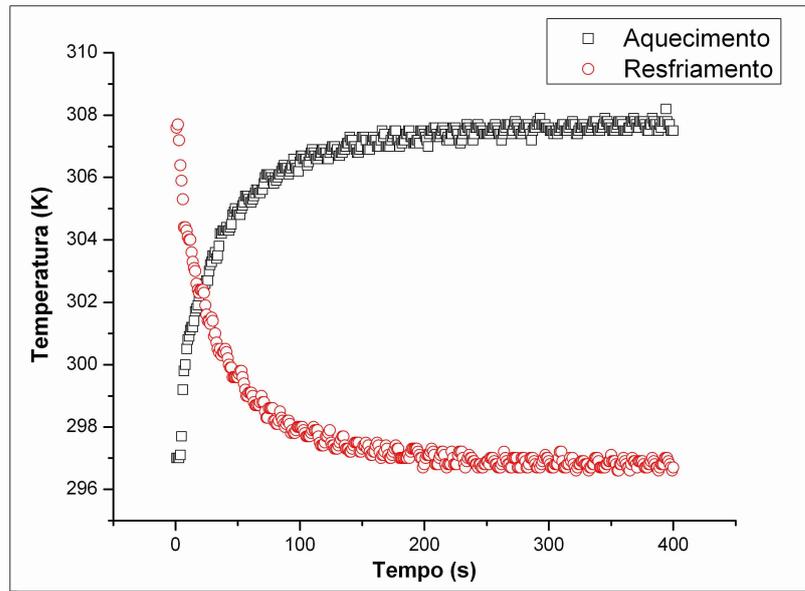


Figura 7.34: Curvas de aquecimento e resfriamento para a amostra de vidro feita de simulado lunar.

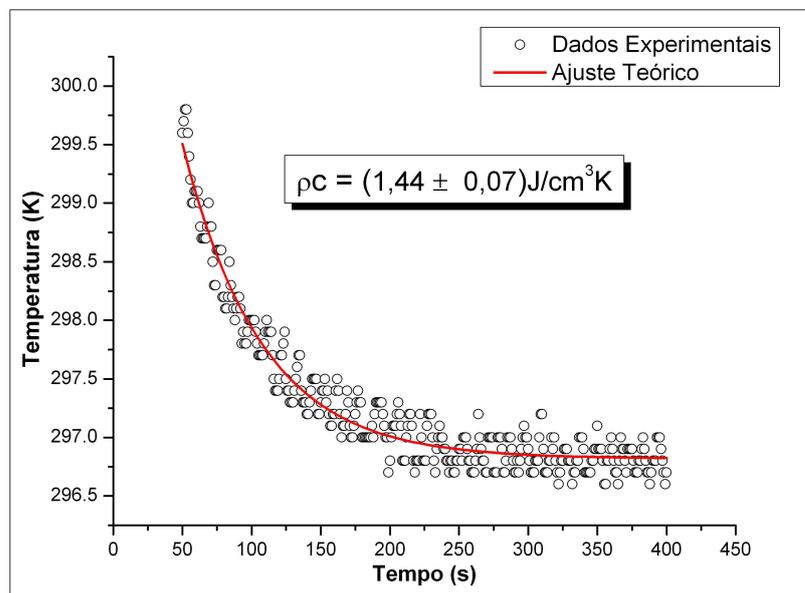


Figura 7.35: Curva de resfriamento do vidro do simulado lunar com o ajuste teórico.

O resultado encontrado para o valor do ρc da amostra de vidro feita com simulado lunar JSC-1, após o ajuste teórico e a obtenção do parâmetro τ , foi de $(1,44 \pm 0,07) J/cm^3 K$.

Condutividade Térmica

A condutividade térmica encontrada para esta amostra foi de $(0,020 \pm 0,03)W/cmK$.

A condutividade térmica de amostras do solo lunar da missão Apollo 11 foi obtida por Ki-iti Horal e colaboradores [132], onde encontraram o valor de $0,016W/cmK$. Este valor é próximo ao que encontramos em nossas medidas com o simulado JSC-1.

Resultados

Os resultados encontrados para o vidro do simulado lunar estão listados na tabela (7.4).

Tabela 7.4: Resultados encontrados para a amostra do simulado lunar JSC-1.

α (cm^2/s)	ρc (J/cm^3K)	k (W/cmK)
$(0,014 \pm 0,002)$	$(1,44 \pm 0,07)$	$(0,020 \pm 0,003)$

Os vidros do simulado lunar JSC-1 são caracterizados pela alta condutividade térmica quando comparado com outros materiais como os vidros borossilicatos. Substâncias com alta difusividade térmica rapidamente se ajustam a temperatura ambiente, isso faz com que o vidro do simulado lunar um material adequado para utilização em construções de habitats e em superfícies para pouso e decolagem dos veículos espaciais, pois responderão adequadamente à grande variação de temperatura que ocorre na superfície da Lua.

O vidro não apresentou características semicondutoras na OPC como foi observado pelo *gap* de $0,17 eV$ deste material, encontrado anteriormente. Pelos resultados o sinal fotoacústico gerado pelo modelo da flexão termoelástica dominou o sinal gerado por outros processos que ocorrem em semicondutores.

7.2.4 Vidro Telurito

As amostras de Telurito foram fornecidas pela professora Luciana R. P. Kassab, da FATEC - SP.

Para estas amostras medimos a capacidade térmica volumétrica, a difusividade térmica e a taxa de variação do caminho óptico.

A matriz das nossas amostras de vidro telurito possui a seguinte composição: 33,33 TeO_2 – 33,33 PbO – 33,33 GeO_2 em ($mol\%$) e duas outras amostras foram dopadas com ouro em 2 concentrações diferentes: 0,5 ($mol\%$) e 1,0 ($mol\%$) de (Au_2O_3).

O ouro aparece nestes vidros na forma de nano-partículas e vidros dopados com nano-partículas são importantes a serem investigados devido ao seu potencial nas aplicações em dispositivos não-lineares e optoeletrônica. Nano-partículas aumentam as propriedades radiativas e não-lineares dos materiais quando comparados a materiais não dopados [124] [125].

Técnica ρc

As amostras foram afinadas na espessura de, aproximadamente, 450 μm . O resultado da capacidade térmica volumétrica da matriz está na figura (7.36), para a amostra com dopagem de 0,5 ($mol\%$) de (Au_2O_3), está representado na figura (7.37) e, para a amostra com dopagem 1,0 ($mol\%$) de (Au_2O_3), está representado na figura (7.38).

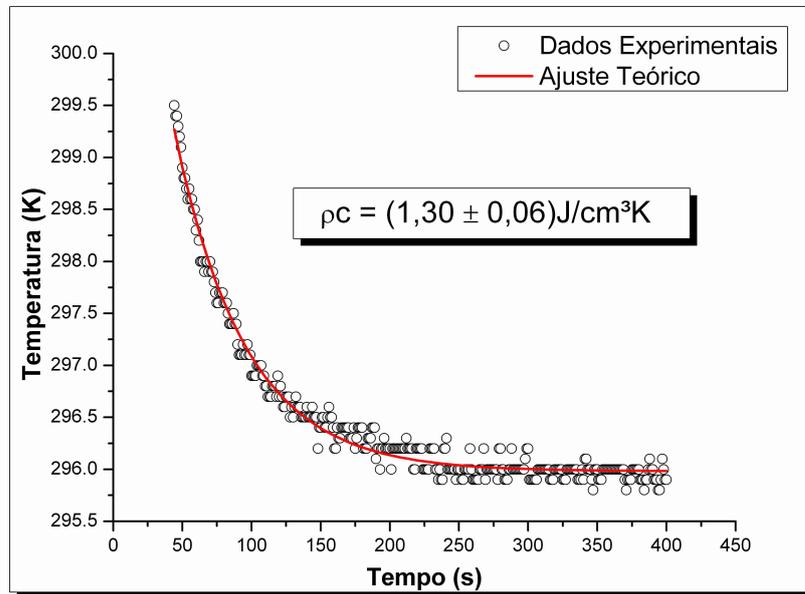


Figura 7.36: Dados experimentais e ajuste teórico para a curva de resfriamento da amostra matriz de telurito com a composição 33,33 TeO_2 – 33,33 PbO – 33,33 GeO_2 em ($mol\%$).

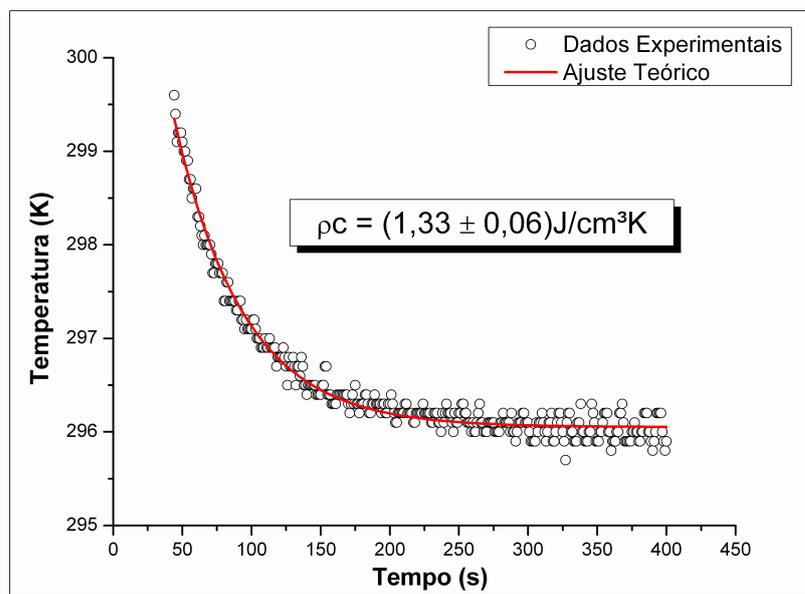


Figura 7.37: Dados experimentais e ajuste teórico para a curva de resfriamento da amostra de telurito dopada com 0,5 (mol%) de (Au_2O_3).

