

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DE FILMES
FINOS E SÓLIDOS HOMOGÊNEOS POR RADIOMETRIA
FOTOTÉRMICA MODULADA NO INFRAVERMELHO**

FLÁVIO MOTA DO COUTO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
- UENF -**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MARÇO – 2015**

Caracterização das Propriedades Térmicas de Filmes Finos e Sólidos Homogêneos por Radiometria Fototérmica Modulada no Infravermelho

Flávio Mota do Couto

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF em cumprimento às exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - PPGCN, como parte integrante para a obtenção do Título de Doutor em Ciências Naturais.

Orientador

Professor Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior

Co - Orientador

Professor Dr. Francisco José Machado de Macedo

**Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
- UENF -**

**Campos dos Goytacazes - RJ
Março – 2015**

Caracterização das Propriedades Térmicas de Filmes Finos e Sólidos Homogêneos por Radiometria Fototérmica Modulada no Infravermelho

Flávio Mota do Couto

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF em cumprimento às exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - PPGCN, como parte integrante para a obtenção do Título de Doutor em Ciências Naturais.

Aprovada em 17 de março de 2015

Banca Examinadora

Prof. Marcelo Silva Sthel (D. Sc.) - UENF / LCFIS

Prof. Herval Ramos Paes Júnior (D. Sc.) - UENF / LAMAV

Prof. Francisco José Machado de Macedo (Ph. D.) - UMinho / Centro de Física (Portugal)
(Co-Orientador)

Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D. Sc.) - UENF – LCFIS
(Orientador)

**Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
- UENF -**

Campos dos Goytacazes - RJ

Março – 2015

Nasci pra vencer

*Não posso deixar meu sonho se perder,
Me esquecer das promessas,
Desistir sem lutar, deixar de ser um vencedor.
Vou acreditar, Deus tem o melhor pra mim, eu sei.
Vou lutar pra vencer, não olhar para trás,
Transpor barreiras, eu vou conquistar o impossível.
Nasci pra vencer, vou acreditar,
Que os sonhos jamais podem se apagar.
Lutar pra vencer, pela fé conquistar,
Sou filho de Deus, nasci pra vencer.*

Ministério Além do Vêu

“A Inveja dos incompetentes é uma das piores ferrugens da humanidade, pois ela não somente destrói os bens materiais, mas também a alma”.

“Se a justiça é cega, então os códigos devem ser escritos em Braille”.

Flávio Mota do Couto

“Alguém que nunca cometeu erros, nunca tratou de fazer algo novo”.

“O mais importante de tudo é nunca deixar de se perguntar. A curiosidade tem sua própria razão de existir”.

Albert Einstein

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

Fernando Pessoa

À minha Mãe Ana e esposa
Micheline; ao meu filho Vincenzo
e irmão Rafael.

Agradecimentos

Ao DEUS, onipresente, onisciente, onipotente, Criador de todo Universo, que no Seu infinito Amor, Poder e Sabedoria sempre se Fez operante em minha vida de maneira contínua e constante, seguindo à frente, preparando o caminho para que eu pudesse passar sob a Tua proteção, graças e bênçãos. Incansavelmente me orienta, abençoa, protege, fortalece e instrui na realização e concretização deste e demais trabalhos.

A minha amada mãe, Ana Maria e irmão Rafael Mota, por todo amor concedidos a mim e almejem meu sucesso, sempre. Além de somar em minha vida valores indelévels, inestimáveis, mas também, discernimento, sabedoria e os mais sinceros votos de prosperidade. Contudo, por todo respeito, carinho, atenção, compreensão, críticas e elogios.

A minha amada esposa, Micheline Durão e filho Vincenzo Durão G. Mota, que souberam ter paciência, resignação, enquanto estava longe fisicamente realizando este estudo de doutoramento, além de toda confiança, amor, cumplicidade, orações, incentivos, estímulos e força.

Ao meu Orientador e amigo Professor Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior, que acreditou nessa parceria para a realização desse trabalho. Além disso, por ter compreendido os meus motivos e dessa forma, ter aberto uma porta de oportunidade o que foi primordial para alimentar, novamente, minha esperança de tornar-me um Doutor em Ciências Naturais – Física Aplicada.

Ao meu Co-Orientador e amigo Professor Dr. Francisco José Machado de Macedo, que gentilmente me acolheu na Universidade do Minho/Braga, em Portugal, uma vez que, foi responsável e contribuiu maciçamente para a aquisição de saberes e conhecimentos relevantes e fundamentais para a realização desse estudo. Além disso, por ter disponibilizado vários meses de seu precioso tempo destinados à minha orientação.

Aos companheiros de trabalho Dr. Luís Cunha, Dr. Joel Borges e M. Sc. Cláudia Lopes por todo comprometimento, orientação, disponibilidade,

ensinamentos e ajuda nas explicações dos processos de produção dos filmes finos, mas também na confecção dos artigos, além do crescimento pessoal e profissional.

Aos demais familiares e amigos que sempre rezaram e oraram por mim, em especial, às minhas madrinhas Tia Martinha e Tia Meire, Tio Zezé (em memória) e Tio/Padrinho Duzim (em memória), os quais acreditaram nas competências, qualidades e habilidades que Deus me reservou, além de toda educação e valores que contribuíram para a formação do meu caráter. Tenho certeza, que na presença de Deus, estão alegres por mais essa conquista.

Aos amigos, Sérgio M. Cosendey, Paulo Sérgio G. A. Júnior e Régis Corsino que contribuíram para a minha formação pessoal e profissional com seus incontáveis conselhos, incentivos, ajudas, pensamentos positivos e por terem sempre acreditado em mim como pessoa, amigo e profissional.

A CAPES, por conceder uma bolsa de estudos pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior – PDSE. Nesse sentido, foi possível estreitar a relação acadêmica entre Brasil/Portugal, além de permitir o estudo de uma técnica, não existente no Brasil, e sua posterior implantação no Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

A todos os professores que somaram inúmeros conhecimentos e valores para a minha efusiva formação ao longo das séries cursadas no ensino fundamental, médio, superior, além do mestrado e doutorado.

Contudo, agradeço todos àqueles que não acreditaram nas minhas competências, qualidades e habilidades, mas também aos “Judas Iscariotes”, porque as vossas dúvidas, descrenças, pensamentos negativos, desestímulos, traições e invejas foram transformadas em alimentos para o meu sucesso.

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	x
1. Introdução.....	1
Referencial Teórico.....	6
2. Objetivos.....	8
2.1 Gerais.....	8
2.2 Específicos.....	8
3. Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 Princípios Básicos dos Mecanismos de Transferência de Calor em Sólidos ...	10
3.1.1 Princípios Básicos da Radiação Eletromagnética.....	12
3.1.2 Desenvolvimento do Conceito de “Ondas Térmicas” e sua Aplicação ao Processo de Difusão de Calor em Sólidos.....	27
3.2 A Ciência Fototérmica e suas Principais Técnicas.....	37
3.2.1 Fotoacústica.....	41
3.2.2 Deformação Fototérmica.....	45
3.2.3 Reflexão Fototérmica.....	46
3.2.4 Detecção Fotopiroelétrica.....	48
3.3 Desenvolvimento e Aplicação dos Conceitos da Radiometria Fototérmica Modulada no Infravermelho na Caracterização Térmica de Materiais Sólidos Homogêneos e Filmes Finos.....	50
3.3.1 A Configuração do Arranjo Experimental da Radiometria.....	54
3.3.2 O Sinal Estacionário da Radiometria.....	56
3.3.3 O Sinal Modulado da Radiometria Fototérmica.....	58
3.4 Breve Introdução aos Filmes Finos.....	81

3.4.1 O Método de Produção de Filmes Finos por Pulverização Reativa Catódica por Descarga Magnetron de Corrente Contínua.....	85
Referencial Teórico	90
4. Materiais e Métodos	106
4.1 Descrição da Montagem Experimental Utilizada para a Produção de Filmes Finos	107
4.2 Filmes Finos de Metal Nobre (<i>Me</i>) em Matriz de Óxido de Titânio (TiO_2) / ($Me:TiO_2$).....	109
4.2.1 Filmes Finos de $Au:TiO_2$	110
4.2.2 Filmes Finos de $Ag:TiO_2$	114
4.3 Filmes Finos dos Sistemas Oxinitretos / MeN_xO_y	119
4.3.1 Filmes Finos do Sistema Oxinitreto de Alumínio / AlN_xO_y	120
4.4 Filmes Finos dos Sistemas Intermetálicos / $TiMe$	125
4.4.1 Filmes Finos de $TiAg$	126
Referencial Teórico	128
5. Resultados e Discussões das Amostras Analisadas por Radiometria	134
5.1 Resultados e Discussões para as Lâminas Metálicas	135
5.1.1 Conclusões para as Amostras Metálicas	142
5.2 Resultados e Discussões dos Filmes Finos dos Sistemas Binários AlO_y , AlN_x e Ternário AlN_xO_y	143
5.2.1 Conclusões para as Amostras de Filmes Finos dos Sistemas AlO_y , AlN_x e AlN_xO_y	154
5.3 Resultados e Discussões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema Intermetálico $TiAg_x$	156
5.3.1 Conclusões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema Intermetálico $TiAg_x$	162
5.4 Resultados e Discussões para as Amostras dos Sistemas $Me:TiO_2$	163
5.4.1 Resultados e Discussões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema $Au:TiO_2$	164

5.4.2 Resultados e Discussões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema <i>Ag:TiO₂</i>	174
6. Conclusões Gerais	181
Referencial Teórico	183
Apêndice A	186
A.1 Introdução ao Estudo da Deflexão Fototérmica – Efeito Miragem.....	186
A.2 Aplicação da Deflexão na Determinação da Difusividade Térmica de Sólidos Isotrópicos e Homogêneos	194
A.3 Método da Fase	197
A.4 Resultados e Discussões	198
Referencial Teórico	221
Apêndice B	225
B.1 Laser	226
B.2 Modulador Ótico - Acústico	229
B.3 Detector no Infravermelho	231
B.4 Amplificador <i>Lock-in</i> SR830 DPS	232
B.5 Lentes de Fluoreto de Bário	236
Referencial Teórico	237

Resumo

Um estudo detalhado abrangendo os conceitos teóricos e experimentais relacionados com aplicações práticas de técnicas fototérmicas, em particular a radiometria fototérmica modulada no infravermelho, foi realizado. A ênfase principal está relacionada com a caracterização térmica de filmes finos de oxinitretos (MeN_xO_y), onde ($Me = Metal$); intermetálicos de prata (Ag), ouro (Au) e alumínio (Al) com titânio (Ti) – ($MeTi$); metais nobres (ouro e prata) dispersos em matriz de óxido de titânio (TiO_2) – ($MeTiO_2$). A técnica foi utilizada na caracterização térmica de amostras sólidas em forma de lâminas homogêneas de cobre, chumbo e alumínio, com diferentes espessuras, a fim de demonstrar outra aplicação possível.

Quanto aos resultados experimentais numéricos obtidos para os filmes finos: Intermetálico de Prata – $AgTi$; Oxinitreto de Alumínio – AlN_xO_y e Metal Nobre (Au e Ag) em Matriz de Óxido de Titânio – $Au:TiO_2$ e $Ag:TiO_2$, mostram resultados inéditos, além de muito consistentes, de acordo com as suas propriedades físicas e estruturais previamente conhecidas. Todos os filmes foram produzidos por Deposição Física em Fase de Vapor por Descarga Magnetron de Corrente Contínua e, caracterizados termicamente, por meio da radiometria fototérmica modulada no infravermelho. Não obstante, um simples conjunto de lâminas de metal (chumbo, cobre e aço), também foi estudado. Os resultados estão em completo acordo com os conhecidos a partir da literatura.

Na última parte deste trabalho, foi realizado um estudo técnico da Deflexão Fototérmica de Feixe - Efeito Miragem, sumarizada no Apêndice A, porque há um grande interesse em explorá-la nos próximos anos no LCFIS / UENF. Isso vai deixar o laboratório, com duas excelentes técnicas fototérmicas com um grande potencial para a caracterização térmica de sólidos, cobrindo praticamente toda a gama de possibilidades.

Palavras Chaves: Radiometria Fototérmica no *IR*; Deflexão Fototérmica; Difusão de Calor em Sólidos; Ondas Térmicas; Fenômenos Fototérmicos; Propriedades Térmicas; Filmes Finos de sistemas intermetálicos, oxinitretos e metais nobres em matriz de óxido de titânio; DFV – Deposição Física em Fase de Vapor por Descarga Magnetron de Corrente Contínua.

Abstract

A detailed study covering theoretical and experimental concepts related to practical applications of photothermal techniques, and in particular to modulated infrared radiometry, was performed. The main emphasis is related to thermal characterization of thin films of oxynitrides (MeN_xO_y) systems, where ($Me = Metal$); intermetallic silver (Ag) and gold (Au) with titanium (Ti) – ($MeTi$); noble metals (gold, silver and aluminum) dispersed in the titanium dioxide matrix (TiO_2) – ($MeTiO_2$). However, the technique was also used in the characterization of homogeneous solid shaped blades samples of copper, lead and aluminum with different thicknesses, in order to demonstrate another possible application.

Concerning numerical experimental results obtained for thin films: Intermetallic - $AgTi$; Aluminum Oxynitride - AlN_xO_y and Noble Metal (Au and Ag) in Titanium Oxide Matrix - $Au: TiO_2$ and $Ag: TiO_2$, show unprecedented results, and very consistent, according to their physical and structural properties known in advance. All films were produced by physical deposition in vapor phase by direct current magnetron discharge and, thermally characterized, by means of modulated photothermal radiometry in the infrared. A simple set of metal blades (lead, copper and steel) was also studied. The results are in complete accordance to the ones known from the literature.

In the last part of this work, a technical study of photothermal beam deflection - Mirage Effect was performed, summarized in Appendix A, because there is a great interest in exploring it in the coming years in LCFIS / UENF. This will leave the laboratory with two excellent photothermal techniques with a great potential for the thermal characterization of solids, covering virtually the all range of possibilities.

Keywords: Photothermal Radiometry *IR*; Photothermal Deflection; Heat Diffusion in Solids; Thermal Waves; Photothermal Phenomena; Thermal Properties; Thin Films of Intermetallic Systems, and Noble Metal Oxynitrides of Titanium Oxide Matrix; PVD - Sputtering by Magnetron.

Lista de Figuras

Figura 3.1.1: Configuração dos Mecanismos de Transferência de Calor: (a) Condução; (b) Convecção e (c) Radiação.	11
Figura 3.1.1.1: Espectro Eletromagnético.	12
Figura 3.1.1.2: Espectro da Emissão da Radiação de um Corpo Negro para Diferentes Valores de Temperatura.	15
Figura 3.1.1.3: Espectro de Radiação de Energia de um corpo negro hemisférico... ..	16
Figura 3.1.1.4: Esquema das diversas formas de interação entre a Luz Incidente (Radiação e/ou Onda Eletromagnética) e um meio sólido: Reflexão, propagação e Transmissão.	23
Figura 3.1.2.1: Esquema Geométrico da Incidência de Radiação em Sólido em Contato com uma Região de Gás.	32
Figura 3.2.1 Representação Esquemática das Principais Técnicas Fototérmicas e os Respectivos Efeitos.	38
Figura 3.2.1.1: Trecho da Carta de Alexander G. Bell explicando a primeira ocorrência do Efeito Fotoacústico ao amigo Mr. Tainter.	41
Figura 3.2.1.2: Esquema representativo do Photophone de A. G. Bell.	42
Figura 3.2.1.3: Desenho Esquemático das Etapas para Obtenção do Sinal Fotoacústico.	44
Figura 3.2.2.1: Diagrama Esquemático do Sistema de Detecção da Deformação Fototérmica, Utilizando um Sensor de Posição de Feixe.	45
Figura 3.2.3.1: Diagrama Esquemático do Sistema de Reflexão Ótica Modulada (Fotoreflexão).	46
Figura 3.2.4.1: Diagrama Esquemático do Sistema de Detecção Fotopiroelétrica....	48

Figura 3.3.1.1: Montagem Experimental Utilizada para a Aquisição de Dados na Radiometria Fototérmica Modulada no IR.....	55
Figura 3.3.3.2.1: Sentido de Propagação das ondas Térmicas em cada uma das Regiões. Note-se que a Direção da Abcissa x é Positiva para a Esquerda. A luz é Incidente sobre a Amostra no Sentido Oposto, ou seja, pela Direita.	68
Figura 3.4.1: Estágios de Crescimento de um Filme Fino: (a) Nucleação e Crescimento das Ilhas; (b) Coalescência; (c) Formação de Redes ou Canais; (d) Filme Contínuo.....	82
Figura 3.4.1.1: Representação de algumas Interações entre os Íons (gás ionizado) e o Catodo.....	86
Figura 3.4.1.2: Diagrama de Descarga de Corrente Contínua e o Perfil Correspondente do Potencial Elétrico. V_p – representa o Potencial do Plasma e V_{cc} – o Potencial do Catodo (alvo).	87
Figura 3.4.1.3: Representação Esquemática do Perfil das Linhas de Campo de um Magnetron usado na Pulverização Catódica por Descarga Magnetron de Corrente Contínua.....	88
Figura 4.1.1: Sistema de Deposição de Filmes Finos por Pulverização Catódica Reativa por Descarga Magnetron em Corrente Contínua.	107
Figura 4.2.1.1: Evolução (crescimento) do potencial do alvo e da deposição dos filmes como uma função da área de partículas de ouro Au.	112
Figura 4.2.1.2: Concentração de Au (% at.) depositada nos filmes de Au:TiO ₂ em função da Área das Pellets de Au.	113
Figura 4.2.2.1: Evolução do crescimento do alvo potencial e da taxa de deposição dos filmes como uma função da área pellets de Ag.	116
Figura 4.2.2.2: Concentração de Ag (% at.) da As-Dep para os filmes de TiO ₂ em função da área das pellets de Ag.	117

Figura 4.3.1.1: Evolução do Potencial Alvo em Função das Pressões Parciais dos Gases Reativos.	122
Figura 4.3.1.2: Taxa de Crescimento em Função da Pressão Parcial.	123
Figura 5.1.1: Gráfico das Curvas Teórica e Experimental das Amplitudes Normalizadas (S_n), na gama de frequência de modulação (f), para as lâminas de chumbo, cobre e aço com suas respectivas espessuras.	138
Figura 5.1.2: Gráfico das Curvas Teórica e Experimental das Fases Normalizadas (Φ_n), na gama de frequência de modulação (f), para as lâminas de chumbo, cobre e aço com suas respectivas espessuras.	139
Figura 5.2.1: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlO_y com alto teor de alumínio.	144
Figura 5.2.2: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlO_y com valores intermediários do teor de oxigênio.	144
Figura 5.2.3: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlO_y com alto teor de oxigênio.	145
Figura 5.2.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_x com alto teor de alumínio.	146
Figura 5.2.5: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_x com valores intermediários de nitrogênio.	147
Figura 5.2.6: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_x com alto teor de nitrogênio.	148
Figura 5.2.7: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_xO_y com alto teor de alumínio.	149
Figura 5.2.8: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_xO_y com Valores Intermediários do Teor de Nitrogênio e Oxigênio.	150
Figura 5.2.9: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_xO_y com alto teor de nitrogênio e oxigênio.	151

Figura 5.3.1: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $TiAg_x$ com $Ag/Ti = 4,0 \times 10^{-4}$, Referente à Zona I.	158
Figura 5.3.2: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $TiAg_x$ com $Ag/Ti = 2,0 \times 10^{-3}$, Referente à Zona I.	158
Figura 5.3.3: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $TiAg_x$ com $Ag/Ti = 6,2 \times 10^{-2}$, Referente à Zona II.	159
Figura 5.3.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $TiAg_x$ com $Ag/Ti = 3,6 \times 10^{-1}$, Referente à Zona II.	160
Figura 5.4.1.1: MEV de algumas amostras da série dos filmes finos de $Au:TiO_2$, contendo $Au \cong 6\%$ em diferentes temperaturas de recozimento.	164
Figura 5.4.1.2: MEV de algumas amostras da série dos filmes finos de $Au:TiO_2$, contendo $Au \cong 15\%$ em diferentes temperaturas de recozimento.	165
Figura 5.4.1.3: MEV de algumas amostras da série dos filmes finos de $Au:TiO_2$, contendo $Au \cong 24\%$ em diferentes temperaturas de recozimento.	166
Figura 5.4.1.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $AuTiO_2-6\%$ com Baixo Teor de Ouro em diferentes temperaturas e tempo de recozimento.	167
Figura 5.4.1.5: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $Au:TiO_2-15\%$ com Teor Intermediário de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.	168
Figura 5.4.1.6: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $Au:TiO_2-24\%$ com Elevado Teor de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.	170
Figura 5.4.2.1: MEV de algumas amostras de filmes finos do sistema $Ag:TiO_2$, com teor intermediário de Ag ($C_{Ag} \cong 9,3\%$) em diferentes temperaturas de recozimento, assim como foi Depositada - As-Dep.	174

Figura 5.4.2.2: MEV para as amostras de As-Dep e 500 °C da série de filmes do sistema Ag:TiO ₂ , com teor intermediário Ag ($C_{Ag} \cong 15\% \text{ at.}$).	175
Figura 5.4.2.3: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de Ag:TiO ₂ – 9,3 % com Elevado Teor de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.	176
Figura 5.4.2.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de Ag:TiO ₂ – 15 % com Elevado Teor de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.	178
Figura A.1.1: Configurações dos Arranjos Experimentais Utilizadas para Sólidos Isotrópicos e Anisotrópicos, Não Transparentes na Deflexão Fototérmica – Efeito Miragem.	190
Figura A.1.2: Esquema Representativo para a Configuração da Deflexão Fototérmica. Vetor deflexão e suas Componentes Segundo a direção Normal (z) - φ_n e Direção Tangencial (x) - φ_t	191
Figura A.1.3: Esquema geral do circuito de aquisição de dados utilizado na Deflexão Fototérmica.	192
Figura A.2.1: Variação da amplitude e da fase em função da difusividade térmica, para as duas componentes do vector deflexão.	196
Figura A.4.1: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal para a Amostra Controle SP-22.	200
Figura A.4.2: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra de Referência Glassy Carbon (Sigradur®).	201
Figura A.4.3: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal para a Amostra M2TM.	203
Figura A.4.4: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal, para a Amostra M2TM – Sem Diamante.	205
Figura A.4.5: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial e Normal, para a Amostra C2.	207
Figura A.4.6: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial e Normal, para a Amostra C3.	208

Figura A.4.7: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial e Normal, para a Amostra C4.	209
Figura A.4.8: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal, para a Amostra C5.	210
Figura A.4.9: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1000.	211
Figura A.4.10: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1100.	212
Figura A.4.11: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1200.	213
Figura A.4.12: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1250.	214
Figura A.4.13: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Resíduo de Casca de Ovo.	215
Figura A.4.14: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante A10_7.	217
Figura A.4.15: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante Ag0_1.	217
Figura A.4.16: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante A0_6.	218
Figura A.4.17: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante AS 7_10.	218
Figura A.4.18: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra de Grafeno.	219
Figura B.1.1: Modelo Esquemático de uma Cavidade Laser Fundamental.	226
Figura B.1.2: Curva de Calibração da Potência do Laser em Função da Corrente.	228
Figura B.2.1: Princípio de Funcionamento de um Modulador Ótico-Acústico.	230

Figura B.3.1: Esquema Operacional do Detector de Fotocondutividade.....	231
Figura B.4.1: Sinais de Referência do Lock-in.	233
Figura B.5.1: Espectro de Transmitância da Lente de Fluoreto de Bário BaF_2	236

Lista de Tabelas

Tabela 3.1.2.1: Condutividade Elétrica e Térmica de alguns Materiais.....	28
Tabela 3.3.3.1.1: Parâmetros Termofísicos de Alguns Metais e Não Metais Sólidos de Uso Comum.	63
Tabela 3.3.3.1.2: Principais Propriedades Térmicas da Amostra de Referência Glassy Carbon (Sigradur®).....	65
Tabela 3.4.1: Resumo das Principais Aplicações de Filmes finos.....	83
Tabela 4.3.1.1: Variações do Potencial, da Taxa de Crescimento e do comportamento dos sistemas Binários e ternário.....	124
Tabela 5.1.1: Medidas dos Parâmetros Térmicos das Lâminas Metálicas de Chumbo, Cobre e Aço por Radiometria.....	140
Tabela 5.1.2: Valores Médios de Referência da Difusividade, Condutividade e Efusividade Térmica.....	140
Tabela 5.2.1: Medidas dos Extremos das Fases Relativas e dos Parâmetros Térmicos das Amostras de AlO_y	145
Tabela 5.2.2: Medidas dos Extremos das Fases Relativas e dos Parâmetros Térmicos das Amostras de AlN_x	148
Tabela 5.2.3: Medidas dos Extremos das Fases Relativas e dos Parâmetros Térmicos das Amostras de AlN_xO_y	151
Tabela 5.3.1: Composição Química e Espessura do Sistema $TiAg_x$ para Diferentes Áreas das Pellets de Ag.	156
Tabela 5.3.2: Valores da Difusividade térmica e da razão das efusividade térmicas para os filmes representativos de $TiAg_x$ em diferentes temperaturas de recozimento.	160

Tabela 5.4.1.1: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema Au:TiO ₂ –6% em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.....	167
Tabela 5.4.1.2: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema Au:TiO ₂ –15 % em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.....	169
Tabela 5.4.1.3: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema Au:TiO ₂ –24 % em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.....	171
Tabela 5.4.2.1: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema Ag:TiO ₂ –9,3 % em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.....	176
Tabela 5.4.2.2: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema Ag:TiO ₂ –15 % em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.....	178
Tabela B.1.1: As principais propriedades do Nd: YAG.....	228
Tabela B.5.1: Principais Propriedades das Lentes de Fluoreto de Bário (BaF ₂).....	236

1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico virou sinônimo de soberania sócio e econômica de uma nação. O avanço nas pesquisas de novos materiais tem alavancado os setores compreendidos na área das Ciências dos Materiais, envolvendo diversos centros de pesquisas. Especificamente na região Norte Fluminense, novos materiais e métodos experimentais, voltados para suprir a demanda regional dos setores industriais, agrários e biológicos estão sendo produzidos e desenvolvidos nos laboratórios da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF.

Dentro deste contexto da produção de novos materiais para a aplicação tecnológica e/ou pesquisas avançadas em Ciência, os filmes finos despontam-se como uma das alternativas mais promissoras e interessantes, principalmente quando se deseja averiguar os efeitos superficiais sobre as propriedades físicas e químicas de um dado sistema. Os filmes finos podem ser definidos como um conjunto de materiais produzidos por meio da deposição de uma, ou mais camadas de um material de interesse suportado por um substrato adequado, conforme a necessidade de aplicação.

A produção e estudos relacionados às nanopartículas tem sido de grande interesse e um seguimento atrativo para a comunidade científico-tecnológica devido as suas extraordinárias propriedades termofísicas, além de apresentarem dimensões mínimas, certos efeitos de superfície [E. Hutter and J. H. Fendler, 2004] e efeitos quânticos [Y. Wang and N. Herron, 1991] [D. D. Awschalom et al, 1990] [P. Y. Ge et al, 2009]. Entre as nanopartículas, as de metais nobres, especialmente as de ouro, despontam-se tanto na área científica, quanto tecnológica, por possuírem propriedades elétricas, químicas, térmicas e óticas únicas [F. Macedo et al, 2012].

Ciente de sua responsabilidade e comprometimento para o progresso científico Regional e Nacional, o Laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) junto com o Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais acompanham este crescimento tecnológico global na busca de melhorias, no que diz respeito, à qualidade dos materiais produzidos nos seus centros de pesquisas e na formação de mão-de-obra especializada. O LCFIS desponta como um dos melhores centros

de pesquisas na área de caracterização térmica do país. Este utiliza diversas Técnicas Fototérmicas, entre elas: Célula Fotoacústica Aberta (OPC) e Fechada; Lentes Térmicas; Técnicas Fotopiroelétricas e diversas Técnicas Fotoacústicas de detecção de gases e líquidos. Todas as técnicas citadas são excelentes para a caracterização térmica de amostras homogêneas, opacas, transparentes e semitransparentes [F. A. L. Machado et al, 2008].

Tendo em vista o objetivo de complementar às medidas de caracterização térmica, pretende-se implantar o sistema de radiometria que, além de amostras homogêneas e opacas, possibilita a caracterização de amostras bicamadas, como, por exemplo, filmes finos, englobando os nanofilmes e grafenos (LM TSF / AG APL). Além da radiometria, almeja-se a implantação do sistema de Deflexão Fototérmica, também conhecido como Efeito Miragem, o qual possibilita a caracterização de propriedades térmicas de amostras com superfície lisa, materiais duros, a exemplificar os diamantes sintéticos, ligas metálicas, grafenos nanoestruturados, entre outros, tornando-se uma excelente ferramenta para a caracterização térmica de amostras distintas e variadas, principalmente por conta da sua reprodutibilidade [R. T. Faria Jr. et al, 2005].

A radiometria é uma técnica, na qual a radiação incidente (modulada, ou pulsada) sobre a superfície de um material sólido e tem como resposta, ondas eletromagnéticas (ondas térmicas) na faixa espectral do infravermelho. Essa técnica permite determinar algumas propriedades térmicas, como por exemplo, a condutividade, a difusividade e a efusividade térmica de materiais sólidos, a fim de atender, entre outras, às necessidades vigentes dos setores industriais na produção de materiais designados a uma gama de aplicações tecnológicas. Esse modelo foi proposto acerca de três décadas por Nordal e Kanstad [P. E. Nordal and S. O. Kanstad, 1979]. A radiometria é frequentemente usada para determinar as propriedades térmicas de filmes finos. No entanto, existem algumas restrições relacionadas com as propriedades óticas e físicas intrínsecas a essa gama de materiais, por exemplo, espessuras da ordem de nanômetros. Contudo, os modelos teóricos mais comuns apresentam algumas dificuldades, quando aplicados a amostras semitransparentes. Estes aspectos foram discutidos e sua influência sobre os sinais fototérmicos foi avaliada qualitativamente.

Este trabalho visa à caracterização térmica de materiais de interesse tecnológico, não só regional, mas nacional. Com a implantação dos sistemas fototérmicos citados, será possível a determinação das propriedades térmicas, correlacionadas com as propriedades estruturais, para uma gama de filmes finos, diamantes sintéticos, materiais homogêneos, anisotrópicos e opacos que estão sendo desenvolvidos de forma pioneira na América Latina, principalmente no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) [F. A. L. Machado et al, 2008] [R. T. Faria Jr., 2005]. Nesse sentido, pode-se destacar a produção do primeiro material adiantado (diamante sintético) da América Latina [S. N. Monteiro et al, 2008]. O diamante sintético do grupo do Professor Emérito Dr. *Guerold Bobrovnitchii* foi amplamente divulgado por importantes meios televisivos de abrangência nacional. Outro exemplo são as pesquisas em produtos cerâmicos destinados à construção civil, sendo atualmente, a cidade de Campos dos Goytacazes, o maior polo cerâmico do estado. A UENF em parceria com o Governo do Estado e com as indústrias ceramistas regionais estabeleceram a mais de uma década, constantes programas, plataformas de apoio científico, tecnológico, financeiro visando o fortalecimento e o aumento da qualidade de seus produtos, os quais são destinados a suprir as demandas vigentes dos setores industriais [L. Mota et al, 2008 and 2009].

Esse trabalho foi desenvolvido em parceria com a Universidade do Minho – Braga/Portugal, por meio do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior – PDSE/CAPES, onde foi possível realizar um estudo intensivo, tanto teórico, quanto aplicado da técnica da radiometria na caracterização térmica de amostras de filmes finos, com concentrações químicas, estruturas, morfologias e temperaturas de “*annealing*” distintas, através dos mais variados sistemas, onde se destacam: o sistema intermetálico – *TiAg*; os Metais Nobres em Matriz de Óxido de Titânio – *Ag:TiO₂* e *Au:TiO₂*; o oxinitreto - *AlN_xO_y* em estruturas binárias (*AlN_x* e *AlO_y*) e ternária (*AlN_xO_y*). Além disso, foi possível caracterizar termicamente amostras sob a forma de lâminas metálicas de cobre, chumbo e aço com diferentes espessuras, considerando-as como sólidos homogêneos. Os resultados referentes a esse conjunto de amostras foram apresentados e discutidos, nas seções 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4. Isso permitiu avaliar e correlacionar os principais parâmetros térmicos, a citar, a difusividade, o tempo de difusão térmica e a razão entre as efusividades, com as

demais propriedades químicas, estruturais e morfológicas pertinentes aos sistemas citados anteriormente.

Além dos sistemas de filmes finos e amostras metálicas mencionadas no parágrafo anterior, no decorrer desse doutoramento foi efetuada uma série de medidas para outros sistemas de filmes finos, em que todos foram analisados e caracterizados termicamente. Entre eles, destacam-se os intermetálicos $TiCu$, $TiAu$ e $TiAl$; Oxinitreto de Zircônio (ZrN_xO_y) e seu correspondente Binário Nitreto de Zircônio (ZrN_2); Ouro em Matriz de Óxido de Alumínio ($AuAl_2O_3$) e uma conjunto de filmes de Au e Ag , com fins de aplicações em fotocatalise. Porém, por uma questão de bom senso, tais sistemas não foram apresentados e discutidos neste trabalho, uma vez que o mesmo ficaria demasiadamente extenso. Sendo assim, em linhas gerais, este conjunto de amostras, serão divulgadas na academia por meio de artigos científicos, evidenciando, não somente, as suas relevantes propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, mas também suas composições químicas. Não obstante, alguns trabalhos já foram desenvolvidos na UENF, utilizando técnicas fototérmicas, especificamente a célula fotoacústica aberta, (do inglês – *Open Photoacoustic Cell - OPC*), na caracterização térmica de filmes finos. Nestes trabalhos, é possível destacar: o monitoramento das propriedades térmicas, especificamente a difusividade térmica e o coeficiente de expansão térmica, em filmes de lantânio estrôncio cobalto ítrio-ferro estabilizado com zircônio ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$) – (LSCF) em um sistema de duas camadas [L. Mota et al, 2010] [A. O. Guimarães et al, 2013].

Contudo, foi realizado um estudo técnico e aplicado da Deflexão Fototérmica de Feixe - Efeito Miragem. Entretanto, não foi um dos objetivos principais deste trabalho de doutoramento, mas sim uma necessidade do LCFIS, por essa razão viu-se por bem discriminá-la no apêndice A uma breve introdução teórica, assim como os resultados obtidos para uma gama de amostras analisadas. Nesse aspecto, levou-se em consideração pelos orientadores que a inserção desta técnica não seria prejudicial ao desenvolvimento do objetivo principal, isto é, o estudo pormenorizado da radiometria fototérmica, mas contribuiria de maneira qualitativa e quantitativa, por meio dos resultados obtidos e discutidos na seção A.4. Sendo assim, foi possível caracterizar termicamente diferentes amostras com aplicações industriais, a citar: Materiais em Porcelana com Resíduos de Petróleo (como isoladores térmicos e

elétricos); Materiais Adiamantados Sinterizados (para produção de ferramentas de corte; brocas para perfuração de poços petrolíferos; entre outros); Materiais Cerâmicos com Fibras de Capim Elefante (isoladores térmicos).

A aplicação da radiometria, assim como da deflexão na caracterização térmica de diversos sistemas sólidos permitiu explorar o conceito de ondas térmicas, os mecanismos de difusão de calor em sólidos e, principalmente, enfatizar sua notável aplicação em sistemas mono e bicamadas, por meio de alguns ajustes no desenvolvimento do modelo teórico proposto por *Bennett e Patty* [*C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982*], *J. L. Nzodoum Fotsing e B. K. Bein* [*J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2004*], neste caso referente a radiometria e *F. Macedo* [*F. Macedo, 2001*] e [*A. C. Boccara et al, 1980*], correlacionados à deflexão, maximizando dessa forma o campo de aplicação de ambas as técnicas.

Devido à relevância que isso pode ter para os projetos em curso na UENF, este trabalho foi orientado, objetivando a contribuir para uma compreensão mais clara da radiometria, uma vez que, os principais laboratórios que trabalham neste campo estão localizados em países europeus, como Portugal, França, Espanha e Alemanha. A UENF deverá tornar-se pioneira no Brasil e ter um papel importante na caracterização térmica de filmes finos usando o sistema de radiometria. Isto implica na continuação deste trabalho, fortalecendo as parcerias já estabelecidas entre as duas instituições envolvidas neste projeto, a fim de atender às novas demandas locais, ou por meio das influências regionais, nacionais e do exterior, a fim de ajudá-los na melhoria da produção de dispositivos que atendem de maneira precisa as necessidades tecnológicas, industriais, sociais e acadêmicas.

Referencial Teórico

A. O. Guimarães, A. M. Mansanares, V. F. Guimarães, H. R. Paes Jr. and H. Vargas, (2013): *Assessment of the thermal expansion mismatch in lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two layers systems using photoacoustic methodology. Applied Physics Letters* 102, 131910, pp. 1 - 5.

B. K. Bein, J. Bolte, D. Dietzel and A. Had – Daoud, (1998): *Charakterisierung technischer Schichtsysteme mittels IR-Radiometrie thermischer Wellen, tm - Technisches Messen* 65, pp. 387 - 395.

D. D. Awschalom, M. A. McCord and G. Grinstein, (1990): *Observation of macroscopic spin phenomena in nanometer-scale magnets. Physics Review Letters* 65, 783.

E. Hutter and J. H. Fendler, (2004): *Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. Advanced Materials. Volume 16, Issue 19, pp. 1685 - 1706.*

F. A. L. Machado, M. F. Rodrigues, H. Vargas, M. Filgueira and R. T. Faria Jr., (2008): *Thermal Properties of WC-10 wt. (%) Co Alloys. Materials Research, Volume 11, pp. 37 - 41.*

F. Macedo, F. Vaz, M. Torrell, R. T. Faria Jr, A. Cavaleiro, N. P. Barradas, E. Alves, K. H. Junge and B. K. Bein, (2012): *TiO₂ coatings with Au nanoparticles analysed by photothermal IR radiometry. Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 45, Number 10.*

R. T. Faria Jr., V. P. Souza, C. M. F. Vieira, R. Toledo, S. N. Monteiro, J. N. F Holanda and H. Vargas, (2008): *Characterization of Clay Ceramics Based on the Recycling of Industrial Residues – On the Use of Photothermal Techniques to Determine Ceramic Thermal Properties and Gas Emissions during the Clay Firing Process. Applied Clay Science, Volume 42, pp.168 - 174.*

L. Mota, R. Toledo and R. T. Faria Jr., (2009): *Photothermal survey of red clay: measurements of thermal and structural properties. Applied Clay Science Volume 43, pp. 243 - 247.*

L. Mota, M. G. Silva, V. P. Souza, H. Vargas, V. F. Guimarães and H. R. Paes Jr., (2010): *On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layer systems. Thin Solid Films 519, pp. 938 - 942.*

P. E. Nordal and S. O. Kanstad (1979): *Photothermal Radiometry. Physic Scripta 20, 659.*

P. Y. Ge et al, P. Y. Du, J. J. Xu and H. Y. Chen (2009): *One-pot solvothermal synthesis of a Cu₂O/Graphene nanocomposite and its application in an electrochemical sensor for dopamine. Journal Electroanal Chemistry 633, 182.*

R. T. Faria Jr., M. F. Rodrigues, I. A. Esquef, H. Vargas and M. Filgueira, (2005): *On the thermal characterization of a HPHT sintered WC-15% wt Co hard metal alloy. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Volume 23, pp.115 - 118.*

S. N. Monteiro, A. L. D. Skury, G. S. Bobrovnitchii and J. J.A. Rangel, (2008): *Relação entre Morfologia de Defeitos Cristalinos dos Diamantes Sintéticos e a sua Resistência Mecânica. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, Volume 4, pp. 63 - 68.*

Y. Wang and N. Herron, (1991): *Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. Journal Physics Chemistry, 1991, 95 (2), pp. 525 - 532.*

2. Objetivos

Este trabalho de doutoramento foi desenvolvido sob dois aspectos:

2.1 Gerais

- I. Realizar um estudo teórico e aplicado da radiometria fototérmica modulada no *IR*;
- II. Implantar o sistema de radiometria no Brasil, especificamente, no Laboratório de Ciências Físicas - LCFIS da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF;

2.2 Específicos

- I. Produzir amostras de filmes finos no Laboratório de Ciências Físicas da Universidade do Minho, Campus Azurém, na cidade de Guimarães/Portugal;
- II. Caracterizar e determinar as propriedades térmicas dos filmes finos, por meio da radiometria, no Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica e Raman da Escola de Ciências da Universidade do Minho em Braga/Portugal;
- III. Caracterizar amostras metálicas de cobre, chumbo e aço e demonstrar uma nova aplicação da radiometria para materiais sólidos e homogêneos.

3. Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo, foi realizada uma abordagem teórica dos mecanismos de transferência de calor em sólidos, especificamente na seção 3.1, onde se destacou o processo de difusão de calor, principalmente àqueles relacionados à condução, por consequência do aquecimento gerado devido à radiação incidente sobre uma amostra sólida. Com isso, foi ressaltada sua principal contribuição na aquisição de informações pertinentes à caracterização térmica de amostras sólidas. Igualmente, foi feita uma análise pormenorizada dos conceitos de “onda térmica”, empregado nas principais técnicas fototérmicas, sendo estas, discutidas de maneira genérica na seção 3.2.

Não obstante, um estudo detalhado teórico e prático da radiometria fototérmica modulada no infravermelho, foi pormenorizado na seção 3.3, em que foi possível destacar sua relevante contribuição na caracterização térmica de diversos filmes finos e materiais sólidos e homogêneos, sob a forma de lâminas metálicas com variadas espessuras. Além disso, na seção 3.4 foi efetuada uma breve introdução aos filmes finos, ressaltando suas principais características e aplicações tecnológicas, uma vez que estes sistemas foram o foco principal de aplicabilidade da radiometria, na determinação de suas propriedades térmicas, entre elas destacam-se: a difusividade, a razão entre as efusividades, assim como o tempo de difusão e o comportamento térmico em relação à frequência de modulação.

3.1 Princípios Básicos dos Mecanismos de Transferência de Calor em Sólidos

Os mecanismos de transferência de calor estão intrinsicamente relacionados a uma diferença de temperatura existente entre dois pontos distintos de um mesmo meio, ou entre corpos. Na literatura existem três denominações para os mecanismos de transferência de calor, as quais podem ser resumidas em:

- I. **Condução** – Nos sólidos esse processo de transferência de calor ocorre por meio de vibração molecular, ou no caso dos metais, devido, essencialmente, ao movimento dos elétrons. A equação que define o fluxo de calor por unidade de área (q_{cond}), é proveniente da *Lei de Fourier* para o caso de primeira ordem

$$q_{cond} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (W/m^2), \quad (3.1.1)$$

onde o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura ($\partial T / \partial x$) na direção (x) e a (k), onde (k) é definida como a condutividade térmica do material. Esse mecanismo de transferência de energia será pormenorizado na seção 3.1.2.

- II. **Convecção** – Pode ocorrer de duas maneiras distintas nos fluidos: A primeira resume-se no transporte de energia devido a uma diferença de densidade entre as partes envolvidas (microscópica). A segunda, quando um fluido está próximo a uma superfície aquecida (macroscópica). A equação que define o fluxo de calor por unidade de área (q_{conv}) é definida por

$$q_{conv} = h(T_{sup} - T_{fluido}) \quad (W/m^2), \quad (3.1.2)$$

onde o fluxo de calor na convecção é proporcional à diferença de temperatura e (h) representa o coeficiente de transferência de calor na convecção (W/m^2K).

III. **Radiação** – A transferência de energia é decorrente de ondas eletromagnéticas. A equação que define o fluxo máximo dessa radiação (q_{rd}) é proveniente da *Lei de Stefan – Boltzmann* definida por

$$q_{rd} = \varepsilon \sigma_{SB} T^4 \quad (W / m^2), \quad (3.1.3)$$

em que ε - é a emissividade da superfície radiante; σ_{SB} - é a constante de *Stefan – Boltzmann* e T - a temperatura absoluta da superfície.

Assim como o mecanismo da condução de calor na seção 3.1.2, a radiação também receberá um tratamento especial na seção 3.1.1, uma vez que as duas são de fundamental importância para as definições, estudos e desenvolvimento das técnicas propostas nesse trabalho. Além disso, as duas assumem um importante papel para a compreensão da Ciência Fototérmica, mas também contribuem para a efetivação das distintas aplicações presentes no conjunto de técnicas que ela representa. A figura 3.1.1 ilustra, resumidamente, os mecanismos de transferência de calor descritos no parágrafo anterior:

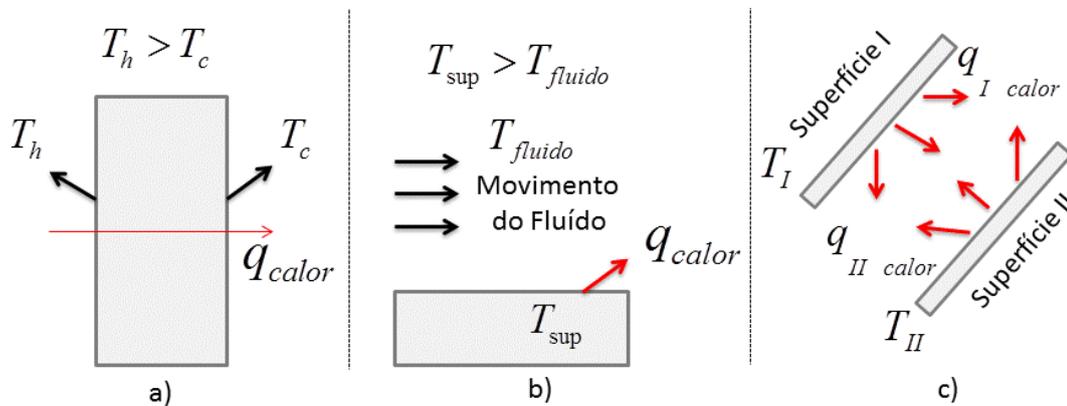


Figura 3.1.1: Configuração dos Mecanismos de Transferência de Calor: (a) Condução; (b) Convecção e (c) Radiação. Adaptado de [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

3.1.1 Princípios Básicos da Radiação Eletromagnética

Todo corpo que apresenta uma dada temperatura diferente do zero absoluto (0 Kelvin) é passível de emitir ondas eletromagnéticas, sob a forma de energia/calor. Essa energia liberada sob a forma de radiação, por meio de ondas eletromagnéticas, encontra-se na faixa espectral do infravermelho. Sendo assim, para quantificá-la é necessário o conhecimento de grandezas físicas importantes, por exemplo, o comprimento de onda (λ). A figura 3.1.1.1 mostra o espectro eletromagnético, onde se destacam as faixas espectrais do visível e do infravermelho, as quais correspondem àquelas utilizadas na técnica da radiometria e da deflexão (Efeito Miragem), objeto de estudo desse trabalho:

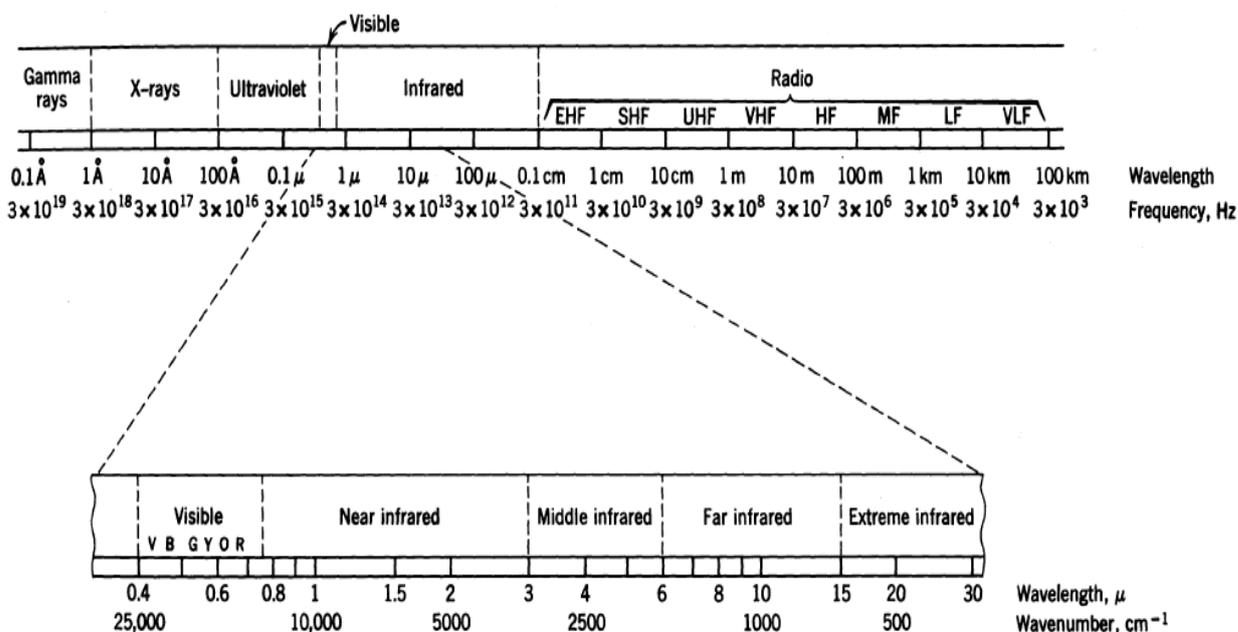


Figura 3.1.1.1: Espectro Eletromagnético [R.D. Hudson, 1969].

A radiação eletromagnética pode ser considerada como um gás de fótons. Este por sua vez, está de acordo com as Leis da Estatística de *Bose–Einstein*, gerando dessa forma uma distribuição de energia, onde o número de estados quânticos ocupados pelos elétrons desse gás de fótons é definido pela equação [A. J. Pointon, 1967] [L. D. Landau, 1968]

$$\bar{n} = \frac{1}{\{e^{[(\varepsilon_k - \mu_{ch})/k_B T]} - 1\}}, \quad (3.1.1.1)$$

onde, $(\varepsilon_k = h\nu)$ é a energia do fóton de frequência (ν) e $(h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ J.s})$ representa a constante de *Planck*; (μ_{ch}) é denominado Potencial Químico; (k_B) constante de *Boltzmann* e por final (T) temperatura absoluta.

Torna-se necessário traçar algumas condições fundamentais para analisar o comportamento desse gás de fótons em uma amostra. Entre elas, o equilíbrio térmico ocorre unicamente por meio da absorção e emissão de fótons pela matéria, em que este número de fótons é variável, uma vez que depende das propriedades químicas e físicas de cada material. Sendo assim, a energia livre dos fótons do gás deve ser mínima para uma dada temperatura T e volume V , o que possibilita descrever a equação: [L. D. Landau, 1968] [W. Nolting, 1994]

$$\mu_{ch} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0. \quad (3.1.1.2)$$

Substituindo os valores de $\mu_{ch} = 0$ e $\varepsilon_k = h\nu$ na equação (3.1.1.1) obtém-se a Distribuição de *Planck*, sob a forma estabelecida na equação

$$\bar{n} = \frac{1}{\{e^{[h\nu/k_B T]} - 1\}}. \quad (3.1.1.3)$$

O número de estados quânticos em um dado intervalo de frequência $[\nu \text{ a } (\nu + d\nu)]$ é determinado pela parcela $(8\pi\nu^2 d\nu/c^3)$, c - é a velocidade de uma onda eletromagnética, em que no vácuo aproxima-se de $\rightarrow (c \cong 3 \times 10^8 \text{ m/s})$. Ao multiplicar essa quantidade de estados quânticos pela equação da distribuição de *Planck*, considerando o mesmo intervalo de frequência acima, é possível determinar o número total de fótons na unidade de volume V

$$dN = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{v^2}{\{e^{[hv/k_B T]} - 1\}} dv. \quad (3.1.1.4)$$

A equação de *Planck* apresentada em (3.1.1.5) retrata a densidade de radiação, em termos da frequência (ν), ou do comprimento de onda (λ). Neste caso, considerando o mesmo intervalo de frequências no espectro e o elemento de energia [$dE = (dN/V)h\nu$], pode-se efetuar a substituição da equação (3.1.1.4) em (dE) - elemento de energia, sendo assim, tem-se a seguinte relação definida como equação de *Planck*

$$dE = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3}{[e^{(hv/k_B T)} - 1]} dv = \frac{8\pi h}{\lambda^5} \frac{1}{[e^{(hc/k_B T \lambda)} - 1]} d\lambda. \quad (3.1.1.5)$$

A radiometria pode ser considerada como um caso especial de energia radiativa $W^0(\lambda, T)$, em que está associada à radiação de um corpo negro, como um tipo de radiação térmica especial, uma vez que a absorção e emissão por parte da amostra se equivale [R. D. Hudson, 1969].

A energia irradiada, a partir do espaço semi-infinito por unidade de área e tempo na gama de comprimentos de onda, é definida através da relação atemporal [A. J. Pointon, 1967]

$$W^0(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{[e^{(C_2/T\lambda)} - 1]}, \quad (3.1.1.6)$$

onde as constantes ($C_1 = 2\pi h c^2 = 37,413 \text{ W}\mu\text{m}^4 / \text{cm}^2$) e ($C_2 = hc / k_B = 14,388 \mu\text{mK}$), cujas unidades estão de acordo com o Sistema Internacional. Nota-se que a dependência da equação (3.1.1.6) está vinculada ao comprimento de onda e à temperatura [M. Q. Brewster, 1992]. A soma de todas as contribuições de energia $W^0(\lambda, T)$ no espectro, em termos do comprimento de onda, se traduz na Lei de *Stefan – Boltzmann*

$$W^0(T) = \int_0^{\infty} W^0(\lambda, T) = \sigma_{SB} T^4, \quad (3.1.1.7)$$

onde $\sigma_{SB} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ (constante de *Stefan – Boltzmann*). A energia total é proporcional a quarta potência da temperatura, o que implica em uma variação relevante da energia, quando ocorre uma pequena alteração na temperatura.

A figura 3.1.1.2 representa um gráfico da densidade de energia radiante de um corpo negro para diferentes temperaturas compreendidas no intervalo entre 300 K a 1500 K :

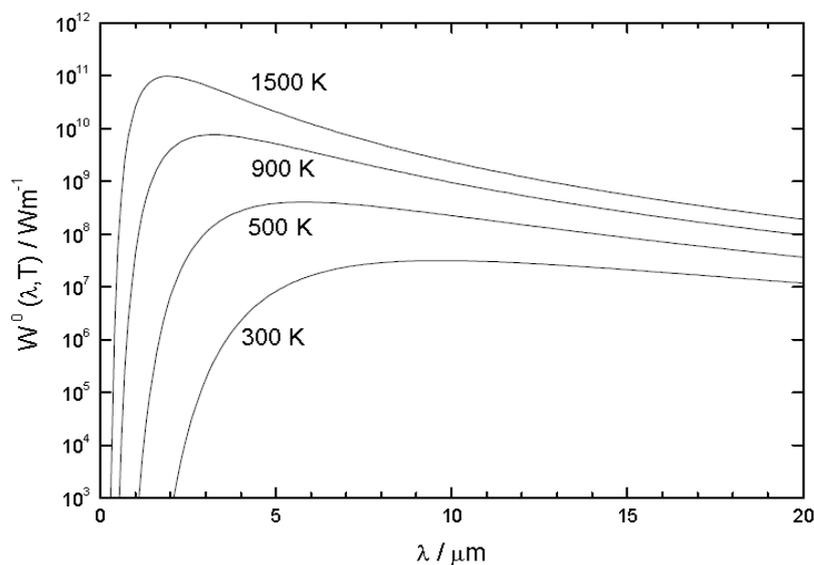


Figura 3.1.1.2: Espectro da Emissão da Radiação de um Corpo Negro para Diferentes Valores de Temperatura [M. Q. Brewster, 1992].

Retomando a equação (3.1.1.6), onde $W^0(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [e^{(C_2/T\lambda)} - 1]}$, pode-se afirmar que a parcela exponencial $e^{(C_2/T\lambda)} \gg \gg 1$. Por essa razão a equação (3.1.1.6) pode ser reescrita segundo o modelo denominado *Limite de Wien*

$$W^0(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{(C_2/T\lambda)}}. \quad (3.1.1.8)$$

Quando a análise é feita para grandes comprimentos de onda e/ou temperaturas a equação (3.1.1.8) pode ser reduzida ao aplicar a expansão de *Taylor*, o que faz com que a parcela $e^{(C_2/T\lambda)} = C_2/\lambda T$. Então, o novo resultado é definido por Limite de *Rayleigh – Jeans*

$$W^0(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{\lambda T}{C_2} = \frac{C_1}{\lambda^4} \frac{T}{C_2} \quad (3.1.1.9)$$

Considerando o espectro da radiação de um corpo negro hemisférico, é possível relacionar os Limites de *Wien*, *Rayleigh – Jeans* com a equação de *Planck* como mostra o gráfico da figura 3.1.1.3:

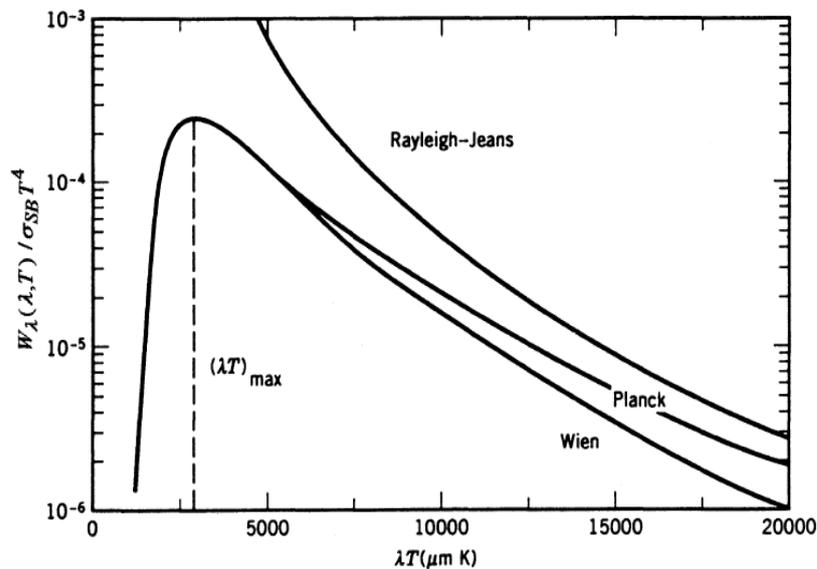


Figura 3.1.1.3: Espectro de Radiação de Energia de um corpo negro hemisférico [M. Q. Brewster, 1992].

No caso de uma superfície real o espectro da radiação é obtido por meio da equação

$$W(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T)W^0(\lambda, T), \quad (3.1.1.10)$$

onde, a emissividade $\varepsilon(\lambda, T)$ é um parâmetro de caracterização das propriedades radiativas da superfície, ou seja, pode ser definida como sendo “a capacidade de um corpo emitir radiação, comparada com a emissão da radiação por um corpo negro à

mesma temperatura” [R. Siegel and J. R. Howell, 1981]. Portanto, a emissividade é um parâmetro que depende da parte estrutural do material, mas também do acabamento de sua superfície, podendo variar de acordo com o comprimento de onda, direção de incidência da radiação e temperatura do material [E. M. Sparrow, 1978]. Um caso especial para os valores da emissividade é atribuído a um tipo específico de material, o qual se comporta como um corpo negro em que $\varepsilon(\lambda, T) = 1$. Para os demais materiais $\varepsilon(\lambda, T) < 1$ [R. D. Hudson, 1969].

As amostras de filmes finos que foram caracterizadas termicamente são formadas basicamente por elementos metálicos e a partir desse momento far-se-á uma análise detalhada do modo de interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação incidente na superfície de um metal pode se decompor em duas partes, uma refletida e outra refratada, esta parcela torna-se responsável pelo aquecimento, resultante do movimento dos elétrons livres, uma vez que a vibração da rede cristalina é mínima comparada à situação anterior. Sendo assim, em sua maioria não contribui na aquisição dos sinais e posterior tratamento dos dados preteridos.

A radiação eletromagnética é formada pela interação simultânea dos campos elétrico (3.3.1.11) e magnético (3.1.1.12), definidos pelas equações de *Maxwell*

$$\nabla^2 E = \mu \left(\varepsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \sigma \frac{\partial E}{\partial t} \right) \quad (3.1.1.11)$$

e

$$\nabla^2 B = \mu \left(\varepsilon \frac{\partial^2 B}{\partial t^2} + \sigma \frac{\partial B}{\partial t} \right) \quad (3.1.1.12)$$

em que μ - é a permeabilidade magnética; ε - é a permissividade absoluta e σ - é a condutividade elétrica da amostra. Se a onda eletromagnética for considerada plana e linearmente polarizada na direção da coordenada z , então as soluções das equações (3.1.1.11) e (3.1.1.12) podem ser escritas como

$$E_{(z,t)} = E_0 e^{[j(kz - \omega t)]} \quad (3.1.1.13)$$

e

$$B_{(z,t)} = B_0 e^{[j(kz - j\omega t + \theta)]} \quad (3.1.1.14)$$

onde ω - é a frequência angular; θ - é a diferença de fase entre os campos elétrico $E_{(z,t)}$ e magnético $B_{(z,t)}$ e k - representa o número de onda complexo de um material resistivo, o qual possui a capacidade de absorver a radiação eletromagnética (óptica) e convertê-la em calor. O número de onda é definido por

$$k = k_r - jk_i \quad (3.1.1.15)$$

Ao substituir as soluções em (3.1.1.13) e (3.1.1.14) nas respectivas equações do campo elétrico e magnético, chega-se ao resultado

$$k = \mu\omega(\varepsilon\omega + j\sigma) \quad (3.1.1.16)$$

Com base na expressão que define o número de onda complexo k , determina-se as expressões que descrevem a parte real do número de onda k_r , assim como a parte imaginária k_i . Esta por sua vez representa a atenuação sofrida pela onda eletromagnética à medida que a profundidade de penetração da radiação aumenta, então

$$k_r = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} + 1 \right]^{(1/2)} \quad (3.1.1.17)$$

e

$$k_i = \omega \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} - 1 \right]^{(1/2)}. \quad (3.1.1.18)$$

A profundidade de penetração (δ) da onda eletromagnética no metal é inversamente proporcional à atenuação (k_i) sofrida por ela e ao próprio comprimento de onda da radiação incidente, porém diretamente proporcional ao índice de refração imaginário (n_i) [D.J. Griffiths, 1989] [F. L. Pedrotti and S. J. L. Pedrotti, 1996]

$$\delta = \frac{1}{k_i} = \frac{2\pi n_i}{\lambda}. \quad (3.1.1.19)$$

Dessa forma, o índice de refração do meio também representa uma quantidade complexa definida por $n = n_r - jn_i$, assim como o número de onda complexo, o índice de refração está associado à absorção de radiação pelo metal, logo [F. L. Pedrotti and S. J. L. Pedrotti, 1996]

$$n_r = c \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} + 1 \right]^{(1/2)} \quad (3.1.1.20)$$

e

$$n_i = c \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon\omega}\right)^2} - 1 \right]^{(1/2)}. \quad (3.1.1.21)$$

Na situação em que um material não é absorvente, ou seja, transparente, o índice de refração imaginário é nulo e a parte real pode ser associada ao número de onda real pela expressão

$$n_r = \frac{ck_r}{\omega} \quad (3.1.1.22)$$

Contudo, essas afirmações permitem concluir que a aplicação de radiação na faixa espectral do visível por um *laser* de alta potência e sua respectiva modulação na faixa de frequências citadas acima, faz-se suficiente para a determinação dos parâmetros de interesse, associados a uma montagem experimental eficaz. Sendo assim, essas considerações permitem reescrever as equações (3.1.1.17) e (3.1.1.18) da seguinte forma

$$k_r \cong k_i \cong \sqrt{\frac{\omega\sigma\mu}{2}} \quad (3.1.1.17a)$$

e

$$\delta = \frac{1}{k_i} \cong \sqrt{\frac{2}{\omega\sigma\mu}} \quad (3.1.1.18a)$$

As expressões que descrevem os campos elétrico (3.1.1.13) e magnético (3.1.1.14), respectivamente, podem ser reescritas em função da profundidade de penetração da onda eletromagnética, então

$$E_{(z,t)} = E_0 e^{(-z/\delta)} \cos \left[\omega t - \left(\frac{z}{\delta} \right) \right] \vec{u}_x \quad (3.1.1.13a)$$

e

$$B_{(z,t)} = B_0 e^{(-z/\delta)} \cos \left[\omega t - \left(\frac{z}{\delta} \right) - \left(\frac{\pi}{4} \right) \right] \vec{u}_x \quad (3.1.1.14a)$$

As equações (3.1.1.13a) e (3.1.1.14a) atendem às condições consideradas acima para uma onda eletromagnética plana e polarizada e por essa razão as tornam soluções gerais para os campos elétrico e magnético. Com isso, é possível determinar o valor médio da energia por unidade de área que chega à superfície da amostra, utilizando o *Teorema de Poynting*, por meio da expressão

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} E_0^2 \frac{k_r}{\omega \mu} e^{(-\beta_s z)} \hat{k}, \quad (3.1.1.23)$$

em que β_s - é o coeficiente de absorção ótica da amostra, o qual pode ser interpretado por

$$\beta_s = 2k_i = \frac{2\omega n_i}{c} = \frac{4\pi n_i}{\lambda}. \quad (3.1.1.24)$$

Algumas considerações acerca das equações e do comportamento das ondas eletromagnéticas podem ser feitas, entre elas a equação (3.1.1.23) permite afirmar que a intensidade da radiação incidente sofre uma atenuação da ordem de $(1/e)$ para uma profundidade (δ) e dependerá diretamente das características do material analisado, uma vez que está relacionada ao coeficiente de absorção ótica (β_s) da amostra, que por sua vez, é fortemente dependente da frequência da radiação incidente.

A teoria sobre o comportamento de uma onda eletromagnética em um metal torna-se ampla, quando alguns parâmetros físicos não são considerados constantes, por exemplo, a condutividade elétrica (σ_e) , a permeabilidade magnética (μ_{mag}) e a permissividade e/ou constante dielétrica (ϵ) . Segundo *Mark Fox [M. Fox, 2003]* é possível descrever a condutividade elétrica por meio

$$\sigma_e = \frac{Ne^2}{m(\gamma - i\omega)}, \quad (3.1.1.25)$$

onde N - é o número total de fótons por unidade de volume, m e e , são respectivamente a massa e a carga do elétron, enquanto que γ - é o coeficiente de amortecimento dos elétrons livres. Com isso, a condutividade elétrica do metal torna-se independente da frequência, na situação de baixas frequências, porque a parte imaginária que a descreve assume um valor desprezável, isso implica em

$$\sigma_e = \frac{Ne^2}{m(\gamma - \omega)}. \quad (3.1.1.26)$$

No decorrer deste capítulo, a onda eletromagnética foi tratada como um gás de fótons. A partir desse conceito estão sendo desenvolvidas algumas expressões matemáticas que descrevam a interação da radiação com a matéria. Portanto, é comum nesse tipo de interação, considerá-la como um plasma, onde as constantes $\mu = \mu_0$ e $\varepsilon = \varepsilon_0$ assumem essas equivalências, ou seja, condições de contorno, então o número de onda pode ser reescrito da seguinte forma [M. Fox, 2003]

$$k = \sqrt{\frac{(\omega^2 - \omega_p^2)}{c^2}}. \quad (3.1.1.17b)$$

Na equação (3.1.1.17b) a quantidade ω_p é definida como frequência de plasma e está diretamente relacionada com a interação da radiação com a matéria, sob os seguintes aspectos:

- Se ω_p for maior que a frequência da radiação, as ondas eletromagnéticas se propagam com atenuação e por essa razão temos um condutor metálico absorvente, isso implica um número de onda complexo.
- Se ω_p for menor que a frequência da radiação, as ondas eletromagnéticas se propagam sem sofrerem atenuação e por essa razão temos um condutor metálico transparente, isso implica um número de onda real.

A frequência de plasma ω_p pode ser quantificada por meio da equação:

$$\omega_p = e \sqrt{\frac{N}{m\epsilon_0}} \quad (3.1.1.27)$$

A interação da radiação com os sólidos pode ocorrer de maneiras distintas, principalmente, porque essas interações estão associadas às características peculiares dos sólidos, por exemplo, a mesma radiação apresentará comportamento diferente se incidir sobre uma amostra opaca, ou transparente. Elas podem ser identificadas como sendo a reflexão, absorção, propagação e transmissão e de uma maneira geral podem ser representadas macroscopicamente segundo a figura (3.1.1.4):

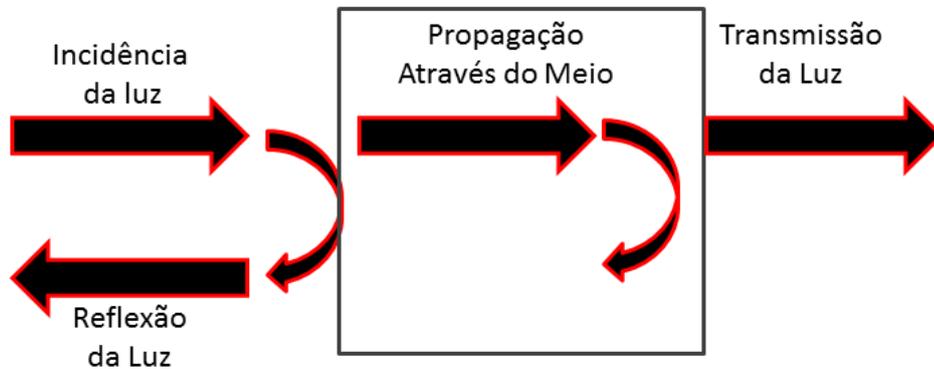


Figura 3.1.1.4: Esquema das diversas formas de interação entre a Luz Incidente (Radiação e/ou Onda Eletromagnética) e um meio sólido: Reflexão, propagação e Transmissão [M. Fox, 2003].

A Reflectância (R) e Transmitância (T) são dois parâmetros relevantes no estudo das propriedades óticas e térmicas da matéria. Elas são definidas pelas equações

$$R = \frac{J_r}{J_i} = \frac{\langle S_r \rangle \cos \theta_r}{\langle S_i \rangle \cos \theta_i} = \frac{\langle S_r \rangle}{\langle S_i \rangle} \quad (3.1.1.28)$$

e

$$T = \frac{J_t}{J_i} = \frac{\langle S_t \rangle \cos \theta_t}{\langle S_i \rangle \cos \theta_i} \quad (3.1.1.29)$$

Nas equações (3.1.1.28) e (3.1.1.29) a quantidade (J_i) representa a potência da onda eletromagnética que incide sobre um elemento de área infinitesimal e pode ser definida matematicamente por [M. Fox, 2003]

$$J_i = \left| \langle S \rangle \hat{n}_s \right| = \left| \frac{\epsilon v E_0^2 \hat{n}_s}{2} \right|, \quad (3.1.1.30)$$

em que v - é a velocidade de propagação da onda eletromagnética no material e \hat{n}_s - é o vetor normal à superfície de incidência da radiação. Além disso, J_r e J_t , são respectivamente, a potência refletida e transmitida. Contudo, por conservação da energia pode ser estabelecida a relação $J_i = J_r + J_t$.

Utilizando os valores médios dos vetores descritos pela Teoria de *Poynting*, é possível estabelecer as grandezas físicas $\langle S_i \rangle$, $\langle S_r \rangle$ e $\langle S_t \rangle$, por meio das seguintes equações [M. Fox, 2003]

$$\langle S_i \rangle = \frac{\epsilon_i v_i E_{0i}^2 \hat{k}}{2}, \quad (3.1.1.23a)$$

$$\langle S_r \rangle = \frac{\epsilon_r v_r E_{0r}^2 \hat{k}}{2} \quad (3.1.1.23b)$$

e

$$\langle S_t \rangle = \frac{k_r E_{0t}^2}{2\omega\mu} e^{(-\beta_s z)} \hat{k}. \quad (3.1.1.23c)$$

Contudo, as equações que descrevem os valores para Refletância (R) e Transmitância (T), considerando que as frequências de incidência e reflexão, assim como as constantes de permissividade (dielétricas) são iguais, por estarem no

mesmo meio e a constante de permeabilidade magnética assumir o valor de μ_0 , podem ser definidas por [M. Fox, 2003]

$$R = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right)^2 \quad (3.1.1.28a)$$

e

$$T = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right)^2 \frac{n \cos \theta_t}{\cos \theta_i} \cdot \quad (3.1.1.29a)$$

Um caso particular e de tamanha aplicação experimental consiste em considerar, no processo de alinhamento do feixe incidente, que a incidência sobre a amostra ocorra de forma perpendicular, então as quantidades físicas Refletância e Transmitância podem ser reescritas em termos do índice de refração, outrora definido, então

$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + n_1^2}{(n+1)^2 + n_1^2} \quad (3.1.1.28b)$$

e

$$T = \left| \frac{2\sqrt{n}}{n+1} \right|^2 = \frac{4n_r + n_i^2}{(n_r + 1)^2 + n_i^2} \cdot \quad (3.1.1.29b)$$

As equações que determinam os parâmetros físicos descritos acima estão diretamente relacionadas à compreensão das técnicas que utilizam o efeito fototérmico para a determinação de algumas propriedades térmicas e óticas para uma gama de materiais, os quais abrangem os três estados físico da matéria. Este efeito foi pormenorizado na 3.2, onde foi realizada uma discussão acerca da Ciência Fototérmica. Por exemplo, os metais são considerados bons condutores, uma vez que possuem valores acima de $1,0 \times 10^7 \text{ S/m}$ e a profundidade de penetração da onda

eletromagnética sempre estará associada ao inverso da condutividade, da permeabilidade e da frequência. Contudo, é de tamanha sensibilidade á aquisição dos sinais, como resposta ao processo de difusão de calor na superfície e no interior das amostras analisadas, uma vez que a profundidade de penetração em alguns metais, como o cobre e a prata, são da ordem de nanômetros. Essa análise é fundamental para descrever a importância de se trabalhar nas modulações de amplitudes às baixas frequências, aproximadamente, às de radiofrequência para a determinação das propriedades óticas e térmicas dos materiais, principalmente os metálicos, porque quanto maior a frequência, menor será a profundidade de penetração da radiação incidente.

3.1.2 Desenvolvimento do Conceito de “Ondas Térmicas” e sua Aplicação ao Processo de Difusão de Calor em Sólidos

O termo onda térmica, referido na radiometria, deflexão e nas demais técnicas fototérmicas citadas na seção 3.2, é proveniente da oscilação periódica da temperatura em uma amostra, provocada por uma excitação (aquecimento) também periódica. Tudo isso é resultado do processo de difusão de calor em meios sólidos.

A difusão de calor em sólidos não apresenta soluções triviais, ao contrário existe um grau considerável de complexidade na elaboração de uma teoria que atenda aos parâmetros físicos e matemáticos que a envolve. Sendo assim, algumas soluções possíveis são resultados de aproximações, das condições de contorno estabelecidas, das características estruturais, físicas e químicas do material a ser analisado, por exemplo, se são homogêneos e isotrópicos, ou se possuem uma geometria bem definida [H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, 1984]. Como foi dito, os mecanismos de transferência de calor podem ser: condução, convecção e radiação. No entanto, em sólidos a convecção torna-se inexistente e a radiação contribui com uma parcela ínfima, uma vez comparada ao mecanismo de condução [H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, 1984].

A condução de calor em sólidos está associada à vibração da rede cristalina - fônons, ou ao movimento de elétrons livres no material. A Lei de *Wiedemann – Franz* estabelece uma relação linear entre a condutividade térmica (K) com sua respectiva condutividade elétrica (σ_{el}) de materiais metálicos, segundo a equação

$$k = \sigma_{el} \cdot T = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e_{el}} \right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} \quad (\text{W}\Omega/\text{K}^2), \quad (3.1.2.1)$$

onde T - é representa a temperatura, k_B - é a constante de *Stefan-Boltzmann* e e_{el} - é a carga do elétron. Nos metais, a predominância da condução de calor é consequência do movimento realizado pelos elétrons livres, enquanto no diamante e alguns semicondutores esse mecanismo de transferência de energia é proveniente da vibração da rede cristalina. A tabela 3.1.2.1 apresenta valores para as

condutividades elétricas e térmicas de alguns materiais específicos e de tamanha utilização industrial e acadêmica [F. Macedo, 2001]:

Tabela 3.1.2.1: Condutividade Elétrica e Térmica de alguns Materiais [F. Macedo, 2001].

Materiais	$\sigma_{el} (\Omega/m)^{-1}$	$K (W/mK)$
Diamante	$<10^{-14}$	$(2.2 - 3.3) \times 10^3$
Prata	6.3×10^7	429
Cobre	5.9×10^7	401
Ouro	4.2×10^7	317
Alumínio	3.6×10^7	238
Chumbo	4.8×10^6	35
Grafite	1.0×10^5	5–150
Silício	4.3×10^{-4}	150
Germânio	2.2	60
Polietileno	$<10^{-14}$	(0.1–0.22)

No estudo e desenvolvimento das teorias que regem a propagação de calor em sólidos, é possível descrever uma série de equações capazes de formalizar os conceitos para cada situação específica. A *Lei de Fourier* estabelecida em 1822 afirma, na maneira mais singular, que a taxa de condução de calor (energia térmica) por unidade de área em um sólido pode ser descrita por

$$Q_{\text{int}} = -k\nabla T . \quad (3.1.2.2)$$

O estudo de ondas térmicas, geradas pela excitação provocada por um feixe de energia modulado sobre uma amostra sólida, possibilita a compreensão das propriedades térmicas e óticas de um material, assim como o fluxo de calor no mesmo. Segundo *Carslaw e Jaeger* [H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, 1984], as ondas térmicas geradas em um sólido, devido aos processos microscópicos de excitação, estão de acordo com as equações de difusão de calor, as quais descrevem o comportamento espacial e temporal da distribuição de temperatura no interior da estrutura (corpo) analisada

$$\rho(\vec{x}, T)c(\vec{x}, T)\frac{\partial T(\vec{x}, T)}{\partial t} = -\nabla F(\vec{x}, t, T) + Q(\vec{x}, T), \quad (3.1.2.3)$$

em que ρ - é a massa específica do sólido (Kg/m^3), c - é o calor específico ($J/Kg.K$). Além disso, o fluxo de calor $F(\vec{x}, t)$ na equação (3.1.2.3) está relacionado com o gradiente de temperatura $\nabla T(\vec{x}, t)$ no sólido

$$F(\vec{x}, t) = -k(\vec{x}, t)\vec{\nabla}T(\vec{x}, t), \quad (3.1.2.4)$$

onde o parâmetro (k), poderá variar na coordenada espacial (\vec{x}) e temporal (t), dependendo das composições químicas, físicas e estruturais do material analisado. Sob este aspecto, a amostra se comportará como um meio semi-infinito homogêneo e isotrópico, onde sua superfície estará sujeita à incidência de radiação modulada, ou pulsada, então a intensidade desta radiação pode ser descrita pela seguinte equação

$$I(x, t) = \frac{I_0}{2} [1 + \cos(2\pi ft)] \rightarrow I(x, t) = \frac{I_0}{2} \text{Re}(1 + e^{ift})e^{-\beta_s x}, \quad (3.1.2.5)$$

onde $f_{(Hz)}$ - é a frequência de modulação da fonte de radiação responsável pelo aquecimento. A distribuição de calor, fornecido pela fonte, é deduzida da equação proveniente da *Lei de Lambert – Beer* definida pela equação (3.1.2.6). Esta permite afirmar que: a intensidade da radiação incidente sobre a amostra poderá ser absorvida de maneira parcial, ou total. Mesmo ocorrendo uma absorção parcial da radiação, haverá um aquecimento na superfície da amostra e a difusão de calor para o interior da mesma, em que dependerá, diretamente, da parcela de radiação absorvida em sua superfície. Desta forma, a quantidade está de acordo com a equação

$$Q(x, t) = -\eta_s \frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = \text{Re} \left[\frac{1}{2} \eta_s \beta_s I_0 e^{-\beta_s x} e^{ift} \right], \quad (3.1.2.6)$$

onde η_s - é a eficiência da absorção da radiação pelo material.

Nesse primeiro momento foi desconsiderada a parte contínua da temperatura (D.C.) e a notação (Re) que aparece na equação (3.1.2.6), faz jus à parte real da solução, onde a parte imaginária é representada por $j = \sqrt{-1}$. Além disso, β - é o coeficiente de absorção ótica da amostra (sólida) na faixa espectral do visível e η - representa a eficiência de conversão fototérmica, definida como a razão entre a Intensidade total Incidente I_0 , com aquela transformada em calor/aquecimento $I_{(x,t)}$. Contudo, os parâmetros β e η são funções do comprimento de onda da radiação incidente, portanto dependem do tipo de radiação utilizada como fonte de aquecimento.

Se o diâmetro de aquecimento na amostra for maior que o comprimento de difusão térmica μ_{th} e a área de detecção do detector, então é possível considerar um gradiente de temperatura unidimensional na equação de difusão térmica, logo

$$(\rho c)_{(T)} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] + Q(\bar{x}, T). \quad (3.1.2.7)$$

Uma amostra sólida ao receber e absorver a radiação proveniente de uma fonte de excitação modulada, em amplitude, apresenta uma equação específica para o processo de difusão de calor, como foi definida em (3.1.2.7), devido à variação de temperatura $T(x,t)$ experimentada pela mesma. A variação de temperatura pode ser dividida em duas partes: $T^{dc}(x)$ - representa a parte contínua da temperatura e $T^t(x,t)$ a parcela variável, ambas identificadas na equação

$$T(x,t) = T^{dc}(x) + T^t(x,t). \quad (3.1.2.8)$$

Nos procedimentos experimentais adotados nesse trabalho, tem-se que, no estudo em questão, apenas a parcela variável da temperatura é relevante na definição das equações responsáveis pela geração do sinal fototérmico e que posteriormente, permitirão determinar as propriedades térmicas das amostras analisadas. Sendo assim, a equação (3.1.2.8) pode ser reescrita sob o seguinte formalismo

$$T_s^t(x, t) = T(x)e^{jft} \quad (3.1.2.9)$$

Portanto, a taxa de variação de temperatura no sólido poder ser definida como sendo

$$\frac{\partial T_s^t(x_s, t)}{\partial t} = \left[\alpha_s \frac{\partial^2 T^t(x_s, t)}{\partial x_s^2} \right] + \frac{\eta \beta_s I_0}{2(\rho c)_s} e^{-\beta_s x} \operatorname{Re}\{e^{jft}\}. \quad (3.1.2.10)$$

Uma solução viável da equação (3.1.2.10) para o desenvolvimento do modelo teórico empregado na difusão de calor em amostras sólidas e gasosas foi estabelecida por *Carslaw e Jaeger, Bein* e colaboradores [*H. S. Carslaw and L. C. Jaeger, 1959*] [*B. K. Bein et al, 1989*], segundo as equações

$$T_s^t(x, t) = \left[A_s e^{\sigma_s x} + B_s e^{-\sigma_s x} + C_s e^{-\beta_s x} \right] e^{jft} \quad (3.1.2.11)$$

e

$$T_g^t(x, t) = \left[A_g e^{\sigma_g x} + B_g e^{-\sigma_g x} \right] e^{jft}. \quad (3.1.2.12)$$

A figura 3.1.2.1 ilustra um esquema geométrico arbitrário das regiões descritas acima com as respectivas grandezas físicas envolvidas, como as notações do fluxo de calor W proveniente da fonte e da amostra, assim como a incidência da Radiação I_0 e os possíveis limites espaciais x , os quais delimitam as regiões fronteiriças entre os meios sólido e gasoso:

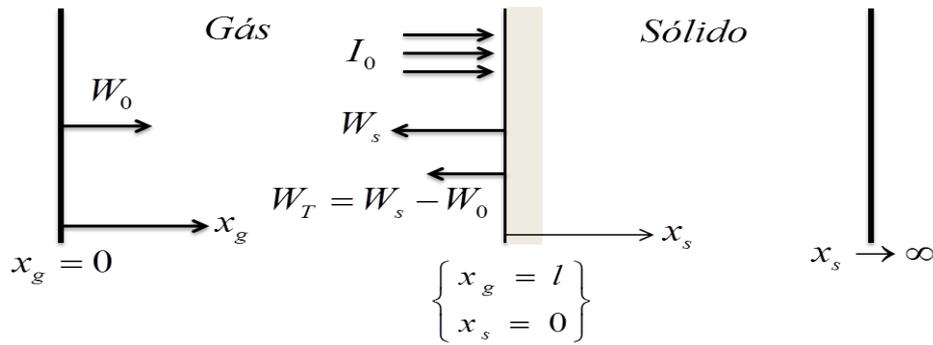


Figura 3.1.2.1: Esquema Geométrico da Incidência de Radiação em Sólido em Contato com uma Região de Gás [A. Haj-Daoud, 1999].

De um modo geral, a acepção teórica dos conceitos envolvidos nos estudos das ondas térmicas aplicado à radiometria, é comum considerar apenas as contribuições da radiação (fonte) e condução (amostra), uma vez que as mudanças de temperatura ocorridas na interface gás – sólido, não expressam de maneira relevante uma corrente de convecção, capaz de atribuir uma parcela quantitativa aos sinais da amplitude e fase dos sinais medidos, tão pouco na aquisição dos dados para fins de estudos [A. Salazar and A. Sánchez-Lavega, 1994]. É fundamental estabelecer algumas condições de contorno para tratar o caso especial da transferência de calor por radiação/condução, visualizada no modelo esquemático da figura 3.1.2.1, onde se destacam [A. Haj-Daoud, 1999] [F. Macedo, 2001]:

- I- Nas superfícies, $x_g = 0$, a variação de temperatura assume valores bem definidos:

$$T_g^t(0, t) = T_s^t(l_s, t) = 0 \quad (3.1.2.13)$$

- II- Na interface gás / sólido considerar-se-á uma temperatura constante, logo:

$$x_g = l, x_s = 0 \rightarrow T_g^t(l_g, t) = T_s^t(0, t) \quad (3.1.2.14)$$

- III- O Fluxo de Calor contínuo na interface gás/sólido será obtido levando em consideração a seguinte igualdade:

$$k_g \frac{\partial T_g^t(x_g, t)}{\partial x_g} \Big|_{x_g=l_g} = k_s \frac{\partial T_s^t(x_s, t)}{\partial x_s} \Big|_{x_s=0} . \quad (3.1.2.15)$$

Segundo *Almond e Patel* [*D.P. Almond and P. M. Patel, 2006*], há soluções previstas para as equações (3.1.2.11) e (3.1.2.12), desde que considere a componente periódica da solução. Nestas mesmas equações o termo (σ), denominado vetor de onda complexo, é definido por meio da equação

$$\sigma = (1 + j)\sqrt{\pi f / \alpha}, \quad (3.1.2.16)$$

em que σ - representa um termo complexo. Na equação (3.1.2.16) é de fundamental importância ressaltar que o termo (α), presente na equação do vetor de onda complexo, é um dos principais parâmetros térmicos a ser determinado nesse trabalho, o qual se refere à difusividade térmica. Além disso, ele pode ser definido por meio da equação:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (3.1.2.17)$$

Outro parâmetro importante a ser discutido que aparece intrinsecamente nas equações é:

$$\mu_{th} = \sqrt{\alpha / \pi f}, \quad (3.1.2.18)$$

em que μ_{th} - é definido por comprimento de difusão térmica, o qual depende da frequência de modulação (f), mas também da difusividade térmica do material (α). Nesse sentido é relevante ressaltar que, quanto maior a frequência de modulação, menor será a penetração da onda térmica em seu interior. No entanto, nas situações de baixas frequências e grandes difusividades térmicas, a radiação, sob a forma de onda térmica, penetrará consideravelmente na amostra. Sendo assim, haverá uma gama de informações provenientes da amostra por conta desse formalismo. O comprimento de difusão térmica, fisicamente expressa à atenuação com que a amplitude da onda térmica é fortemente amortecida no interior da amostra. No caso particular em que ($x_{th} = \mu_{th} = \sqrt{\alpha / \pi f}$) \rightarrow a radiação decai de ($1/e$) do seu valor inicial.

Contudo, os termos A e B presentes as equações (3.1.2.11) e (3.1.2.12), são constantes que dependem das condições de contorno empregadas na solução das equações estabelecidas acima, por exemplo, a equação (3.1.2.11). Além disso, a constante C_s , refere-se à parcela não homogênea do sólido e é obtida por meio da equação

$$C_s = -\frac{\eta_s I_0}{2k_s \beta_s \left[1 - \left(\frac{\sigma_s}{\beta_s} \right)^2 \right]}. \quad (3.1.2.19)$$

Tendo em vista a gama de condições estabelecidas nos parágrafos anteriores, no que diz respeito ao comportamento das ondas térmicas nas interfaces gás/ sólido, das condições de continuidade do fluxo modulado de calor na amostra, além das considerações feitas acerca da temperatura, é possível determinar os parâmetros A_s e B_s . Estas são informações pertinentes às amostras, as quais se enquadram no interesse deste trabalho e não àquelas relativas ao gás (A_g e B_g), junto à superfície. Portanto, as equações são definidas por [A. Haj-Daoud, 1999]

$$A_s = 0$$

$$B_s = -C_s \frac{\beta_s}{\sigma_s} \frac{\left[1 + (R+g) \frac{\sigma_s}{\beta_s} \right]}{[1+R+g]} \Rightarrow \begin{cases} R = \frac{4\varepsilon_s \sigma_{SB} \bar{T}_s^3(0)}{k_s \sigma_s} = |R| = \frac{2\sqrt{2}\varepsilon_s \sigma_{SB} \bar{T}_s^3(0)}{\sqrt{\pi\omega} \sqrt{(k\rho c)_s}} \\ g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s \tanh(\sigma_g l_g)} \rightarrow \tanh(\sigma_g l_g) \cong 1 \\ \text{então} \rightarrow g = \frac{\sqrt{(k\rho c)_g}}{\sqrt{(k\rho c)_s}} \end{cases} . \quad (3.1.2.20)$$

A solução complexa da equação (3.1.2.11), dependente da frequência de modulação da radiação incidente na superfície da amostra, capaz de promover o aquecimento periódico e conseqüentemente a difusão de calor, ao longo de seu

volume. Tudo isso traz informações sobre as ondas térmicas, portanto se $x_s = 0$, logo

$$T'_s(x_s, t) = \frac{\eta_s I_0}{2e_s \sqrt{2\pi f} \left[1 - \left(\frac{\sigma_s}{\beta_s} \right)^2 \right]} \left[\frac{\left[1 + (R + g) \frac{\sigma_s}{\beta_s} \right]}{\left[1 + (R + g) \right]} - \frac{\sigma_s}{\beta_s} \right] e^{[i(2\pi f t - \pi/4)]} \quad (3.1.2.11a)$$

A equação (3.1.2.11a), em outras palavras, define o aquecimento periódico do sólido dependente da variação de temperatura na amostra, seja ela no espaço/tempo, por essa razão esse pode ser interpretado como uma onda térmica [D. P. Almond and P. M. Patel, 2006]. Portanto, o processo de difusão de calor em um sólido, quando ocorre na mesma frequência de modulação do feixe incidente, responsável pelo aquecimento é considerado uma onda térmica [A. Salazar and A. Sánchez – Lavega, 1994 and 1996]. O sub índice (s) que aparece nas equações, em particular a (3.1.2.11a), equivale à contribuição da amostra, que por sua vez é formada, integralmente, pelo revestimento e substrato. Sendo assim, os parâmetros (σ_s) e (β_s) referem-se a uma relação entre o revestimento e o substrato, uma vez que, a parcela quantitativa do fluido adjacente (ar atmosférico) implica em um valor desprezável, por essa razão, não é apresentado nas equações que definem as variações de temperaturas na amostra responsáveis para geração dos sinais. Estes por sua vez, poderão estabelecer informações acerca das propriedades térmicas de interesse.

A partir desse resultado apresentado na equação (3.1.2.11a) torna-se fundamental ressaltar alguns parâmetros importantes, entre eles, o coeficiente de reflexão térmica R , é um número complexo que representa a perda de calor por radiação na interface gás/sólido, por essa razão está representado em módulo. Além disso, é um parâmetro dependente da temperatura da amostra, das propriedades óticas do material e da frequência de modulação. Contudo, é um termo crucial para estabelecer as propriedades térmicas dos filmes finos; $e = \sqrt{(k\rho c)_s} \rightarrow$ efusividade térmica ($W_s^{1/2} / Km^2$); g - estabelece uma razão entre as efusividades térmicas. Este

parâmetro pode ser definido como a razão entre as efusividades térmicas nos filmes finos, o que o torna essencial para promover a caracterização térmica dos mesmos [A. Haj-Daoud, 1999].

Na seção 3.3, especificamente nas seções (3.3.3.1), (3.3.3.2) e (3.3.3.3), foram deduzidas, as expressões que regem o sinal modulado da radiometria para as amostras bicamadas, ou seja, os filmes finos, mas também de amostras sólidas homogêneas e opacas. Além disso, far-se-á uso da solução da equação (3.1.2.11a), a fim de estabelecer as equações fundamentais, que permitam caracterizar as propriedades térmicas das amostras de interesse.

3.2 A Ciência Fototérmica e suas Principais Técnicas

A Ciência Fototérmica engloba uma série de técnicas, dentre elas a Espectroscopia Fotoacústica, Lentes Térmicas, Deflexão Fototérmica, Radiometria Fototérmica e, genericamente, os fenômenos que se baseiam na conversão de energia ótica em energia térmica. Isso permite uma gama de aplicações a uma série de materiais abrangendo os três estados físicos da matéria: sólido, líquido, ou gasoso. Essa conversão pode está associada a algumas particularidades do material absorvente, uma vez que, tal efeito, é pertinente à excitação dos estados eletrônicos de átomos e/ou moléculas e, por conseguinte, há emissão de ondas eletromagnéticas não radiativas, sob a forma de energia/calor. Esse fenômeno é definido por Efeito Fototérmico [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

O Efeito Fototérmico está associado à interação da radiação com a matéria, em que esta, absorve a radiação incidente proveniente de uma fonte modulada e/ou pulsada e a converte em calor. Desta forma, origina-se um aquecimento local/regional no material. Sendo assim, este efeito dependerá das propriedades químicas, estruturais, térmicas e óticas da amostra [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

A determinação das propriedades térmicas de materiais está associada a duas classes de: os estacionários e não os estacionários. Na primeira situação, há desvantagem, quanto ao tempo de realização do experimento, porque requer um período de longa duração, além das perdas de energia por radiação influenciarem diretamente nos resultados, exigindo um controle rigoroso, porém torna-se difícil controlá-las [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996]. A segunda situação, os não estacionários, abrange as técnicas de interesse nesse trabalho, porque possuem algumas vantagens sobre o primeiro, principalmente por demandar um tempo menor para a realização experimental e existir a real possibilidade de controle das perdas por radiação. Estes aspectos, menor tempo e diminuição das perdas por radiação, associadas, permitem estabelecer as condições de contorno apropriadas à execução do método proposto [F. Macedo, 2001] [P. Prior, 2005].

De maneira geral, as técnicas fototérmicas estão vinculadas a dois fatores comuns, em que todas necessitam de promover um aquecimento na amostra de

interesse, este proporcionado por uma fonte modulada, ou pulsada (por exemplo, um *laser*) e observar às variações de temperatura ocorridas na amostra, além das possíveis perturbações, as quais estão associadas às especificidades de cada técnica. Por exemplo, a radiometria, avalia e quantifica a quantidade de radiação no infravermelho proveniente da amostra; a Deflexão fototérmica, na sua configuração mais usual, estuda a variação angular do feixe de prova ao atravessar uma atmosfera sobre a amostra, após receber a incidência de um feixe de excitação e gerar um gradiente de temperatura; a Espectroscopia Fotoacústica quantifica as ondas acústicas, por meio de um microfone, devido à variação de pressão sofrida pela amostra ao ser aquecida; a Deformação Fototérmica quantifica a deformação termo-elástica sofrida pela amostra, enquanto a Detecção Fotopiroelétrica analisa o sinal da onda térmica, amplitude e fase, que penetrou e atravessou a amostra. [F. Macedo, 2001] [P. Prior, 2005]. A figura 3.2.1 resume basicamente as técnicas e os efeitos mencionados neste parágrafo:

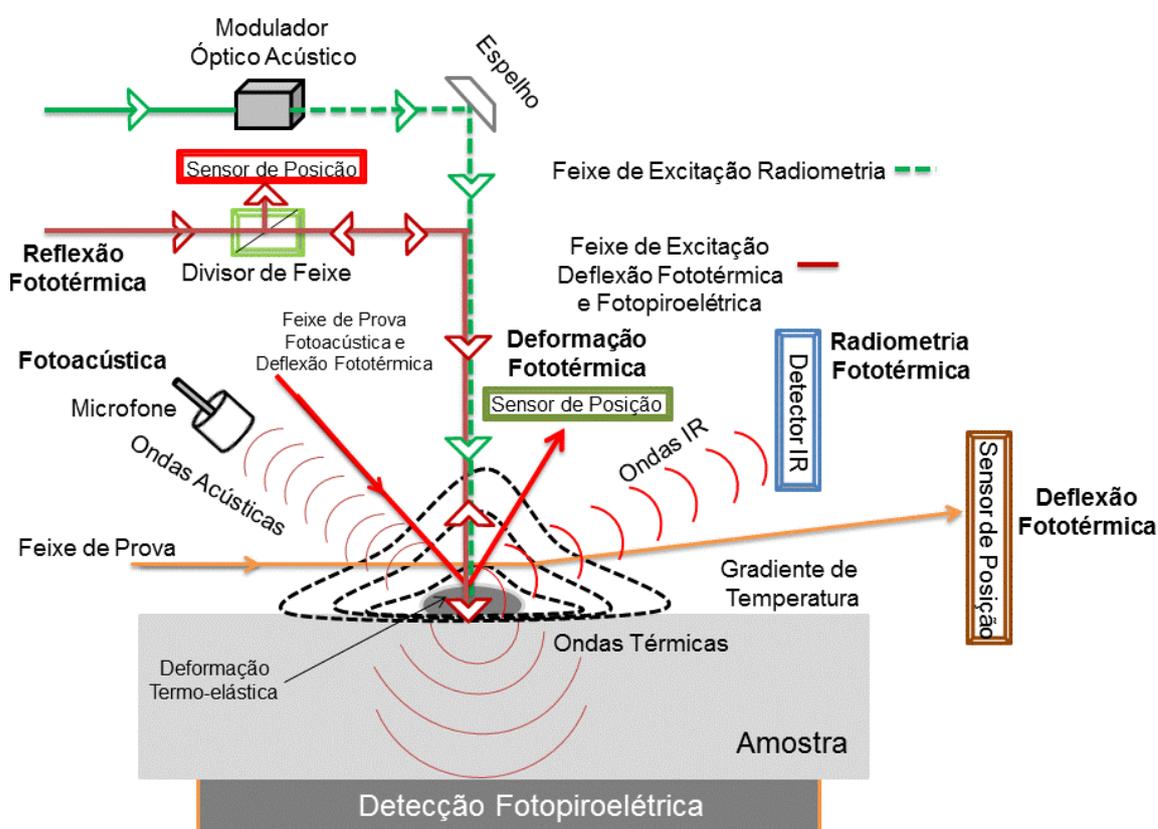


Figura 3.2.1 Representação Esquemática das Principais Técnicas Fototérmicas e os Respectivos Efeitos. Adaptado de [P. Prior, 2005].

No entanto, o desenvolvimento das técnicas compreendidas pela ciência fototérmica demorou cerca de um século por consequência da falta de tecnologia, principalmente, aquelas referentes à eletrônica que permitissem efetuar uma análise quantitativa mais minuciosa das amostras, porque os resultados esperados dos estudos acerca dos efeitos fototérmicos eram de tamanha sensibilidade e precisão. Sendo assim, somente com o desenvolvimento da eletrônica ocorrido na década de 70, foi possível promover uma ascensão dessa ciência e dinamizar seus estudos e efeitos acerca dos fenômenos envolvidos [A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976].

De fato, apesar do trabalho de *Parker* e colaboradores [W. J. Parker et al, 1961], sobre a técnica de “*Laser flash*”, ser por alguns autores indicado como um precursor das técnicas fototérmicas, somente a partir do final da década de 70 que os estudos sobre “ondas térmicas” avançaram, especialmente após o desenvolvimento da chamada teoria *RG* [A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976]. Além disso, é possível destacar a utilização dos *lasers* como fonte de excitação, permitindo estudos detalhados e pormenorizados das propriedades térmicas de materiais, além de favorecer os estudos para a quantificação das concentrações de gases a níveis de traço, propriedades óticas, dentre outros, aliados às ferramentas computacionais e às teorias matemáticas desenvolvidas por *Fourier*, *Poisson* e *Angström* [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996] [A. Rosencwaig, 1980].

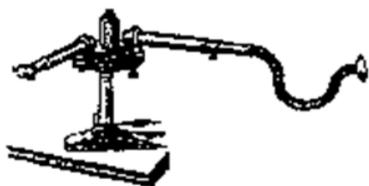
Entre os vários métodos que permitem medições das propriedades térmicas, por exemplo, a difusividade, a condutividade e a efusividade térmica, os quais utilizam do conceito de “ondas térmicas”, tornam-se cada vez mais desenvolvidos e representam, consideravelmente, uma relevante demanda de aplicações na caracterização térmica de diversos materiais, que atendam os setores industriais [U. Netzelmann, 1994]. Entre os métodos, por exemplo, destacam-se a utilização do Método Flash [W. J. Parker et al, 1961]; Efeito Miragem [L. C. Aamodt and J. C. Murphy, 1981]; a Espectroscopia Fotoacústica [A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976] [P. Hess and J. Pelzl, 1988]; a Deformação Fototérmica [B. C. Forget, 1993]; a Reflexão Fototérmica [B. C. Forget, 1993] e a Detecção Fotopiroelétrica [M. Chirtoc and G. Mihăilescu, 1989].

Na seção 3.2 foi realizada uma abordagem geral das principais técnicas fototérmicas, citadas no parágrafo anterior e especificamente na seção 3.3, foi

desenvolvida uma discussão minuciosa dos conceitos teóricos que fundamentam às aplicações da radiometria, principalmente àqueles empregados no estudo e caracterização térmica de materiais, sejam sob a forma de filmes finos, sejam sólidos homogêneos.

3.2.1 Fotoacústica

Dentre as diversas técnicas compreendidas pela ciência fototérmica, se faz presente a Fotoacústica, cujo fenômeno está relacionado com a absorção da radiação de uma onda eletromagnética por uma amostra e a sua conversão em uma onda acústica, devido à variação de pressão ocasionada pelo aquecimento da mesma [A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976]. A energia absorvida propaga-se de maneira amortecida, sob a forma de ondas térmicas em seu interior. O primeiro efeito desse gênero foi observado por *Alexander Graham Bell* em 1890, quando estudava um aparelho capaz de “transformar” luz em som, por meio de um aparelho, que posteriormente foi denominado “*photophone*”. Ele descreveu esse fenômeno a um amigo de Paris, *Mr. Tainter*, através de uma carta, conforme o texto:



*Metropolitan Hotel,
Rue Cambon, Paris,
Nov. 2, 1880
Dear Mr. Tainter:*

Dear Mr. Tainter:

“...Place the substance to be experimented with in a glass test-tube, connect a rubber tube with the mouth of the test-tube, placing the other end of the pipe to the ear. Then focus the intermittent beam upon the substance in the tube. I have tried a large number of substances in this way with great success, although it is extremely difficult to get a glimpse of the sun here, and when it does shine the intensity of the light is not to be compared with that to be obtained in Washington. I got splendid effects from crystals of bichromate of potash, crystals of sulphate of copper and from tobacco-smoke. A whole cigar placed in the test-tube produced a very loud sound. ...”

... Yours Sincerely,

Alexander Bell

Figura 3.2.1.1: Trecho da Carta de *Alexander G. Bell* explicando a primeira ocorrência do Efeito Fotoacústico ao amigo *Mr. Tainter*.

Basicamente, o aparelho inventado por *A. G. Bell* possuía o seguinte princípio de funcionamento: por meio de um espelho ele focaliza os raios solares (luz) sobre uma membrana, a qual vibrava sob o efeito de sua voz. O feixe de luz modulado era direcionado a uma célula de selênio integrada a circuito eletrônico de um telefone, o qual transformava a luz em som, conforme a figura 3.2.1.2 [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996]:

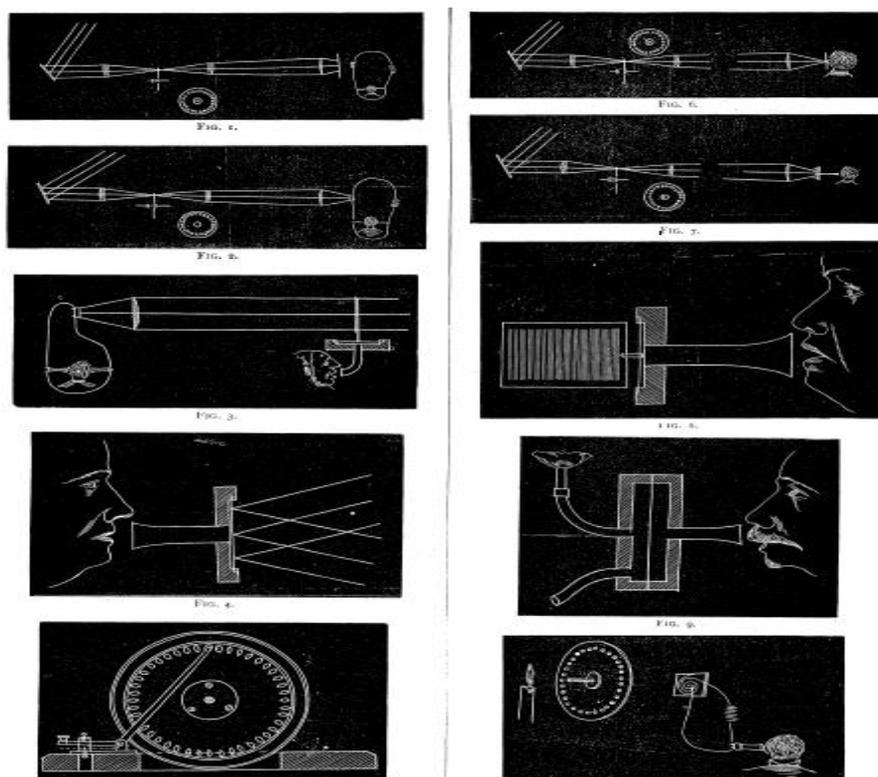


Figura 3.2.1.2: Esquema representativo do *Photophone* de A. G. Bell [A. G. Bell, 1890].

O efeito fotoacústico foi usado em uma multiplicidade de investigações diferenciadas [Yoh-Han Pao, 1977] e, de maneira geral, os espectrômetros tornaram-se comerciais e disponíveis para as lâmpadas no UV e nas regiões espectrais do *IR*. No entanto, a radiometria fototérmica (do inglês *Photothermal Radiometry - PTR*), é uma técnica, relativamente nova, em que, ainda, há a necessidade de seu desenvolvimento conceitual, principalmente para atender às necessidades de uma gama maior de materiais semitransparentes [S. O. Kanstad and P. E. Nordal, 1980]. A radiometria se baseia no aquecimento periódico de uma amostra, por meio de radiação monocromática, e subsequente detecção das alterações concomitantes na emissão de radiação térmica no infravermelho, a partir da amostra, devido à variação de temperatura, também periódica, sofrida por ela [S. O. Kanstad and P. E. Nordal, 1980].

Essa técnica estuda a interação da radiação com a matéria através de um fenômeno conhecido como Efeito Fotoacústico, tendo aplicações no campo da física, química, medicina, engenharia e biologia. Além disso, permite a caracterização de substâncias transparentes, opacas, líquidas, gasosas, sólidas, por meio dos espectros de absorção ótica específicos de cada substância e uma das

principais características dessa técnica é ser não destrutiva, permitindo a realização de estudos em materiais biológicos [F. M. Couto, 2011 and 2014]. Além disso, ela permite uma aplicação importante na determinação da concentração de espécies químicas gasosas em nível de traço, ou seja, da ordem de partículas por bilhão (*ppbV*). Os estudos sobre as teorias de geração e detecção de sinais fotoacústicos em amostras gasosas foram apreciados por *Kreuzer* [L. B. *Kreuzer et al*, 1972]. O fenômeno fotoacústico decorre da incidência de radiação modulada ou pulsada em amostras gasosas, situadas dentro de uma câmara, cujas dimensões e formatos variam de acordo com a necessidade, denominada célula fotoacústica. Não obstante, há absorção dos fótons incidentes na amostra de gás pelas moléculas contidas nele, com isso ocorre excitação dos níveis vibracionais, rotacionais e/ou eletrônicos [L. C. *Aamodt et al*, 1977]. O decaimento energético ou relaxamento dos elétrons dessas espécies gasosas analisadas pode ser radiativo ou não radiativo. O decaimento radiativo, para pressão de 1 atm , ocorre em um tempo considerado longo entre 10^{-1} a 10^{-3} s , enquanto que para a mesma pressão o decaimento não radiativo ocorre, aproximadamente, no intervalo de 10^{-6} a 10^{-9} s . Esse por sua vez, está associado às colisões entre as moléculas contidas no gás e consiste no menor tempo de vida do fenômeno, ou seja, é rápido podendo ser medido em tempo real [A. *Miklos*, 2001] [B. F. *Milton*, 2007] [F. M. *Couto et al*, 2011 and 2014].

Como a energia do fóton incidente é muito baixa para induzir reações químicas e o tempo de decaimento radiativo é muito longo, o processo de relaxação não radiativo é o dominante, isso permite ao favorecimento do efeito fotoacústico e, assim, praticamente toda energia absorvida é convertida em calor, na forma de energia cinética translacional das moléculas do gás [A. *Miklos*, 2001] [P. *Hess and J. Pelzl*, 1988]. Por conseguinte há formação de ondas acústicas, devido à variação de pressão no gás, as quais são aferidas por um microfone pertencente ao aparato experimental que as transforma em um sinal elétrico medido por um amplificador *Lock-in*, convertendo-o em ordens de (*mV*) [A. *Rosencwaig and A. Gersho*, 1976]. A figura 3.2.1.3 estabelece um modelo esquemático para a obtenção do efeito fotoacústico:



Figura 3.2.1.3: Desenho Esquemático das Etapas para Obtenção do Sinal Fotoacústico [F. M. Couto, 2011].

3.2.2 Deformação Fototérmica

O aquecimento periódico de uma amostra pode resultar na variação das dimensões e geometria de sua superfície de maneira periódica, provocando dessa forma uma deformação microscópica e/ou macroscópica em sua estrutura. A detecção óptica resultante da deformação da superfície da amostra pode ser feita por um interferômetro de *Michelson*, ou por um sensor de posição de feixe. Contudo, em ambas as montagens experimentais, um *laser* é utilizado como feixe de prova, a fim de provocar um aquecimento na superfície da amostra, promovendo dessa forma um aquecimento periódico e, conseqüentemente, expansão que possibilitará a ocorrência da deformação superficial e posterior análise [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996] [P. Prior, 2005]. A figura 3.2.2.1 mostra o arranjo da técnica de deformação fototérmica, quando é utilizado um sensor de posição de feixe:

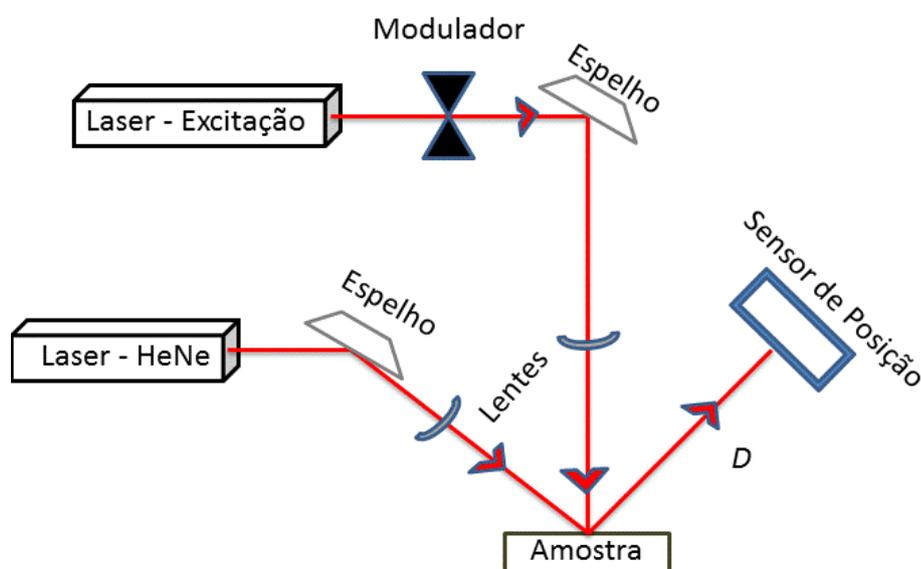


Figura 3.2.2.1: Diagrama Esquemático do Sistema de Detecção da Deformação Fototérmica, Utilizando um Sensor de Posição de Feixe. Adaptado de [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

Nessa montagem o sinal detectado no fotodiodo do sensor de posição depende da distância (D) entre a amostra e o sensor, da própria magnitude da deformação da superfície da amostra, devido à contração ou expansão termo-elástica da superfície, do ângulo de incidência do feixe de prova e da sensibilidade do sensor de posição. Além disso, pode ser operada no vácuo, contrastando com as demais técnicas; possui uma elevada sensibilidade e não necessita de estabelecer contato com a amostra [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996] [B. C. Forget, 1993].

3.2.3 Reflexão Fototérmica

A reflexão fototérmica é utilizada comercialmente para a avaliação e caracterização de materiais semicondutores de circuitos integrados [D. Dietzel et al, 2003] [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996]. A figura 3.2.3.1 representa de maneira esquemática o arranjo experimental utilizado nessa técnica:

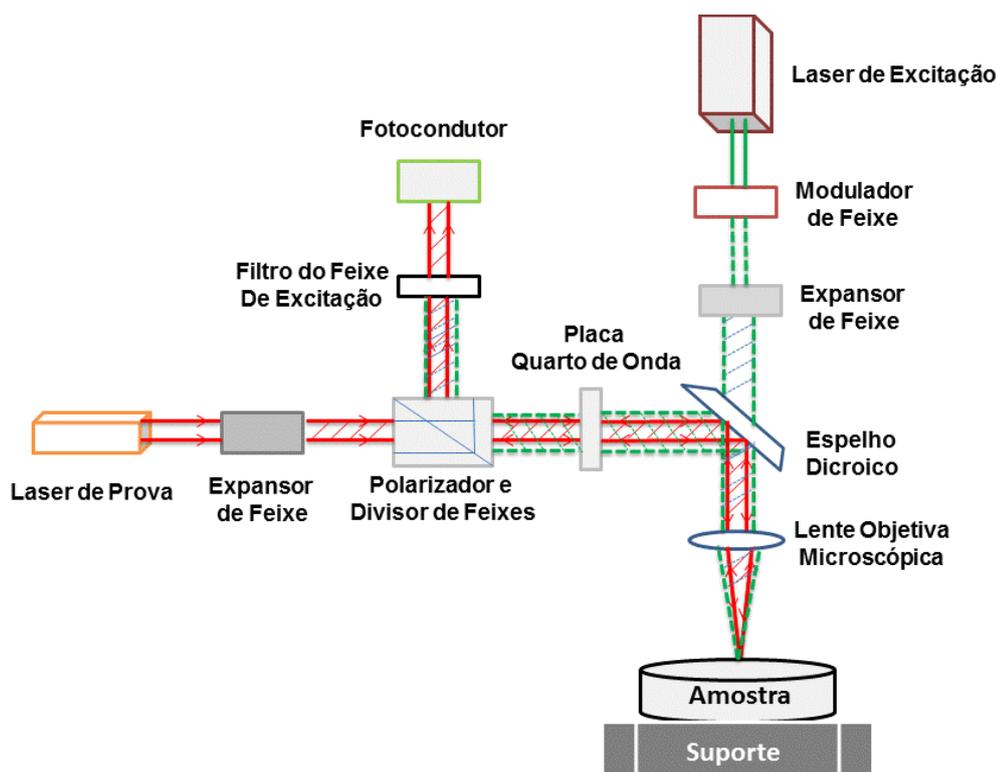


Figura 3.2.3.1: Diagrama Esquemático do Sistema de Reflexão Óptica Modulada (Fotoreflexão).
Adaptado de [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

Um *laser* é utilizado como uma fonte de excitação, onde o feixe proveniente dessa fonte poder ser, tanto modulado, quanto pulsado de maneira a convergir sobre a superfície de uma amostra por uma lente objetiva microscópica. Além disso, um feixe de prova, também incide sobre a superfície da amostra, logo após passar por um filtro polarizador e por uma placa conhecida como quarto de onda. O feixe de prova sofre uma reflexão na amostra e novamente passa pela placa (quarto de onda) sofrendo uma polarização de 90^0 (noventa graus), em relação ao feixe de entrada e, por conseguinte, é direcionado ao fotocondutor por um polarizador [P. Prior, 2005]. O fotocondutor detecta apenas o sinal proveniente da reflexão do feixe de prova. No entanto, não distingue as possíveis variações termo-elásticas que

podem ocorrer na amostra, ou as variações angulares das reflexões pela lente. Além disso, não detecta a radiação proveniente do feixe de excitação e permite uma sensibilidade da ordem de $10^{-7} (\text{Hz})^{1/2}$ [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

Esta técnica apresenta alguns problemas particulares, entre eles pode-se destacar: a necessidade de realizar um alinhamento minucioso dos componentes do arranjo experimental e principalmente dos feixes de prova e excitação, de tal maneira que a reflexão ocorra e retorne ao fotocondutor; a necessidade de feixes muito focados da ordem de poucos micrometros, o que não é nada óbvio de se obter em condições experimentais normais; perda do sinal devido à reflexão na superfície da amostra, podendo esta ser polida, ou rugosa, porém opticamente plana, mas também, a reflexão a partir do ponto iluminado pelo feixe de prova seja elevada [A. Rosencwaig et al, 1985] [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996] [B. C. Forget, 1993].