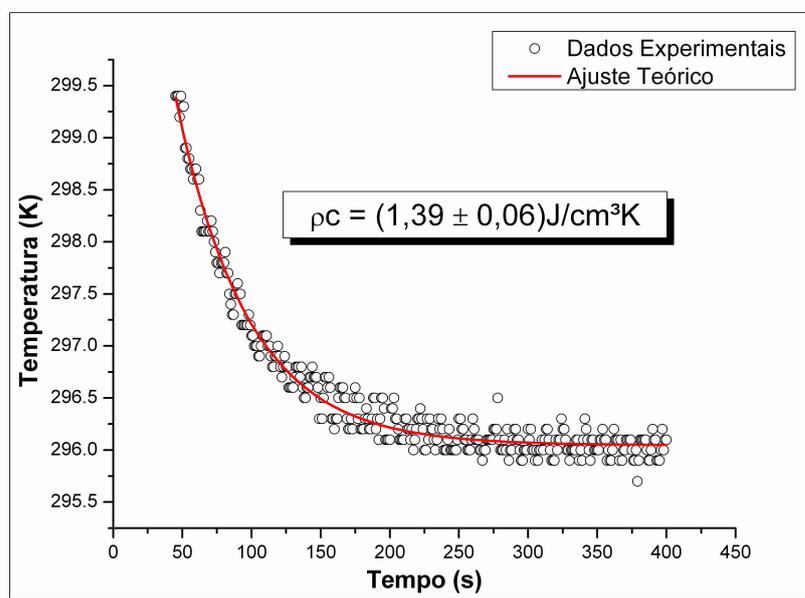


Figura 7.38: Dados experimentais e ajuste teórico para a curva de resfriamento da amostra de telurito dopada com 1,0 (mol%) de (Au_2O_3).

Os resultados para a capacidade térmica volumétrica estão listados na tabela (7.5).

Tabela 7.5: Resultado para a capacidade térmica volumétrica das amostras de telurito.

Amostra	ρc ($J/cm^3 K$)
<i>Matriz</i>	$(1,30 \pm 0,06)$
0,5 (<i>mol%</i>) de (Au_2O_3)	$(1,33 \pm 0,06)$
1,0 (<i>mol%</i>) de (Au_2O_3)	$(1,39 \pm 0,06)$

Podemos observar que houve um aumento na capacidade térmica volumétrica com o aumento da concentração de óxido de ouro.

Técnica de Lente Térmica

A difusividade térmica foi obtida pela técnica da lente térmica e, junto dos resultados da técnica ρc , encontramos a condutividade térmica (k) e a medida da taxa de variação do caminho óptico com a temperatura ($\frac{dS}{dT}$). O sinal de lente térmica para cada amostra de telurito pode ser visto na figura (7.39). Os resultados encontrados na lente térmica foram feitos por Alexandre P. Carmo [126].

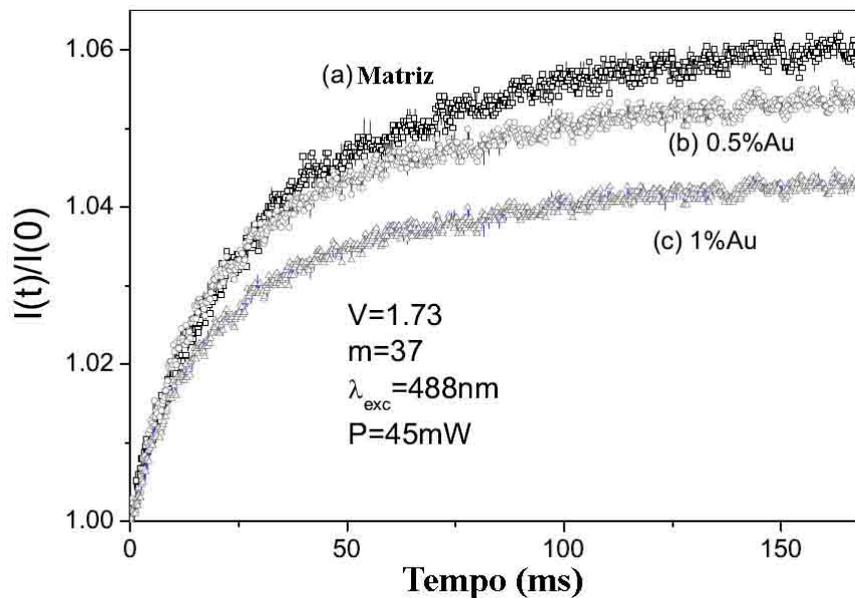


Figura 7.39: Sinal de lente térmica das amostras de telurito. Temos: (a) matriz, (b) 0,5 (*mol%*) de (Au_2O_3) e (c) 1,0 (*mol%*) de (Au_2O_3).

Resultados

Os resultados encontrados para as amostras de vidro telurito estão na tabela (7.6).

Tabela 7.6: Resultados encontrado para a amostra de telurito.

Amostra	α (cm^2/s)	ρc (J/cm^3K)	k (W/cmK)	$\frac{dS}{dT}$ ($10^{-6}K^{-1}$)
Matriz	0,0018	(1,30 \pm 0,06)	0,0023	13,8
0,5 (mol%) de (Au_2O_3)	0,0023	(1,33 \pm 0,06)	0,0031	6,7
1,0 (mol%) de (Au_2O_3)	0,0024	(1,39 \pm 0,06)	0,0033	5,2

Podemos observar um aumento na difusividade térmica com o aumento na concentração de (Au_2O_3): $1,8 \times 10^{-3} cm^2/s$ (matriz) para $2,4 \times 10^{-3} cm^2/s$ (1,0 (mol%) de (Au_2O_3)).

Podemos observar também, que a taxa de variação do caminho óptico ($\frac{dS}{dT}$) diminuiu com o aumento da concentração de Au.

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas Futuras

As montagens das técnicas fotoacústica de célula aberta e ρc se mostraram eficientes para a caracterização dos materiais. Foi possível medir a difusividade de metais e não-metais e a identificação da característica semicondutora do vidro ferro fosfato. A comparação entre os resultados da OPC e da lente térmica se mostrou satisfatória ao ser medida a difusividade térmica do borossilicato.

A adequação das amostras para as técnicas através das medidas de várias espessuras de uma mesma matriz de alumínio, possibilitou determinar os limites das técnicas e forneceu informações criteriosas para a confecção das amostras, o que retorna em medidas confiáveis.

As amostras de alumínio puro (99,99% de pureza) permitiram afirmar que nossas técnicas estão funcionando corretamente e, através de medidas periódicas com estas amostras, podemos garantir que as montagens estejam sempre funcionando adequadamente.

A amostra de borossilicato, além de permitir a comparação das técnicas, forneceu o valor da difusividade e da condutividade térmica que não constava na literatura.

A amostra de ferro fosfato possibilitou encontrar valores que fazem deste material forte candidato à substituição dos vidros borossilicatos que são utilizados nos processos de vitrificação dos resíduos nucleares, a principal vantagem foi o valor mais elevado da difusividade térmica que permite uma distribuição do calor de forma mais rápida por todo volume diminuindo o risco de rachaduras provocados pelo gradiente de temperatura. Outra vantagem é os resíduos serem mais solúvel no ferro fosfato que no borossilicato, possibilitando uma diminuição da quantidade a ser armazenada. Encontramos, também, características semicondutoras do ferro fosfato na OPC que concorda plenamente com o *gap* encontrado pela método de Tauc.

O simulado de solo lunar se mostrou eficiente para as aplicações na superfície da Lua em habitats e plataformas para pouso e decolagem, sua difusividade maior que o borossilicato faz com que este material responda adequadamente as grandes variações de temperatura na superfície da Lua. As plataformas serão importantes para diminuir a poeira levantada durante os pousos e decolagem, que são muito abrasivas para os equipamentos e trajes espaciais.

A técnica de lente térmica revelou que o vidro telurito dopado com nanopartículas de ouro pode ser uma alternativa para controlar e reduzir o $\frac{dS}{dT}$ que é muito importante

quando consideramos dispositivos fotônicos.

Como perspectiva futura iremos ampliar as técnicas para medidas de líquidos, para isso, vamos desenvolver câmaras próprias para a técnica OPC e a técnica ρc . Tomaremos como base o trabalho de Leite e Miranda [13] onde usaram líquidos transparentes como amostras. Aplicaremos estas técnicas no estudo das propriedades térmicas do etanol, de nanofluidos e do leite. Aplicaremos também a montagem existente no estudo de sistemas com heteroestruturas, que seria amostras compostas de substratos e filmes depositados.

Artigos Completos Publicados

Thermal characterization of iron phosphate glasses for nuclear waste disposal. Pinheiro, A. S.; Costa, Z. M.; Bell, M. J. V; Anjos, V; Dantas, N. O.; Reis, S. T. Optical Materials. v. 33, p. 1975 - 1979, March 2011.

Temperature coefficient of optical path of tellurite glasses doped with gold nanoparticles. Pinheiro, A. S.; Carmo, A.P.; Anjos, V.; Bell, M. J. V.; Kassab, L. R. P.; Pinto, R. A. Optical Materials. v. 34, p. 239 - 243, August 2011.

Artigo Completo Submetido

Thermal Characterization of glasses prepared from simulated compositions of Lunar soil JSC-1. Pinheiro, A. S.; da Costa, Z. M.; Bell, M. J. V.; Anjos, V.; Dantas, N. O.; Reis, S. T.

Apêndice A

Microfone de Eletreto

Devido à importância desse elemento na técnica fotoacústica decidimos descrever o funcionamento deste componente, mostrar sua estrutura e as equações que possibilitam determinar a tensão de saída.

O microfone de eletreto é um dispositivo que converte diretamente energia mecânica em energia elétrica [117]. O eletreto é um material isolante que tem como característica adquirir e manter cargas elétricas. A polarização do eletreto enfraquece devido ao decaimento das cargas, mas o decaimento é relativamente baixo e o microfone funciona por dezenas de anos.

O microfone de eletreto possui um formato cilíndrico como pode ser visto na figura (3.1), suas dimensões podem variar, em nossos experimentos usamos um microfone de 10 mm de diâmetro por 6 mm de espessura. Este dispositivo possui um diafragma feito de teflon com aproximadamente 12 μm de espessura que é o eletreto, este diafragma possui uma camada metálica depositada com uma espessura que varia aproximadamente de 50 a 100 nm que constitui um eletrodo. Este diafragma se encontra separado de uma placa metálica inferior formando um gap de ar de aproximadamente 45 μm . Entre a camada metálica do diafragma e a placa metálica inferior, encontramos uma resistência R . Na parte da frente do microfone existe um furo de 2,5 mm de diâmetro por onde entra o som. Entre o furo e o diafragma, com a face metalizada voltada para o furo, existe uma câmara de ar que tem 1 mm de espessura e se estende por todo diâmetro interno do microfone. Na figura (A.1) temos a vista em corte deste microfone.

Para o desenvolvimento da equação que fornece a tensão de saída do microfone, vamos considerar que a membrana (eletreto) possui densidade de carga σ_0 (C/m^2), constante dielétrica ε , espessura ℓ_m , e está separada da placa metálica inferior por um gap de ar de espessura ℓ_{gap} , como está representado na figura (A.2).

Quando o som atinge a membrana do microfone, a espessura ℓ_{gap} do gap de ar muda periodicamente, com isso, muda o campo elétrico entre a membrana e a placa metálica inferior o que induz cargas na camada metálica da membrana e na placa metálica inferior, fazendo com que apareça uma voltagem V nos terminais do resistor R . Pelo teorema de Gauss na interface eletreto - gap de ar, temos:

$$\varepsilon E - \varepsilon_0 E_0 = \sigma_0 \quad (A.1)$$

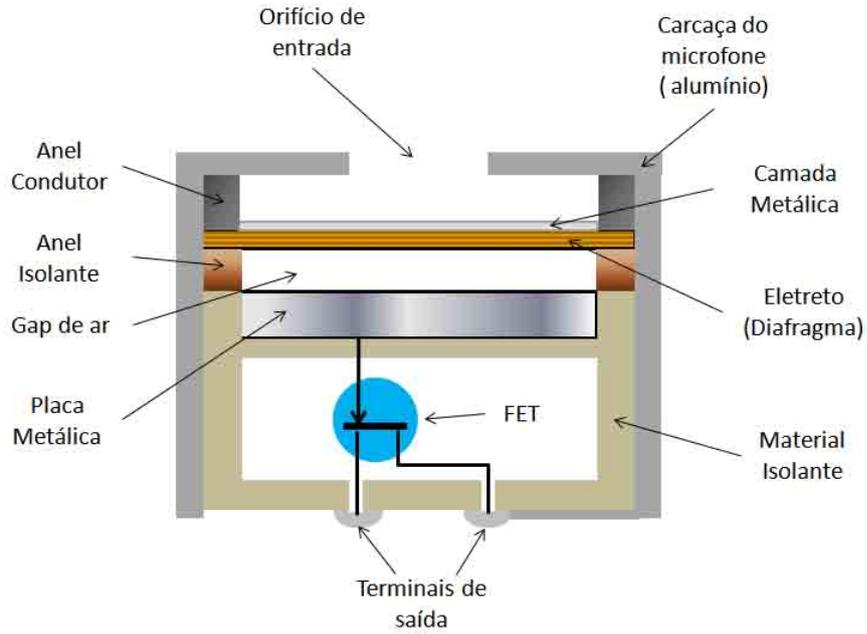


Figura A.1: Seção cruzada do microfone de eletreto comercial.

onde E é o campo elétrico na membrana, E_0 o campo elétrico no gap de ar e ε_0 a constante dielétrica do ar. Na interface gap de ar - placa metálica inferior, encontramos:

$$\varepsilon_0 E_0 = \sigma_i \quad (\text{A.2})$$

onde σ_i é a densidade de carga induzida na superfície da placa inferior.

A voltagem que aparece nos terminais do resistor é dada por:

$$\vartheta = RA \frac{d\sigma_i}{dt} \quad (\text{A.3})$$

$$\vartheta = RA\varepsilon_0 \frac{dE_0}{dt} \quad (\text{A.4})$$

onde A é a área da placa metálica inferior.

Conhecendo o campo elétrico entre a placa metálica inferior e a camada metálica da membrana, podemos calcular a diferença de potencial entre elas, usando:

$$\vartheta = - \int_0^{\ell_{gap}} E_0 ds - \int_0^{\ell_m} E ds \quad (\text{A.5})$$

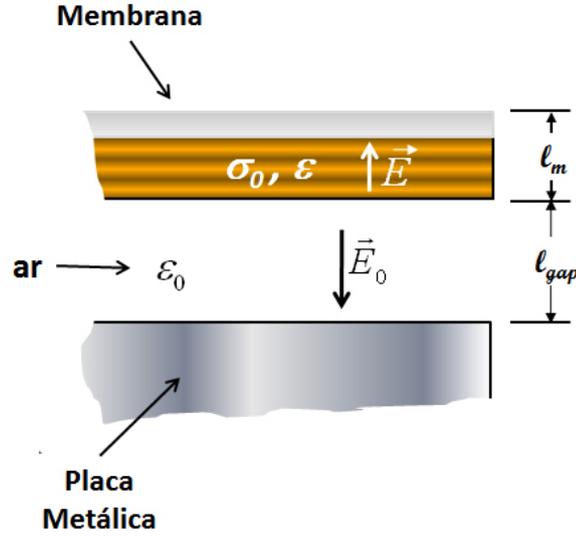


Figura A.2: Esquema do microfone de eletreto com as dimensões usadas para o cálculo da tensão de saída.

resultando em:

$$\vartheta + E_0 l_{gap} + E l_m = 0 \quad (\text{A.6})$$

substituindo (A.1) em (A.6), encontramos:

$$E_0 = -\frac{\varepsilon \vartheta + l_m \sigma_0}{l_m \varepsilon_0 + l_{gap} \varepsilon} \quad (\text{A.7})$$

Diferenciando a equação (A.7) em relação ao tempo, encontramos:

$$\frac{dE_0}{dt} = -\frac{\varepsilon \frac{d\vartheta}{dt} (l_m \varepsilon_0 + l_{gap} \varepsilon) - (\varepsilon \vartheta + l_m \sigma_0) \frac{dl_{gap}}{dt} \varepsilon}{(l_m \varepsilon_0 + l_{gap} \varepsilon)^2} \quad (\text{A.8})$$

eliminando $\frac{dE_0}{dt}$ com a substituição da equação (A.4) em (A.8), encontramos:

$$RC \frac{d\vartheta}{dt} + \left(1 - \frac{RC \varepsilon}{l_m \varepsilon_0 + l_{gap} \varepsilon} \frac{dl_{gap}}{dt} \right) \vartheta = RC \frac{l_m \sigma_0}{l_m \varepsilon_0 + l_{gap} \varepsilon} \frac{dl_{gap}}{dt} \quad (\text{A.9})$$

onde $C = \frac{A \varepsilon \varepsilon_0}{(l_m \varepsilon_0 + l_{gap} \varepsilon)}$ é a capacitância do microfone.

Quando o som atinge a membrana causa nesta uma deflexão fazendo com que a camada de ar entre a membrana e a placa metálica inferior varie, esta variação é dada por [118]:

$$l_{gap} = l_0 + \eta e^{i\omega t} \quad (\text{A.10})$$

onde η é a deflexão do diafragma causado pela variação de pressão δP .

Resolvendo a equação (A.9) com ℓ_{gap} dado por (A.10), encontramos:

$$\vartheta = \frac{\ell_m \sigma_0}{\ell_0 \varepsilon + \ell_m \varepsilon_0} \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \eta e^{i\omega t} \quad (\text{A.11})$$

onde consideramos $\eta \ll \ell_0$.

Quando o diafragma do microfone sofre uma variação harmônica de pressão pela onda sonora, a tensão de saída do microfone é dada por (A.11). Para o valor do deslocamento do diafragma η , é necessário resolver a equação do movimento de uma membrana circular esticada com tensão T com ar ao redor. Este é o chamado modelo tambor (kettle-drum) [118] [133] para o microfone de eletreto. O movimento da membrana na compressão e expansão do gap de ar é mais ou menos o mesmo sobre todo o alcance da membrana e, com isso, podemos concluir que depende do deslocamento médio da membrana. Quando a membrana comprime e expande o ar no gap, este reage a esta compressão e expansão. Tomando em conta esta força de reação e a força devido a pressão do som, a equação do movimento da membrana é dada por [133]:

$$M \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = T \nabla^2 \eta + \delta P e^{i\omega t} - \frac{\rho_g v_g^2}{\ell_0} \bar{\eta} \quad (\text{A.12})$$

onde M é a massa por unidade de área da membrana, ρ_g é a densidade do ar e v_g é a velocidade do som no ar.