3.2.4 Detecção Fotopiroelétrica

A detecção fotopiroelétrica pode ser definida como a propriedade de alterar a polarização de uma classe de materiais cristalográficos, devido à variação de temperatura. Essa técnica permite a determinação de algumas propriedades térmicas das amostras analisadas, porque os sensores piroelétricos possuem alta sensibilidade em detectar as variações de temperatura nas amostras, após terem absorvido a radiação eletromagnética incidente sobre o contato térmico de um transdutor piroelétrico [M. Chirtoc and G. Mihăilescu, 1989].

Embora seja uma técnica que permita a caracterização térmica, ela fica limitada ao tipo de material a ser analisado, principalmente, aqueles que na presença de um campo elétrico externo não apresentam uma relação de linearidade entre a polarização e o campo aplicado, mas sim uma relação de histerese. Esses materiais apresentam uma polarização espontânea para baixas temperaturas, porém esta desaparece acima de uma temperatura crítica [M. Chirtoc and G. Mihăilescu, 1989]. A figura 3.2.4.1 representa uma configuração da montagem experimental utilizada nesta técnica:

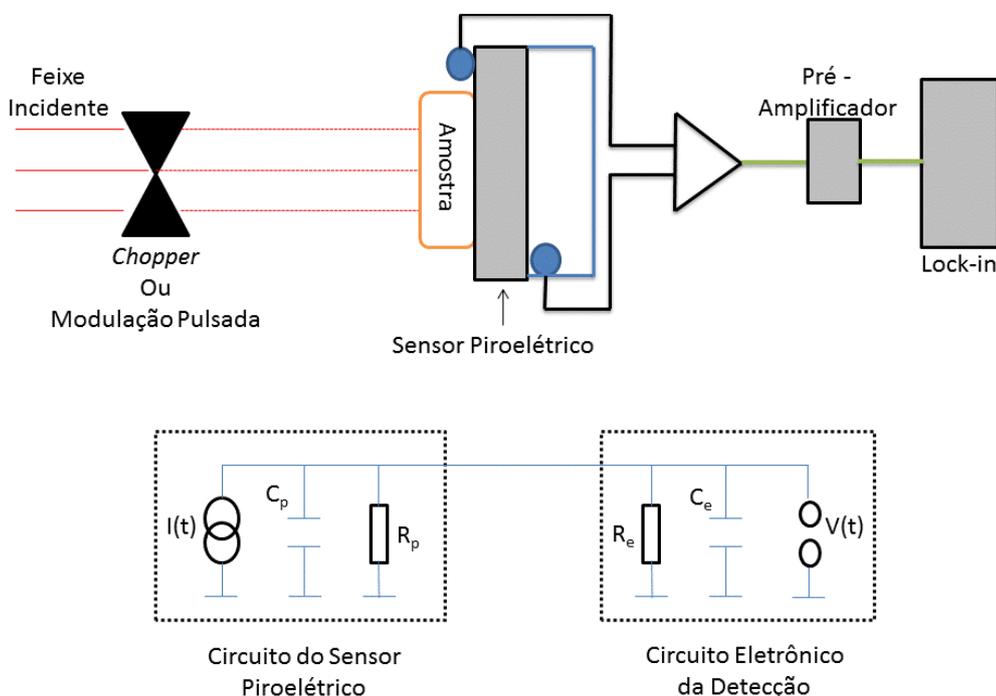


Figura 3.2.4.1: Diagrama Esquemático do Sistema de Detecção Fotopiroelétrica. Adaptado de [D. P. Almond and P. M. Patel, 1996].

O feixe incidente é absorvido pela amostra e por pelo menos um sensor. Sendo assim, há uma geração de calor pelo processo de difusão térmica e, por conseguinte, uma variação de temperatura ao longo do sensor gerando um sinal elétrico medido pela parte eletrônica em anexo ao sistema. O sensor utilizado é feito de um material polimérico (difluoreto de vinilideno), o que representa algumas vantagens por ser de baixo custo, flexível e funcionar para uma gama de temperaturas compreendidas no intervalo de 10 a 400 K. Além disso, permite aferir dados de amostras sólidas (tem que possuir um fluido de acoplamento) [A. Mandelis and M. M. Zver, 1985], líquidas e gasosas [J. R. Pereira et al, 2001]. O sensor é composto de uma lâmina de material piroelétrico com as superfícies metalizadas.

A corrente gerada pelo piroelétrico faz com que o sinal medido também esteja associado às configurações eletrônicas do sistema, onde o elemento piroelétrico é considerado uma fonte de corrente ideal associada em paralelo a uma resistência R_p e a uma capacitância C_p , enquanto que o sistema de detecção é representado por uma capacitância C_e associada em paralelo a uma resistência R_e [H. J. Coufal et al, 1987] [M. Marinelli et al, 1991].

3.3 Desenvolvimento e Aplicação dos Conceitos da Radiometria Fototérmica Modulada no Infravermelho na Caracterização Térmica de Materiais Sólidos Homogêneos e Filmes Finos

Nesta seção foi realizado um estudo detalhado a cerca do desenvolvimento teórico e aplicado dos principais conceitos do sinal modulado da radiometria na caracterização térmica de materiais. Entre eles, destacam-se o modelo teórico desenvolvido proposto por *Bennet e Patty* [*C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982*], destinado à caracterização térmica de sólidos homogêneos, em que neste trabalho, referem-se às lâminas metálicas de cobre, chumbo e aço. Além disso, efetuou-se uma análise pormenorizada do Método dos Extremos, proposto por *Nzodoum and B. K. Bein* [*J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005*], a fim de aplicá-los na caracterização térmica para a variedade de filmes finos discutidos no capítulo 4. Não obstante, foram apresentados os principais componentes utilizados no arranjo experimental da radiometria.

A Radiometria Fototérmica consiste em uma técnica não destrutiva, além de não utilizar do contato com a amostra na execução da atividade experimental. Esta técnica tem como objetivo à caracterização térmica de um material. Para isso, faz-se uso dos dados aferidos para a variação da amplitude e da fase entre a radiação incidente e a resposta proveniente da amostra, desde que haja um aquecimento periódico sobre a superfície da mesma, provocando uma variação de temperatura, no espaço/tempo. Como resposta, há geração de ondas eletromagnéticas na faixa espectral do *IR*. A teoria original é fundamentada no modelo *RG*, propostos por *Rosencwaig e Gersho* [*A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976*], enquanto que o modelo teórico foi desenvolvido por *Nordal e Kanstad* [*E. P. Nordal and S. O. Kanstad, 1979*]. O mecanismo de excitação pode ocorrer sob duas formas distintas: pulsado ou senoidal. Tal mecanismo pode ser considerado como uma distribuição temporal de temperatura ao longo do volume da amostra, responsável pelo processo de aquecimento da mesma [*K. Hakem et al, 1994*]. Nesse contexto, ela pode ser utilizada na análise dos sinais da amplitude e fase em função do aumento da potência do *laser*, ou da frequência de modulação. Isso remete a uma variação não linear de ambos os sinais, dependentes das propriedades óticas e térmicas da amostra analisada [*E. P. Nordal and S. O. Kanstad, 1979*].

Contudo, em radiometria, a resposta térmica de uma dada amostra, pode ser alcançada em um dos distintos modos de modulação, em que a detecção da onda térmica (resposta), pode estar compreendida sobre uma vasta gama de bandas de comprimento de onda, nos mais variados níveis de potência e frequências de modulação. Contudo, a fim de explorar plenamente o poder e a versatilidade da radiometria, faz-se necessário escolher criteriosamente as condições experimentais e equipamentos adequados em cada situação analítica [*P. E. Nordal and S. O. Kanstad, 1985 and 1986*]. Dentro desse contexto, foi possível analisar a primeira amostra de filme fino de óxido de alumínio ($1,10 \times 10^{-7} \text{ m}$) em substrato de alumínio, cuja espessura é igual a $4,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$, aproximadamente, e estabelecer uma relação entre sinal-ruído, assim como, da variação dos espectros de emissão, quando submetidos a diferentes temperaturas [*P. E. Nordal and S. O. Kanstad, 1986*].

A ideia original para o desenvolvimento teórico e prático, consonantes à empregabilidade da Técnica da Radiometria Fototérmica Modulada no Infravermelho para a caracterização térmica de materiais, surgiu por meio de um estudo desenvolvido por *Nordal e Kanstad* [*S. O. Nordal and P. E. Kanstad, 1979*], em que os primeiros ensaios, quanto à aplicabilidade dessa técnica aliada ao estudo simultâneo da espectroscopia, foi na obtenção de espectros de absorção a partir de K_2SO_4 (sulfato de potássio), em pó, às temperaturas compreendidas entre 295 e 942 K [*P. E. Nordal and S. O. Kanstad, 1979*]. Estes métodos têm em comum, a resposta de uma amostra, após ter sido excitada por uma fonte de calor modulado. Três técnicas diferentes foram utilizadas para extrair a informação necessária: por ter a amostra no interior de uma câmara, iluminando-a através de uma janela e a gravação das variações de pressão resultantes; do mesmo modo, apenas com a amostra fora da câmara, mas em contato com uma membrana na parede da câmara; através da medição da emissão térmica adicional da amostra, quando aquecida mediante iluminação. Sendo esta última, a precursora para o desenvolvimento conceitual e prático da radiometria [*S. O. Nordal and P. E. Kanstad, 1979*].

Estudos iniciais, também demonstram a aplicação da radiometria para produzir espectros de absorção óptica na região do visível utilizando materiais não tratados térmica ou quimicamente, por exemplo, e com elevado poder de espalhamento ótico. Para isso, foi utilizado pó de Nd_2O_3 , sangue, e uma folha verde como amostras de

teste. Os sinais da emissão térmica pelas amostras foram medidos via um detector de infravermelho *PbSeTe* [P. E. Nordal and S. O. Kanstad, 1981].

Além disso, um conjunto de medidas em folhas de trigo, ervilha da Sibéria, feijão, espinafre e fumo, relacionados aos sinais relativos à radiometria e a espectroscopia, foram adquiridos, simultaneamente, correlacionados à produção de oxigênio, quando essas amostras foram submetidas a um processo de aquecimento, por meio de projetor de iodo-quartzo 250 W, como fontes de luz para excitação modulada e contínua, onde era possível variar a frequência de excitação (2 a 1000 Hz) [S. O. Nordal et al, 1983]. Sendo assim, analisaram o rendimento do armazenamento de energia química em várias espécies de plantas que se aplica para os diferentes tempos após excitação, em que foi possível observar que, quando a atividade fotossintética está saturada, após a excitação com luz forte modulada, o aumento dos sinais fototérmicos (radiometria) é consequência da absorção, praticamente na totalidade, da luz modulada, que por sua vez foi convertida em calor (irradiado), enquanto que ao mesmo tempo o sinal fotoacústico diminui, porque a evolução de oxigênio praticamente não ocorre no decorrer desse processo. Além disso, observou-se que para frequências mais elevadas de modulação, o comportamento do sinal fotoacústico assemelha-se ao do sinal fototérmico da radiometria, embora a recíproca não seja verdadeira. Em linhas gerais esse estudo combinado entre as duas técnicas permitiu fornecer mais informações do que qualquer um método sozinho [S. O. Nordal et al, 1983].

A radiometria explora também as variações infinitesimais de temperaturas em uma amostra, quando submetida a um aquecimento modulado. Com base na Lei da radiação de *Planck*, foi possível estabelecer algumas expressões analíticas, assim como demonstrar as limitações desta técnica. Entre elas, as vinculadas às propriedades óticas e térmicas do material analisado [R. Santos and L. C. M. Miranda, 1981].

São inúmeras as aplicações da radiometria listadas na literatura, em que se destacam: estudo da profundidade de penetração da onda térmica, em amostras de alumínio com espessuras nanométricas [G. Busse, 1982]; detecção de radiação térmica no infravermelho transitória de uma amostra de matéria condensada aquecida por uma radiação curta-pulsada, em que se torna útil para aplicações de

sensoriamento remoto [A. C. Tam and B. Sullivan, 1983] [A. C. Tam, 1985]; novos resultados sobre células solares, plantas vivas e objetos quentes, em particular, um espectro de absorção em torno do comprimento de onda $10 \mu\text{m}$ [P. E. Nordal and S. O. Kanstad, 1985]; na medição da espessura de revestimentos opacos e de filmes finos depositados em substratos específicos [S. J. Sheard and M. G. Somekh, 1988] [L. Wu et al, 1993 and 1997] [A. Seas et al, 1996]; determinação das propriedades ópticas de meios turvos [S. A. Prahl et al, 1992]; para mapear a deposição de calor na pele humana após um curto pulso provocado por um *laser* [S. L. Jacques et al, 1993]; nos microscópios fototérmicos, sendo a microscopia de onda térmica empregada em novas aplicações industriais [U. Netzelmann, 1994] [K. Hakem et al, 1994]; na detecção de danos em superfícies de materiais cerâmicos [H. Zhang et al, 1994]; no diagnósticos em eletrônica de estado sólido [A. Mandelis, 1998]; na detecção de fissuras ou descontinuidades [J. Rantala, 1990]; análise térmica de revestimento [J. P. Roger et al, 1995] [M. Comandaré and P. Roche, 1996]; na determinação de propriedades térmicas de filmes finos [F. Macedo et al, 1999, 2005, 2007, 2008, 2009 and 2012]; análise das multifuncionalidades de filmes finos [J. Gibkes et al, 2010].

3.3.1 A Configuração do Arranjo Experimental da Radiometria

No arranjo experimental utiliza-se normalmente um *laser* como fonte de excitação. Este feixe é modulado, posteriormente, por um modulador ótico-acústico. A radiação modulada incide sobre a amostra provocando um aquecimento periódico ao absorver a radiação na faixa do visível (Vis). Como resposta e, atendendo a gama de temperaturas envolvidas, a amostra emite ondas eletromagnéticas na faixa espectral do infravermelho (IV) para uma gama de frequências moduladas. Estas, por sua vez, são direcionadas a um detector por meio de duas lentes objetivas de fluoreto de bário (BaF_2), colocadas estrategicamente à frente da amostra, de modo a maximizar a quantidade de radiação incidente no detector. À sua frente é colocado um Filtro de Germânio (Ge), o qual é posicionado o mais próximo possível do detector, com a finalidade de eliminar qualquer possibilidade de incidência de radiação vinda da fonte e/ou de outros componentes, quer de maneira direta ou refletida, capazes de interferirem na aquisição dos sinais, unicamente, provenientes da amostra analisada.

A detecção da onda térmica proveniente da amostra é feita através de um detector de Telureto de Cádmio-Mercúrio (MCT-HgCdTe) *J15D12-M204-S04M-60* (IR - 2 a 12 μm) (*EG&G Judson Technologies*), operando na faixa do infravermelho, refrigerado por nitrogênio líquido para evitar correntes parasitas provocadas pela absorção de radiação térmica proveniente do próprio detector [*D. P. Almond and P. M. Patel, 1996*]. O sinal é condicionado para um pré-amplificador, elaborado pela equipe do Departamento de Física da Escola de Ciências/Universidade do Minho-Braga/Portugal, capaz de potencializar o sinal oriundo do detector em 100, ou 10000 vezes. Posteriormente, o sinal é enviado a um amplificador *Lock-in* bifásico modelo *SR830 DPS Lock-In Amplifier* produzido por *Stanford Research Systems*, que tem como finalidade filtrar e amplificar o sinal proveniente do detector. Ele apresenta os valores dos sinais correspondentes às variações de fase Φ , assim como da amplitude, ambas associadas às frequências de varredura do modulador ótico-acústico, entre o sinal detectado e a excitação. Além disso, o *Lock-in* é controlado por um *software* consonante a interface gráfica de um computador, onde as informações experimentais, amplitude S e fase Φ do sinal fototérmico, obtidas ficam armazenadas.

A figura 3.3.1.1 representa esquematicamente o arranjo experimental deste sistema fototérmico de medidas através da radiometria:

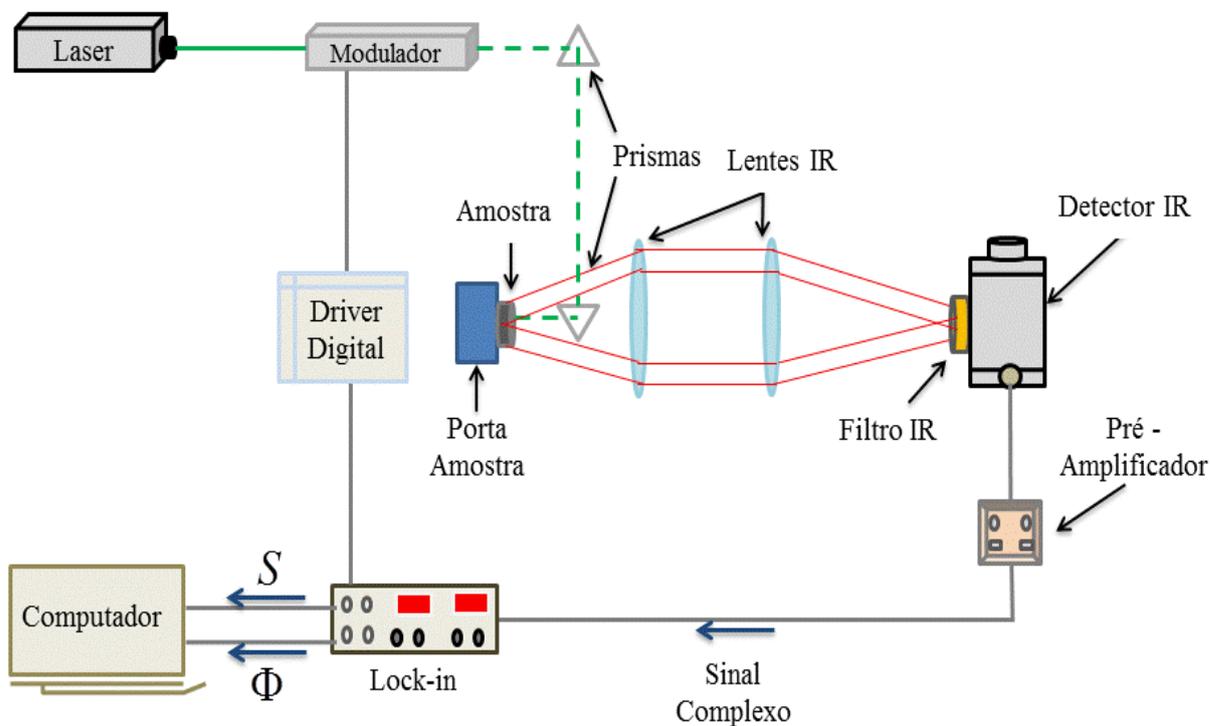


Figura 3.3.1.1: Montagem Experimental Utilizada para a Aquisição de Dados na Radiometria Fototérmica Modulada no IR.

No Apêndice B foi realizada uma análise das principais características, funções e aplicabilidades dos componentes básicos do arranjo experimental da radiometria ilustrado na figura 3.1.1.1. Entre eles destacam-se: *laser*; modulador ótico – acústico; detector no *IR*; amplificador *Lock-in* e as lentes de fluoreto de bário.

3.3.2 O Sinal Estacionário da Radiometria

O sinal $M_{(T)}$ obtido na radiometria, por um sólido de temperatura T , é descrito pela equação [B. K. Bein et al, 1995]

$$M_{(T)} = C \int_0^{\infty} F_{(\lambda)} R_{(\lambda)} \varepsilon_{(\lambda,T)} W^0_{(\lambda,T)} d\lambda = C \varepsilon_{(T)} \int_0^{\infty} F_{(\lambda)} R_{(\lambda)} W^0_{(\lambda,T)} d\lambda \quad (3.3.2.1)$$

Na equação (3.3.2.1) $\varepsilon_{(\lambda,T)}$ - representa a emissividade da amostra, a qual depende do comprimento de onda (λ) e da temperatura (T); $W^0_{(\lambda,T)}$ - foi definida como a radiação de corpo negro de *Planck*; $F_{(\lambda)}$ - é a transmitância no infravermelho do sistema ótico e $R_{(\lambda)}$ - é a resposta espectral do detector. Assim como a transmitância, são grandezas físicas dependentes apenas do comprimento de onda (λ). A constante C que aparece na equação (3.3.2.1) depende do ângulo do fluxo de radiação emitido pela área da amostra e está relacionada com o máximo da resposta do detector (R_{\max}). Sendo o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra constante ao longo da realização experimental, a constante C é extinta, ou seja, torna-se desprezável nas soluções gerais das equações que ratificam o modelo empregado da radiometria.

Um formalismo simplificado da equação (3.3.2.1) pode ser escrito por meio da equação

$$M(T) = C \varepsilon_{(T)} \gamma_{(T)} \sigma_{SB} T^4, \quad (3.3.2.2)$$

decorrente da substituição de $\gamma_{(T)}$ e da parcela $W^0_{(\lambda,T)} d\lambda = \sigma_{SB} T^4 \rightarrow$ A *Lei de Stefan – Boltzmann*. A quantidade $\gamma_{(T)}$ depende do intervalo de comprimentos de ondas no *IR* detectados e é definida pela equação

$$\gamma_{(T)} = \frac{\int_0^{\infty} F_{(\lambda)} R_{(\lambda)} W^0_{(\lambda,T)} d\lambda}{\int_0^{\infty} W^0_{(\lambda,T)} d\lambda} \quad (3.3.2.3)$$

Contudo, torna-se importante ressaltar que $\gamma_{(T)}$ também pode ser uma medida da eficiência do sistema de detecção utilizado no Infravermelho, por converter a radiação emitida por um corpo negro, a uma temperatura T e submetido a uma diferença de potencial em sinal. Portanto, esse fator pode ser determinado, por meio de uma integração numérica conforme estabelecido na equação (3.3.2.3) [J. Bolte et al, 1995].

3.3.3 O Sinal Modulado da Radiometria Fototérmica

O sinal da radiometria $M(T)$ está relacionado com a onda térmica, devido às pequenas variações de temperaturas na amostra, em que a variação infinitesimal dessa temperatura, possui um limite de detecção da ordem de $(\Delta T \cong 10^{-5} K)$ [J. Bolte et al, 1997], onde este torna-se consideravelmente menor que a temperatura ambiente, por essa razão pode-se afirmar que: $\delta_{(T)} \ll T$. Aplicando a expansão de Taylor, de primeira ordem em relação à temperatura T , na equação (3.3.3.1), resulta em [J. Bolte et al, 1995]

$$M_{(f, T+\delta T)} = M_{(T)} + \frac{\partial M_{(T)}}{\partial T} \delta T_{(f)}. \quad (3.3.3.1)$$

A quantidade que descreve a medida do sinal da radiometria é:

$$\delta M_{(f, T)} = \frac{\partial M_{(T)}}{\partial T} \delta T_{(f)}, \quad (3.3.3.2)$$

e pode ser aproximada por meio da seguinte equação:

$$\delta M_{(f, T)} = 4C\varepsilon_{(T)}\sigma_{SB}T^3 \left[\gamma_{(T)} + \frac{T}{4} \frac{\partial \gamma_{(T)}}{\partial T} \right] \delta T_{(f)}. \quad (3.3.3.2a)$$

Na equação (3.3.3.2a) a variação da emissividade é considerada desprezável em comparação à Radiação de Corpo Negro de Planck. Além disso, foi possível estabelecer uma correlação entre a variação do sinal e da temperatura. A equação acima pode ser reduzida, uma vez que a quantidade $\gamma'_{(T)} \left[\gamma_{(T)} + \frac{T}{4} \frac{\partial \gamma_{(T)}}{\partial T} \right]$ seja introduzida na mesma, logo

$$\begin{aligned}\delta M_{s(f,T)} &= 4C\varepsilon_{(T)}\sigma_{SB}T^3\gamma'_{(T)}\delta T_{(f)} \\ &= \gamma_{D(T_s)}\varepsilon_{s(T_s)}4\sigma_{sb}T_s^3\frac{\eta_c I_0}{2k_s\sigma_s}\frac{1+R_{SB}e^{(-2\sigma_s d_s)}}{1-R_{SB}e^{(-2\sigma_s d_s)}}e^{(i2\pi ft)}.\end{aligned}$$

(3.3.3.2b)

Portanto, as quantidades $\gamma'_{(T)}$ e $\gamma_{(T)}$ foram definidas no estudo do sinal estacionário da radiometria, especificamente na seção 3.3.2, como a eficiência de um sistema ótico operando no Infravermelho ao detectar ondas eletromagnéticas e permitir que os valores possam ser estabelecidos por meio de integrações numéricas.

O sinal modulado da radiometria $\delta M_{(f,T)}$, assim como o sinal estacionário da radiometria $M_{(T)}$, correspondem às medidas da variação de temperatura na superfície. Uma boa aproximação, onde as constantes C e a emissividade efetiva $\varepsilon_{(T)}$ podem ser desconsideradas, a fim de obter a variação da temperatura geradora da onda térmica [J. Bolte et al, 1997] é fornecida por

$$\delta T_{(f)} = \frac{\delta M_{(f,T)}}{M_{(T)}} \times \frac{T}{4 \left[1 + \frac{T}{4} \frac{1}{\gamma_{(T)}} \frac{\partial \gamma_{(T)}}{\partial T} \right]}. \quad (3.3.3.3)$$

Na equação (3.3.3.3) observa-se que a razão $\frac{\delta M_{(f,T)}}{M_{(T)}}$ é definida como contraste térmico, em que a pequena variação observada pelo detector, $\delta M_{(f,T)}$, é diferenciada da radiação do nível de fundo $M_{(T)}$, através da filtragem do sinal com o auxílio de um pré-amplificador e de um amplificador *Lock-in* na modulação de frequência das ondas térmicas [J. Bolte et al, 1997].

3.3.3.1 Dedução do Sinal Modulado da Radiometria

O desenvolvimento teórico desse modelo se baseia na configuração da amostra em duas camadas, idealizado na figura 3.3.3.1.1:

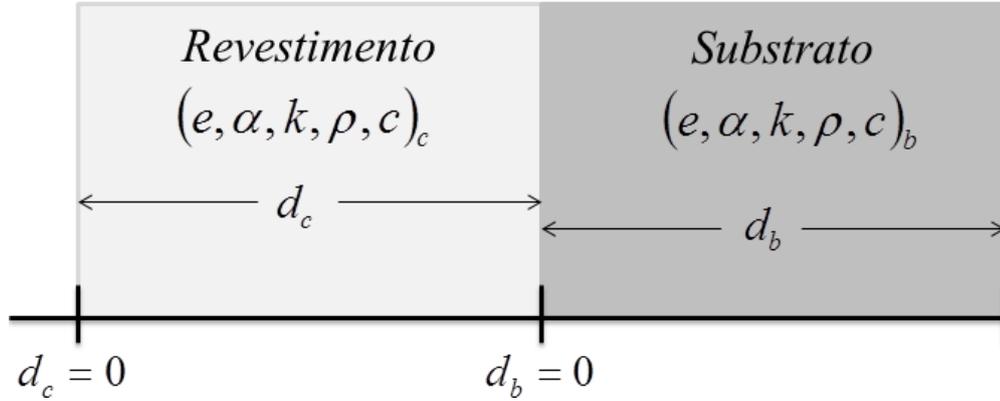


Figura 3.3.3.1.1: Modelo Esquemático para Amostra que Apresenta Organização em Duas Camadas, ou seja, Substrato e Revestimento [J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005].

A primeira camada de espessura d_c , é constituída de revestimento semitransparente, submetido à excitação térmica na gama espectral do visível, por exemplo, por um feixe de um *laser* e a detecção da resposta térmica no intervalo espectral do *IR*, é por meio de um detector de infravermelho. A segunda camada de espessura d_b , representa o substrato, o qual pode ser considerado como um meio semi-opaco, para a frequência do *laser* e infinito, em que ($d_c \ll d_b$). A distribuição de temperatura no interior do revestimento foi descrita na seção 3.1.2 por meio da equação 3.1.2.11a. A solução dessa equação foi proposta por *Bein* e *Pelz* [B. K. Bein and J. Pelzl, 1995], de acordo com a equação matemática

$$\delta T(x_c, f, t) = \frac{\eta_c I_0}{2K_c \sigma_c [1 - (\sigma_c / \beta_{c \text{ vis}})^2]} \left\{ \left[\frac{1 + Re^{-2\sigma_c(d_c - x_c)}}{1 - Re^{(-2\sigma_c d_c)}} \right] e^{-\sigma_c x_c} - \frac{\sigma_c}{\beta_{c \text{ vis}}} e^{(-\beta_{c \text{ vis}} x_c)} \right\} e^{[ift]}, \quad (3.3.3.1.1)$$

em que R - é o coeficiente de reflexão térmica definido por [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982]

$$R = -\frac{(1-g)}{(1+g)} = -\frac{[1-(e_c/e_b)]}{[1+(e_c/e_b)]}, \quad (3.3.3.1.2)$$

onde σ_c - foi definido como o vetor onda térmica complexo definido por meio da equação $\sigma_c = (1+j)\sqrt{\pi f / \alpha_c}$, responsável pela mudança de fase da onda térmica na interface revestimento/substrato. Os sub índices c e b , referem-se aos parâmetros térmicos, neste caso a efusividade, do revestimento e substrato, respectivamente.

Na equação (3.3.3.1.1) η_c - é a parte não refletida da intensidade do feixe incidente (I_0), transformada em calor ao longo da secção transversal do revestimento; $\beta_{c\ vis}$ - é o coeficiente de absorção ótica do revestimento no comprimento de onda do feixe usado para a excitação; d_c é a espessura do revestimento; x_c - é a coordenada da seção transversal do revestimento; f - é a frequência de modulação e t - o tempo. Na equação (3.3.3.1.2) a quantidade $(g = e_c/e_b)$ - é definida como a razão entre as efusividades térmicas do revestimento $(e_c = \sqrt{(k\rho c)_c})$ e $(e_b = \sqrt{(k\rho c)_b})$ do substrato.

A equação (3.3.3.1.2) pode ser aplicada à amostra geometricamente fina, cuja espessura é comparável com o comprimento de difusão térmica μ_{th} [B. K. Bein et al, 1995]. Contudo, existe uma relação de proporcionalidade entre o valor da difusividade térmica e do comprimento de difusão térmica, porém a frequência de modulação é inversamente proporcional a estes dois parâmetros.

A relação direta entre o comprimento de difusão térmica e a frequência de modulação permite variar a profundidade de penetração da onda térmica e assim obter informação acerca de diferentes espessuras da amostra. Contudo, ele também assume o conceito de medida da espessura térmica da amostra, sendo dependente apenas da frequência de modulação. A figura 3.3.3.1.2 representa o gráfico do comprimento de difusão térmica em função da difusividade térmica, para a

frequência de modulação de 100 Hz considerando um conjunto de materiais distintos:

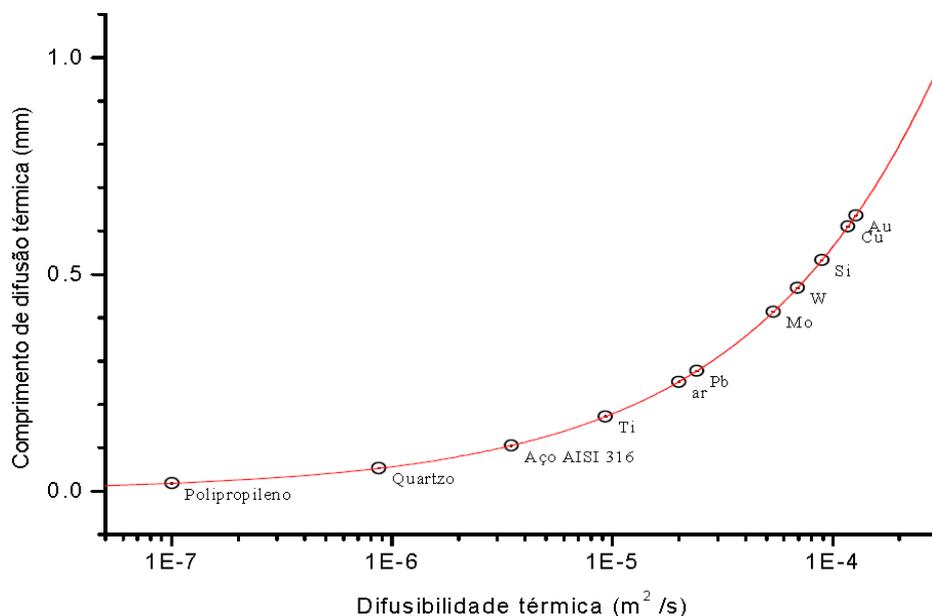


Figura 3.3.3.1.2: Comprimento de difusão térmica a 100 Hz em função da difusibilidade térmica, para vários materiais comuns [F. Macedo, 2001].

A figura 3.3.3.1.3 apresenta um gráfico do comprimento de difusão térmica em função da difusibilidade térmica, para diferentes frequências:

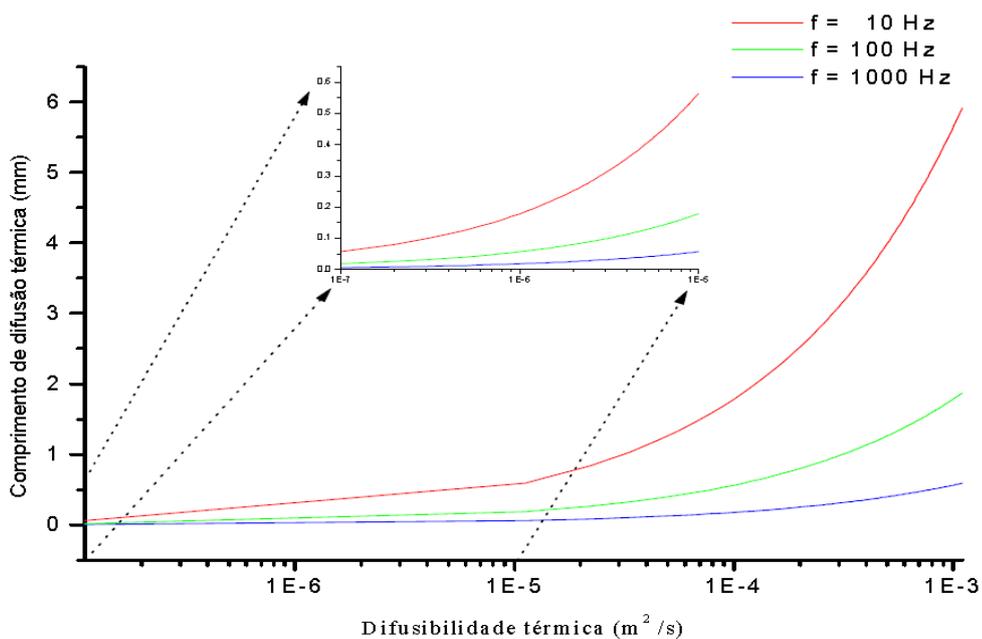


Figura 3.3.3.1.3: Comprimento de difusão térmica em função da difusibilidade térmica, para diferentes frequências [F. Macedo, 2001].

A tabela 3.3.3.1.1 resume alguns dos principais materiais com aplicações tecnológicas e de uso comum, associados aos seus respectivos parâmetros térmicos, entre eles a densidade, o calor específico, a condutividade, a difusividade e a efusividade térmica:

Tabela 3.3.3.1.1: Parâmetros Termofísicos de Alguns Metais e Não Metais Sólidos de Uso Comum [Y. S. Touloukian et al, 1972 e 1973] [J. P. Incropera, 1990] [K. Simon, 1996].

Material	Densidade (Kg / m ³)	Calor Específico (J / Kg K)	Condutividade Térmica (W / mK)	Difusividade Térmica (x10 ⁻⁶ m ² / s)	Efusividade Térmica (W s ^{1/2} / m ² K)
Metais					
Alumínio Puro	2700	945	238	93,28	24642,59
Cobre Puro	8933	385	401	116,60	37136,52
Bronze 90%Cu e 10% Al	8800	420	52	14,07	13863,33
Ouro	19300	129	317	127,32	28093,32
Ferro Puro	7870	447	80,2	22,80	16796,87
Aço AISI 1010	7832	434	63,9	18,80	14737,77
Aço AISI 316	8238	468	13,4	3,48	7187,64
Chumbo	11340	129	35,3	24,13	7186,03
Magnésio	1740	1024	156	87,55	16671,97
Molibdênio	10240	251	138	53,70	18833,30
Níquel	8900	444	90,7	22,95	18931,72
Prata	10500	235	429	173,86	32535,48
Titânio	4500	522	21,9	9,32	7172,38
Tungstênio	19300	132	174	68,30	21054,27
Zircônio	6570	278	22,7	12,43	6438,99
Não Metais					
Zinco	7140	389	116	41,76	17949,52
Óxido de Alumínio	3970	765	46	15,15	11819,66
Diamante IIa	3500	509	2300	1291,05	64011,33
Carbeto de Silício	3160	675	490	229,72	32329,09
Nitreto de Silício	2400	691	16	9,65	5151,16
Germânio	5360	322	59,9	34,71	10167,72
Silício	2330	712	148	89,21	15669,27
Vidro de Quartzo	2210	730	1,4	0,87	1502,87
Borracha Macia	1100	2010	0,13	0,06	536,12
Madeira de Carvalho	545	2385	0,17	0,13	470,07
Ar	1,16	1007	0,026	22,26	5,51

Um caso especial da equação (3.3.3.1.1) é considerar um sólido semi-infinito opaco, isso implica nas seguintes condições: $(|\sigma_c|/\beta_c \cong 0)$ e (R_{cb}) ser geralmente pequeno, devido à baixa efusividade dos gases, uma vez comparada as dos sólidos. Sendo assim, para que haja uma periodicidade da aplicação da energia térmica

dissipada no interior do sólido por condução, é fundamental representar a solução da equação (3.1.2.11a) da seguinte forma

$$T_c^t(x, t) = \frac{\eta_c I_0}{2(K\sigma)_c} e^{-\sigma_c x} e^{jft} \quad (3.3.3.1.5)$$

Enfim, quando $R_{cb} \cong 0$, ou seja, para valores muito pequenos, a solução da parte real de (3.3.3.1.5) é representada por [B. K. Bein et al, 1989]

$$T_c^t(x, t) = \frac{\eta_c I_0}{2\sqrt{e_c}} \frac{1}{\sqrt{f}} e^{\left(-x\sqrt{\frac{f}{2\alpha_c}}\right)} \cos\left(ft - \sqrt{\frac{f}{2\alpha_c}} x - \frac{\pi}{4}\right) \quad (3.3.3.1.6)$$

Como a amostra está sendo aquecida por uma fonte de radiação modulada, então existe uma diferença de fase entre a excitação e a onda térmica gerada como resposta ao aquecimento sofrido por ela. Essa diferença de fase é quantificada pela equação

$$\Delta\varphi = x\sqrt{\frac{f}{2\alpha_c}} + \frac{\pi}{4} \quad (3.3.3.1.7)$$

É de fundamental importância destacar que a equação (3.3.3.1.7) estabelece que quanto maior forem os valores de x e f , estes implicarão no aumento da diferença de fase $\Delta\varphi$. Se $x=0$ (superfície da amostra) a diferença de fase entre a excitação e a onda térmica emitida assume o valor de $\frac{\pi}{4}$. Portanto, a equação (3.3.3.1.7) torna-se mais uma ferramenta na obtenção da difusividade térmica, assim como de outros parâmetros térmicos, porque a diferença de fase e a frequência de modulação são informações obtidas de maneira direta das condições estabelecidas na montagem experimental.