Resolvendo a equação (A.12) e considerando apenas frequências ressonantes com a membrana, encontramos para o valor médio do deslocamento da membrana:

$$\bar{\eta} = \ell_0 \left(\frac{\delta P}{\gamma P_0} \right) \quad (\text{A.13})$$

onde P_0 é a pressão ambiente e γ é a razão entre as capacidades térmicas a pressão e volume constantes.

Usando (A.13) na equação (A.11), encontramos:

$$\vartheta = \frac{\ell_0 \ell_m \sigma_0}{\ell_0 \varepsilon + \ell_m \varepsilon_0} \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t} \quad (\text{A.14})$$

que é a voltagem de saída do microfone. Vamos escrever (A.14) da seguinte forma:

$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{i\omega RC}{1 + i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{i\omega t} \quad (\text{A.15})$$

onde

$$\vartheta_0 = \frac{\ell_0 \ell_m \sigma_0}{\ell_0 \varepsilon + \ell_m \varepsilon_0} \quad (\text{A.16})$$

é característica dos elementos do microfone.

A voltagem de saída dada pela equação (A.15) é muito baixa precisando ser amplificada para ser detectada por algum aparelho. Para amplificação, o microfone já traz em seu invólucro um amplificador FET, necessitando apenas ser alimentado pelos próprios terminais do microfone. O amplificador FET ou transistor de efeito de campo, do inglês (Field Effect Transistor), é um transistor unipolar, ou seja, no controle de corrente estão envolvidos correntes de elétrons se ele for do tipo n , ou estão envolvidos correntes de lacunas, quando o mesmo é do tipo p . O FET é um dispositivo controlado por tensão e possui alta impedância de entrada.

Para alimentação do microfone de eletreto, que é necessário devido ao amplificador FET interno, foi usado o circuito da figura (A.3), onde as especificações dos componentes estão na própria figura.

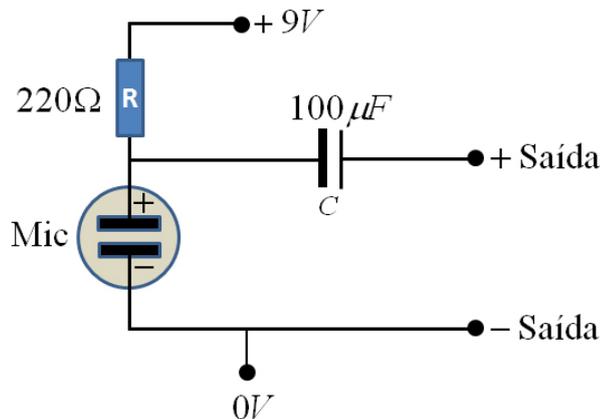


Figura A.3: Circuito de alimentação do microfone de eletreto. Podemos observar nesta figura as especificações dos componentes.

O FET é formado por um estreito canal semiconductor, do tipo n ou do tipo p , com terminais em suas extremidades denominados dreno (D), que é por onde as cargas saem, e fonte (F), que é por onde as cargas entram. O controle da passagem das cargas pelo canal é feito pelo terminal gate (G), ver figura (A.4).

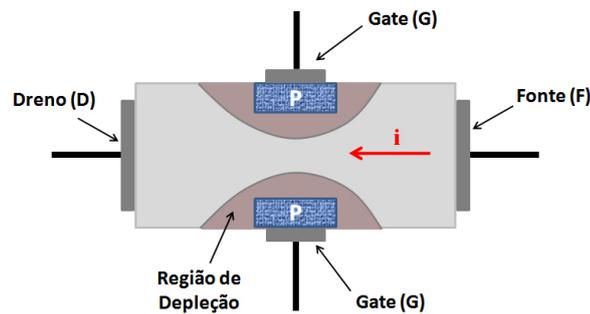


Figura A.4: Estrutura de um FET de canal n .

O transistor FET deve ser polarizado inversamente para o controle da corrente através do canal, esta polarização reversa aumenta a região de depleção diminuindo a largura do canal dificultando assim, a passagem da corrente entre o dreno e a fonte. Quanto mais tensão negativa for aplicada na porta gate, maior a zona de depleção. Na figura (A.5) temos a forma correta de ligarmos o FET em um circuito.

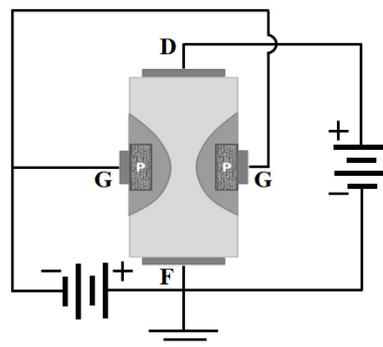


Figura A.5: Forma correta de ligar um pré amplificador FET com polarização inversa para conseguir o controle da corrente entre a fonte e o dreno.

Quando o microfone recebe uma onda sonora fazendo com que a membrana vibre, uma diferença de potencial é gerada nos terminais gate do FET dado por (A.15), fazendo variar a corrente que passa pelo canal n . Essa corrente é originada do circuito externo representado na figura (A.3) e com a variação da voltagem nos terminais gate do FET devido a oscilação da onda sonora, é gerado um sinal alternado que sairá pelos terminais do microfone destinado ao lock-in para ser filtrado e amplificado para o posterior armazenamento dos dados. O capacitor C do circuito da figura (A.3) tem a função de bloquear a corrente contínua que provém da bateria para alimentar o microfone não deixando passar para o lock-in, possibilitando a passagem somente da corrente alternada proveniente do microfone.

Apêndice B

Termopar

O termopar é um sensor de temperatura largamente utilizado nos termômetros eletrônicos e pode ser aplicado em uma larga gama de temperaturas. A figura (B.1) mostra a foto de um termopar.

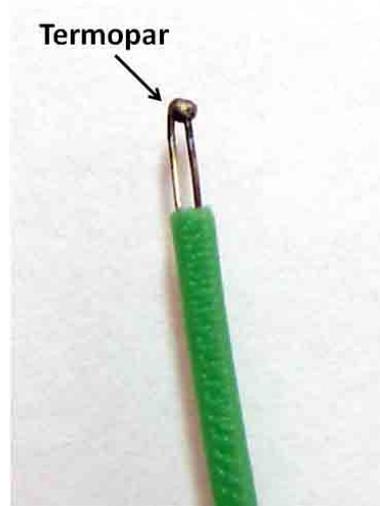


Figura B.1: Foto de um termopar comumente encontrado nos termômetros eletrônicos.

Os termopares são feitos pela junção de dois metais diferentes, quando estes metais da junção estão em equilíbrio térmico a densidade de elétrons livres não são as mesmas, como estes metais estão em contato surge uma difusão de elétrons através da interface conforme mostra a figura (B.2). Como resultado da difusão, aparecerá na junção uma diferença de potencial denominada potencial de contato.

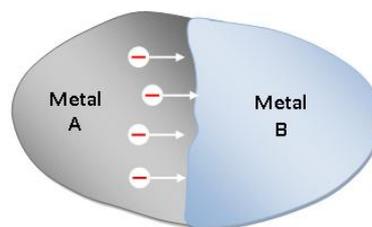


Figura B.2: Diferença de potencial na junção de dois metais diferentes resultante da difusão de elétrons na junção.

Este potencial de contato depende das funções trabalho dos dois metais, sendo representadas por ϕ_1 e ϕ_2 , e das energias de Fermi dos dois metais.

Após o contato, os elétrons do metal que possui energia de Fermi mais alta movem-se para o metal que possui energia de Fermi mais baixa até que estas energias se igualem

nos dois metais. Ao ser estabelecido o equilíbrio, o metal com a energia de Fermi inicial mais baixa fica carregado negativamente e o outro fica carregado positivamente, de modo que exista uma diferença de potencial entre eles dado por:

$$\vartheta = \frac{\phi_1 - \phi_2}{e} \tag{B.1}$$

A figura (B.3) mostra a representação dos níveis de Fermi antes e depois do contato entre os metais.

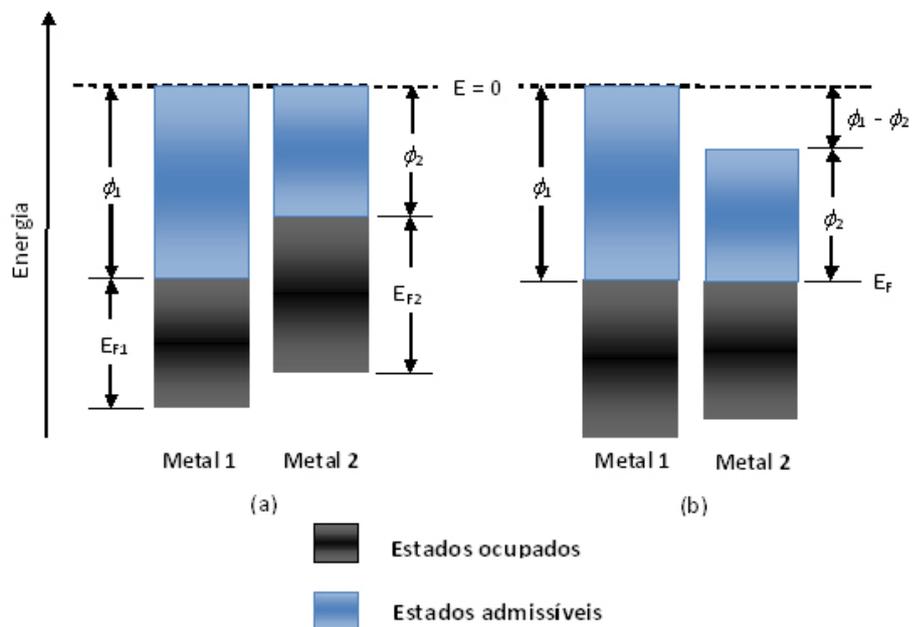


Figura B.3: Em (a) a representação dos níveis de energia de Fermi para os dois metais com as respectivas funções trabalho ϕ_1 e ϕ_2 , em (b) após o contato os elétrons fluem do metal 2 para o metal 1 até atingirem o mesmo nível de Fermi e aparecer um potencial entre as superfícies de contato.

Se dois materiais homogêneos diferentes estão formando um circuito fechado e as duas junções mantidas a mesma temperatura, os campos elétricos resultantes serão opostos e não existirá uma corrente elétrica neste circuito, figura (B.4).

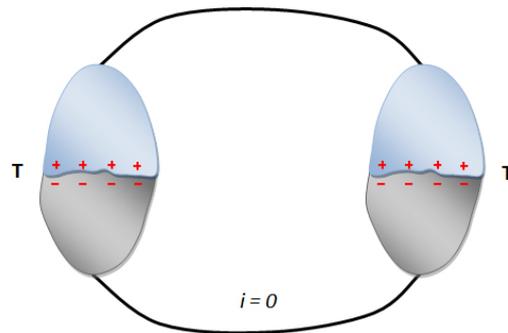


Figura B.4: Duas junções idênticas a uma mesma temperatura T ligados para formar um circuito fechado. Nesta configuração a corrente elétrica é nula.

Se, por outro lado, colocarmos as junções a temperaturas diferentes, os potenciais de contato não serão os mesmos sendo maior na junção que se encontra a uma temperatura maior logo, aparecerá uma corrente elétrica de uma junção para a outra, figura (B.5).

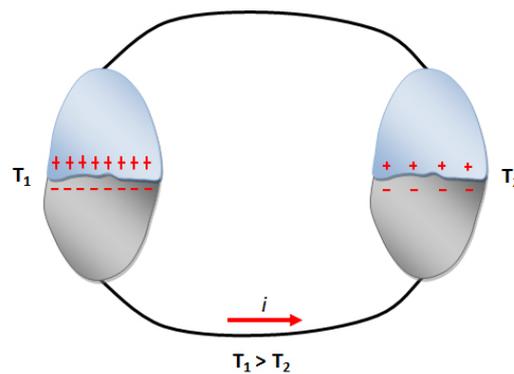


Figura B.5: Junções a temperaturas diferentes, como há uma diferença de potencial entre as junções, uma corrente elétrica aparece no circuito.

Se interrompermos o circuito em um ponto qualquer e introduzirmos um voltímetro neste ponto como mostra a figura (B.6), poderemos medir a diferença de potencial entre as junções que é resultado da diferença de temperatura em que se encontra estas junções e do material de que são formadas, ou seja:

$$\vartheta \approx (T_1 - T_2)$$

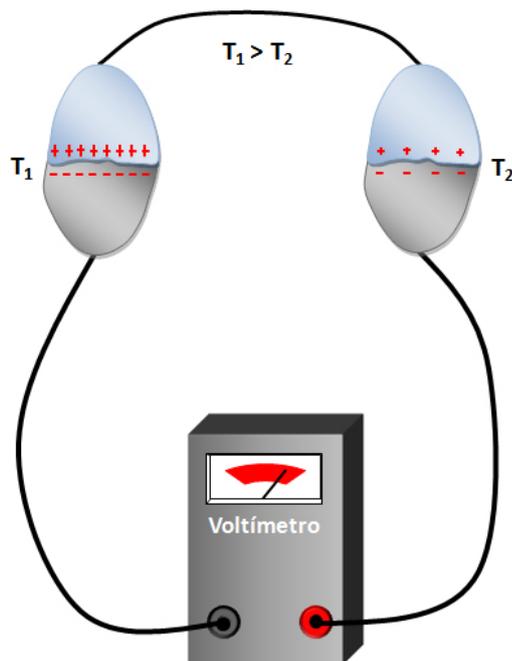


Figura B.6: Voltímetro ligado entre as junções para medir a diferença de potencial entre estas junções que são dependentes da diferença de temperatura entre elas.

Esta diferença de potencial é conhecida como tensão de Seebeck em homenagem a Thomas Seebeck que em 1821 descobriu este fenômeno.

O termopar não mede diretamente a temperatura, mas sim, uma diferença de temperatura entre dois corpos. Necessita-se conhecer uma das temperaturas em que se encontra um termopar de referência, chamada junção de referência (ou junção fria). Uma das junções de referência que foram primeiramente utilizadas é o banho de gelo fundente (0°C). Devido à não praticidade do banho a gelo fundente, usam-se outros meios para medir a temperatura da junção fria, como por exemplo, o uso de termistores (resistores dependentes da temperatura) e utiliza-se métodos eletrônicos para compensar esta diferença de temperatura em relação à temperatura de ajuste padrão do termopar que é 0°C , com a leitura do termistor através de valores tabelados e guardados em memórias. Os termômetros modernos utilizam juntas de referência eletrônica como o circuito integrado AD597 [134] e o AD8497 [135], entre outros, onde a leitura da temperatura de referência é feita utilizando o próprio corpo do circuito integrado.

Dependendo da temperatura a ser medida, da precisão desejada e da atmosfera em que será feita a medida (por exemplo: corrosiva, oxidante, redutoras), pode ser usado vários tipos de termopares que possuem metais nas junções específicos para a faixa de tempe-

ratura desejada, estes termopares são identificados por uma letra maiúscula. Na tabela (B.1) [136] encontramos alguns tipos de termopares mais comuns com seus respectivos códigos (letras maiúsculas) de identificação, pode ser observado também os materiais das junções e para qual faixas de temperaturas eles são indicados. Estes valores podem variar um pouco dependendo do fabricante.

Tabela B.1: Especificação de alguns tipos de termopares com seus códigos de identificação, material de fabricação e faixa de temperaturas para utilização.

Tipo	Constituição	Gama de Temperatura (°C)
E	<i>Cromel / Constantan</i>	-270 a 910
J	<i>Ferro / Constantan</i>	-210 a 1200
K	<i>Cromel / Alumel</i>	-270 a 1370
N	<i>Nicrosil / Nisil</i>	-270 a 1300
R	<i>13% Ródio - Platina / Platina</i>	-50 a 1760
S	<i>10% Ródio - Platina / Platina</i>	-50 a 1760
T	<i>Cobre / Constantan</i>	-270 a 400

Constantan : Cobre - Níquel

Alumel : Níquel - Alumínio

Cromel : Níquel - Crômio

Nicrosil : Ni - Cr - Si

Nisil : Ni - Si

Apêndice C

Propriedades Termofísicas da Matéria

Tabela C.1: Propriedades termofísicas de alguns sólidos metálicos a temperatura de 300K [48].

Substância	Ponto de Fusão (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (J/kgK)	k (W/mK)	$\alpha \times 10^{-6}$ (m ² /s)
Alumínio	933	2702	903	237	97,1
Berílio	1550	1850	1825	200	59,2
Bismuto	545	9780	122	7,86	6,59
Boro	2573	2500	1107	27,0	9,76
Cádmio	594	8650	231	96,8	48,4
Chumbo	601	11340	129	35,3	24,1
Cobalto	1769	8862	421	99,2	26,6
Cobre	1358	8933	385	401	117
Cromo	2118	7160	449	93,7	29,1
Estanho	505	7310	227	66,6	40,1
Ferro	1810	7870	447	80,2	23,1
Germânio	1211	5360	322	59,9	34,7
Iródio	2720	22500	130	147	50,3
Magnésio	923	1740	1024	156	87,6
Molibdênio	2894	10240	251	138	53,7
Nióbio	2741	8570	265	53,7	23,6
Níquel Puro	1728	8900	444	90,7	23,0
Ouro	1336	19300	129	317	127
Paládio	1827	12020	244	71,8	24,5
Platina	2045	21450	133	71,6	25,1
Prata	1235	10500	235	429	174
Rênio	3453	21100	136	47,9	16,7
Ródio	2236	12450	243	150	49,6
Silício	1685	2330	712	148	89,2
Tântalo	3269	16600	140	57,5	24,7
Titânio	1953	4500	522	21,9	9,32
Tório	2023	11700	118	54,0	39,1
Tungstênio	3660	19300	132	174	68,3
Urânio	1406	19070	116	27,6	12,5
Vanádio	2192	6100	489	30,7	10,3
Zinco	693	7140	389	116	41,8
Zircônio	2125	6570	278	22,7	12,4

Tabela C.2: Propriedades termofísicas de alguns sólidos não - metálicos a temperatura de 300K [48].