De maneira geral, a dependência das frequências nos sinais medidos, tanto para as amplitudes, quanto pelas fases, estão vinculadas às características da

frequência do dispositivo de medição, que podem obscurecer a informação sobre as propriedades da amostra. A fim de eliminar tais características da frequência dependente do dispositivo, as informações coletadas das amostras revestidas (filmes finos) são normalizadas a partir de uma amostra de referência (comercial) que são homogêneas e ópticamente opacas (e.g. *Sigradur*[®]). Essas considerações e aproximações são feitas, partindo do pressuposto, de que as efusividade são constantes, ($e_c = e_b = e_r$), por essa razão o coeficiente de reflexão térmica é ($R_{cb} = 0$).

Contudo, com o objetivo de apresentar algumas das principais características da amostra de referência, a tabela 3.3.3.1.2 sumariza as relevantes propriedades físicas do *Glassy Carbon* (*Sigradur*[®]).

Tabela 3.3.3.1.2: Principais Propriedades Térmicas da Amostra de Referência *Glassy Carbon* (*Sigradur*[®]) [*Sigradur*].

Dados Técnicos	<i>Sigradur</i> [®] K	<i>Sigradur</i> [®] G
Temperatura Máxima de Trabalho	1000 °C	3000 °C
Densidade	1,54 g/cm ³	1,42 g/cm ³
Coefficiente de Permeabilidade	10 ⁻¹¹ cm ² /s	10 ⁻⁹ cm ² /s
Módulo de Young	35 KN/mm ²	35 KN/mm ²
Resistência à Compressão	580 KN/mm ²	480 KN/mm ²
Resistência Eléctrica Específica	50 Ωμm	45 Ωμm
Condutividade Térmica	4,6 J/Kms	6,3 J/Kms
Coefficiente de Expansão Linear Médio (20 - 200) °C	3,5x10 ⁻⁶ /K	2,6x10 ⁻⁶ /K

Na figura 3.3.3.1.4 é possível apreciar as variações das principais propriedades físicas em função da temperatura da amostra de referência *Glassy Carbon* (*Sigradur*[®]):

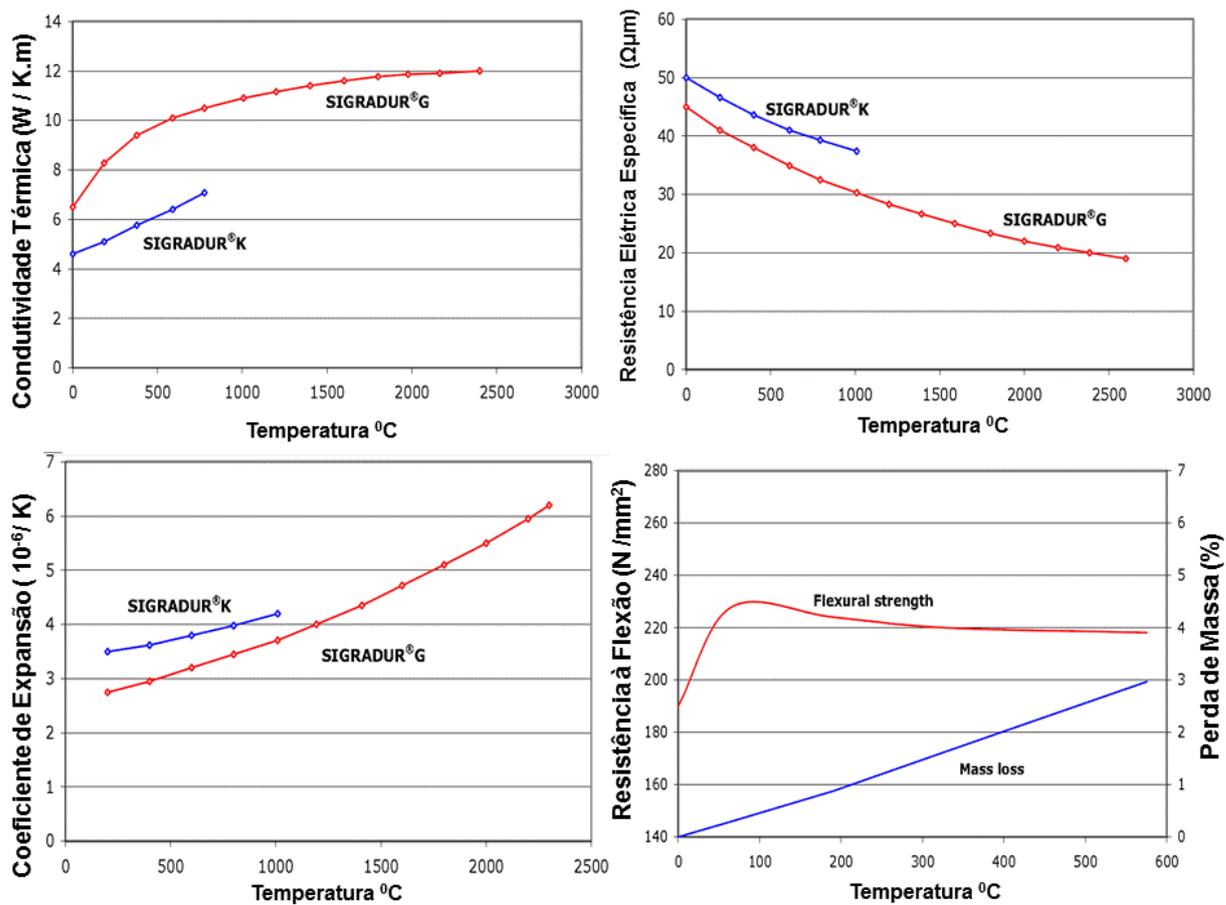


Figura 3.3.3.1.4: Variação das Principais Propriedades Físicas em Função da Temperatura da Amostra Glassy Carbon (Sigradur®) [Sigradur].

3.3.3.2 Dedução das Equações da Radiometria para Amostras Sólidas Homogêneas e Opacas.

Com base nas teorias desenvolvidas acerca do efeito fototérmico foi possível estabelecer o comportamento dessas ondas térmicas no interior das amostras, e determinar alguns parâmetros importantes que as descrevem. Entre eles, está o número de onda térmica complexo em uma região específica (amostra, ou gás) definido por $[\sigma_i = (1 + j) a_i]$, onde $(a_i = \sqrt{\pi f / \alpha})$, onde α - é a difusividade térmica do meio (material) [A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976] [S. P. T. Quoc et al, 2014]. Além disso, existem outros parâmetros térmicos de interesse, como o coeficiente de reflexão térmica (R_i) e o coeficiente de transmissão térmica (T_i). Uma vez estabelecidas às condições de contorno para a temperatura e continuidade do fluxo, torna-se possível quantificar essas duas grandezas por meio das seguintes equações [F. A. McDonald and G. C. Wetsel, 1976 and 1980] [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982]

$$R_s = \frac{1 - g}{1 + g} \quad (3.3.3.2.1)$$

e

$$T_s = \frac{2}{1 + g} \text{ (amostra),} \quad (3.3.3.2.2)$$

onde g - foi definido na seção 3.1.2 como a razão entre as efusividades térmicas. A figura 3.3.3.2.1 ilustra uma amostra sólida genérica com um gás (fluido) como meio adjacente à sua superfície da amostra:

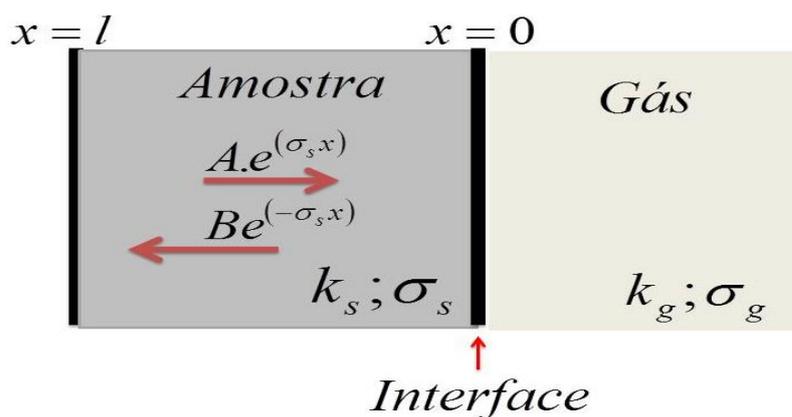


Figura 3.3.3.2.1: Sentido de Propagação das ondas Térmicas em cada uma das Regiões. Note-se que a Direção da Abcissa x é Positiva para a Esquerda. A luz é Incidente sobre a Amostra no Sentido Oposto, ou seja, pela Direita.

A amostra analisada possui uma espessura (l) superior a um comprimento de onda térmica, em condições contrárias, ou seja, caso as ondas térmicas no interior da amostra apresentassem um comprimento de onda superior à espessura da amostra ocorreriam múltiplas reflexões nos dois limites ($x=0$ a $x=l$), isso acarretaria múltiplas interferências e sobreporia os sinais, não permitindo dessa forma quantificá-los, a fim de determinar as propriedades térmicas [S. P. T. Quoc et al, 2014].

O modelo proposto por *Rosencwaig e Gersho* [A. Rosencwaig and A. Gersho, 1976] apresenta uma série de dificuldades, entre elas a dependência que o sinal fotoacústico apresenta das ressonâncias sofridas dentro das células fotoacústicas; a elevada sensibilidade que os microfones devem possuir para a detecção das ondas de pressão (mecânicas) e na própria conversão do sinal acústico em elétrico para a aquisição de dados. Sendo assim, haveria uma grande dificuldade para variar a frequência de modulação e extrair informações sobre a amostra de maneira sistemática. Duas alternativas permitiram aperfeiçoar o sistema de medidas, entre elas, não utilizar uma célula fotoacústica, ou seja, a amostra fica em contato direto com o ar e fazer uso de uma amostra padrão de referência *Glassy Carbon* (*Sigradur*[®]) apropriada, principalmente por apresentar as características de opacidade e ser termicamente espessa, na normalização dos sinais. Esta amostra de referência foi submetida às mesmas condições experimentais, a fim de normalizar os sinais da amplitude e da fase obtidos experimental para o conjunto de sistemas

analisados. Isso possibilitou minimizar a contribuição dos sinais produzidos via os equipamentos eletrônicos utilizados na configuração experimental [F. Macedo et al, 2009]. Portanto, os estudos desenvolvidos por Bennett e Patty [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982] estabelecem uma razão entre os sinais das amplitudes da amostra de interesse e da amostra de referência por meio da equação

$$R_f = \frac{S_s}{S_r} = \frac{1 - \exp[-(\beta - \sigma_s)l] + R_s \left(\frac{\beta + \sigma_s}{\beta - \sigma_s} \right) \exp(-2\sigma_s l) \{1 - \exp[-(\beta - \sigma_s)l]\}}{1 - R_s R_g \exp(-2\sigma_s l)}, \quad (3.3.3.2.3)$$

onde S_s e S_r , são, respectivamente, os sinais das amplitudes da amostra e referência para uma dada frequência de modulação. Os parâmetros (S_s) e (S_r) são dependentes apenas das propriedades térmicas e do coeficiente de absorção ótica do material (β_s) . No entanto, se o comprimento de onda do feixe de excitação for tal que $(\beta \gg a_s)$, para a gama de frequências de modulação, ou seja, a amostra assume a condição de ser termicamente opaca, então, é possível efetuar a aproximação $(\exp(-\beta l) \cong 0)$, por essa razão $R_{(f)}$ pode ser reescrito como sendo [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982]

$$R_{(f)} \cong \frac{1 + R_s \exp(-2\sigma_s l)}{1 - R_s R_g \exp(-2\sigma_s l)}. \quad (3.3.3.2.4)$$

Sendo assim, o módulo de $R_{(f)}$ é definido por

$$|R_{(f)}| \cong \sqrt{\frac{\left[\frac{1 + R_s \exp(-2a_s l)}{1 - R_s R_g \exp(-2a_s l)} \right]^2 - \frac{F}{R_g} \sin^2(a_s l)}{1 + F \sin^2(a_s l)}}. \quad (3.3.3.2.5)$$

Na equação (3.3.3.2.5) o termo F é uma quantidade física definida por

$$F = \frac{4R_s R_g \exp(-2a_s l)}{[1 - R_s R_g \exp(-2a_s l)]^2} \quad (3.3.3.2.6)$$

e

$$a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}. \quad (3.3.3.2.7)$$

Além disso, há uma expressão que permite calcular a diferença de fase entre a amostra de interesse e a de referência definida por [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982]

$$\Delta\Phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{-R_s (1 + R_g) \exp(-2a_s l) \sin(2a_s l)}{1 - R_g [R_s \exp(-2a_s l)]^2 + R_s (1 - R_g) \cos(2a_s l)} \right\}. \quad (3.3.3.2.8)$$

O uso da radiometria como proposta para determinar as propriedades térmicas de lâminas metálicas, surge do estudo desenvolvido por Bennett e Patty [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982], com base no modelo RG, o qual definiu o primeiro modelo teórico para a amplitude e fase do sinal fototérmico, partindo da hipótese da propagação de calor unidimensional em um meio sólido e homogêneo, desprezando a quantidade de calor dos espalhamentos laterais. Isso é possível, porque o raio do feixe incidente é relativamente maior que o comprimento de difusão térmica da amostra [M. Beyfuss et al, 1987]. Com base nesse modelo a solução não estacionária prevista para a equação de difusão de calor em uma amostra sólida, cuja frequência da radiação incidente é modulada, descreve de maneira acintosa o padrão de onda térmica [H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, 1984] [S. O. Kanstad and P. Nordal, 1986]. Essa onda térmica é amortecida para distâncias da ordem de $(\lambda = 2\pi\mu)$.

A penetração da onda térmica (x_{th}) é inversamente proporcional a (μ) , isso permite estabelecer informações importantes acerca do modelo teórico desenvolvido para a radiometria, entre elas, a amostra torna-se termicamente espessa, como

consequência a diferença de fase do sinal normalizado torna-se ($\Delta\Phi_n = \Phi_s - \Phi_r = 0$), assim como a amplitude do sinal normalizado pela amostra de referência torna-se ($S_n = S_s / S_r = 1$) para as altas frequências [J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2004 and 2005]. Alguns autores apontam uma relação que permite estabelecer o valor da frequência, a partir da qual, uma amostra mostra-se termicamente espessa. Então, a frequência crítica, assim denominada, é determinada por ($f_c = \alpha / l^2$), em que (l) é a espessura da amostra. A afirmação contrária também é verdadeira, a amostra torna-se termicamente fina para baixas frequências, ou seja, para frequências inferiores a frequência crítica (f_c) [P. Charpentier and F. Lepoutre, 1982] [A. Lachaine, 1985] [K. N. Madhusoodanan et al, 1987].

As condições de contorno apropriadas permite ressaltar que a radiação incidente é totalmente absorvida pela amostra e convertida em calor. Além disso, a amostra está em contato apenas com o ar, que nesse caso não apresenta competitividade em termos dos parâmetros térmicos com a amostra estudada.

Considerações específicas foram feitas a cerca das equações (3.3.3.2.5), (3.3.3.2.6) e (3.3.3.2.7), uma vez que a região de fronteira é o ar, torna-se possível estabelecer um valor aproximado para as grandezas ($R_i = R_s = R_g \cong 1$) e ($T_s = 0$) [C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982]. Isso permite determinar as expressões matemáticas para a razão entre as amplitudes do sinal modulado da amostra de interesse e de referência ($R_f = S_s / S_r$), assim como, para a diferença de fase entre elas ($\Delta\Phi$). Essas expressões derivam das equações (3.3.3.2.5), (3.3.3.2.6) e (3.3.3.2.7) e permitem determinar os parâmetros térmicos de interesse

$$\left| S_n = \frac{S_s}{S_r} \right| \cong \sqrt{\frac{\left[\frac{1 + \exp(-2x_s l)}{1 - \exp(-2x_s l)} \right]^2 - F \sin^2(x_s l)}{1 + F \sin^2(x_s l)}}, \quad (3.3.3.2.5a)$$

em que

$$F = \frac{4 \exp(-2x_s l)}{[1 - \exp(-2x_s l)]^2} \quad (3.3.3.2.6a)$$

e

$$\Delta\Phi_n = \Phi_s - \Phi_r = \tan^{-1} \left\{ \frac{-2 \exp(-2x_s l) \sin(2x_s l)}{1 - [\exp(-2x_s l)]^2} \right\} \quad (3.3.3.2.8a)$$

onde $[x_s = a_s = \sqrt{\pi f / \alpha_s}]$. Portanto, uma vez estabelecido o valor da difusividade térmica da amostra analisada é possível correlacioná-la aos outros parâmetros térmicos de interesse, por meio da seguinte relação

$$e = \sqrt{(\rho c k)_s} = \frac{k_s}{\sqrt{\alpha_s}} = (\rho c)_s \sqrt{\alpha_s} . \quad (3.3.3.2.9)$$

Conhecendo os valores da densidade e calor específico, faz-se a caracterização térmica global da amostra estudada utilizando a relação apresentada na equação (3.3.3.2.8). Sendo assim, o método utilizado nesse trabalho para a determinação da difusividade térmica foi estabelecer um ajuste da curva experimental aos valores experimentais por meio das equações (3.3.3.2.5a) e (3.3.3.2.8a), efetuando uma variação do parâmetro (α) a determinar. Portanto, o valor de (α) correspondente à curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais, em que este será o valor procurado para a difusividade térmica do material [C. Glorieux et al, 1991].

3.3.3.3 Aplicação do Modelo da Solução Inversa - Método dos Extremos

A dedução do modelo matemático denominado Solução Inversa consiste no desenvolvimento matemático de um modelo apresentado por *Nzodoum Fotsing e B. K. Bein* [*J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005*] que tange o aparecimento dos máximos e mínimos relativos nos gráficos da tangente da fase normalizada em função da raiz quadrada da frequência ($\tan \Phi_n \times f^{1/2}$). Essa afirmação é ratificada mediante o cumprimento da seguinte condição

$$\frac{\partial \tan \Phi_n(f)}{\partial (\sqrt{f})} = \frac{4R \cdot \sqrt{\pi \tau_s} \exp(-2\sqrt{\pi f \tau_s})}{\left[1 - (R)^2 \exp(-4\sqrt{\pi f \tau_s})\right]^2} \times \left\{ \left[1 - (R)^2 \exp(-4\sqrt{\pi f \tau_s})\right] \cos(2\sqrt{\pi f \tau_s}) - \left[1 + (R)^2 \exp(-4\sqrt{\pi f \tau_s})\right] \text{sen}(2\sqrt{\pi f \tau_s}) \right\} = 0 \quad (3.3.3.3.1)$$

A solução da equação (3.3.3.3.1) pode ser escrita como sendo

$$\tan \Phi_{n \text{ extr}} = \tan \Phi_n(f_{\text{extr}}) = \frac{2R \cdot \exp(-2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s}) \text{sen}(2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})}{1 - \left[R \cdot \exp(-2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})\right]^2} \quad (3.3.3.3.2)$$

As duas condições das equações (3.3.3.3.1) e (3.3.3.3.2) dependem de duas quantidades mensuráveis, o valor da ($\tan \Phi_{n \text{ extr}}$) e a frequência de modulação (f_{extr}) do extremo, podendo este ser máximo, ou mínimo. No entanto, essas equações são dependentes dos parâmetros térmicos: o coeficiente de reflexão térmica (R) e o tempo de difusão térmica (τ_s) da camada superficial (revestimento). A solução inversa das equações (3.3.3.3.1) e (3.3.3.3.2) descrevendo os dois parâmetros térmicos (R) e (τ_s) como as funções das duas quantidades mensuráveis $\tan \Phi_{n \text{ extr}}$ e f_{extr} podem ser obtidos de maneira analítica [*J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005*]. Isso implica em duas soluções

$$\left[R \cdot e^{(-2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})} \right]^2 = \frac{1 - \tan(2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})}{1 + \tan(2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})} \quad (3.3.3.3.3)$$

e

$$(\tan \Phi_{n \text{ extr}})^2 = \frac{4 \left[R \cdot \exp(-2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s}) \right]^2 \left[\text{sen}(2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s}) \right]^2}{\left\{ 1 - \left[R \cdot \exp(-2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s}) \right]^2 \right\}^2}. \quad (3.3.3.3.4)$$

Resolvendo em função do tempo de difusão térmica, pode-se eliminar o coeficiente de reflexão térmica, a fim de obter a equação

$$\cos(4\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s}) = (\tan \Phi_{n \text{ extr}})^2. \quad (3.3.3.3.5)$$

Portanto a equação (3.3.3.3.5) pode ser resolvida para o tempo de difusão térmica, em que este é uma função das duas quantidades mensuráveis experimentalmente a tangente ($\tan \Phi_{n \text{ extr}}$) e a frequência (f_{extr}). Além disso, o método dos extremos garante uma importante relação, de maneira direta, entre o tempo de difusão térmica no revestimento com a espessura e com a difusividade térmica do mesmo [J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005]

$$\tau_s = \frac{1}{4\pi f_{\text{extr}}} \left\{ 0.5 \arccos \left[(\tan \Phi_{n \text{ extr}})^2 \right] \right\}^2 = \frac{d_s^2}{\alpha_s}. \quad (3.3.3.3.6)$$

Como foi especificado anteriormente, o quadrado do coeficiente de reflexão térmica $[R]^2$ pode ser determinado a partir da equação (3.3.3.3.3), a qual assume a forma de

$$[R]^2 = \frac{1 - \tan(2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})}{1 + \tan(2\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s})} \exp(4\sqrt{\pi f_{\text{extr}} \tau_s}). \quad (3.3.3.3.3a)$$

Na equação (3.3.3.3.4) é notória a dependência da quantidade ($f_{\text{extr}} \tau_s$) para os valores da tangente da fase normalizada extrema ($\Phi_{n \text{ extr}}$), por essa razão, consonante à equação (3.3.3.3.3a) o coeficiente de reflexão térmica depende

apenas da fase normalizada extrema ($\Phi_{n \text{ extr}}$). Sendo assim, a equação que descreve os parâmetros necessários para a obtenção dessa propriedade termofísica (R_{sb}) é definida por

$$[R]^2 = \frac{1 - \tan \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]}{1 + \tan \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]} \exp \left[\arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right].$$

(3.3.3.3b)

A equação (3.3.3.3b) sugere dois valores como solução, os quais podem ser diferenciados mediante as características da efusividade da camada superficial em relação à do substrato, de acordo com as seguintes proposições

- I. Se a efusividade da amostra (revestimento) for menor que a efusividade do substrato, ou seja, $e_s < e_b$, o gráfico da fase normalizada em função da raiz da frequência, apresentará um valor mínimo para a frequência f_{Extr} , então a solução da equação (3.3.3.3b) torna-se:

$$R = - \sqrt{\frac{1 - \tan \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]}{1 + \tan \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]} \exp \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]};$$

(3.3.3.3c)

- II. Na ocorrência da efusividade da amostra (revestimento) ser maior que a efusividade do substrato, ou seja, $e_s > e_b$, então o gráfico da fase normalizada em função da raiz da frequência, apresentará um valor máximo para a frequência f_{extr} , então a solução da equação (3.3.3.3b) torna-se:

$$R = + \frac{\sqrt{1 - \tan \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]}}{\sqrt{1 + \tan \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right]}} \exp \left[0.5 \arccos \left(\tan \Phi_{n \text{ extr}} \right)^2 \right] \quad (3.3.3.3d)$$

Sendo assim, uma vez feitas as atribuições corretas dos sinais nas equações (3.3.3.3c) e (3.3.3.3d) e tendo como referência o valor da fase normalizada ($\Phi_{n \text{ extr}}$), seja nos máximos e/ou nos mínimos relativos, chega-se a um denominador comum para determinar o valor do coeficiente de reflexão térmica (R). Uma vez estabelecido o valor de (R) é possível encontrar a relação entre as efusividades (g_{sb}), por meio da equação

$$g = (e_s / e_b) = \sqrt{\frac{(k\rho c)_s}{(k\rho c)_b}} = \frac{(1 + R)}{(1 - R)}. \quad (3.3.3.7)$$

Portanto, como a efusividade do substrato (e_b), a massa específica (ρ) e o calor específico (c) do material são parâmetros conhecidos e a relação entre as efusividades (g) é determinada pela equação (3.3.3.7), então baseado nessa série de informações e valores determinados, encontra-se o valor da efusividade térmica do material (e_s) e, por conseguinte os demais parâmetros termofísicos, como a condutividade (k_s) e a difusividade (α_s) térmica do mesmo. Sendo assim, uma vez estabelecido o valor da efusividade térmica da amostra analisada é possível correlacioná-la aos outros parâmetros térmicos de interesse. Com isso, far-se-á a caracterização térmica global da amostra analisada utilizando a relação apresentada na equação (3.3.3.8) por meio da seguinte relação

$$e = \sqrt{(\rho ck)_s} = \frac{k_s}{\sqrt{\alpha_s}} = (\rho c)_s \sqrt{\alpha_s}. \quad (3.3.3.8)$$

As teorias desenvolvidas para a aquisição de dados provenientes de medições de fenômenos fototérmicos tornou-se uma importante ferramenta para a caracterização das propriedades térmicas de materiais revestidos. Neste sentido, pode enquadrar as ferramentas de aço revestidas para corte, determinação de perfis de profundidade térmica com distintas propriedades óticas e térmicas, caracterização das propriedades térmicas para uma gama de filmes finos, etc.

Os materiais descritos no parágrafo acima apresentam estrutura na forma de bicamadas, estes podem ser divididos em duas partes: a própria lâmina de revestimento, de acordo com o material utilizado permite uma variabilidade de aplicações na indústria e o substrato, o qual apresenta características de um meio semi-opaco e infinito, representa a parte na qual será depositado o material de interesse (revestimento). Os sinais obtidos para as diferenças de fase normalizadas entre a radiação incidente e a resposta, na faixa espectral do infravermelho, devido ao aquecimento sofrido pela amostra, são dependentes da frequência de modulação. As curvas teóricas e experimentais podem apresentar valores mínimos, ou máximos relativos vinculados às propriedades termo-físicas dos revestimentos, assim como dos substratos, compreendidos na faixa de frequências moduladas. Essas propriedades também estão relacionadas à geometria, características da superfície (rugosa, ou lisa) e à resistência térmica e de contato para cada uma das amostras analisadas.

A determinação das propriedades térmicas e óticas de amostras revestidas não é uma tarefa trivial, por essa razão foi utilizado o modelo desenvolvido por Fotsing [J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005] denominado Método dos Extremos, em que permite uma abordagem teórica física-matemática acerca dos efeitos das ondas térmicas nesses tipos de materiais e apresenta, por meio da Solução Inversa das equações da diferença de fase normalizada ($\Phi_n = \Phi_r - \Phi_s$), assim como a amplitude normalizada ($S_n^{-1} = S_r / S_s$). Além destes, destacam-se os parâmetros necessários para a determinação do tempo de difusão térmica no revestimento (τ_s); a razão entre as efusividades térmicas (g) do revestimento e substrato e o coeficiente de reflexão térmica (R). Assim sendo, estes parâmetros térmicos são determinados como soluções matemática das equações que descrevem esse fenômeno das ondas térmicas. Neste estudo, o índice (s) refere-se à amostra (revestimento + substrato),

enquanto que o índice (r) refere-se à amostra de referência *Glassy Carbon* (*Sigradur®*).

O modelo matemático proposto por *Nzodoum Fotsing* e *B. K. Bein* [*J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005*] permite comparar os sinais medidos, sujeitos às aproximações teóricas, impostas pelo modelo e representar as amplitudes e fases dos valores obtidos tanto pela amostra de referência (*Sigradur®*), quanto pela amostra analisada na forma inversa. Esse método desenvolvido e denominado solução inversa, também apresenta as equações necessárias à quantificação da amplitude do sinal, normalizado pela amostra de referência

$$S_n^{-1}(f^{-1/2}) = \frac{|\delta M_r(f)|}{|\delta M_s(f)|} = \frac{\varepsilon_{r(T_r)} \gamma_{D(T_r)} T_r^3 \eta_r e_s}{\varepsilon_{s(T_s)} \gamma_{D(T_s)} T_s^3 \eta_s e_r} \times \frac{1 - 2R \exp(-2\sqrt{\pi f \tau_s}) \cos(2\sqrt{\pi f \tau_s}) + (R)^2 \exp(-4\sqrt{\pi f \tau_s})}{\left[\sqrt{1 - 2(R)^2 \exp(-4\sqrt{\pi f \tau_s}) \cos(4\sqrt{\pi f \tau_s}) + (R)^4 \exp(-8\sqrt{\pi f \tau_s})} \right]}, \quad (3.3.3.3.9)$$

em que $S_n^{-1}(f^{-1/2})$ é definida como amplitude inversa, ou normalizada. Contudo, no modelo experimental, cuja situação analisada corresponda ao limite em que ocorrem as altas frequências de modulação e pequenas profundidades de penetração, o sinal da amplitude normalizada $S_n^{-1}(f^{-1/2})$ é proporcional à efusividade do revestimento, segundo a equação

$$S_n^{-1}(f^{-1/2}) \Big|_{f \rightarrow \infty, x_{th} \approx \mu_{th} \rightarrow 0} = \frac{\varepsilon_{r(T_r)} \gamma_{D(T_r)} T_r^3 \eta_r e_s}{\varepsilon_{s(T_s)} \gamma_{D(T_s)} T_s^3 \eta_s e_r}. \quad (3.3.3.3.9a)$$

Na ocorrência do limite de baixas frequências de modulação e de grandes profundidades de penetração, o sinal da amplitude normalizada $S_n^{-1}(f^{-1/2})$ será proporcional à efusividade do substrato conforme a equação

$$\begin{aligned}
& S_n^{-1}(f^{-1/2}) \Big|_{f \rightarrow 0, x_{th} \approx \mu_{th} \rightarrow \infty} = \\
& \frac{\mathcal{E}_{r(T_r)} \mathcal{Y}_{D(T_r)} T_r^3 \eta_r e_s}{\mathcal{E}_{s(T_s)} \mathcal{Y}_{D(T_s)} T_s^3 \eta_s e_r} \frac{1 - 2R + (R)^2}{\sqrt{1 - 2(R)^2 + (R)^4}} = \\
& \frac{\mathcal{E}_{r(T_r)} \mathcal{Y}_{D(T_r)} T_r^3 \eta_r e_s}{\mathcal{E}_{s(T_s)} \mathcal{Y}_{D(T_s)} T_s^3 \eta_s e_r} \frac{(1 - R)^2}{\sqrt{[1 - (R)^2]^2}} = \\
& \frac{\mathcal{E}_{r(T_r)} \mathcal{Y}_{D(T_r)} T_r^3 \eta_r e_s}{\mathcal{E}_{s(T_s)} \mathcal{Y}_{D(T_s)} T_s^3 \eta_s e_r} \frac{(1 - R)}{(1 + R)} = \\
& \frac{\mathcal{E}_{r(T_r)} \mathcal{Y}_{D(T_r)} T_r^3 \eta_r e_s}{\mathcal{E}_{s(T_s)} \mathcal{Y}_{D(T_s)} T_s^3 \eta_s e_r}
\end{aligned}$$

(3.3.3.3.9b)

Portanto, torna-se imprescindível ressaltar que as equações (3.3.3.3.2) e (3.3.3.3.9b), são dependentes apenas de dois parâmetros termofísicos combinados, o coeficiente de reflexão térmica (R) e o tempo de difusão térmica (τ_s) do revestimento.

A aplicação da radiometria na determinação de propriedades térmicas de materiais com revestimento implica em uma série de considerações relevantes. Entre elas, pode-se destacar sua limitação, quanto a sua aplicação em matérias transparentes, uma vez que seu modelo teórico foi desenvolvido considerando a opacidade e semitransparência no infravermelho; o modelo atual torna-se limitado às amostras que apresentam em sua estrutura mais de duas camadas; por essas razões, os sinais são afetados, principalmente, nos limites de baixas e altas frequências. Nestes limites há, respectivamente, uma alta e pequena profundidade de penetração da radiação incidente no material. Com isso, é de fundamental importância ressaltar que para as faixas intermediárias de frequências, onde ocorre o aparecimento dos mínimos, ou máximos relativos das amplitudes, ou fases normalizadas não há essas perturbações, na maioria das análises, porém em caso de existência, situação atípica, elas apresentam um comportamento atenuado. Por essa razão, essas perturbações são consideradas desprezáveis e fazem-se as medidas dos parâmetros térmicos utilizando os valores dos máximos, ou mínimos

relativos dos pontos experimentais ajustados à curva teórica pertinente ao modelo [J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2005].

O Método dos Extremos aplicado às condições da solução inversa, tanto para a fase, quanto para a amplitude normalizada é uma ferramenta útil na determinação das propriedades térmicas, uma vez que observados, graficamente, os efeitos dos sinais provocados sobre as amostras para as altas e baixas frequências de modulação e considerando o fato de que os parâmetros termofísicos a serem determinados são constantes ao longo de todo o volume da amostra analisada, justifica a aplicação do método para as frequências intermediárias, ou seja, àquelas referentes aos máximos, ou mínimos locais.

Existe uma série de considerações a serem feitas na execução da parte experimental e análise de dados, entre elas, destaca-se a necessidade em negligenciar os efeitos de semitransparência, tomando como referência o fato de que os comprimentos de absorção ótica na faixa espectral do visível e/ou IR, $(\beta_{s \text{ vis,IR}})^{-1}$, são pequenos em comparação ao comprimento de difusão térmica μ_{th} na frequência de modulação da fase extrema

$$\left| \frac{\sigma_s}{\beta_{s \text{ vis,IR}}} \right| \propto \frac{(\beta_{s \text{ vis,IR}})^{-1}}{\mu_{th}(f_{extr})} = \frac{(\beta_{s \text{ vis,IR}})^{-1}}{\sqrt{\alpha_s / (\pi f_{extr})}} \ll 1. \quad (3.3.3.3.10)$$

Essa condição estabelecida na equação (3.3.3.3.10) é categoricamente cumprida e corresponde a uma profundidade de penetração térmica de

$$x_{th} \approx \mu_{th} = \sqrt{\alpha_s / (\pi f_{extr})} \propto (f_{extr})^{-1/2}.$$

3.4 Breve Introdução aos Filmes Finos

Os materiais organizados estruturalmente sob a forma de filmes surgiram no cenário internacional como uma efetiva proposta consolidada, graças às propriedades multifuncionais que apresentam e ao baixo custo de produção associado. As áreas de aplicação desses materiais são amplas, destacando-se à produção de dispositivos eletrônicos e óticos [P. Pedrosa et al, 2013] [R. F. Gibson, 2010]. A seleção de critérios e condições, é de fundamental importância para a produção de filmes finos, quer antes, quer durante a deposição: por exemplo, as características de deposição, estão diretamente relacionadas com a composição estrutural e morfológica, que por sua vez, condicionam às propriedades óticas, térmicas, mecânicas e elétricas dos filmes. Os critérios estabelecidos garantem a reprodutibilidade em série, que atendam as demandas dos setores industriais, ambientais, medicinais, entre outras [M. Ohring, 2002] [S. N. Nasser, 2005] [P. Carvalho et al, 2008].

Os filmes finos, produzidos via deposição física em fase de vapor – DFV consistem na deposição de átomos de diferentes espécies químicas (oxigênio, titânio, ouro, prata, cobre, entre outros), para formarem os revestimentos, sobre um substrato de interesse (vidro, quartzo, aço, silício, entre outros), permitindo a formação de um novo composto com propriedades únicas e completamente diferentes do substrato. Por exemplo, substratos revestidos de cromo (Cr) são utilizados em peças de plásticos de automóveis para reter impactos, além de oferecer brilho metálico e proteção contra os raios ultravioletas. Os revestimentos de nitretos de titânio (TiN), quando combinados com substratos que apresentem boa resistência mecânica e baixo atrito, são utilizados em ferramentas de corte e como barreira química em peças metálicas para evitar a corrosão [D. L. Smith, 1995].

A sociedade, em geral, tem experimentado situações que requerem uma solução adequada, aos problemas vigentes. Atualmente os filmes finos se destacam por uma série de aplicações, as quais serão pormenorizadas no decorrer desse capítulo. Isso se deve ao fato de apresentarem informações físicas e químicas capazes de atribuir propriedades diferenciadas, entre elas, é possível destacar às óticas, térmicas, elétricas. De uma maneira geral esses materiais são aplicados na medicina, painéis fotovoltaicos, peças automotivas, materiais para corte, sensores

elétricos, dispositivos semicondutores e filtros óticos dependendo das especificidades pré-estabelecidas para o processo de produção [D. L. Smith, 1995].

Na situação, onde ocorre uma interação de longo-alcance entre o átomo e o substrato, no entanto fraca, do tipo *Van der Waals*, a adsorção é denominada física, ou fisissorção. À proporção que os átomos adsorvidos aglutinam-se sobre a superfície do substrato, atesta-se a formação de núcleos que são os pontos de agregação, por isso cada vez mais átomos são fixados: evento denominado nucleação. Os núcleos formados conectam-se pelo fenômeno da coalescência, originando estruturas deveras maiores, culminando no recobrimento total do substrato e, por conseguinte, a formação do filme fino [M. U. Kleinke, 1984]. A figura 3.4.1 resume os processos descritos acima:

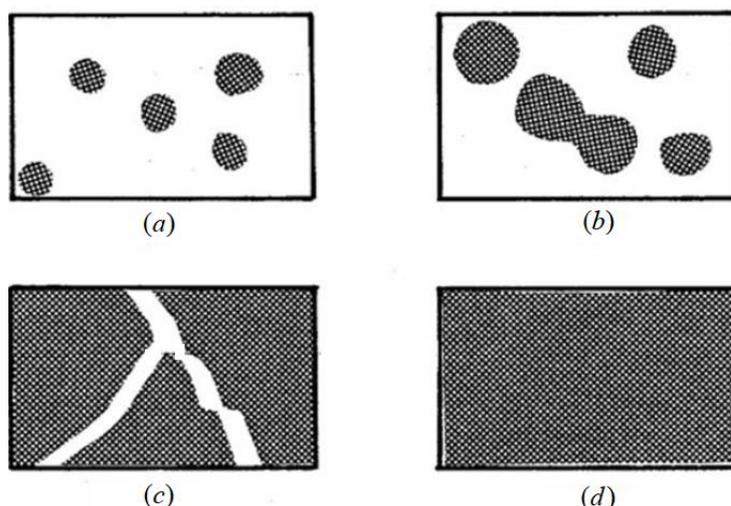


Figura 3.4.1: Estágios de Crescimento de um Filme Fino: (a) Nucleação e Crescimento das Ilhas; (b) Coalescência; (c) Formação de Redes ou Canais; (d) Filme Contínuo [M. U. Kleinke, 1984].