Substância	Ponto de Fusão (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (J/kgK)	k (W/mK)	$\alpha \times 10^{-6}$ (m ² /s)
Boro	2573	2500	1105	27,6	9,99
Carbeto de Silício	3100	3160	675	490	230
Carbono Amorfo	1500	1950	–	1,60	–
Diamante	–	3500	509	2300	–
Dióxido de titânio	2133	4157	710	8,4	2,8
Dióxido de tório	3573	9110	235	13	6,1
Enxofre	392	2070	708	0,206	0,141
Nitreto e silício	2173	2400	691	16,0	9,65
Óxido de alumínio	2323	3970	765	36,0	11,9
Óxido de berílio	2725	3000	1030	272	88,0

Tabela C.3: Propriedades termofísicas de outros materiais a temperatura de 300K [48].

Substância	ρ (kg/m ³)	c_p (J/kgK)	k (W/mK)	$\alpha \times 10^{-6}$ (m ² /s)
Areia	1515	800	0,27	–
Argila	1460	880	1,3	–
Cortiça	120	1800	0,039	–
Vidro	2500	750	1,4	$7,47 \times 10^{-7}$
Vidro Pyrex	2225	835	1,4	$7,53 \times 10^{-7}$
Parafina	900	2890	0,240	–
Papel	930	1340	0,180	$1,44 \times 10^{-7}$
Teflon	2200	–	0,35	–

Tabela C.4: Emissividade de alguns materiais a temperatura de 300K [48].

Substância	Emissividade ε
Alumínio Polido	0,04
Alumínio Anodizado	0,82
Aço Inox Polido	0,17
Cobre polido	0,03
Cromo polido	0,10
Ouro polido	0,03
Prata polida	0,02
Água	0,96
Areia	0,90
Carbeto de Silício	0,87
Óxido de Alumínio	0,69
Pyrex	0,82
Teflon	0,85

Referências Bibliográficas

- [1] Bento, A. C. Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Transparentes. 1987. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [2] Cella, N. Contribuição por Espectroscopia Fotoacústica ao Estudo de Propriedades Térmicas dos Polímeros. 1987. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [3] Bento, A. C. Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica. 1990. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [4] Marquezini, M. V. Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao Estudo "in vivo" da Toxicidade Metálica em Plantas. 1990. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [5] Aplicações da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica no Estudo de Vidros Especiais e Metafosfato de Ferro. 1990. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [6] Mansanares, A. M. Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade. 1991. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [7] Jorge, M. P. F. M. Determinação da Difusividade Térmica em Baixas Temperaturas pelo Método Fotoacústico da Diferença de Fase com Observação de Transições de Fase. 1992. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [8] Olenka, L. Utilização de Técnicas Fototérmicas na Determinação de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados. 2003. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [9] Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H; Miranda, L. C. M. Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils. *Journal of Applied Physics*. v. 61, n.8, p. 3025 - 3027, November 1986.

- [10] Bento, A. C.; Dias, D. T.; Olenka, L.; Medina, A. N.; Baesso, M. L. On the Application of the Photoacoustic Methods for the Determination of Thermo - Optical Properties of Polymers. *Brazilian Journal of Physics*. v. 32, n. 2B, p. 483 - 494, June 2002.
- [11] Calderón, A.; Alvarado-Gil, J. J.; Gurevich, Yu. G.; Cruz-Orea, A.; Delgadillo, I.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M. Photothermal Characterization of Electrochemical Etching Processed *n*-Type Porous Silicon. *Physical Review Letters*. v. 79, n. 25, p. 5022 - 5025, December 1997.
- [12] Cesar, C. L.; Vargas, H.; Mendes Filho, J.; Miranda, L. C. M. Photoacoustic determination of thermal diffusivity of solids: Application to CdS. *Applied Physics Letters*. v. 43, n. 6, p. 555 - 557, September 1983.
- [13] Leite, N. F.; Miranda, L. C. M. Thermal property measurements of liquid samples using photoacoustic detection. *Review of Scientific Instruments*. v. 63, n. 10, p. 4398 - 4402, October 1992.
- [14] Kawahara, T.; Kimura, A.; Ninomiya, M.; Sato, Y.; Okamoto, Y.; Morimoto, J.; Miyakawa, T.; Okumura, T. Size Effects on Photoacoustic Spectra for GaAs Fine Powder. *Japanese Journal of Applied Physics*. v. 41, p. 3363 - 3366, January 2002.
- [15] Alexandre, J.; Saboya, F.; Marques, B. C.; Ribeiro, M. L. P.; Salles, C.; Silva, M. G.; Sthel, M. S.; Auler, L. T.; Vargas, H. Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays. *Analyst*. v. 124, n. 8, p. 1209 - 1214, 1999.
- [16] Calderón, A.; Muñoz Hernández, R. A.; Tomás, S. A.; Cruz-Orea, A.; Sánchez Sinencio, F. Method for measurement of the thermal diffusivity in solids: Application to metals, semiconductors, and thin materials. *Journal of Applied Physics*. v. 84, n. 11, p. 6327 - 6329, December 1998.
- [17] Lima, G. A. R.; Baesso, M. L.; Arguello, Z. P.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy: Application to metallic-ion-doped glasses. *Physical Review B*. v. 36, p. 9812 - 9815, April 1987.

- [18] Madhusoodanan, K. N.; Philip, J.; Asokan, S. Parthasarathy, G.; Gopal, E. S. R. Photoacoustic investigation of the optical absorption and thermal diffusivity in Si_xTe_{100-x} glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 109, p. 255 - 261, June 1989.
- [19] Harris, J. H.; Tenhover, M. A. Photoacoustic spectroscopy of Si_xSe_{1-x} glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 83, p. 272 - 281, July 1986.
- [20] Benamar, N.; Lahjomri, F.; Chatri, E.; Achour, E. M. Analysis of pulsed photoacoustic signal: theoretical study of the diffusion of chromophores in the human skin. *European Physical Journal-Applied Physics*. v. 19, n. 1, p. 63 - 68, July 2002.
- [21] Sehn, E.; Silva, K. C.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Storck, A.; Gesztesi, J. L. Photoacoustic spectroscopy to evaluate the penetration of sunscreens into human skin in vivo: A statistic treatment. *Review of Scientific Instruments*. v. 74, n. 1, p. 758 - 760, 2003.
- [22] Ray, C. S.; Reis, S. T.; Pontuschka, W. M.; Yang, J. B.; Sene, F. F.; Giehl, J. M.; Kim, C. W.; Sen, S. Mössbauer and EPR spectra for glasses and glass-ceramics prepared from simulated compositions on Lunar and Martian soils. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 352, p. 3677 - 3684, July 2006.
- [23] Ray, C. S.; Reis, S. T.; Sen, S.; O'Dell, J. S. JSC-1A lunar soil simulant: Characterization, glass formation and selected glass properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 356, p. 2369 - 2374, October 2010.
- [24] Pessoa, O.; Cesar, C. L.; Patel, N. A.; Vargas, H.; Ghizoni, C. C.; Miranda, L. C. M. Two - beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids. *Journal of Applied Physics*. v. 59, n. 4, p. 1316 - 1318, August 1985.
- [25] Boccara, A. C.; Fournier, D.; Badoz, J. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect". *Applied Physics Letters*. v. 36, p. 130 - 132, January 1980.
- [26] Kubicár, L.; Thermal analysis: pulse method of Measuring Basic Thermophysical Parameters, in *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, v. XII. ed. Thermal Analysis, Part E, G. Svehla. Elsevier, Amsterdam, 1990. p. 1 - 350.

- [27] Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*. v. 32, p. 1679 - 1684, September 1961.
- [28] Bell, A. G. On the production and reproduction of sound by light, v.20, 118, p.305 - 324, 1880.
- [29] Bell, A. G. Upon the production of sound by radiant energy. *Philosophical Magazine*, n.5. v.11, ed.71. p.510-528, 1881.
- [30] Lord Rayleigh, *Nature*, London, 23, 274, 1881.
- [31] Roentgen, W. C. *Philosophical Magazine*, n.11, v.5, 308, 1881.
- [32] Tyndall, J. *Proc. R. Soc. Lond.*, 31, 307, 1881.
- [33] Mercadier, M. E. *C. R. Seances Acad. Sci.*, 92, 409, 1881.
- [34] Preece, W. H. *Proc. R. Soc. Lond.*, 31, 506, 1881.
- [35] Veingerov, M. L. *Doklady Akademii Nauk. SSSR* v.19, p.687, 1938.
- [36] Parker, J. G. Optical absorption in glass: Investigation using an acoustic technique. *Applied Optics*. v.12, p. 2974 - 2977, 1973.
- [37] Rosencwaig, A. *Optics Communications*. vol.7, p. 305, 1973.
- [38] Rosencwaig, A.; Gersho, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*. v.47, n.1, p. 64 - 69. January 1976.
- [39] Florian, R., Pelzl, J. Rosenberg, M. Vargas, H., Wernhardt, R. Photoacoustic Detection of Phase Transitions. *Physica Status Solidi A, Applied Research*, v. 48, n. 1, p. K35-K38, 1978.
- [40] Cesar, C. L., Vargas, H., Meyer, J. A., Miranda, L. C. M. Photoacoustic Effect in Solids. *Physical Review Letters*, v. 42, n. 23, p. 1570-1571, 1979.
- [41] Jackson, P.; Amer, N. M. Piezoelectric photoacoustic detection: theory and experiment. *Journal Applied Physics*. v.51, p. 3343 - 3353, 1980.

- [42] Silva, M. D.; Bandeira, I. N.; Miranda, L. C. M. Open-cell photoacoustic radiation detector. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. v.20,n. 12 p. 1476 - 1478, December 1987.
- [43] Perondi, L. F.; Miranda, L. C. M. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending. *Journal Applied Physics*. v.62, p.2955 - 2959, May 1987.
- [44] Lima, J. C.; Cella, N.; Miranda, L. C. M.; Chying An, C.; Franzan, A. H.; Leite, N. F. Photoacoustic characterization of chalcogenide glasses: Thermal diffusivity of Ge_xTe_{1-x} . *Physical Review B*. v. 46, p. 14186 - 14189, March 1992.
- [45] González-T, M. A.; Cruz-Orea, a.; Albor-A, L.; Castillo-A, L. Thermal characterization and determination of recombination parameters in CdTe films on glass substrates by using open photoacoustic cell technique. *Thin Solid Films*. v. 480 - 481, p. 358 - 361, December 2004.
- [46] Siqueira, A. P. L.; Sampaio, J. A.; Filadelpho, M. C.; Andrade, A. A.; Vargas, H. A photothermal study on chromium doped low silica calcium aluminate glass. *Chemical Physics Letters*. v. 459, p. 175 - 179, April 2008.
- [47] Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Tradução por Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro: LTC,2006. Cap. 6, p.135.
- [48] Incropera, F. P.; Dewitt, D. P.; Bergman, T. L.; Lavine, A. S. *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. 6.ed. LTC, 2008.
- [49] ALMOND, D.P.; PATEL, P. M. *Photothermal Science and Techniques*. 1.ed. Chapman & Hall, 1996. Cap. 2, p. 7 - 18.
- [50] Rosencwaig, A. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. A Wiley-Interscience Publication, 1980.
- [51] McDonald, F. A.; Wetsel, G. C. Jr. Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics*. v.49, p.2313 - 2322, November 1977.

- [52] Rousset, G.; Lepoutre, F.; Bertrand, L. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *Journal of Applied Physics*. v.54, p. 2383 - 2391, January 1983.
- [53] McDonald, A. F. Three - dimensional heat flow in the fotoacoustic effect. *Applied Physics Letters*. v.36, p. 123 - 125, November 1979.
- [54] Nozik, A., J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots. *Annual Reviews of Physical Chemistry*. v. 52, p. 193 - 231, 2001.
- [55] Pelouch, W. S.; Ellingson, R. J.; Powers, P. E.; Tang, C. L. Comparison of hot-carrier relaxation in quantum wells and bulk *GaAs* at high carrier densities. *Physical Review B*. v. 45, p. 1450 - 1453, January 1992.
- [56] Neto, A. P.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L. C. M. Photoacoustic investigation of semiconductors: Influence of carrier diffusion and recombination in *PbTe* and *Si*. *Physical Review B*. v. 40, p. 3924 - 3930, August 1989.
- [57] Silva, A. P. Desenvolvimento de instrumentação óptica no visível e infravermelho para o estudo de materiais dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} . Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2005.
- [58] Stanford Research Systems. Disponível em:
<<http://www.thinksrs.com/products/SR510530.htm>>. Acesso em:04 dez. 2010.
- [59] National Instruments. Disponível em:
<<http://www.ni.com/labview/whatis/>>. Acesso em:04 dez. 2010.
- [60] Neto, A. P.; 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, p. 9971 - 9979, May 1990.
- [61] Souza, S. M.; Trichês, D. M.; Lima, J. C.; Grandi, T. A.; Biasi, R. S. Structural, optical and photoacoustic study of Sb_2Te_3 prepared by mechanical alloying. *Physica B*. v. 405, p. 2807 - 2814, 2010.

- [62] McQueen, D. H. A simplified open photoacoustic cell and its applications. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. v. 16, p.738 - 739, March 1983.
- [63] Helander, P. *Journal Photoacoustic*. v. 1, p.251, 1982.
- [64] Helander, P. Signal processing in optothermal spectroscopy. *Journal Applied Physics*. v.59, p.3339 - 3343, January 1986.
- [65] Hatta, I. Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range. *Review of Scientific Instruments*. v. 50, p. 292 - 295, November 1978.
- [66] Mansanares, A. M.; Bento, A. C.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L. C. M. Photoacoustic measurement of the thermal properties of two layer system. *Physical Review B*. v. 42, p. 4447 - 4486, September 1990.
- [67] Juárez, G. G.; Avalos, D. A.; Medina, R.; Luna, M. V. Metrological aspects of thermal relaxation technique by radiation loss for volumetric heat capacity measurements. *The European Physical Journal Special Topics*. v. 153, p.171 - 173, 2008.
- [68] Zachariasen, W. H. The atomic arrangement en glass. *Journal of the American Chemical Society*. v.54, p- 3841 - 3851, October 1932.
- [69] Gupta, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 195, p. 158 - 164, February 1996.
- [70] Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Tradução por Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro: LTC, Oitava Edição, 2006. Cap. 19, p. 484 - 488.
- [71] Alves, O. L.; Gimenez, L. F.; Mazali, I. O. Vidros. *Cadernos Temáticos de Química*. Nova Escola, 2001, p. 17 - 18.
- [72] Schott. Disponível em: <<http://www.schott.com/english/download/>>. Acesso em: 30 jun. 2011.

- [73] Clemson University - Physics Instructional Laboratories. Disponível em: <<http://phoenix.phys.clemson.edu/labs/223/expansion/index.html>>. Acesso em: 30 jun. 2011.
- [74] Cambridge Glassblowing Ltd. Disponível em: <<http://www.camglassblowing.co.uk/gproperties>>. Acesso em: 30 jun. 2011.
- [75] University of Delaware - Department of Chemistry and Biochemistry. Disponível em: <<http://www.udel.edu/chem/GlassShop/PhysicalProperties.htm>>. Acesso em: 30 jun. 2011.
- [76] Wilmad-LabGlass. Disponível em: <http://www.wilmad-labglass.com/pdf/borosilicate_glass_props.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2011.
- [77] Kubicár, L.; Vretenar, V.; Hammerschmidt, U. Thermophysical Parameters of Optical Glass BK 7 Measured by the Pulse Transient Method. *International Journal of Thermophysics*. v. 26, p. 507 - 518, March 2005.
- [78] ESCO Products. Disponível em: <http://www.escoproducts.com/html/bk-7_optical_glass.html>. Acesso em: 30 jun. 2011.
- [79] EasyPath - Relatório de vidraria. Disponível em: <http://www.comprasnet.gov.br/livre/pregao/download_anexo.asp?ipaCod=325721>. Acesso: 30 jun. 2011.
- [80] Ojovan, M. I.; Lee, W. E. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Elsevier, 2005. Cap. 17, p. 213 - 250.
- [81] Karabulut, M.; Melnik, E.; Stefan, R.; Marasingle, G. K.; Ray, C. S.; Kurkjian, C. R.; Day, D. E. Mechanical and structural properties of phosphate glasses. *Journal on Non-Crystalline Solids*. v. 288, p. 8 - 17, April 2001.
- [82] Sales, B. C.; Boatner, L. A. Lead-Iron Phosphate Glass: A Stable Storage Medium for High-Level Nuclear Waste. *Science*. v.226, p. 45 - 48, May 1984.

- [83] Karabulut, M.; Metwalli, E.; Day, D. E.; Brow, R. K. Mössbauer and IR investigations of iron ultraphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v.328, p. 199 - 206, February 2003.
- [84] Day, D. E.; Wu, Z.; Ray, C. S.; Hrma, P. Chemically durable iron phosphate glass wastefoms. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 241, p. 1 - 12, June 1998.
- [85] Kim, C. W.; Ray, C. S.; Zhu, D.; Day, D. E.; Gombert, D.; Aloy, A.; Mogus-Milankovic, A.; Karabulut, M. Chemically durable iron phosphate glasses for vitrifying sodium bearing waste (SBW) using conventional and cold crucible induction melting (CCIM) techniques. *Journal of Nuclear Materials*. v. 322, p. 152 - 164, June 2003.
- [86] Perez, J. M.; Bickford, D. F.; Day, D. E.; Kim, D. S.; Lambert, S. L.; Marra, S. L.; Peeler, D. K.; Strachan, D. M.; Triplett, M. B.; Vienna, J. D.; Wittman, R. S. High - Level Waste Melter Study Report, PNNL-13582. Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington, 2001.
- [87] Donald, I. W.; Metcalfe, B. L.; Taylor, R. N. J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *Journal of Materials Science*. v. 32, p. 5851 - 5887, 1997.
- [88] Karabulut, M.; Marasinghe, G. K.; Ray, C. S.; Day, D. E.; Ozturk, O.; Waddill, G. D. X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopic studies of iron phosphate glasses containing U, Cs and Bi. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 249, p. 106 - 116, April 1999.
- [89] Mesko, M. G.; Day, D. E.; Bunker, B. C. Immobilization of $CsCl$ and SrF_2 in iron phosphate glass. *Waste Management*. v. 20, p. 271 - 278, 2000.
- [90] Day, D. E.; Ray, C. S.; Marasinghe, K. An alternative host matrix based on iron phosphate glasses for the vitrification of specialized nuclear waste forms. First Year Technical Report to The Department of Energy from University of Missouri-Rolla, Rolla, Project No. DE FG07 96ER45618, September 1997. Disponível em: http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=1&page=0&osti_id=13669&Row=0. Acesso em: 04 Fev. 2011.