Os filmes podem ser formados por meio de dois processos distintos, seja pela reação da superfície do substrato com as partículas presente no ambiente de processamento, ou por deposição, nesta não há reação com o substrato [D. L. Smith, 1995]. Neste último pode-se destacar: A deposição Química em Fase de Vapor (do inglês *CVD – Chemical Vapor Deposition*): em que há reação entre as espécies químicas na superfície. Nessa situação, se o crescimento do filme for cristalino, denomina-se epitaxia; Deposição Física em Fase de Vapor - DFV: as espécies químicas depositadas sobre os substratos são retiradas de uma fonte

(catodo), por mecanismos distintos, que podem ser por altas temperaturas, ou por meio da colisão de íons (*Sputtering*), permitindo que essa fase de vapor, a baixa pressão, condense no substrato sob a forma de filme fino [J. E. Mahan, 2000]. Deposição a partir de Líquidos: o material a ser depositado está na fase líquida. Sendo assim, há gotejamento sobre o substrato e posteriormente centrifugado sobre o substrato.

Os filmes podem apresentar uma, ou múltiplas camadas de revestimento, além de espessuras variadas com dimensões distintas, entre eles. Por exemplo, em filtros óticos, são utilizados filmes finos de camadas nanométricas. Em geral essas estruturas podem variar de uma a cem camadas por filme (produto final), assim como em dispositivos semicondutores formados por (*GaAs*), proporcionando a formação de uma “super rede” de propriedades elétricas e óticas [D. L. Smith, 1995]. A tabela 3.4.1 apresenta um resumo de algumas aplicações de filmes finos:

Tabela 3.4.1: Resumo das Principais Aplicações de Filmes finos [D. L. Smith, 1995].

Categoria das Propriedades	Aplicações Típicas
Ótica	Filtros de Interferência; Decoração; Disco de Memória (CDs); Revestimento para reflexão/antirreflexo.
Elétrica	Isolante; Condutor; Dispositivos Semicondutores; Drivers Piezoelétrico.
Magnética	Disco de Memória.
Química	Proteção contra Oxidação e Corrosão; Sensores de Gás/Líquidos; Barreiras à difusão.
Mecânicas	Revestimento para sistemas Tribológicos; Dureza; Aderência e Micromecânicas.
Térmicas	Dissipadores de Calor

Os filmes finos na forma ternária (MeN_xO_y), ou seja, oxinitretos metálicos se destacaram, tanto nas pesquisas, quanto nas aplicações industriais por apresentarem uma gama de aplicações que englobam os dispositivos optoeletrônicos, microeletrônica, células solares, material de revestimento, decoração e sensores elétricos. Essas multifuncionalidades são provenientes das alterações das concentrações dos componentes não metálicos (oxigênio e o nitrogênio) no processo de produção dos filmes finos [R. Franchy, 2000] [J.

Shirahata et al, 2011]. Isso é decorrente das vastas pesquisas dos sistemas binários (MeN_x) e (MeO_y) que compõem esses tipos de filmes finos [*J. M. Ngaruiya et al, 2004*].

Na literatura há uma diversidade de trabalhos referentes às multifuncionalidades dos óxidos nitretos metálicos, onde é possível destacar os estudos que abrangem as aplicações destes, resultante das variações das concentrações dos componentes químicos não metálicos citados acima. Por exemplo, os óxidos nitretos de titânio (TiN_xO_y) apresentam propriedades intermediárias importantes associadas aos nitretos (TiN_x), como dureza e resistência ao desgaste e aos óxidos (TiO_y) atribui-se a resistência química e propriedades óticas [*N. Martin, 2001*] [*S. H. Mohamed, 2004*] [*F. Vaz et al, 2009*]. Além disso, há citações de aplicações dos óxidos nitretos de zircônio (ZrN_xO_y) utilizados para fins decorativos, no que tange uma série de colorações distintas ao variar às concentrações de nitrogênio e oxigênio na composição do filme [*S. Venkataraj et al, 2002 and 2006*] [*J. M. Chappé et al, 2007*].

Além disso, pode-se destacar a produção de materiais fotossensíveis para aplicações óticas [*C. Dahmen et al, 2006*] [*M. M. Hasan et al, 2010*] [*S. S. Madaeni, 2007*]; potenciais aplicações em vários campos da eletroquímica, fotoquímica e em catálise [*H. S. Nalwa, 2000*] [*A. C. F. M. Costa et al, 2006*]; na degradação fotocatalítica de poluentes [*R. J. Berry and M.R. Mueller, 1994*] [*E. Pellizzetti et al, 1991*]; relevante componente em uma série de dispositivos optoeletrônicos, electrocrômicos e eletroluminescentes, assim como em sensores diversos [*J. Augustynski, 1988*] [*C. Garzella et al, 2002*] [*C. O. Avelhada et al, 1998*] [*F. F. Ferreira, 2003*]; produção de dispositivos semicondutores [*G. H. Li et al, 2000*] [*M. M. Rahman et al, 1998*]; dispositivos fotovoltaicos, eletro-óticos, micromecânica, sensores [*R. S. Singh et al, 2004*]; aplicações Eletroquímicas em eletrodos [*E. M. Pinto, 2010*] e bio-eletrodos [*P. Pedrosa et al, 2012*].

3.4.1 O Método de Produção de Filmes Finos por Pulverização Reativa Catódica por Descarga Magnetron de Corrente Contínua

Os filmes finos analisados nesse trabalho foram produzidos por meio da técnica de pulverização catódica, que pertence à classe das técnicas de deposição física em fase de vapor – DFV (do inglês – *Physical Vapor Deposition* - PVD). Entre eles de destacam: Intermetálico de Prata – $AgTi$; Óxido Nitreto de Alumínio – AlN_xO_y e Metal Nobre (Au e Ag) em Matriz de Óxido de Titânio – $Au:TiO_2$ e $Ag:TiO_2$. A utilização dessa técnica tem sido amplamente empregada nos meios acadêmicos e industriais, nomeadamente em: sensores para aplicações médicas; aplicações solares; revestimentos decorativos; biosensores (detecção de micro-organismos), entre outras. Esta técnica sobressai, dentre as demais do mesmo grupo, devido a uma série de fatores positivos: versatilidade; simplicidade; qualidade do filme produzido; homogeneidade; controle dos parâmetros de deposição sejam eles dos fluxos dos gases utilizados e/ou das concentrações das espécies químicas depositadas, entre outros. Basicamente, essa técnica consiste na deposição de partículas ionizadas pelo gás de trabalho (argônio – neste caso) e subsequente condensação sobre um substrato, por meio de interações físicas (troca de momento linear), seja por evaporação (térmica, feixes de fótons e elétrons), ou por pulverização catódica (colisão de partículas), sendo esta última, àquela utilizada na produção dos filmes caracterizados termicamente neste trabalho [J. Borges, 2013] [P. M. F. Fonseca, 2011] [J. E. Mahan, 2000] [D. M. Mattox, 1998].

A formação dos revestimentos (filmes finos) através da técnica de deposição em fase de vapor apresenta três estágios distintos durante sua execução, em que no primeiro momento o material a ser depositado é transformado em fase de vapor; em seguida é transferido, desde o alvo até ao substrato e por último à condensação do vapor na superfície do substrato, promovendo dessa forma o crescimento do filme fino. A aplicação de um campo elétrico faz com que os íons, do gás de trabalho, sejam acelerados em direção ao catodo (alvo) e ocorram dessa forma, colisões com os átomos que constituem o alvo, efetuando uma troca de momento linear, devido à alta energia do gás de trabalho. Sendo assim, esta interação provocará alguns efeitos, os quais podem ser resumidos em: emissão de elétrons secundários dos átomos da superfície do alvo; reflexão de íons incidentes; modificação da rede cristalina do metal; implantação de íons (gás) na superfície do alvo; ejeção de

átomos da superfície; emissão de raios-X, além de emissão de radiação de outros comprimentos de onda e possibilidade de formação de compostos à superfície do alvo. A figura 3.4.1.1 ilustra alguns desses processos:

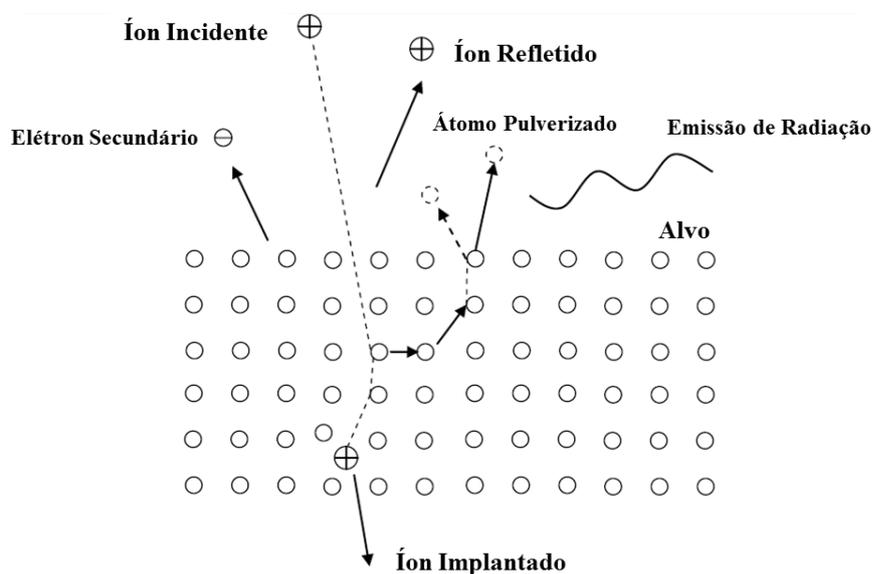


Figura 3.4.1.1: Representação de algumas Interações entre os Íons (gás ionizado) e o Catodo.
Adaptado de [J. Borges, 2013].

Na situação em que os elétrons secundários emitidos pela superfície do alvo apresentam altas energias (da ordem de dezenas de eV), é possível obter sucessivas ionizações do gás de trabalho que são fundamentais para a formação e manutenção do plasma. Isto resulta em um processo contínuo de pulverização, em que as partículas ejetadas atravessam o espaço físico entre os eletrodos, alvo e porta amostras, e condensam sobre o substrato. Evidente que durante esse percurso há outras partículas, dentro da câmara, ao passo que colidem com os átomos ejetados colaborando para a diminuição da sua energia, porém a aplicação e manutenção de pressões de deposição baixas para formação do plasma, permite obter uma redução do livre percurso médio das partículas, garantindo uma maior eficiência nas taxas de deposição. Uma importante característica da pulverização catódica é o rendimento de pulverização (*sputtering yield* - Y), definido como a razão entre o número de átomos ejetados e íons incidentes, onde há um limite máximo para energias compreendidas entre 5 e 50 KeV [J. E. Mahan, 2000] [P. Sigmund, 1981]. Este rendimento depende de alguns fatores como, as massas das partículas do gás ionizado e do material do alvo; da energia e do ângulo das

partículas incidentes, assim como da energia de ligação entre os átomos do alvo [V. S. Smentkowski, 2000] [J. Borges, 2013] [A. Bogaerts et al, 2002] [C. Louro et al, 1995].

O plasma é produzido ao ionizar-se, parcialmente, um gás a baixa pressão, aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos (anodo e catodo). Quando a tensão aplicada é contínua, o processo é designado como pulverização catódica reativa por descarga de corrente contínua (CC). Segundo *Paschen* [D. M. Mattox, 1998], a tensão mínima (*Breakdown Voltage*) para que ocorra a formação do plasma depende da distância entre os eletrodos; do material do catodo, mas também da pressão do gás, isso para a descarga entre dois eletrodos paralelos, submetidos a um campo elétrico uniforme, conforme ilustra a figura 3.4.1.2. Uma das principais vantagens desse sistema é a eficiência na utilização do alvo, uma vez que toda a sua superfície é envolvida no processo. No entanto, uma desvantagem compreende a baixa taxa de deposição, em algumas situações, o que poderá acarretar um “envenenamento” do alvo e diminuir, drasticamente, a deposição do material de interesse, que somente ocorre, quando há utilização de um gás reativo. No entanto, essa desvantagem pode ser minimizada alterando os parâmetros de deposição, em que corroborará para aumentar a eficiência e qualidade do filme produzido.

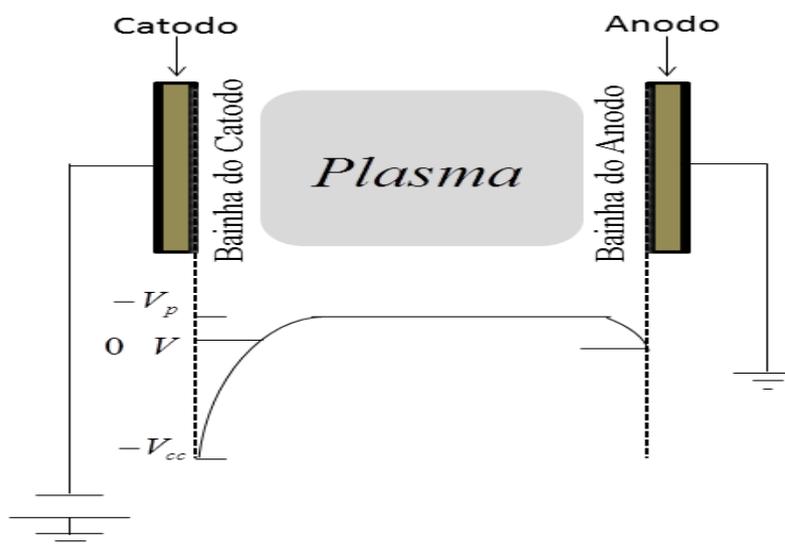


Figura 3.4.1.2: Diagrama de Descarga de Corrente Contínua e o Perfil Correspondente do Potencial Elétrico. V_p – representa o Potencial do Plasma e V_{cc} – o Potencial do Catodo (alvo)

[J. Borges, 2013].

A pulverização catódica por descarga magnetron de corrente contínua é empregada para minimizar os efeitos provocados nas situações de deposição, em que ocorrem baixas taxas de deposições. Este problema é resolvido ao adicionar um campo magnético permanente atrás do catodo que faz os elétrons descrever trajetórias helicoidais, em torno das linhas de campo. Sendo assim, existe uma maximização da probabilidade desses elétrons ionizar os átomos do gás de trabalho, por consequência da atuação conjunta dos campos elétrico e magnético que permitem realizar seus deslocamentos, perpendicularmente, a esses dois campos, antes mesmos de serem recolhidos nas paredes da câmara de deposição. A deposição por magnetron apresenta algumas vantagens sobre as demais técnicas, principalmente por elevar a eficiência do transporte das partículas ejetadas; diminuir as impurezas nos filmes produzidos e reduzir o bombardeamento eletrônico no substrato, devido ao confinamento dos elétrons na zona do alvo [G. Bräuer et al, 2010] [J. E. Mahan, 2000]. A figura 3.4.1.3 mostra um esquema das linhas de campo no sistema magnetron:

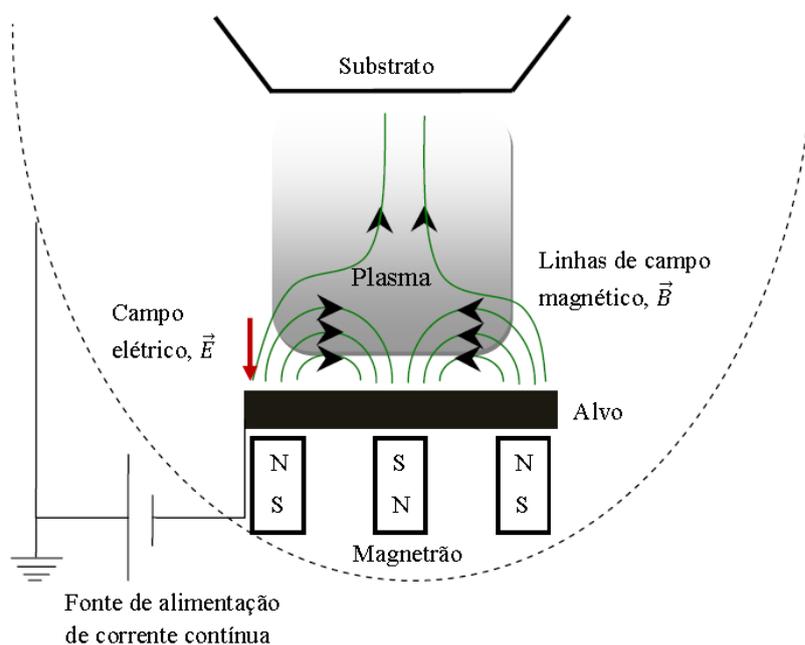


Figura 3.4.1.3: Representação Esquemática do Perfil das Linhas de Campo de um Magnetron usado na Pulverização Catódica por Descarga Magnetron de Corrente Contínua [J. Borges, 2013].

As vantagens da pulverização catódica reativa por descarga magnetron em corrente contínua é descrita por vários autores na literatura, onde ressaltam: a aquisição de excelentes taxas de deposição; o eficiente controle da composição

química / estequiométrica dos filmes; o elevado grau de pureza; o uso de fontes de alimentação de menor complexidade; a possibilidade de deposição de filmes à baixa temperatura e a deposição sobre substratos pouco convencionais (polímeros), para além dos já convencionais (vidro, quartzo, silício e metais em geral; em algumas situações obtém filmes com alta resistência mecânica (dureza). Dentre as inúmeras aplicações dos mais variados filmes, isso permite obter uma resistência à oxidação e desgaste, além de cores variadas e ótimas propriedades térmicas, óticas e elétricas [P. J. Kelly and R. D. Arnell, 2000] [I. Safi, 2000]. Os filmes produzidos por este sistema dependem de uma gama de fatores e condições de deposição, os quais interferem diretamente nas suas propriedades e composições químicas e estruturais. Entre elas, é fundamental ressaltar a pressão total e parcial do gás reativo; temperatura e polarização do substrato; corrente de descarga; fluxo iônico para o substrato e o campo magnético aplicado [F. Vaz et al, 2004] [P. J. Kelly and R. D. Arnell, 2000] [G. Bräuer et al, 2010] [S. H. Seo et al, 2006].

Referencial Teórico

A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels and J. Van der Muller, (2002): *Gas discharge plasmas and their applications. Spectrochimica Acta Part B*, 57, pp. 609 - 658.

A. C. F. M. Costa; M. A. Vilar; H. L. Lira; R. H. G. A. kiminami and L. Gama, (2006): *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂. Cerâmica* 52, pp. 255 - 259.

A. C. Tam and B. Sullivan, (1983): *Remote sensing applications of pulsed photothermal radiometry. Applied Physics Letters. Volume 43*, pp. 333 - 335.

A. C. Tam, (1985): *Pulsed Photothermal Radiometry for Noncontact Spectroscopy, Material Testing and Inspection Measurements. Infrared Physics. Volume 25*, pp. 305 - 313.

A. G. Bell, (1980): *Resonant Photoacoustic Spectroscopy. Top. Curr. Chem.* 111, pp. 1 - 32.

A. Haj-Daoud, (1999): *Photothermal Materials Characterization at Higher Temperature by Means of IR Radiometry Dissertation. Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften der Fakultat fur Physik und Astronomie van der Ruhr-Universitat Bochum.*

A. J. Pointon, (1967): *An Introduction to Statistical Physics for Students. Longmans, Green and Co Ltd.*

A. Lachaine, (1985): *Thermal analysis by photoacoustic phase measurements: Effect of sample thickness. Journal Applied Physics*, 57, 5075.

A. Mandelis and M. M. Zver, (1985): *Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. Journal Applied Physics* 57(9): pp. 4421 - 4430.

A. Mandelis, (1998): *Laser Infrared Photothermal Radiometry of Semiconductors: Principals and Applications to Solid State Electronics. Solid State Electronics. Volume 42*, pp. 1 - 15.

A. Miklós, Hess, P. Bozoki and Zoltan, (2001): *Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. Review of Scientific Instrument* 72, pp. 1937 - 1955.

A. Rosencwaig and A. Gersho, (1976): *Theory of the Photoacoustic Effects with Solids. Journal Applied Physics* 44, 64.

A. Rosencwaig and A. Gersho, (1976): *Theory of the photoacoustic effect in solids. Journal Applied Physics* 47, pp. 64 - 69.

A. Rosencwaig, (1980): *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy. John Wiley. New York.*

A. Rosencwaig, J. Opsal, W. L. Smith and D. L. Willenborg, (1985): *Detection of Thermal Waves through Optical Reflectance. Appl. Phys. Lett.* 46, pp. 1013 - 1015.

A. Seas, C. Christofides and M. Munidasa, (1996): *Photothermal measurements on amorphous thin films deposited on crystalline silicone. Applied Physics Letters* 68, 538.

B. C. Forget, (1993): *Crátion et detection des ondes thermiques. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie.*

B. F. Milton, (2007): *Aplicação da técnica Fotoacústica utilizando o Laser de Cascata Quântica ao estudo da incorporação de traços de Amônia em Zeólitas natural. Dissertação de Mestrado (Curso de Ciências Naturais), CCT-Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF.*

B. K. Bein and J. Pelzl, (1989): *Analysis of Surfaces Exposed to Plasmas by Nondestructive and Photothermal Techniques, In: Plasma Diagnostics, Vol. 2, Surface Analysis and Interactions, (Eds. O. Auciello, D. L. Flamm), Academic Press, pp. 211 - 326.*

B. K. Bien, J. Bolte, M. Chirtoc, C. Gruss, J. Peltz and K. Simon, (1995): *Characterization of carbon and glass fibre reinforced Material by Photothermal*

Methods. Advances in Thermal Insulation (Process of the Eurotherm Seminar N° 44), pp. 191 - 198.

B. K. Bein, D. Dietzel, A. Had-Daoud, G. Kalus, F. Macedo and J. Pelzl, (1999): Photothermal Characterization of Amorphous Film. Surface and Coatings Technology. Volume 116 and 119, pp. 147 - 154.

C. A. Bennett and R. R. Patty, (1982): Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect Applied Optical 21, pp. 49 - 54.

C. Dahmen, N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig and G. von Plessen, (2006): Optical and Structural Changes of Silver nanoparticles During Photochromic Transformation. Applied Physics Letters 88, 011923.

C. Garzella, E. Comini, E. Bontempi, L.E. Depero, C. Frigeri and G. Sberveglieri, (2002): Sol-gel TiO₂ and W/TiO₂ nanostructured thin films for control of drunken driving, Sens. Actuators B 83, pp. 230 - 237.

C. Glorieux, E. Mens and J. Thoen, (1991): 7th International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Doorwerth, Netherlands, August, pp. 26 - 30.

C. Kittel, (2005): Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons 8th Edition November.

C. Louro, A. Cavaleiro and M. T. Vieira, (1995): Oxidation Behavior of W-N-M (M=Ti, Ni) Sputtered Coatings. Surface and Coatings Technology 998, pp. 74 - 75.

C. O. Avelhada, M. A. Aegerter and A. Pawlicka, (1998): Caracterização de Filmes Finos de Nb₂O₅ com Propriedades Eletrocrônicas. Química Nova, 21(3).

D. Dietzel, B. K. Bein and J. Pelzl, (2003): Higher harmonic thermal wave detection in thermorefectance microscopy with combined electrical and optical heating. Superlattices and Microstructures. Volume 35, 389 - 400.

D. J. Griffiths, (1989). Introduction to Electrodynamics. Second Edition, Prentice Hall.

D. L. Smith, (1995): *Thin-film deposition: Principles and Practice*. ISBN 0-07-058502 - 4.

D. M. Mattox, (1998): *Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publication, New Jersey.

D. P. Almond and P. M. Patel, (1996): *Photothermal Science and techniques. Physics and its Applications 10*. Chapman & Hall.

E. M. Pinto, (2010): *Novos Materiais Nanoestruturados para Aplicações Eletroquímicas. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais Universidade de Coimbra Faculdade de Ciências e Tecnologia Departamento de Engenharia Mecânica*.

E. M. Sparrow and R. D. Cess, (1978): *Radiation Heat Transfer*, Mcgraw – Hill Book Company.

E. Pellizzetti and M. Schiavello, (1991): *Photochemical conversion and storage of solar energy, in: Proceedings of the Eighth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar energy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

F. A. McDonald and G. C. Wetsel Jr., (1978): *Generalized theory of the photoacoustic effect. Journal Applied Physics 49, 2313*.

F. A. McDonald, (1980): *Photoacoustic effect and the physics of waves. American Association of Physics Teachers. American Journal Physics, 48, 41*.

F. F. Ferreira, (2003): *Eletrocromismo em Filmes Finos Compósitos. Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo*.

F. L. Pedrotti and S. J. L. Pedrotti, (1996): *Introductions to Optics. Second Edition*, Prentice Hall.

F. Macedo, J. Ferreira, F. Vaz, L. Rebouta, A. Haj Daoud, D. Dietzel and B. K. Bein, (1999): *Photothermal characterization of sputtered thin films and substrate*

treatment Photoacoustic & Photothermal Phenomena. F Scudieri and M Bertolotti AIP Conf. Proc. 463, pp. 342 - 344.

F. Macedo, (2001): "A Deflexão Fototérmica e a sua Aplicação à Caracterização Térmica de Sólidos". Tese de doutorado. Escola de Ciências da Universidade do Minho, Braga/Portugal.

F. Macedo, A. Gören, F. Vaz, J. L. Nzodoum Fotsing, J. Gibkes, and B. K. Bein, (2005): *Photothermal Characterization of sputtered thin films and substrate treatment*, In: *Photoacoustic & Photothermal Phenomena* (eds. F. Scudieri a. M. Bertolotti), AIP Conf. Proc. 463, pp. 536 - 538.

F. Macedo, A. Goren, A. C. Fernandes, F. Vaz, J. Gibkes, K. H. Junge, J. L. Nzodoum Fotsing and B. K. Bein, (2007): *Potential of Modulated IR Radiometry for the On-Line Control of Coatings. Plasma Process Polym. 4, pp. S857 - S864.*

F. Macedo, F. Vaz, L. Rebouta, P. Carvalho, A. Haj-Daoud, K.H. Junge, J. Pelzl and B.K. Bein, (2008): *Modulated IR radiometry of (TiSi)N thin films. Vacuum 82, pp. 1457 - 1460.*

F. Macedo, F. Vaz, A. C. Fernandes, J. L. Nzodoum Fotsing, J. Gibkes, J. Pelzl and B. K. Bein, (2009): *Thickness Control of Coatings by Means of Modulated IR Radiometry* Plasma Process. Polym. 6, pp. S592 - S598.

F. Macedo, P. Carvalho, L. Cunha, F. Vaz, J. Gibkes, B. K. Bein and J. Pelzl, (2009): *The Role of Modulated IR Radiometry Measurements in the Characterization of Zr-O-N Thin Films. Plasma Process. Polym. 6, pp. S760 - S766.*

F. Macedo, F. Vaz, M. Torrell, R. T. Faria Jr. A. Cavaleiro, N. P. Barradas, E Alves, K. H. Junge and B. K. Bein, (2012): *TiO₂ coatings with Au nanoparticles analyzed by photothermal IR radiometry. J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 105301.*

F. M. Couto, (2011): *Avaliação das emissões de N₂O e CO₂ em solo cultivado com cana-de-açúcar, através de Técnicas Fototérmicas. Dissertação de Mestrado (Curso de Ciências Naturais), Centro de Ciências e Tecnologias - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF.*

F. M. Couto; M. S. Sthel; M. P. P. Castro; M. G. da Silva; M. V. Rocha; J. R. Tavares; C. F. M. Veiga and H. Vargas, (2014): Quantum cascade laser photoacoustic detection of nitrous oxide released from soils for biofuel production. *Applied Physics B. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.

F. P. Incropera and D. P. DeWitt, (1990): *Fundamentals of heat and mass transfer. John Wiley and Sons*.

F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A. R. Ramos, A. Cavaleiro, P. Goudeu and J. P. Rivière (2004): Property Change in ZrN_xO_y Thin Films: Effect of the Oxygen Fraction and Bias Voltage. *Thin Solid Films*, 469 - 470, pp. 11 - 17.

F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. M. C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J. P. Riviere, K. Pischow and J. de Rijk, (2009): Structural Optical and Mechanical properties of Colored TiN_xO_y Thin Films. *Thin Solid Films*, pp. 447 - 449.

G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöl and R. Bandorf (2010): Magnetron Sputtering. *Milestones of 30 years, Vacuum*, 84, pp. 1354 - 1359.

G. Busse, (1982): Optoacoustic and photothermal material inspection techniques. *Applied Optics. Volume 21*, pp. 107 - 110.

G. H. Li, L. Yang, Y.X. Jin and L.D. Zhang, (2000): Structural and optical properties of TiO_2 thin film and $TiO_2 + 2 \text{ wt.}\% \text{ ZnFe}_2\text{O}_4$ composite film prepared by r.f. sputtering, *Thin Solid Films* 368, pp. 164 - 167.

H. J. Coufal, R. K. Grygier, D. E. Horne and J. E. Fromm, (1987): Pyroelectric calorimeter for photothermal studies of thin films and adsorbents. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(5), pp. 2875 - 2889.

H. S. Carslaw and L. C. Jaeger, (1959): *Conduction of Heat in Solids. Second Edition. Oxford Clarendon. Volume 1*, pp. 1 - 100.

H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, (1984): *Conduction of Heat in Solids. Oxford Clarendon press*.

H. S. Nalwa, (2000): *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Volume 1 – 5*, Academic Press, San Diego.

H. Zhang, S. Gissinger, G. Weides and U. Netzelmann, (1994): *Detection of surface damage in ceramics by photothermal and photoacoustic techniques. Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au Journal de Physique 111, Volume 4.*

I. Safi, (2000): *Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films. A review, Surface and Coatings Technology, 127, pp. 203 - 218.*

J. Augustynski, (1988): *Aspect of Photo-Electrochemical and Surface Behavior of Titanium (IV) oxide, Springer-Verlag, Berlin. Solid Materials. Structure and Bonding Volume 69, 1988, pp 1 - 61.*

J. Bolte, B. K. Bein and J. Pelzl, (1997): *IR Detection of Thermal Waves – Effects of Imaging Conditions on the Background Fluctuation Limit. In: Quantitative Infrared thermography QIRT'96, (Eds. D. Bailages, G. Busse a. C.M. Carlomango), Eurotherm Series 50, Edizioni ETS, Pisa, pp. 9 - 14.*

J. Bolte, J. H. Gu and B. K. Bein, (1997): *Background Fluctuation Limit of Infrared Detection of Thermal Waves at High Temperature. High Temp – High Pressure 29, pp. 567 - 580.*

J. Borges, (2013): *Otimização do Processo de Deposição de Oxinitretos Metálicos por Pulverização Reativa Magnetron. Tese de Doutorado em Ciências – Especialidade em Física. Departamento da Universidade do Minho, Campus Gualtar, Braga/Portugal.*

J. E. Mahan, (2000): *Physical Vapor Deposition of Thin Films. John Wiley & Sons. Inc, 336.*

J. Gibkes, F. Vaz, A. C. Fernandes, P. Carvalho, F. Macedo, R. T. Faria Jr., P. Kijamnajsuk, J. Pelzl and B. K. Bein, (2010): *Analysis of multifunctional oxycarbide and oxynitride thin films by modulated IR radiometry. Journal Physics D: Applied Physics 43, pp. 395301 - 395314.*

J. L. Nzodoum Fotsing, J. Gibkes, J. Pelzl and B. K. Bein, (2005): *Extremum Method: Inverse solution of the two-layer thermal wave problem*. American Institute of Physics. *Journal of Applied Physics* 98, 063522.

J. L. Nzodoum Fotsing, (2008): *Friction wear of coatings analyzed by means of thermal wave excitation and modulated IR radiometry*. *Science Direct Volume 264*, pp. 119 - 130.

J. M. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Stahl, G. Terwagne and J. Takadoum, (2007): *Titanium oxynitride Thin Films sputter Deposited by the Reactive gas Pulsing process*. *Applied Surface Science* 353, pp. 5312 - 5316.

J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, S. H. Mohamed and M. Wuttig, (2004): *Structure Formation Upon reactive Direct Current magnetron Sputtering of Transition Metal Oxide Films*. *Applied Physics Letters*, 85, pp. 748 - 750.

J. P. Roger, P. Gleyzes, H. El Rhaleb, D. Fournier and A. C. Boccara, (1995): *Optical and thermal characterization of coatings*. *Thin Solid Films*, 261, pp. 132 - 138.

J. Rantala, J. Hartikainen and J. Jaarinen, (1990): *Photothermal determination of vertical crack lengths in silicon nitride*. *Appl. Phys. A* 50, pp. 465 - 471.

J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima and K. Niira, (2011): *Preparation of Cr(N_xO) Thin Films by RF Reactive Unbalanced Magnetron Sputtering*. *Thin Solid Films*, 519, pp. 3497 - 3500.

Judson, (2000): *Technologies J15D Series HgCdTe Detectors. Operating Instructions*. PB 212, October.

K. N. Madhusoodanan, Mini R. Thomas and Jacob Philip, (1987): *Photoacoustic measurements of the thermal conductivity of some bulk polymer samples*. *Journal of Applied Physics*, 62, 1162.

K. Hakem, M. Heuret and M. Egee, (1994): *Thermal diffusivity measurement by photothermal radiometry under PRBS excitation*. *Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au Journal de Physique* 111, Volume 4.

J. L. Nzodoum Fotsing, J. Gibkes, J. Pelzl and B. K. Bein, (2004): Extremum Method, (2004): Inverse solution of the two-layer thermal wave problem. American Institute of Physics. *Journal Applied Physics* 98, 063522.

J. R. Pereira; E. C. Silva; A. M. Mansanares and C. M. Miranda, (2001): Simultaneous determination of the thermal properties for liquid and pasty materials from photopyroelectric measurements. *Anal. Sci.* 17: pp. 172 - 174.

L. A. Barragan, J. I. Artigas, R. Alonso and F. Villuedas, (2001): A modular low-cost, digital signal processor-based lock-in card for measuring optical attenuation. *Review of Scientific Instruments*, 72(1): pp. 247 - 251.

L. Brito, M. Fiolhais and C. Providência, (1999): *Campo Eletromagnético*. McGraw-Hill.

L. B. Kreuzer, N. P. Kenyon, and C.K. N. Patel, (1972): Air pollution: Sensitive detection on tem pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers. *Science* 177, pp. 347 - 349.

L. C. Aamodt, J. C. Murphy and J. C. Parker, (1977): Size Consideration in the Design of Cell for Photoacoustic Spectroscopy. *Journal Applied Physics* 48, 927 - 933.

L. C. Aamodt and J. C. Murphy, (1981): Photothermal measurements using a localized excitation source. *Journal of Applied Physics* 52, pp. 4903 - 4914.

L. D. Landau and E. M. Lifshitz, (1968): *Statistical Physics*, Pergamon press Ltd.

L. J. Oliveira and M. Filgueira, (2007): Aplicação de ligas de Fe-Cu-SiC como matriz ligante em ferramentas diamantadas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. Number 1, Volume 26, pp.15 - 20.

L. J. Oliveira, G.S, Bobrovnitchi and M. Filgueira, (2007): Processing and Characterization of Impregnated Diamond Cutting Tools Using a Ferrous Metal Matrix. *International Journal Refractory Metals and Hard Materials*. Vol. 25, pp. 328 - 333.

L. Wu, P. K. Kuo, Lanhua Wei, S. L. Gu and R. L. Thomas, (1993): *Photothermal characterization of optical thin films. Thin Solid Films*, 236, pp. 191 - 198.

L. Wu, M. Thomsen, P. K. Kuo, Yuesheng Lu, C. Stolz and M. Kozlowski, (1997): *Photothermal characterization of optical thin film coatings. Opt. Eng.* 36, 251 - 256.

M. Beyfuss, R. Tilger and J. Baumann, (1987), *Proc. 5th Internat. Meet. Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Heidelberg, Springer-Verlag Eds.*, pp. 392 - 395.

M. Commandré and P. Roche, (1996): *Characterization of optical coatings by photothermal deflection. Appl. Opt.* 35, pp. 5021 - 5034.

M. Chirtoc and G. Mihăilescu, (1989): *Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties. Physical Review B* 40 (14), pp. 9606 - 9617.

M. Del Villar, (2001): *Consolidation of Diamond tools using Cu-Co-Fe based alloys as metallic binders. Powder Metallurgy. n.1. Vol. 44*, pp. 82 - 90.

M. Filgueira, (2000): *Produção de Fios Diamantados "In Situ". Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes (RJ).*

M. Fox, (2003): *Optical properties of solids. Oxford University Press, Bath Press Ltd.*

M. M. Hasan; A.S.M.A. Haseeb; R. Saidur; H. H. Masjuki and M. Hambi, (2010): *Influence of Substrate and Annealing Temperature on Optical Properties of RF-Sputtered TiO₂ Thin Films. Optical Materials*, 32, pp. 690 - 695.

M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit and R. Pizzoferrato, (1991): *The influence of the coupling fluids and of the pyroelectric transducer on low-temperature photopyroelectric studies. Appl. Phys. A* 52, pp.115 - 118.

M. M. Rahman, G. Yu, K.M. Krishna, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbo and M. Umeno, (1998): *Determination of optical constants of sol-gel-derived inhomogeneous TiO₂ thin films by spectroscopic ellipsometry and transmission Spectroscopy*, *Appl. Opt.* 37, pp. 691 - 697.

M. N. Oezisik, (1985): *Heat Transfer A Basic Approach*. McGraw-Hill Book Company. New York.

M. Ohring, (2002): *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. Academic Press.

M. Q. Brewster, (1992): *Thermal radiative transfer and properties*. John Wiley and Sons, Inc.

M. U. Kleinke, (1984): *Eletrodo de Superfície Microtexturizada para a obtenção de Nitrogênio Eletrolítico*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Unicamp-SP.

N. Martin, O. Banakh, A. M. S. Santo, S. Springer, R. Sanjinés, J. Takadom and F. Lévy, (2001): *Correlation between Processing and Properties of TiO_xN_y Thin Films Sputter Deposited by the Reactive gas Pulsing Technique*. *Applied Surface Science*, 185, pp. 123 - 133.

P. Carvalho, J. M. Chape, L. Cunha, S. L. Mendez, P. Alpuim, F. Vaz, E. Alves, C. Rousselot, J.P. Espinos and A. R. G. Elipe, (2008): *Influence of the chemical and electronic structure on the Electrical behavior of Zirconium Oxynitride Films*. *Journal of Applied Physics* 103, 104907.

P. Charpentier, L. Bertrand and F. Lepoutre (1982): *Photoacoustic measurements of thermal diffusivity description of the "drum effect"*. *Journal of Applied Physics*, 53, 608.

P. E. Nordal and S. O. Kanstad, (1979): *Photothermal Radiometry*. *Physica Scripta*, Volume 20, Number 5 – 6.

P. E. Nordal and S. O. Kanstad, (1979): *Photothermal Radiometry*. *Physica Scripta* 20, 659.

P. E. Nordal and S. O. Kanstad, (1981): *Visible-light spectroscopy by photothermal radiometry using an incoherent source. Applied Physics Letters* 38, pp. 486 - 488.

P. E. Nordal and S. O. Kanstad, (1985): *New Developments in Photothermal Radiometry. Infrared Physics. Volume 25, Nº. 1:2*, pp. 295 – 304.

P. E. Nordal and S. O. Kanstad, (1986): *Experimental aspects of photothermal radiometry*¹. *Canada Journal Physics* 64, pp. 1155 - 1164.

P. Hess and J. Pelzl, (1988): *Photoacoustic and photothermal phenomena. Springer Series IN: Optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.*

P. J. Kelly and R. D. Arnell (2000): *Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum*, 56, pp. 159 - 172.

P. M. F. Fonseca, (2011): *Dióxido de Titânio Dopado com Prata. Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Coimbra-Portugal.*

P. Pedrosa, E. Alves, N. P. Barradas, P. Fieldler, J. Haueisen and F. Vaz, (2012): *TiN_x coated polycarbonate for bio-electrode applications, Corrosion Science*, 56, pp. 49 - 57.

P. Pedrosa, D. Machado, C. Lopes, E. Alves, N.P. Barradas, N. Martin, F. Macedo, C. Fonseca and F. Vaz, (2013): *Nanocomposite Ag:TiN thin films for dry biopotential electrodes, Applied Surface Science*, 285, pp. 40 - 48.

P. Sigmund, (1981): *Sputtering by ion Bombardment Theoretical Concepts. Sputtering by Particle Bombardment I. Topics in Applied Physics. Volume 47*, pp 9 - 71.

R. D. Hudson, (1969): *Infrared System Engineering. Wiley – Interscience, New York.*

R. Franchy, (2000): *Growth of Thin, Crystalline Oxide, Nitride and Oxynitride on Metal and Metal alloy Surfaces. Surfaces Science Reports* 38, pp. 195 - 294.

R. F. Gibson, (2010): *A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures*, *Composite Structures*, 92, pp. 2793 - 2810.

R. J. Berry and M.R. Mueller, (1994): *Photocatalytic decomposition of crude oil slicks using TiO₂ on a floating substrate*. *Microchemical Journal* 50, pp. 28 - 32.

R. Santos and L. C. M. Miranda, (1981): *Theory of the photothermal radiometry with solids*. *Journal of Applied Physics* 52, pp. 4194 - 4198.

R. Siegel and J. R. Howel, (1981): *Thermal radiation Heat Transfer*, McGraw-Hill Book Company, New York.

R. S. Singh, V.K. Rangari, S. Sanagapalli, V. Jayaraman, S. Mahendra, V.P. Singh, (2004): *Nano-structured CdTe CdS and TiO₂ for thin film solar cell applications*, *Solar Energy Material and Solar Cells* 82 (1–2), pp. 315 - 330.

S. A. Miller, (1968): *Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate*. *Physical Review*. Vol. 168, number 3, pp. 964 - 969.

S. A. Prahl, I. A. Vitkin, U. Bruggemannt, B. C. Wilson and R. R. Andersont, (1992): *Determination of optical properties of turbid media using pulsed photothermal radiometry*. *Phys. Med. Biol.*, Volume 37, pp. 1203 - 1217.

S. H. Mohamed, O. Kappertz, J. M. Ngaruiya, T. Niemeier, R. Drese, R. Detemple, M. M. Wakkad and M. Wuttig, (2004): *Influence of Nitrogen Content on properties of Direct Current Sputtered TiO_xN_y Films*. *Physica Status Solidi (A)*, 201, pp. 90 - 102.

S. H. Seo, J. H. In and H. Y. Chang, (2006): *Experimental Investigation of Plasma Dynamics in DC and Short-Pulse Magnetron Discharges*. *Plasma Sources and Technology*, 15 (2), 256.

Sigradur: *Datasheet Glassy Carbon Sigradur®*. HTW Hochtemperatur - Werkstoffe GmbH / www.htw-germany.com. Gemeindewald 41- 86672. Thierhaupten Germany.

S. J. Sheard and M. G. Somekh, (1988): Measurement of opaque coating thickness using photothermal radiometry. *Applied Physics Letters* 53, pp. 2715 – 2716.

S. L. Jacques, J. S. Nelson, W. H. Wright and T. E. Milner, (1993): Pulsed photothermal radiometry of port-wine-stain lesions. *Applied Optics*. Volume 32, pp. 2439 - 2446.

S. N. Nasser, T. Plaisted, A. Starr and A. V. E. Amirkhizi, (2005): Multifunctional Materials, in: Y. Bar-Cohen. *Biomimetics: Biologically Inspired Technologies*, CRC Press.

S. O. Kanstad and P. E. Nordal, (1978): Photoacoustic and Photothermal Spectroscopy - Novel Tools for the Analysis of Particulate Matter. *Power Technology* 22, pp. 133 - 137.

S. O. Kanstad and P. E. Nordal, (1980): Photoacoustic and Photothermal Techniques for Powder and Surface spectroscopy. *Applications of Surface Science* 6, pp. 372 - 391.

S. O. Kanstad , D. Cahen and S. Malkin, (1983): Simultaneous Detection of Photoacoustic Energy Storage and Oxygen Evolution in Leaves by Photothermal Radiometry and Photoacoustic. *Biochemical et Biophysical Acta*, 722, pp. 182 - 189.

S. O. Kanstad and P. Nordal, (1986): Experimental aspects of photothermal radiometry. *Canadian Journal of Physics*, 64, pp. 1155 - 1164.

S. P. T. Quoc, G. Cheymol, and A. Semerok, (2014): New contactless method for thermal diffusivity measurements using modulated photothermal radiometry. *Review of Scientific Instruments* 85, 054903, pp. 1 - 6.

S. S. Madaeni and N. Ghaemi, (2007): Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO₂ particles under UV irradiation. *Journal of Membrane Science* 303 (1–2), pp. 221 - 233.

Stanford Research Systems, (2011): MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier. 1290-D Reamwood Avenue Sunnyvale, California 94089 Phone: (408) 744-9040.

Fax: (408) 744-9049 email: info@thinkSRS / www.thinkSRS.com. Copyright© 1993, 2011 by SRS, Inc.

S. Venkataraj, O. Kappertz, R. Jayavel and M. Wuttig, (2002): *Growth and Characterization of Zirconium Oxynitride Films Prepared by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering. Journal of Applied Physics*, 92, pp. 2461 - 2466.

S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer and M. Wuttig (2006): *Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering. Thin Solid Films*, 502, pp. 235 - 239.

T. A. Ortega, (2011): *Laser Self-Raman Dobrado Intracavidade de Alta Potência CW Operante na Região Amarela do Espectro Eletromagnético de Aplicações Oftalmológicas. Dissertação de Mestrado em Ciência – Área de Concentração: Física Aplicada. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.*

U. Netzelmann, (1994): *Non-linearity in photothermal radiometric imaging. Journal de Physique IV. Colloque C7, supplément au Journal de Physique HI, Volume 4.*

V. S. Smentkowski, (2000): *Trends in Sputtering, Progress in Surface Science*, 64, pp. 1 - 58.

W. Courteille, (2013): *Laboratório de Ótica Quântica Avançada. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo, 6 de setembro.*

W. Jackson and N. Amer, (1980): *Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment. Journal Applied Physics* 51, pp. 3343 - 3353.

W. J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler and G.L. Abbott, (1961): *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, Journal of Applied Physics* 32, pp. 1679 - 1684.

W. Koecher, (2006): *Solid-State Laser Engineering. Ed. 6th. USA: Springer-Verlag.*

W. Nolting, (1994): GrundKurse Theoretische Physik 6. Zimmermann Neufang, pp. 67 - 68.

Yoh-Han Pao, (1977): Optoacoustic Spectroscopy and Detection. Academic Press, Inc (London).

4. Materiais e Métodos

Nesse capítulo foi realizada uma abordagem pormenorizada do método de produção dos filmes finos, que foram caracterizados termicamente no capítulo 5, no que diz respeito à Pulverização Reativa Catódica por Descarga Magnetron de Corrente Contínua. Além disso, um estudo detalhado sobre os distintos sistemas de filmes finos, onde se enquadram os de metais nobres em matriz de titânio – $AuTiO_2$ e $AgTiO_2$; o sistema oxinitreto - AlN_xO_y e o intermetálico $TiAg$. Esse estudo é condizente às suas composições químicas e estruturais; a relação entre as evoluções das taxas de deposição com o potencial do alvo, além de uma análise geral sobre as suas morfologias. Esse conjunto de informações descritas no parágrafo anterior, quando correlacionadas, permite realizar uma caracterização verticalizada dos sistemas analisados, não somente dos seus parâmetros térmicos. Isso contribui relativamente para o aprimoramento das aplicações industriais e tecnológicas dos filmes finos, aqui analisados.

4.1 Descrição da Montagem Experimental Utilizada para a Produção de Filmes Finos

O sistema utilizado para a produção dos filmes finos analisados nesse trabalho está localizado na Universidade do Minho, Campus de Azurém – Guimarães/Portugal e consiste basicamente em: uma câmara de deposição acoplada a uma antecâmara; um sistema de vácuo; controladores dos fluxos de gases; fontes de alimentação e unidade de controle e aquisição de dados (computador). A figura 4.1.1 representa o sistema utilizado na produção dos filmes finos:

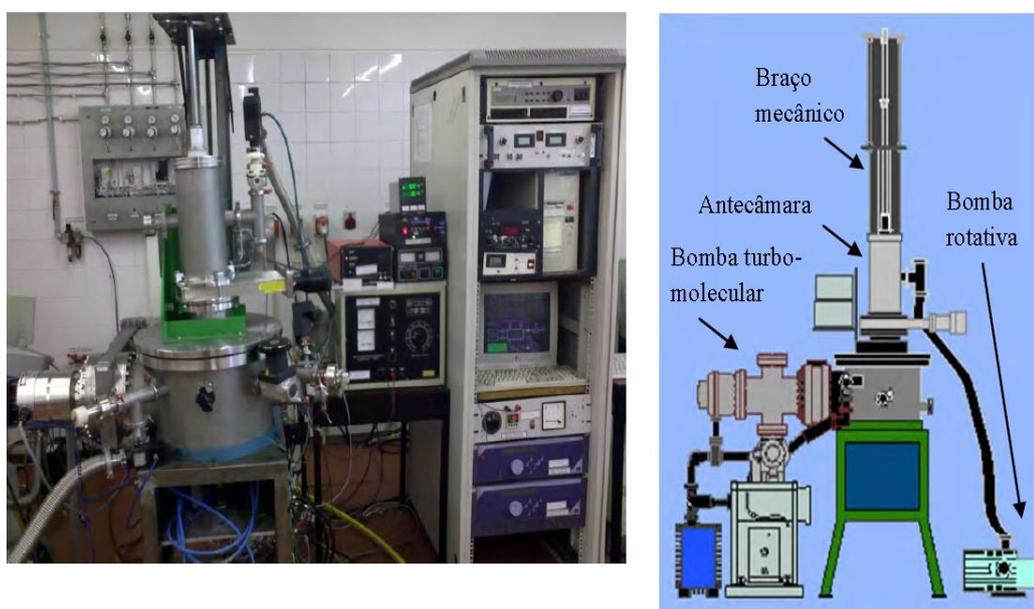


Figura 4.1.1: Sistema de Deposição de Filmes Finos por Pulverização Catódica Reativa por Descarga Magnetron em Corrente Contínua [J. Borges, 2013].

A câmara de deposição pode conter até dois magnetrons, porém, no que diz respeito à produção dos filmes analisados nesse trabalho, foi utilizado apenas um do tipo 2 (não balanceado), arrefecido por água e alimentado por uma fonte de corrente contínua modelo (*Hüttinger Elektronik – PFG 7500 DC*) [P. J. Kelly and R. D. Arnell, 2000] [W. D. Sproul, 1998]. A câmara possui, aproximadamente, 40 cm de diâmetro e volume de 0,040 m³. Na antecâmara é feito um vácuo primário ($\cong 2 Pa$) por meio de uma bomba rotativa, isto permite a inserção de novos substratos na câmara de deposição e a recuperação do vácuo secundário dentro do intervalo de deposição. O

vácuo primário da câmara de deposição ($\cong 3 \times 10^{-1} Pa$) é obtido através de duas bombas rotativas paralelas, enquanto que o vácuo secundário (alto vácuo) ($\cong 10^{-4} Pa$) é obtido através de uma bomba turbo molecular (*Alcatel – PTM 5400 / 400 L s⁻¹*). A pressão do gás no interior da câmara é aferida utilizando dois medidores, sendo que um utiliza as baixas pressões 10^{-2} a $10^{-5} Pa$, fornecidos por *Leybold Vakuum GMBH*, modelo *Sky-Pirani Gauge TR090* e outro para altas pressões 10^{-7} a $10^0 Pa$, modelo *Penningvac PTR 225* ambos conectados a um mostrador digital também fornecido pela mesma empresa.

O gás de trabalho, neste caso o argônio, assim como as misturas reativas, por exemplo, para os filmes de AlN_xO_y , foram utilizados oxigênio e nitrogênio, combinados manualmente por meio de um módulo da *Bronkhorst High-Tech B. V. modelo E – 5752 –AAA*, o qual alimenta os dois controladores de fluxo, modelo *EI – Flow mass flow meter / controller*, também fornecidos pela *Bronkhorst High-Tech*. O controle da quantidade de gás reativo é feito pelo computador que está conectado a um módulo da *Brooks Instrument B. V. modelo 0154*. O porta substrato possui a capacidade de rotacionar, além de ser aquecido por uma resistência elétrica, controlada por um termopar, tipo K, ligado a um termostato.

Nas seções 4.2, 4.3 e 4.4 foi feita uma análise pormenorizada dos filmes finos caracterizados termicamente neste trabalho. Em linhas gerais, foram produzidos filmes, correspondentes aos sistemas de metais nobres em matriz de titânio $MeTiO_2$, especificamente os filmes de $Au:TiO_2$ e $Ag:TiO_2$; oxinitreto de alumínio AlN_xO_y , com os seus correspondentes binários AlO_y e AlN_x , mas também o sistema intermetálico, onde foram produzidos filmes de titânio com prata $TiAg$.

4.2 Filmes Finos de Metal Nobre (*Me*) em Matriz de Óxido de Titânio (TiO_2) / (*Me*: TiO_2)

Os filmes finos de metais nobres em matriz de titânio produzidos e caracterizados nesse trabalho são nano compósitos formados por nanopartículas de *Au* e *Ag*, separadamente, dispersas em uma matriz dielétrica hospedeira (TiO_2 , ou Al_2O_3). Nesse contexto, foi necessária a utilização de duas etapas principais para a produção dos filmes finos, onde foi empregado o método de *sputtering* magnetron *DC* e o tratamento térmico de recozimento (*annealing*) das amostras em diferentes temperaturas, compreendidas no intervalo de 200 °C a 800 °C, além da temperatura de deposição (*As Dep*) em torno de $\cong 200$ °C. Basicamente as amostras produzidas se resumem em três sistemas distintos: dióxido de titânio (TiO_2) com nano partículas de ouro (*Au*) dispersas na matriz – *Au*: TiO_2 ; dióxido de titânio com nano partículas de prata (*Ag*) dispersas na matriz – *Ag*: TiO_2 .

Uma das principais características que pautam os estudos de nanocompósitos está na dispersão e absorção intensas de luz por nanopartículas de metal nobre, sua sensibilidade e dependência em relação aos ambientes químicos e eletromagnéticos. Isso tem despertado um relevante interesse da comunidade científica, principalmente por apresentar propriedades únicas [E. Hutter and J.H. Fendler, 2004] [M. Torrell et al, 2011]. Em relação às aplicações destacam-se: nos campos da energia fotovoltaica [M. Torrell et al, 2010] [G. Walters and I.P. Parkin, 2009]; materiais para a degradação de poluentes [J. J. Wu and C. H. Tseng, 2006]; sensores de gás [R.M. Walton et al, 1998] [B. Liedberg et al, 1983] e de particular importância, os vários tipos de possibilidades dentro de dispositivos ópticos, sensores [J. Precliková et al, 2008] [A. Escosura - Muñiz et al, 2010] e biosensores [M.D. Ooms et al, 2012].

4.2.1 Filmes Finos de $Au:TiO_2$

Os nanocompósitos de ouro (Au) dispersos em uma matriz de dióxido de titânio (TiO_2) foram preparados por DFV magnetron, a fim de analisar a evolução das características morfológicas e estruturais para uma gama de concentrações de ouro, após um tratamento térmico de recozimento (*annealing*) em um intervalo de temperaturas, compreendidas entre 200 e 800 °C. Estudos ulteriores demonstram outras características e propriedades únicas dessas nanopartículas, entre eles, destaca-se: descobriram que o agrupamento de curto alcance conduz a um alargamento e um desvio espectral da banda de absorção relacionada com a ressonância de *plasmon* (excitação coletiva de elétrons em um sólido) de superfície, relacionadas à resposta ótica de nanopartículas metálicas polarizáveis (NMP) que formam filmes sub monocamada de partículas adsorvidas em um substrato dielétrico, considerados como um sistema de duas dimensões [R. M. S. Pereira et al, 2015]; a resposta ótica de agregados fractais de partículas polarizáveis [R. M. S. Pereira et al, 2014]; a evolução micro estrutural de filmes nanocompósitos de $Au:TiO_2$, quanto à influência da concentração de partículas de ouro e do tratamento térmico [J. Borges et al, 2015] e a utilização de filmes finos, composto por nanopartículas de Au (PN) incorporadas em uma matriz de TiO_2 , em aplicações biológicas, por meio da avaliação da sua interação com uma proteína bem conhecida, Albumina de Soro Bovino (BSA), bem como com células microbianas (*Candida albicans*) [J. Borges et al, 2015].

Os diferentes filmes finos de $Au:TiO_2$ foram preparados por pulverização catódica reativa de descarga magnetron de corrente contínua em um sistema de deposição, em que ha inserção de *pellets* de ouro, com 1 mm de espessura, em uma “trilha de erosão” – alvo de titânio com dimensões $(200 \times 100 \times 6) mm^3$ com pureza de 99,8 %. As variadas concentrações dos filmes finos produzidos foram obtidas por meio do número de *pellets* inseridas no alvo de titânio. Foi utilizada uma corrente de densidade constante ($100 Am^{-2}$) sobre o alvo. Além disso, dentro da câmara de deposição utilizou-se uma atmosfera de Argônio (Ar - fluxo constante de 60 *sccm*) e oxigênio (O_2 - fluxo constante de 7 *sccm*) com uma pressão parcial de $5,6 \times 10^{-6} Pa$. Mantendo a corrente de descarga constante, o fluxo de oxigênio foi

gradualmente aumentando (até atingir um estado de equilíbrio). Quando o alvo foi completamente envenenado, o processo foi invertido e, assim, o fluxo de oxigênio foi diminuído por passos, até que a descarga foi de novo numa atmosfera de argônio puro. De acordo com os resultados, o alvo foi totalmente envenenado para um fluxo de $O_2 - 7 \text{ sccm}$, o que significa que a pressão parcial do gás na câmara deve ser suficiente para produzir TiO_2 em razões estequiométricas no substrato correspondendo a uma pressão total de $4,5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$.

Os filmes finos de $Au:TiO_2$ foram produzidos em substratos de lâminas de vidro e quartzo (*NORMAX, Marinha Grande, Portugal*), cujas dimensões são $(76 \times 26) \text{ mm}^2$ e espessura, aproximadamente de $\cong 1 \text{ mm}$, de acordo com as normas *ISO 8037*. Antes de cada deposição, os substratos foram limpos por ultrassons e, em seguida, submetidos a um processo de criação de micro poros *in situ* em uma atmosfera pura de argônio (com um fluxo de gás de 60 sccm), sob uma corrente pulsada *DC* de $0,5 \text{ A}$ ($T_{on} = 1536 \text{ ns}$ e $f = 200 \text{ KHz}$), por um período de 1200 s . Posterior à deposição completa dos filmes finos para as diferentes concentrações estabelecidas, foi realizado um processo de recozimento em ar (atmosférico). As temperaturas de recozimento foram selecionadas na gama de 200 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A rampa de aquecimento utilizada foi de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e o período isotérmico foi fixado em 1 h . As amostras foram deixadas a arrefecer livremente e, em seguida, removido do forno, depois de ter atingido a temperatura ambiente. Os substratos foram colocados em um suporte a 70 mm , a partir do alvo, em um modo de rotação de 9 rpm e mantido a uma temperatura constante de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, antes do início da descarga por meio de uma resistência de *Efeito Joule*. Esta resistência é posicionada a 80 mm do substrato [*J. Borges et al, 2012 and 2013*].

A composição química dos filmes foi estimada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (*EDS*), onde se utilizou um *JEOL JSM-5310 / Oxford X-Max*. A análise estrutural dos revestimentos foi realizada por um difratômetro Philips X-Pert (radiação $Co-K\alpha$), Operando a um ângulo $\theta = 2^\circ$. As características morfológicas foram sondadas por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), utilizando um instrumento *Zeiss Merlin*, equipado com um canhão de emissão de

campo e compensador carga [J. Borges et al, 2012 and 2013]. Com base nas informações obtidas, constatou-se que as amostras apresentavam concentrações de 6, 15 e 24 % *at.*.

A evolução do potencial do alvo com a taxa de deposição dos filmes como uma função da área de partículas de ouro pode ser apreciada na figura 4.2.1.1. O potencial alvo foi monitorado durante 1,5 h de deposição e cada um dos pontos experimentais correspondem ao potencial alvo de equilíbrio. A taxa de crescimento foi determinada com base em observações realizadas por MEV e em função da relação entre a espessura e o tempo de deposição do filme - 90 min. Na figura 4.2.1.1 pode-se apreciar um comportamento constante do potencial do alvo, à medida que, aumentou o número de *pellets* de *Au*. No entanto, um comportamento distinto pode ser apreciado na curva da taxa de crescimento em função do aumento do número de *pellets*, onde é possível observar uma ascensão linear da mesma.

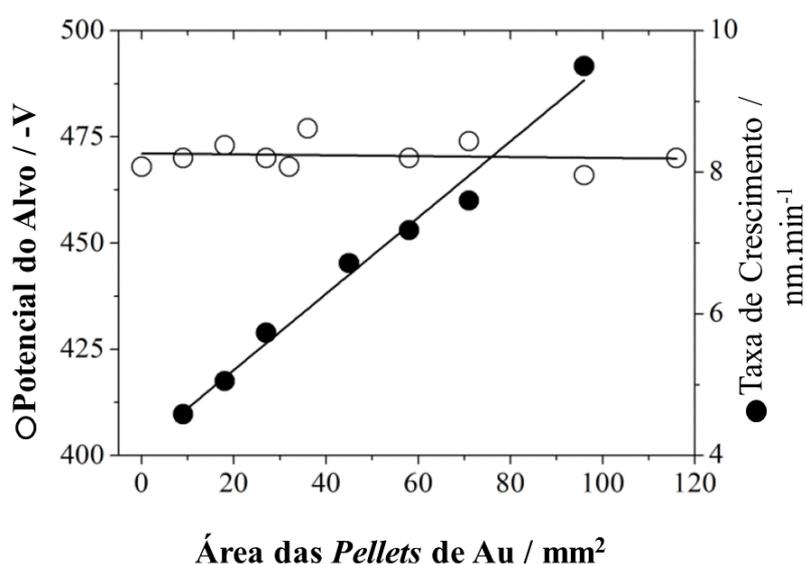


Figura 4.2.1.1: Evolução (crescimento) do potencial do alvo e da deposição dos filmes como uma função da área de partículas de ouro *Au*.

A figura 4.2.1.2 mostra a variação da concentração de ouro nos filmes finos, à medida que variou as áreas das *pellets* de *Au*.

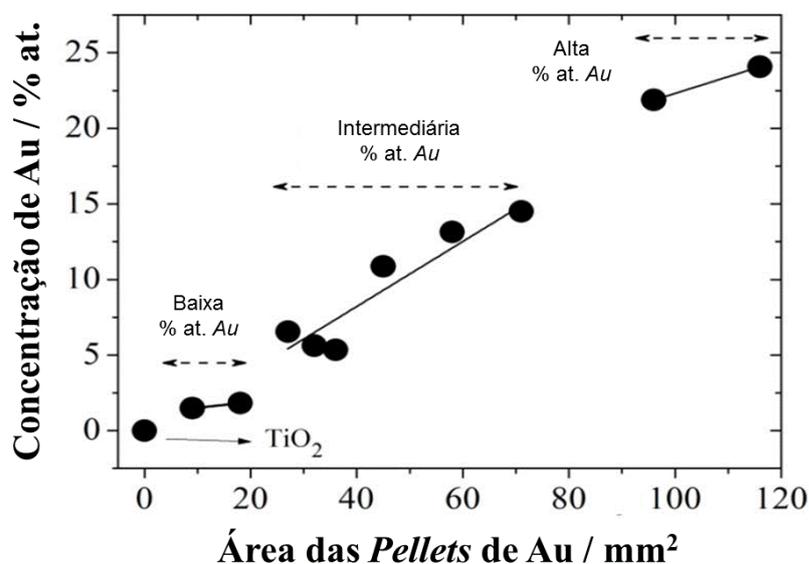


Figura 4.2.1.2: Concentração de Au (% at.) depositada nos filmes de $Au:TiO_2$ em função da Área das *Pellets* de Au.

Tendo em vista o objetivo principal deste trabalho, que consiste na caracterização térmica de filmes finos por radiometria e a sua associação à morfologia e aos tratamentos térmicos submetidos, não serão apresentados os gráficos por Difração de Raios-X. Este trabalho se restringirá em fornecer algumas das figuras obtidas por MEV, uma vez que as morfologias apresentadas para uma gama de amostras analisadas permitirão endossar uma análise mais detalhada e criteriosa dos resultados acerca dos parâmetros térmicos. No entanto, tais resultados, independentemente das concentrações e temperaturas de recozimento (*annealing*), foram minuciosamente descritos na seção 5.4.1 e as respectivas conclusões na seção 5.4.1.1.

4.2.2 Filmes Finos de $Ag:TiO_2$

Os filmes finos do sistema $Ag:TiO_2$ analisados nesta seção foram utilizados como meios protetores para sensores de pressão em próteses ortopédicas, principalmente por avaliar a sua importância, quanto a composição química, características estruturais e morfológicas na resposta biológica dos revestimentos [C. Lopes et al, 2014]. Eles foram depositados utilizando o mesmo arranjo experimental descrito na seção 4.1.1. O vácuo primário da câmara (com pressões de $\cong 0,3 Pa$) obtém-se por duas bombas de vácuo de palhetas rotativas paralelas, uma *TRIVAC D 8B* (velocidade de bombeamento de $2,36 Ls^{-1}$) e uma *Balzars Duo 012A* $3,3 Ls^{-1}$. O vácuo secundário (com pressões de $\cong 10^{-4} Pa$) é obtido através de uma bomba de alto vácuo Turbo Molecular da *Alcatel*, modelo *PTM 5400* ($400 Ls^{-1}$). A fim de medir a pressão do gás, o sistema é constituído por um *Leybold Penningvac PTR225* e um medidor *Leybold Sky-Pirani TR090*. Os parâmetros de descarga, ou seja, o potencial do alvo, a pressão do gás, o fluxo de argônio e os fluxos dos gases reativos, foram monitorados antes e / ou durante a deposição usando um sistema de Aquisição de Dados / *Switch Unidade Agilent 34970A* com um módulo multifuncional (*334907A*), onde os cabos (de saídas analógicas do fornecimento de energia, sensores de pressão e controladores de fluxo) foram conectados ao mesmo. Esta unidade utiliza uma interface *RS-232* e os dados são adquiridos com um *software Benchlink Data Logger III*.

Para a produção de filmes finos do sistema $Ag:TiO_2$, foram depositadas nano partículas de prata em matriz de óxido de titânio. Para isso, foi necessária a utilização de um alvo de titânio, ($200 \times 200 \times 100 mm^3$) com 99,8 % de pureza, contendo várias quantidades de *pellets* de *Ag* ($1mm$ de espessura) colocadas na sua "faixa de erosão". O número de *pellets* de *Ag* foi alterado, a fim de variar o fluxo de átomos de prata no substrato e, assim, obter filmes com diferentes concentrações. A fonte de alimentação foi ajustada para operar no modo de regulação de corrente, utilizando uma densidade de corrente constante de $100 Am^{-2}$ sobre o alvo de *TiAg*. Os filmes foram preparados utilizando uma atmosfera de gás composta de argônio (*Ar*) (fluxo constante de $60 sccm$) e oxigênio (O_2) (fluxo constante de $7 sccm$ e uma pressão parcial de $5,6 \times 10^{-2} Pa$), o que corresponde a

uma pressão total de cerca de $4,5 \times 10^{-1} Pa$. A escolha para o fluxo de oxigênio está de acordo com as justificativas realizadas para o sistema $Au:TiO_2$ na seção 4.2.1. Os resultados apontam para um envenenamento do alvo para um fluxo de (O_2) com cerca de $7 sccm$, o que significa que a pressão parcial do gás na câmara deve ser suficiente para produzir TiO_2 de maneira estequiométrica no substrato.

Os filmes foram depositados sobre vidro (ISO 8037) e sílica fundida (SiO_2 / quartzo) e colocados em um porta amostras rotativo $9 rpm$, aterrado, aquecido aos $100^\circ C$. Antes de cada deposição, os substratos foram limpos por ultrassons. Em seguida, submetidos a um processo de gravação *in situ* em uma atmosfera de argônio puro (com um fluxo de gás de $60 sccm$), onde foi aplicada uma corrente DC pulsada de $0,5 A$ ($T_{on} = 1536 ns$ e $f = 200 KHz$) por um período de $1200 s$. Após a deposição dos filmes, foi realizado um processo de recozimento, a fim de avaliar possíveis variações das características estruturais e morfológicas do conjunto de amostras preparadas. As temperaturas de recozimento foram selecionadas na gama de $200^\circ C$ a $800^\circ C$. A rampa de aquecimento utilizado foi de $5^\circ C / min$. Além disso, o período isotérmico foi fixado em $1 h$. As amostras foram deixadas a arrefecer livremente e, em seguida, removidas do forno, depois de ter atingido a temperatura ambiente. As análises estruturais e morfológicas foram realizadas pelos mesmos equipamentos relacionados na seção 4.2.1 sob as medidas condições de operabilidade do sistema de $Au:TiO_2$.

A evolução da taxa de crescimento e do potencial alvo das nano partículas depositadas, como uma função da área de *pellets* de Ag , é representado graficamente na Figura 4.2.2.1. O número de *pellets* variou entre 1 (uma) e 6 (seis) unidades, que corresponde a uma variação de área de 16 a $96 mm^2$. De acordo com os resultados obtidos, parece haver uma indicação clara de que o potencial alvo sofre uma variação quase insignificante, como uma função da área *pellets* de Ag . Para o alvo sem *pellets* de Ag o potencial do cátodo era de cerca de $470 V$. Em seguida, aumentou de forma praticamente linear como função da área das *pellets*, atingindo um valor máximo de cerca de $494 V$, quando se tinham 6 *pellets* de Ag ($\cong 96 mm^2$) no catodo. Tendo em conta uma incerteza de $4 V$, aproximadamente, na

determinação do potencial alvo, pode-se argumentar que ele sofreu um aumento muito pequeno (cerca de $4V$), devido à inclusão das *pellets* de *Ag* no alvo de *Ti*, conforme a figura 4.3.2.1. Por outro lado, a taxa de crescimento das partículas depositadas mostraram um aumento, correspondente a um fator 2, quando a área das *pellets* de *Ag* foi alterada de 16 mm^2 a 80 mm^2 , aproximadamente e com uma variação de $3,7\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ para $7,1\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (5 *pellets* de *Ag*).

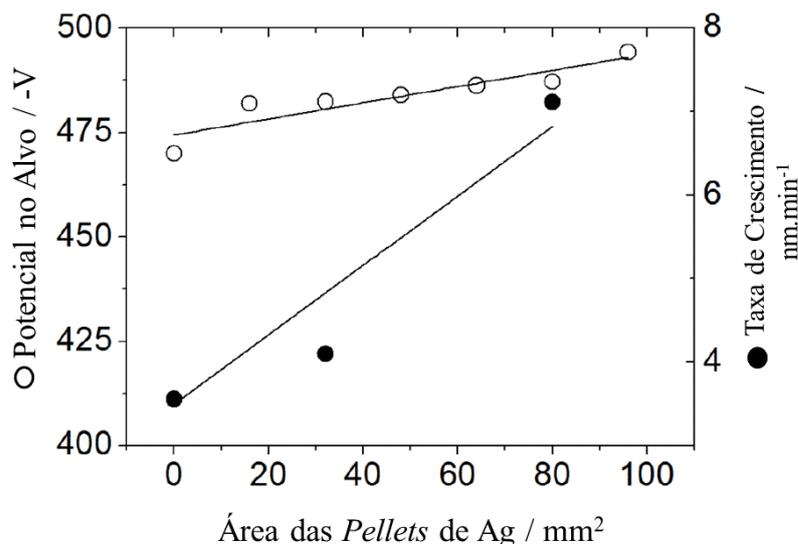


Figura 4.2.2.1: Evolução do crescimento do alvo potencial e da taxa de deposição dos filmes como uma função da área *pellets* de *Ag*.

Em relação à figura 4.2.2.1 o potencial alvo foi monitorado durante $1,5\text{ h}$ de deposição e cada um dos pontos experimentais corresponde ao potencial alvo de equilíbrio. A taxa de crescimento foi determinada com base em observações MEV em corte transversal e em função da relação entre a espessura e tempo de deposição do filme (90 min).

A concentração atômica (% *at.*) de *Ag* nos revestimentos está representada na figura 4.2.2.2 como uma função da área das *pellets* de *Ag*. A primeira nota importante é que o aumento das *pellets* *Ag* resultou em um aumento esperado, quase linear, de *Ag* na matriz de TiO_2 (% *at.*). A análise da concentração elementar também revelou que a razão atômica C_o / C_{Ti} sempre foi próxima de 2, em todas as amostras, o que sugeriu a formação de uma matriz de TiO_2 estequiométrica. A área das *pellets* foi gradualmente aumentada de 0 a 96 mm^2 em cada deposição, o que

permitiu a obtenção de concentrações atômicas de *Ag* até 17,6 % *at.*. Neste trabalho foram analisadas as amostras de 9,3 % *at.* e 15 % *at.*, a fim de poder comparar com o sistema de *Au:TiO₂*, tendo como base intervalos semelhantes. Porém, até o fechamento desse trabalho não havia sido produzidas amostras do sistema *Ag:TiO₂* que fosse equivalente à concentração de $\cong 20$ % *at.*, uma vez que, permitisse analisar de maneira global as três referidas concentrações para os dois sistemas. No entanto, os resultados obtidos para *Ag:TiO₂* são demasiadamente relevantes e com algumas características distintas e comuns ao conjunto de amostras do sistema *Au:TiO₂*.

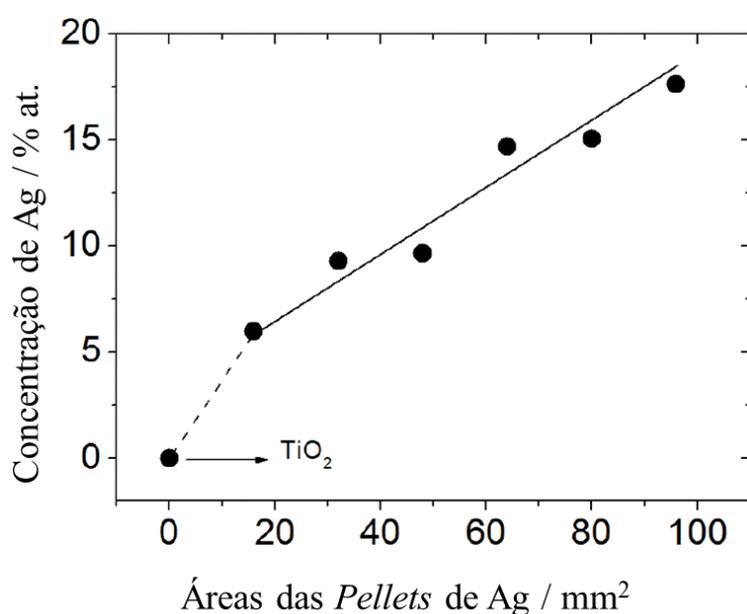


Figura 4.2.2.2: Concentração de *Ag* (% *at.*) da *As-Dep* para os filmes de *TiO₂* em função da área das *pellets* de *Ag*.

Para este sistema é possível ressaltar algumas informações importantes acerca dos filmes produzidos, entre elas, o tratamento térmico, em princípio, favorece a difusão dos átomos de *Ag* através da matriz de óxido e, assim, a possível formação de aglomerados de nano partículas de *Ag*, com diferentes tamanhos e distribuições. O que está consonante ao observado em *Au:TiO₂*. Além disso, para as concentrações de 9,6 % *at.*, observou-se a cristalização de *Ag* nestes filmes a partir dos 500 °C.

Os resultados e discussões dos parâmetros térmicos para esse sistema de $Ag:TiO_2$, no que diz respeito às duas concentrações descritas nesta seção serão apresentados na seção 5.4.2 e as conclusões na seção 5.4.2.1.

4.3 Filmes Finos dos Sistemas Oxinitretos / MeN_xO_y

Os filmes finos que representam os sistemas de oxinitretos, onde se faz uso da deposição de elementos químicos metálicos, por exemplo, a prata e o zircônio - Zr são associados à adição de nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), gasosos, para a formação de revestimentos. No que diz respeito ao zircônio, existem trabalhos que versam sobre sua produção para fins decorativos, em que apresentam cores diversificadas à medida que variam as concentrações das espécies químicas depositadas [F. Macedo et al, 2009]. O sistema analisado e caracterizado termicamente neste trabalho consiste em nanocompósitos de oxinitretos de alumínio (AlN_xO_y), sob dois diferentes sistemas, onde se destacam os binários: nitretos (AlN_x) e óxidos (AlO_y) de alumínio, além do ternário, propriamente dito oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y). Nesse contexto, foi analisada a influência da adição de nitrogênio e oxigênio nas características térmicas de filmes finos à base de alumínio [J. Borges et al, 2015]. Para isso, foi necessária a utilização de três etapas principais para a produção dos filmes finos, também por meio do método de *sputtering magnetron DC* e o tratamento térmico de recozimento (*annealing*) das amostras em diferentes temperaturas, compreendidas no intervalo de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, além da temperatura de deposição (*As Dep* – como depositados) em torno de $\cong 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.1 Filmes Finos do Sistema Oxinitreto de Alumínio / AlN_xO_y

Os filmes finos dos sistemas binários AlN_x e AlO_y , assim como do sistema ternário AlN_xO_y , foram produzidos por pulverização catódica reativa por descarga magnetron de corrente contínua em substratos de lâminas de vidro e quartzo (*NORMAX, Marinha Grande, Portugal*), cujas dimensões são $(76 \times 26) \text{ mm}^2$ e espessura, aproximadamente de $\cong 1 \text{ mm}$, em acordo com as normas *ISO 8037*. Estas lâminas foram divididas em duas partes, antes de iniciar os procedimentos de deposição. Os substratos foram colocados num suporte a 70 mm , a partir do alvo, em um modo de rotação a 9 rpm e mantido a uma temperatura constante de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, antes do início da descarga por meio de uma resistência de *Efeito Joule*. Esta resistência é posicionada a 80 mm do substrato [*J. Borges et al, 2012 and 2013*].