- [91] Ray, C. S.; Fang, X.; Karabulut, M.; Marasinghe, G. K.; Day, D. E. Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 249, p. 1 - 16, March 1999.
- [92] Him, C. W.; Day, D. E. Immobilization of Hanford LAW in iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 331, p. 20 - 31, June 2003.
- [93] Day, E. D.; Ray, C. S.; Kim, C. W. Iron Phosphate Glasses: an Alternative for Vitrifying Certain Nuclear Wastes. Final Report for DE-FG07-96ER45618, Project No. 73976, The Environmental Management Science Program, U. S. Department of Energy, University of Missouri-Rolla, Rolla, December 2004. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/835729-eTdpAJ/native/>>. Acesso em: 04 Fev. 2011.
- [94] Day, D. E.; Kim, C. W. Reaction of Inconel 690 and 693 in Iron Phosphate Melts: Alternative Glasses for Waste Vitrification. Final Report for DE-FG02-04ER63831, Project No. 0010255, Office of Biological and Environmental Research, U. S. Department of Energy, University of Missouri-Rolla, Rolla, August 2005. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=0&page=0&osti_id=877121&Row=0>. Acesso em 04 Fev. 2011.
- [95] Aldridge, E. C.; Report on the President's Commission on Implementation of United States Space Exploration Policy. June 2004. Disponível em: <http://www.nasa.gov/pdf/60736main_M2M_report_small.pdf>. Acesso em: 05 Fev. 2011.
- [96] Curreri, P. A.; Ethridge, E. C.; Hudson, S. B.; Miller, T. Y.; Grugel, R. N.; Sen, S.; Sadoway, D. R. Process Demonstration for Lunar In Situ Resource Utilization - Molten Oxide Electrolysis, NASA Technical Report 214600, August 2006. Disponível em: <http://isru.msfc.nasa.gov/lib/Documents/PDFFiles/NASA_TM_06_214600.pdf>. Acesso em: 05 Fev. 2011.
- [97] Freundlich, A.; Kubricht, T.; Ignatiev, A. Lunar regolith thin films: Vacuum evaporation and properties. AIP Conference Proceeding of the Space Technology and Applications International Forum. v. 420, p. 660 - 665, January 1998.

- [98] Wilson, J. W.; Towsend, L. W.; Schimmerling, W.; Khandelwal, G. S.; Khan, F.; Nealy, J. E.; Cucinotta, F. A.; Simonsen, L. C.; Shinn, J. L.; Norbury, J. W. Transport Methods and Interactions for Space Radiation, NASA Langley Technical Report, 2003, Chapter 12, p. 500 - 503.
- [99] Papike, J. J.; Simon, S. B.; Laul, J. C. The lunar regolith: Chemistry, mineralogy and petrology. *Reviews of Geophysics Space Physics*. v. 20, 761 - 826, 1982.
- [100] Heiken, G.; Vaniman, D.; French, B. M. Lunar Source Book - A Use Guide to the Moon, second ed. Lunar and Planetary Institute, Cambridge University Press, p. 27, 1993.
- [101] Eckart, P. The Lunar Base Handbook. The McGraw Hill. 1999.
- [102] Hill, E.; Mellin, M. J.; Deane, B.; Liu, Y.; Taylor, L. A. Appolo sample 70051 and high - and low - Ti lunar soil simulants MLS-1A and JSC-1A: Implications for future lunar exploration. *Journal of Geophysical Research Planets*. v. 112, 2007.
- [103] Stanworth, J. E. Tellurite Glasses. *Nature*. v. 169, p. 581 - 582, April 1952.
- [104] Wang, J. S.; Vogel, E. M.; Snitzer, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. *Optical Materials*. v. 3, p. 187 - 203, August 1994.
- [105] El-Mallawany, R.A.H. Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data. CRC Press LLC, USA, 2002.
- [106] Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1830-1.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2011.
- [107] Lim, J. W.; Jain, H.; Toulouse, J.; Marjanovic, S.; Sanghera, J. S.; Mihlos, R.; Aggarwal. Structure of alkali tungsten tellurite glasses by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 349, p. 60 - 65. November 2004.
- [108] Sokolov, V. O.; Plotnichenko, V. G.; Dianov, E. M. Structure of $WO_3 - TeO_2$ Glasses. *Neorganicheskie Materialy*. v. 43, p. 236 - 256, 2007.

- [109] Udovic, M.; Thomas, P.; Mirgorodsky, A.; Durand, O.; Soulis, M.; Masson, O.; Merle-Méjean, T.; Champarnaud-Mesjard, J. C. Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the $Bi_2O_3 - TiO_2 - TeO_2$ system. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 179, p. 3252 - 3259, June 2006.
- [110] El-Mallawany, R.; Patra, A.; Friend, C. S.; Kapoor, R.; Prasad, P. N. Study of luminescence properties of Er^{3+} - ions in new tellurite glasses. *Optical Materials*. v.26, p. 267 - 270, March 2004.
- [111] Souza, R. F.; Alencar, M. A. R. C.; Hickmann, J. M.; Kobayashi, R.; Kassab, L. R. P. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. *Applied Physics Letters*. v. 89, p. 171917-1 - 171917-3, October 2006.
- [112] Silva, K.C.; Sakai, O.A.; Steimacher, A.; Pedrochi, F. Baesso, M. L.; Bento, A.C.; Medina, A. N.; Lima, S. M.; Oliveira, R. C.; Moraes, J. C. S.; Yukimitu, K. Araújo, E. B.; Petrovich, M.; Hewak, D. W. Temperature and wavelength dependence of the thermo-optical properties of tellurite and chalcogenide glasses. *Journal of Applied Physics*. v. 102, p. 073507-1 - 073507-6, October 2007.
- [113] Yano, T.; Watanabe, A. Tellurite Glass: A New Acousto-Optic Material. *Journal Applied Physics*. v. 42, p. 3674 - 3676, September 1971.
- [114] Tanable, S. J. Of Alloys and Compounds. v. 675, p. 408 - 412, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 408 - 412, p. 675 - 679, July 2005.
- [115] Belwalkar, A.; Xiao, H.; Misiolek, W. Z.; Toulouse, J. Extruded tellurite glass optical fiber preforms. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 210, p. 2016 - 2022, July 2010.
- [116] Giehl, J. M. Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluritos. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [117] Sessler, G. M. Electrostatic microphones with electret foil. *The Journal of the Acoustical Society of America*. v. 35, p. 1354 - 1357, September 1963.

- [118] Marquezini, M. V.; Cella, N., Mansanares, A. M., Vargas, H., Miranda, L. C. M. Open photoacoustic cell spectroscopy. *Measurement Science and Technology*. v. 2, p. 396 - 401, November 1990.
- [119] Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Porto, S. P. S.; Whinnery, J. R. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics*. v. 36, p. 3 - 8, 1965.
- [120] Shen, J.; Lowe, R. D.; Snook, R. D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. *Chemical Physics*. v. 165, p. 385 - 396, September 1992.
- [121] Assafrão, A. C. Determinação de Parâmetros Térmicos do Carbetto de Silício via Espectroscopia de Lente Térmica. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- [122] Silva, G. H. Espectroscopia de Lente Térmica aplicada em sistemas vítreos *SNAB* dopados com nanocristais de *CdS* e íons Nd^{3+} . 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- [123] Freitas, A. M. Espectroscopia de Lente Térmica Aplicada a Vidros Aluminossilicatos Dopados com Nanopartículas de Prata e Íons Er^{3+} . 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- [124] Silva, D. M.; Kassab, L. R. P.; Lüthi, S. R.; Araújo, C. B.; Gomes, A. S. L.; Bell, M. J. V. Frequency upconversion in Er^{3+} doped $PbO-GeO_2$ glasses containing metallic nanoparticles. *Applied Physics Letters*. v. 90, p. 081913-1 - 081913-3, February 2007.
- [125] Kassab, L.R.P.; Araujo, C.B. Photonics Research Developments, Germanate and tellurite glasses for photonic applications. *New Science Publishers*, New York, 2008. p.385 - 409.
- [126] Silva, A. P.; Carmo, A. P.; Anjos, V.; Bell, M. J. V.; Kassab, L. R. P.; Pinto, R. A. Temperature coefficient of optical path of tellurite glasses doped with gold nanoparticles. *Optical Materials*. 2011.

- [127] Tauc, J. Amorphous and Liquid Semiconductors. New York U. K. Plenum Pres, 1974.
- [128] Wood, D. L.; Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. Physical Review B. v. 5, p. 3144 - 3151, April 1972.
- [129] Kim, J. H.; Baik, H. K. Structural and Optical Properties of Amorphous Hydrogenated Carbon Nitride Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. Pergamon. v. 104, p. 653 - 656, August 1997.
- [130] Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Tradução por Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro: LTC, 2006. Cap. 8, p. 164.
- [131] Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Andrade, A. A.; Catunda, T.; Sampaio, J. A.; Gama, S. Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. v. 219, p. 165 - 169, 1997.
- [132] Horai, K.; Simmons, G.; Kanamori, H.; Wones, D. Thermal Diffusivity and Conductivity of Lunar Material. Science. p. 732 - 734. January 1970.
- [133] Morse, P. M. Vibrations and Sound. New York: McGraw-Hill, 1948. p. 193.
- [134] Analog Devices. Disponível em: <http://www.analog.com/static/imported-files/data_sheets/AD596_597.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2010.
- [135] Analog Devices. Disponível em: <http://www.analog.com/static/imported-files/data_sheets/AD8494_8495_8496_8497.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2010.
- [136] Pico Technology. Disponível em: <<http://www.picotech.com/applications/thermocouple.html>>. Acesso em: 01 dez. 2010.