Antes de iniciar o processo de deposição, os substratos foram submetidos à limpeza e corrosão *in situ*, utilizando argônio a uma pressão parcial de $0,3 \text{ Pa}$ e uma corrente de $0,6 \text{ A}$ durante 900 s . Uma corrente contínua de densidade 75 A/m^2 , foi usada no alvo de alumínio (99,6% de pureza), cujas dimensões são $(200 \times 100 \times 6) \text{ mm}^3$, sendo vaporizada utilizando uma atmosfera de gás composta de argônio (gás de trabalho), com uma pressão parcial fixada a $0,3 \text{ Pa}$, e uma mistura de gás reativo constituído por nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), na proporção em volume de $(17:3 \cong 85\% N_2 : 15\% O_2)$, respectivamente. O potencial alvo durante a deposição dos filmes foi monitorado utilizando um sistema de aquisição, que revelou um estado de equilíbrio de alguns minutos após a ignição de descarga [*J. Borges et al, 2011 and 2012*].

A Figura 4.3.1.1 demonstra a evolução do potencial alvo de equilíbrio em função da pressão parcial do gás reativo utilizado em cada um dos três sistemas estudados. É possível observar que no sistema binário AlO_y , o qual foi produzido através de uma mistura de argônio e oxigênio (Ar/O_2), identifica-se claramente dois regimes diferentes para o alvo, onde primeiro acontece para as pressões parciais de O_2 inferiores a $3,6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, em que o potencial alvo é praticamente constante em

480 V . O segundo regime é identificado pela queda súbita do potencial com o aumento parcial da pressão de O_2 para um valor acerca de 300 V [J. Borges et al, 2011 and 2012].

Contudo, pode-se observar também na figura 4.3.1.1 um comportamento diferente para o sistema AlN_x produzido com uma mistura de argônio e nitrogênio (Ar/N_2), proporcionado por um decréscimo gradual do potencial alvo devido ao aumento da pressão parcial de N_2 . De maneira similar ao sistema anterior, há dois regimes, em que um encontra-se às pressões inferiores aos $5,2 \times 10^{-2} Pa$, onde o potencial alvo variou de 452 V a 323 V . O segundo regime ocorre para variações de pressão parcial, compreendidas no intervalo de $5,7 \times 10^{-2} Pa$ a $8,8 \times 10^{-2} Pa$ com valores da ordem de 300 V [J. Borges et al, 2012 and 2013]. Quando o oxigênio é substituído por N_2 na atmosfera reativa ocorre uma evolução diferente, quanto ao decréscimo do potencial alvo. A mistura de (Ar/N_2) induz uma diminuição gradual do potencial alvo em relação ao aumento da pressão parcial. Esta tendência pode ser explicada com o envenenamento gradual do alvo com a formação de nitretos (AlN_x) até atingir o regime de modo de composto. Esse comportamento também está de acordo com estudos realizados por outros autores que utilizaram ambientes (Ar/N_2) em alvos de Alumínio, enquanto que na atmosfera reativa com oxigênio o decréscimo abrupto é explicado devido à alta reatividade do oxigênio com o alvo de alumínio. Nesta situação o modo composto é atingido com maior rapidez no sistema (AlO_y), devido à formação de óxidos [D. Depla et al. 2007 and 2009] [J. Schulte et al. 1998] [R. Mientus et al. 1999] [S. Venkataraj et al. 2006].

Portanto, um comportamento similar do sistema ternário AlN_xO_y , em comparação ao sistema AlN_x , pode ser observado também na figura 3.3.1.1, devido à diminuição gradual do potencial alvo a partir dos 452 V até o valor de 320 V com pressões parciais de ($N_2 + O_2$) inferiores a $5,4 \times 10^{-2} Pa$. Porém, no segundo regime, a pressão parcial da mistura reativa é de $5,6 \times 10^{-2} Pa$, permanecendo, aproximadamente constante, até o final do processo [J. Borges et al, 2012]:

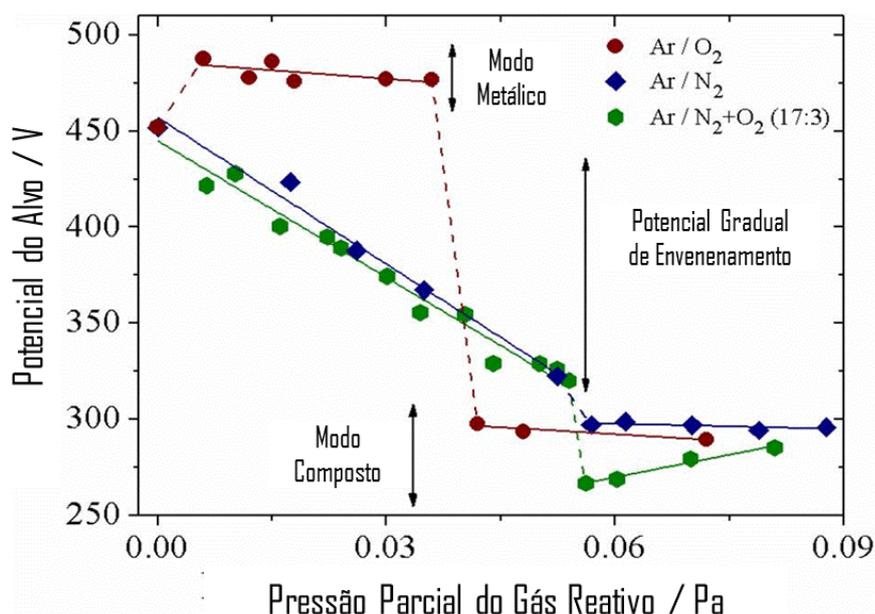


Figura 4.3.1.1: Evolução do Potencial Alvo em Função das Pressões Parciais dos Gases Reativos [J. Borges, 2013].

A evolução do potencial alvo é fortemente influenciada pelas espécies reativas de gás, uma vez que promovem a formação de composto e implantação de íons na superfície do alvo. A oxidação e/ou nitretação do alvo modifica o rendimento de pulverização catódica do alvo, bem como o número de elétrons secundários emitidos a partir dele, devido ao bombardeamento com íons [D. Depla et al, 2001, 2004 and 2006]. O alvo foi afetado pela pressão parcial do gás reativo, o que causou a cobertura gradual da sua superfície com nitretos e/ou óxidos afetando assim o potencial de catodo da pulverização, além do seu rendimento. As alterações observadas são susceptíveis de promover mudanças nas características de crescimento, propriedades estruturais e morfológicas dos filmes.

Na figura 4.3.1.2 é apresentada a taxa de crescimento dos três sistemas de filmes finos produzidos e estudados, ou seja, os sistemas binários AlO_y e AlN_x , mas também o sistema ternário AlN_xO_y . A taxa de crescimento dos filmes AlO_y teve um aumento de 35 nm/min para 66 nm/min , permanecendo sempre acima dos 50 nm/min , onde essa região foi denominada por Zona O-I. A Zona O-II, é identificada pela forte queda da taxa de deposição para 2 nm/min , a qual representa o “envenenamento” total do alvo por óxidos de alumínio Al_2O_3 . No que diz respeito ao sistema AlN_x , observou-se um aumento gradual da taxa de deposição

(crescimento) de 35 nm/min para 47 nm/min , seguida de um decréscimo para os 22 nm/min , provocado por um “envenenamento” do alvo com a formação de nitretos de alumínio Zona N-I. Este grupo de amostras pode ser subdividido em dois subgrupos que apresentam uma taxa de deposição parecida, sendo um deles com valores próximos aos 13 nm/min - Zona N-II e o outro com 6 nm/min Zona N-III. Portanto, na evolução da taxa de crescimento do sistema ternário AlN_xO_y , podem-se destacar três tendências distintas, onde no primeiro regime, aproximadamente constante, com valores de 35 nm/min - Zona NO-I, em seguida 63 nm/min - Zona NO-II e por fim 24 nm/min - Zona NO-III. Uma característica comum nesses três sistemas foi à redução a uma taxa de $\cong 5 \text{ nm/min}$ - Zona NO-IV, quando os sistemas atingiram o modo composto [J. Borges et al, 2012]:

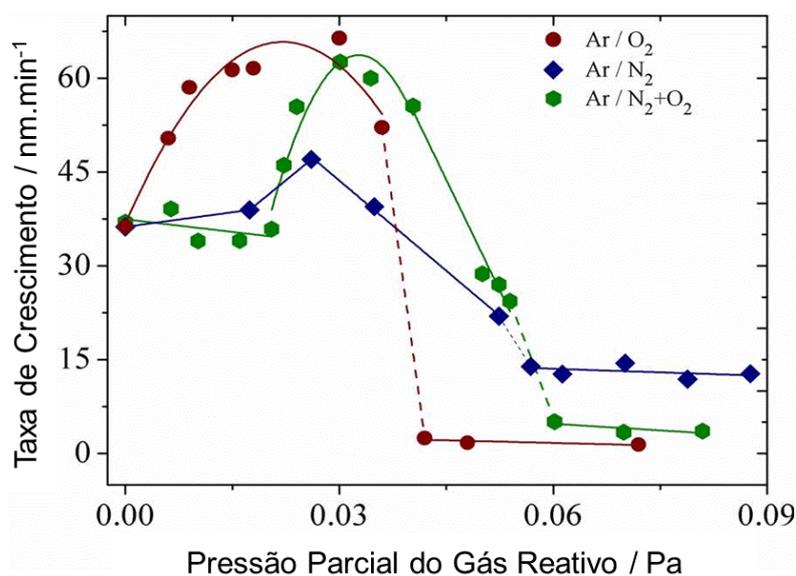


Figura 4.3.1.2: Taxa de Crescimento em Função da Pressão Parcial [J. Borges et al, 2012].

Na tabela 4.3.1.1 encontra-se as principais variações do potencial alvo e da taxa de crescimento dos três sistemas discutidos até o momento, onde foi sumarizada as variações das concentrações das principais espécies químicas de alumínio, oxigênio e nitrogênio, consonantes à formação dos filmes finos, ora metálicos, transparentes, ou amorfos, mediante as taxas de deposições estabelecidas. Sendo assim, torna-se mais notável a contribuição e relevância que

cada um dos parâmetros descritos nessa seção, possui no processo de produção dos filmes finos dos sistemas binários (AlN_x e AlO_y) e ternário (AlN_xO_y):

Tabela 4.3.1.1: Variações do Potencial, da Taxa de Crescimento e do comportamento dos sistemas Binários e ternário [J. Borges et al, 2012].

Gás Reativo/ Sistema	Pressão parcial do Gás Reativo / Pa	Comportamento do Alvo	Variação do Potencial Alvo / -V	Taxa de Variação do Crescimento	Zonas
O_2 / AlO_y	Acima de 3.6×10^{-2}	Modo Metálico	~480	35 → 66 → 50	Zona O-I
	$4.0 \times 10^{-2} \rightarrow$ 7.0×10^{-2}	Modo Composto	~300	~ 2	Zona O-II
N_2 / AlN_x	Acima de 5.2×10^{-2}	Envenenamento Gradual	452 → 323	35 → 47 → 22	Zona N-I
	$5.7 \times 10^{-2} \rightarrow$ 8.8×10^{-2}	Modo	~300 V	~ 13	Zona N-II
	$9.6 \times 10^{-2} \rightarrow$ 3.2×10^{-1}	Composto	~255 V	~ 6	Zona N-III
$(N_2+O_2) /$ AlN_xO_y	Acima de 2.1×10^{-2}			~35	Zona NO-I
	$2.2 \times 10^{-2} \rightarrow$ 3.0×10^{-2}	Envenenamento Gradual	452 → 320	35 → 63	Zona NO-II
	$3.4 \times 10^{-2} \rightarrow$ 5.4×10^{-2}			63 → 24	Zona NO-III
	$5.6 \times 10^{-2} \rightarrow$ 9.0×10^{-2}	Modo Composto	~ 267	~ 5	Zona NO-IV

Os resultados e discussões dos parâmetros térmicos para esse sistema de AlN_xO_y , no que diz respeito às duas concentrações descritas nesta seção, serão apresentados na seção 5.2.1, assim como as conclusões na seção 5.2.1.1.

4.4 Filmes Finos dos Sistemas Intermetálicos / *TiMe*

Os filmes finos de titânio têm despertado interesse da comunidade científica e industrial, no que diz respeito à produção de dispositivos biomédicos e suas aplicações, devido à versatilidade de suas propriedades particulares [C. Lopes *et al*, 2013 and 2015] [P. Pedrosa *et al*, 2013]. Isso se deve, principalmente pela adição de um elemento externo promovendo a formação de compostos intermetálicos semelhantes, por exemplo, a prata e o cobre como elementos de estabilização, os quais combinam as propriedades de ambos os materiais (*Ti* e *Ag/Cu*), sem apresentarem diferenças relevantes em suas biocompatibilidades, além de sistemas, onde há adição de ouro na criação de bio sensores [G. Chen *et al*, 2012] [M. Kawamura *et al*, 2013] [V. Stranak *et al*, 2011]. A propósito, as propriedades funcionais de compostos intermetálicos, são por vezes, melhores do que às pertinentes aos metais comuns às altas temperaturas, devido à sua ligação mista (metálica, covalente e iônica), além da relação estequiométrica [A.M. Russell, 2003].

4.4.1 Filmes Finos de $TiAg_x$

O sistema estudado $TiAg_x$ tem atraído o interesse da comunidade científica e industrial, porque associa a biocompatibilidade do titânio com as propriedades antimicrobianas da prata, por exemplo, em implantes, ou próteses dentárias odontológicas [C. Lopes et al, 2013] [M. Takahashi et al, 2011] [L. Cunha et al, 2006] [A. Ewald et al, 2006]. Contudo, tornou-se notável a importância destes compostos intermetálicos – binários por proporcionarem algumas respostas multifuncionais, associadas às suas propriedades mecânicas, química, eléctrica, térmica, resistência ao desgaste e à corrosão, além de estabilidade estrutural e morfológica [G. Chen et al, 2012] [L. Cunha et al, 2006] [M. Kikuchi et al, 2008] [A. Ewald et al, 2006].

Os filmes de $TiAg_x$ foram produzidos por pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua [L. Cunha et al, 2006] [V. Chawla et al, 2009] [I. Petrov et al, 2003]. As caracterizações térmica, morfológica, estrutural, eléctrica e mecânica foram realizadas em função do teor de prata contido no filme fino [C Lopes et al, 2015]. A fim de melhor compreender as principais propriedades físicas dos filmes finos do sistema $TiAg_x$, foi realizado um estudo de sua estabilidade térmica, que se traduz na capacidade de manter as características e propriedades estáveis com a elevação da temperatura durante o processo de recozimento (*annealing*), em relação à sua aplicação em biosensores, bio-eletrodos, ou outro dispositivo tecnológico. A avaliação da estabilidade térmica do sistema $TiAg_x$ para diferentes concentrações de prata e temperatura de recozimento foi um dos principais objetivos desse estudo [C. Lopes et al, 2013 and 2015].

Os filmes finos de $TiAg_x$ foram depositados em lâminas de vidro, cujas especificações foram definidas na seção 4.3.1, em que estas foram utilizadas para a caracterização eléctrica e térmica e bolachas de silício com orientação $\langle 100 \rangle$, para fins de caracterização morfológica, estrutural e mecânica. Todos os substratos foram limpos por ultrassons (*ex situ*) em etanol a 96 % (Vol), seguidos por um processo de limpeza *in situ* de pré-descarga eléctrica durante 15 min em uma atmosfera de argônio puro, utilizando uma fonte de energia pulsada e aplicando uma corrente de 0,50 A, a fim de remover contaminações da superfície e melhorar a aderência do filme. Além disso, o suporte utilizado para fixar os substratos, dentro da câmara de

deposição, foi posicionado a 70 mm do alvo. O porta-substratos no decorrer do processo de produção dos filmes finos tinha uma rotação de 7 rpm [C Lopes et al, 2013 and 2015]. Portanto, neste trabalho foram determinadas as propriedades térmicas das amostras depositadas em vidro.

O porta-substratos foi aterrado e a temperatura de deposição na câmara foi ajustada para cerca de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando um resistor efeito Joule, posicionado a 80 mm , a partir dos substratos. As deposições foram realizadas numa atmosfera de argônio puro, utilizando uma pressão total de trabalho de $0,3\text{ Pa}$. Uma corrente DC de densidade de 100 Am^{-2} foi aplicado sobre um alvo composto de *Ti/Ag*, composto por titânio (99,96% de pureza) com dimensões de $(200\times 100\times 6)\text{ mm}^3$ e quantidades diferentes de grânulos de *Ag*, cujas dimensões individuais são $(8\times 8\times 1)\text{ mm}^3$, simetricamente distribuídas ao longo da zona de erosão do alvo. A área de superfície total das *pellets Ag* variou de 13 mm^2 a 830 mm^2 . Contudo, informações acerca das características morfológicas, estruturais, mecânicas e elétricas podem ser apreciadas em C. Lopes e colaboradores [C. Lopes et al, 2013 and 2015], uma vez que o foco desse doutoramento é aplicar a radiometria na caracterização térmica dos sistemas sob a forma de filmes finos.

Contudo, os resultados térmicos para esse conjunto de amostras que compõem o sistema *TiAg_x* foi pormenorizada na seção 5.3.1 e as conclusões na seção 5.3.1.1. Maiores detalhes sobre as condições experimentais e configuração do arranjo experimental foram tratadas por [M. Apreutesei et al, 2014].

Referencial Teórico

A. Ewald, S.K. Gluckermann, R. Thull and U. Gbureck, (2006): *Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium*, *Biomedical engineering online* 5, pp. 1 - 10.

A. M. Russell, (2003): *Ductility in Intermetallic Compounds*, *Advanced Engineering Materials* 5, pp. 629 - 639.

B. Liedberg, C. Nylander and I. Lunström, (1983): *Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing*, *Sensors and Actuators* 4, pp. 299 - 304.

C. Lopes, C. Gonçalves, P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N.P. Barradas, N. Martin, C. Fonseca and F. Vaz, (2013): *TiAgx thin films for lower limb prosthesis pressure sensors: Effect of composition and structural changes on the electrical and thermal response of the films*, *Appl. Surf. Sci.*

C. Lopes, P. Fonseca, T. Matamá, A. Gomes, C. Louro, S. Paiva and F. Vaz, (2014): *Protective Ag:TiO₂ thin films for pressure sensors in orthopedic prosthesis: the importance of composition, structural and morphological features on the biological response of the coatings*. *Journal Mater Science: Mater Med* 25, pp. 2069 - 2081.

C. Lopes, C. Gonçalves, J. Borges, T. Polcar, M.S. Rodrigues, N.P. Barradas, E. Alves, E. Le Bourhis, F.M. Couto, F. Macedo, C. Fonseca and F. Vaz, (2015): *Evolution of the functional properties of titanium-silver thin films for biomedical applications: influence of in-vacuum annealing*. *Surface & Coatings Technology* 261, pp. 262 - 289.

D. Depla, S. Mahieu and R. De Gryse, (2009): *Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties*, *Thin Solid Films*, 517, pp. 2825 - 2839.

D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers and R. De Gryse, (2007): *Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides*. *Journal of Applied Physics* 101 (1), 013301.

D. Depla and R.D. Gryse, (2001): Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium, *Plasma Sources Science and Technology*, 10, pp. 547 - 555.

D. Depla, J. Haemers and R. De Gryse, (2006): Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides. *Thin Solid Films*, 515, pp. 468 - 471.

D. Depla and R. De Gryse, (2004): Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 183, pp. 184 - 189.

D. Depla and R. De Gryse, (2004): Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering. *Surface and Coatings Technology*, 183, pp. 190 - 195.

E. Hutter and J.H. Fendler, (2004): Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance, *Advanced Materials* 16, pp. 1685 - 1706.

F. Macedo, F. Vaz, A.C. Fernandes, J.L.N. Fotsing, J. Gibkes, J. Pelzl and B.K. Bein, (2009): Thickness Control of Coatings by Means of Modulated IR Radiometry, *Plasma Processes and Polymers* 6, pp. S592 - S598.

F. Macedo, P. Carvalho, L. Cunha, F. Vaz, J. Gibkes, B. K. Bein and J. Pelzl, (2009): The Role of Modulated IR Radiometry Measurements in the Characterization of Zr-O-N Thin Films. *Plasma Process. Polym.* 6, pp. S760 – S766.

F. Vaz, F. Macedo, R.T. Faria, Jr., M. Torrell, A. Cavaleiro, K.H. Junge and B.K. Bein, (2013): Modulated IR Radiometry Applied to Study TiO₂ Coatings with Gold Nanocluster Inclusions, *Int J Thermophys* 34, pp. 1597 - 1605.

G. J. Machado, (2012): Otimização de Fotocatalizadores Nanoestruturados de TiO₂+Au para Obtenção de H₂. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

G. Chen, B.-g. Zhang, W. Liu and J.C. Feng, (2012): Influence of electron-beam superposition welding on intermetallic layer of Cu/Ti joint, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, pp. 2416 - 2420.

G. Walters and I.P. Parkin, (2009): The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterization and applications, *Journal of Materials Chemistry* 19, pp. 574 - 590.

I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman and J. E. Greene, (2003): Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21 S117.

J. Borges, T. Kubart, S. Kumar, K. Leifer, M.S. Rodrigues, N. Duarte, B. Martins, J.P. Dias, A. Cavaleiro and F. Vaz, (2015): Microstructural evolution of Au/TiO₂ nanocomposite films: The influence of Au concentration and thermal annealing. *Thin Solid Films* 580, pp. 77 - 88.

J. Borges, D. Costa, E. Antunes, C. Lopes, M. S. Rodrigues, M. Apreutesei, E. Alves, N. P. Barradas, P. Pedrosa, C. Moura, L. Cunha, T. Polcar, F. Vaz and P. Sampaio, (2015): Biological behaviour of thin films consisting of Au nanoparticles dispersed in a TiO₂ dielectric Matrix. *Journal of Vacuum Science*, VAC – D – 14 - 00932R2.

J. Borges, F. Macedo, F.M. Couto, M.P. Rodrigues, T. Polcar, F. Vaz and L. Marques, (2015): The influence of nitrogen and oxygen additions in the thermal characteristics of aluminium-based thin films. *Materials Chemistry and Physics*.

J. Borges, (2013): Otimização do Processo de Deposição de Oxinitretos Metálicos por Pulverização Reativa Magnetron. Tese de Doutoramento em Ciências – Especialidade em Física. Departamento da Universidade do Minho, Campus Gualtar, Braga/Portugal.

J. Borges, N. Martin, N. P. Barradas, E. Alves, D. Eyidi, M.F. Beaufort, J.P. Riviere, F. Vaz and L. Marques (2012): Electrical properties of Al_NxO_y thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 520, pp. 6709 - 6717.

J. Gibkes, F. Vaz, A. C. Fernandes, P. Carvalho, F. Macedo, R.T. Faria, P. Kijamnajsuk, J. Pelzl and B.K. Bein, (2010): Analysis of multifunctional oxycarbide and oxynitride thin films by modulated IR radiometry, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, 395301.

J. J. Wu and C. H. Tseng, (2006): Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites, *Applied Catalysis B: Environmental* 66, pp. 51 - 57.

J. Preclíková, F. Trojánek, P. Němec and P. Maly, (2008): Multicolour photochromic behaviour of silver nanoparticles in titanium dioxide matrix, *physica status solidi (c)* 5, pp. 3496 - 3498.

J. Schulte and, G. Sobe (1998): Magnetron sputtering of aluminium using oxygen or nitrogen as reactive gas. *Thin Solid Films*, 324, pp. 19 - 24.

L. Cunha, F. Vaz, C. Moura, L. Rebouta, P. Carvalho, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau and J.P. Rivière, (2006): Structural evolution in ZrN_xO_y thin films as a function of temperature, *Surface and Coatings Technology* 200, pp. 2917 - 2922.

M. Apreutesei, C. Lopes, J. Borges, F. Vaz and F. Macedo, (2014): Modulated IR radiometry for determining thermal properties and basic characteristics of titanium thin films, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32.

M. D. Ooms, L. Bajin and D. Sinton, (2012): Culturing photosynthetic bacteria through surface plasmon resonance, *Applied Physics Letters*, 101.

M. Kawamura, Z. Zhang, R. Kiyono and Y. Abe, (2013): Thermal stability and electrical properties of Ag–Ti films and Ti/Ag/Ti films prepared by sputtering, *Vacuum* 87, pp. 222 - 226.

M. Kikuchi, M. Takahashi and O. Okuno, (2008): Machinability of Experimental Ti-Ag Alloys, *Dental Materials Journal* 27(2), pp. 216-220.

M. Takahashi, M. Kikuchi and Y. Takada, (2011): Corrosion behavior of Ti-Ag alloys used in dentistry in lactic acid solution, *Metals and Materials International* 17, pp. 175 - 179.

M. Torrell, R. Kabir, L. Cunha, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, A. Cavaleiro, E. Alves and N.P. Barradas, (2011): *Tuning of the surface plasmon resonance in TiO₂/Au thin films grown by magnetron sputtering: The effect of thermal annealing*, *Journal of Applied Physics* 109, pp. 074310 - 074319.

M. Torrell, P. Machado, L. Cunha, N.M. Figueiredo, J.C. Oliveira, C. Louro and F. Vaz, (2010): *Development of new decorative coatings based on gold nanoparticles dispersed in an amorphous TiO₂ dielectric matrix*, *Surface and Coatings Technology* 204, pp. 1569 - 1575.

N. Martin, R. Sanjinés, J. Takadom and F. Lévy, (2001): *Enhanced Sputtering of Titanium Oxide, Nitride and oxynitride Thin Films by the Reactive gas Pulsing Technique*. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, pp. 615 - 620.

P. J. Kelly and R. D. Arnell, (2000): *Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications*. *Vacuum*, 56, pp. 159 - 172.

R. Mientus and K. Ellmer (1999): *Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N₂ mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides*, *Surface and Coatings Technology*, 116–119, pp. 1093 - 1101.

R. M. S. Pereira, J. Borges, F. C. R. Peres, P. A. S. Pereira, G. V. Smirnov, F. Vaz, A. Cavaleiro and M. I. Vasilevskiy, (2015): *Effect of clustering on the surface plasmon band in thin films of metallic nanoparticles*. *Journal of Nanophotonics*. Volume 9, pp. 093796-12.

R. M. S. Pereira, J. Borges, P. A. S. Pereira, G. V. Smirnov, Filipe Vaz, A. Cavaleiro, M. I. Vasilevskiy,(2014): *Optical response of fractal aggregates of polarizable particles*. *Second International Conference on Applications of Optics and Photonics. Proc. of SPIE*. Volume 9286, 92865M, pp. 1 - 8.

R. M. Walton, D.J. Dwyer, J.W. Schwank and J.L. Gland, (1998): *Gas sensing based on surface oxidation/reduction of platinum-titania thin films I. Sensing film activation and characterization*, *Applied Surface Science* 125, 187 - 198.

S. Venkataraj; D. Severin; S. H. Mohamed; J. Ngaruiya; O. Kappertz and M. Wuttig, (2006): *Towards Understanding the Superior Properties of Transition Metal Oxynitrides Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. Thin Solid Films, 502, pp. 228 - 234.*

V. Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla and R. Chandra, (2008): *Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate, Materials Chemistry and Physics 111, pp. 414 - 418.*

V. Stranak, H. Wulff, R. Bogdanowicz, S. Drache, Z. Hubicka, M. Cada, M. Tichy and R. Hippler, (2011): *Growth and properties of Ti-Cu films with respect to plasma parameters in dual-magnetron sputtering discharges, Eur. Phys. J. D, 64, pp. 427 - 435.*

W. D. Sproul, (1998): *High – Rate Reactive DC Magnetron Sputtering of Oxide and Nitride Superlattice Coatings. Vacuum, 51, pp. 641 - 646.*

5. Resultados e Discussões das Amostras Analisadas por Radiometria

O capítulo 5 foi dividido em quatro seções (5.1), (5.2), (5.3) e (5.4), sendo que a (5.4) foi desmembrada em (5.4.1) e (5.4.2). Sendo assim, em cada uma das seções apresentadas foi realizada uma análise pormenorizada dos resultados obtidos para as amostras medidas por radiometria. Entre elas, destacam-se as lâminas metálicas de cobre, chumbo e aço em (5.1); filmes finos de AlN_xO_y e seus correspondentes binários nas formas AlO_y e AlN_x em (5.2); além dos filmes finos intermetálicos do sistema $TiAg$ em (5.3) e por final os filmes finos do sistema $AuTiO_2$ e $AgTiO_2$, ouro e prata em matriz de óxido de titânio TiO_2 , em (5.4.1) e (5.4.2), respectivamente. Em cada seção foi apresentada uma discussão detalhada acerca da aplicação da técnica e dos resultados obtidos, a fim de ressaltar a importância da radiometria como uma técnica de caracterização térmica e sua eficiência na obtenção das propriedades térmicas das amostras analisadas, uma vez que, tais resultados e discussões poderão contribuir para futuras aplicações industriais.

5.1 Resultados e Discussões para as Lâminas Metálicas

A proposta de utilizar a radiometria para determinar as propriedades térmicas, entre todas as outras técnicas, fundamenta-se em um método de medida mais direto de aferir o aquecimento fototérmico, além de apresentar uma maior sensibilidade às variações de temperatura ($\cong 10^{-4} K$) à superfície das amostras analisadas [J. Bolte et al, 1997]. Em seu vasto campo de aplicações, destaca-se a caracterização térmica de materiais opacos; determinação da espessura de filmes finos [F. Macedo et al, 2009], além da determinação de suas propriedades térmicas e coeficientes de absorção ótica; controle de qualidade de matérias e principalmente por não apresentar característica destrutiva. Além disso, não exige uma preparação prévia das amostras; possibilita uma análise pormenorizada da amostra em profundidade com base na variação do comprimento de difusão térmica com a frequência de modulação.

Nessa primeira etapa, as superfícies das amostras de cobre, chumbo e aço foram pulverizadas com uma fina camada de tinta grafite escura, cuja espessura é da ordem de dezenas de nanômetros, a fim de permitir a absorção e transferência da radiação incidente para o interior da amostra. Esta fina camada de tinta grafite escura, não interferiu nos sinais experimentais. Isso está de acordo com os gráficos (3.3.3.1.2) e (3.3.3.1.3) que estabelece claramente uma relação direta entre o comprimento de difusão térmica e a difusividade térmica para uma diversidade de materiais. Portanto, tal procedimento não interfere na aquisição dos sinais fototérmicos, uma vez que, seriam necessárias frequências da ordem de $2 GHz$ para obter informações desta fina camada, devido ao alto valor da difusividade térmica dessas amostras metálicas, principalmente para as de cobre. Além disso, estes questionamentos estão de acordo com os conceitos discutidos na seção (3.3.3.4), por meio da equação (3.3.3.4.3), mas também pela limitação do *Lock-in* que não teria sensibilidade para efetuar tais medidas, uma vez que a gama de frequências varrida por ele atinge os $102 KHz$. Por conseguinte, o sistema foi alinhado, a fim de potencializar o sinal. A corrente utilizada para produzir o feixe *laser* foi de $0,706 A$, o que corresponde a uma potência de $85 mW$, conforme a curva de calibração do laser em função da corrente apresentada no gráfico (3.3.1.1.1). Isso permitiu obter sinais estáveis para todas as amostras analisadas,

cujos valores foram registrados, referem-se às amplitudes e as diferenças de fases do sinal fototérmico. Os sinais fototérmicos da amplitude e da diferença de fase foram obtidos através do amplificador *Lock-in*, após ter variado a frequência de modulação dentro do intervalo de 19 a 2500 Hz. Este intervalo se deve ao fato da amostra se tornar termicamente espessa a partir de 1 KHz, devido ao valor elevado de suas difusividades térmicas, conforme apresentado na tabela (3.3.3.1.1). Por essa razão, fez-se necessário traçar os gráficos da amplitude e fase em função da frequência até 1 KHz.

A normalização dos sinais para as amplitudes, assim como para as diferenças de fases do conjunto de amostras analisadas, foi realizada por meio de amostras de chumbo, aço e cobre com cerca de (3 mm)/espessura, garantindo suas características de opacidade e de ser termicamente espessa para a gama de frequências de modulação utilizada no decorrer do procedimento experimental. No total, foram analisadas cinco amostras, sendo duas amostras de chumbo, com espessuras de 0,25 mm e 0,50 mm; duas amostras de cobre, cujas espessuras são 0,52 mm e 0,82 mm, além de uma amostra de aço com espessura de 1,05 mm.

Os valores das difusividades térmicas foram obtidos após o ajuste da curva teórica da fase normalizada estabelecida na equação (3.3.3.2.8a), aos valores experimentais, variando o parâmetro (α) - difusividade. Esse ajuste foi feito por meio da ferramenta “*Solver*” da planilha de cálculos do “Excel”, em que foi atribuído um valor simbólico para a difusividade térmica do material e por meio de iterações da planilha de cálculos, com uma precisão da ordem de (10^{-6}), foi possível obter os valores experimentais, os quais estão dentro dos valores referidos na literatura [D.P. Almond and P. M. Patel, 2006] [Andreas Mandelis, 1992].

As figuras 5.1.1 e 5.1.2 (A), (B) e (C) mostram os gráficos da curva teórica e experimental para os valores das amplitudes (S_n) e fases (Φ_n) normalizadas para as lâminas de chumbo, cobre e aço com suas variadas espessuras. A amostra (Pb - 0,25 mm) torna-se termicamente espessa a partir dos 500 Hz, isso é perceptível nos gráficos apresentados, uma vez que a razão entre as amplitudes aproxima-se de ($S_n \cong 1$), enquanto que a diferença de fase aproxima-se de ($\Phi_n \cong 0$). Por essa

razão, é possível observar um alargamento das curvas no intervalo de frequências $(100 < f < 400) Hz$, permitindo aferir uma maior quantidade de pontos experimentais para essa gama de frequências de interesse. Em contra partida, a amostra (Pb-0,50 mm), mostra um estreitamento das curvas, em consequência da maior espessura da amostra. Sendo assim, a gama de frequências de interesse para a aquisição das propriedades térmicas é menor $(100 < f < 200) Hz$ e a amostra torna-se termicamente espessa a partir dos $300 Hz$, o que remete uma análise semelhante para a amplitude e diferença de fase realizada para a amostra (Pb-0,25 mm). Em relação à lâmina de cobre de 0,52 mm é possível observar que, em relação às amostras de chumbo, o intervalo de frequências de interesse é menor, sendo que para a amostra (Cu-0,52 mm) está compreendido entre $(50 < f < 150) Hz$, onde esta se torna termicamente espessa a partir dos $200 Hz$. Em contra partida, a amostra (Cu-0,82 mm), torna-se termicamente espessa a partir dos $150 Hz$, além de apresentar um intervalo de frequências menor $(50 < f < 100) Hz$, contribuindo para a diminuição dos pontos experimentais para a aquisição das informações acerca das propriedades térmicas. Isso pode ser explicado sob duas vertentes, em que o cobre apresenta espessuras maiores que as amostras de chumbo. Além disso, sua difusividade térmica é, aproximadamente, uma ordem de grandeza superior ao chumbo. Contudo, é notável para a lâmina de aço de 1,05mm, o estreitamento das curvas a partir dos $50 Hz$, tornando-a termicamente espessa a partir desta frequência. A explicação para tal comportamento faz-se por consequência da baixa difusividade térmica do aço, mas também pela sua expressiva espessura cerca de uma ordem de grandeza superior às demais amostras. Contudo, é de fundamental importância ressaltar que quanto menor a difusividade térmica, também será o comprimento de difusão térmica para a gama de frequências utilizadas. Sendo assim, pode-se perceber que a variação da fase para a amostra de aço é inferior às demais amostras (Chumbo e Cobre), o que está de acordo com o modelo teórico apresentado para a penetração e propagação da onda térmica nas amostras.

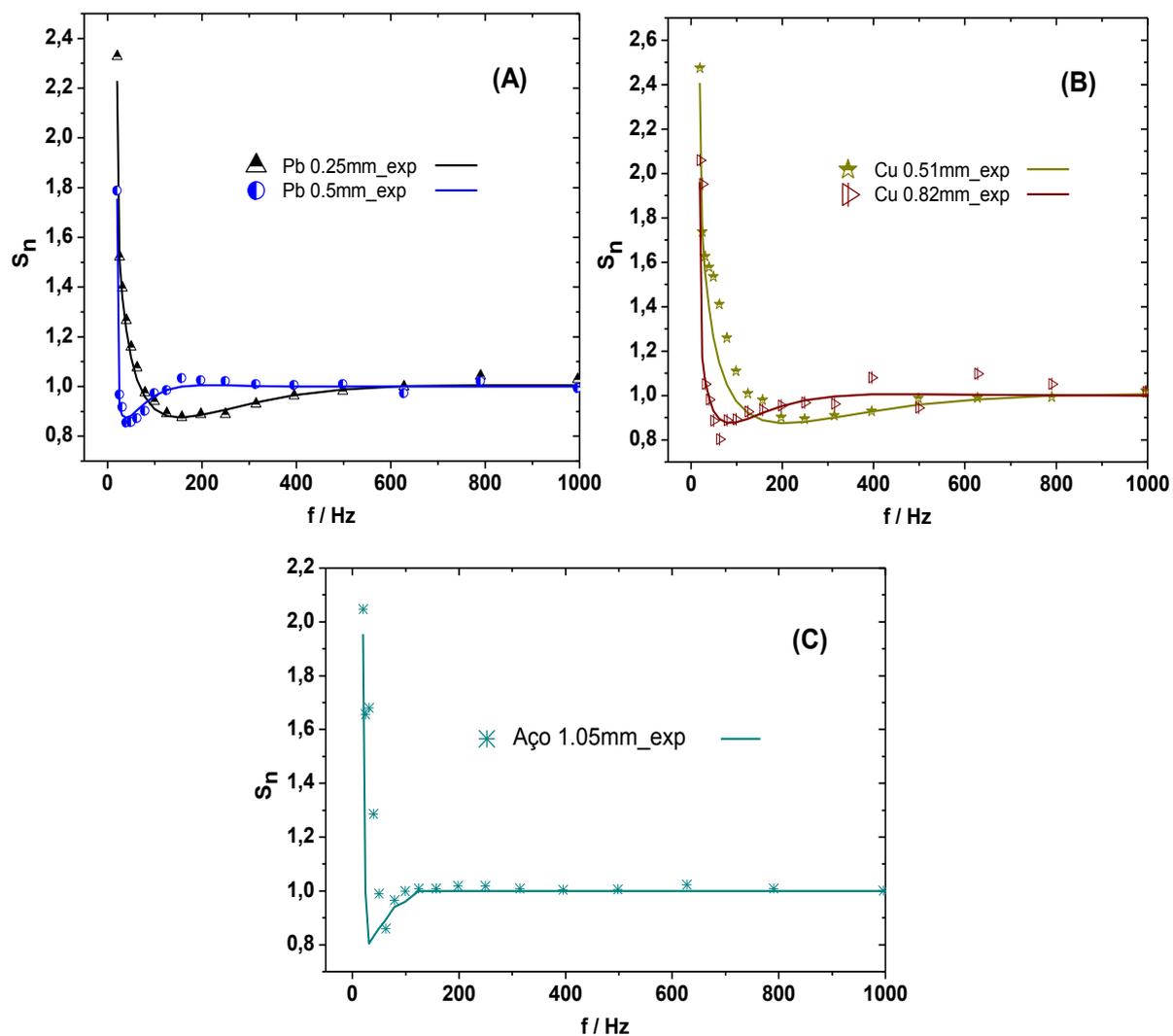


Figura 5.1.1: Gráfico das Curvas Teórica e Experimental das Amplitudes Normalizadas (S_n), na gama de frequência de modulação (f), para as lâminas de chumbo, cobre e aço com suas respectivas espessuras.

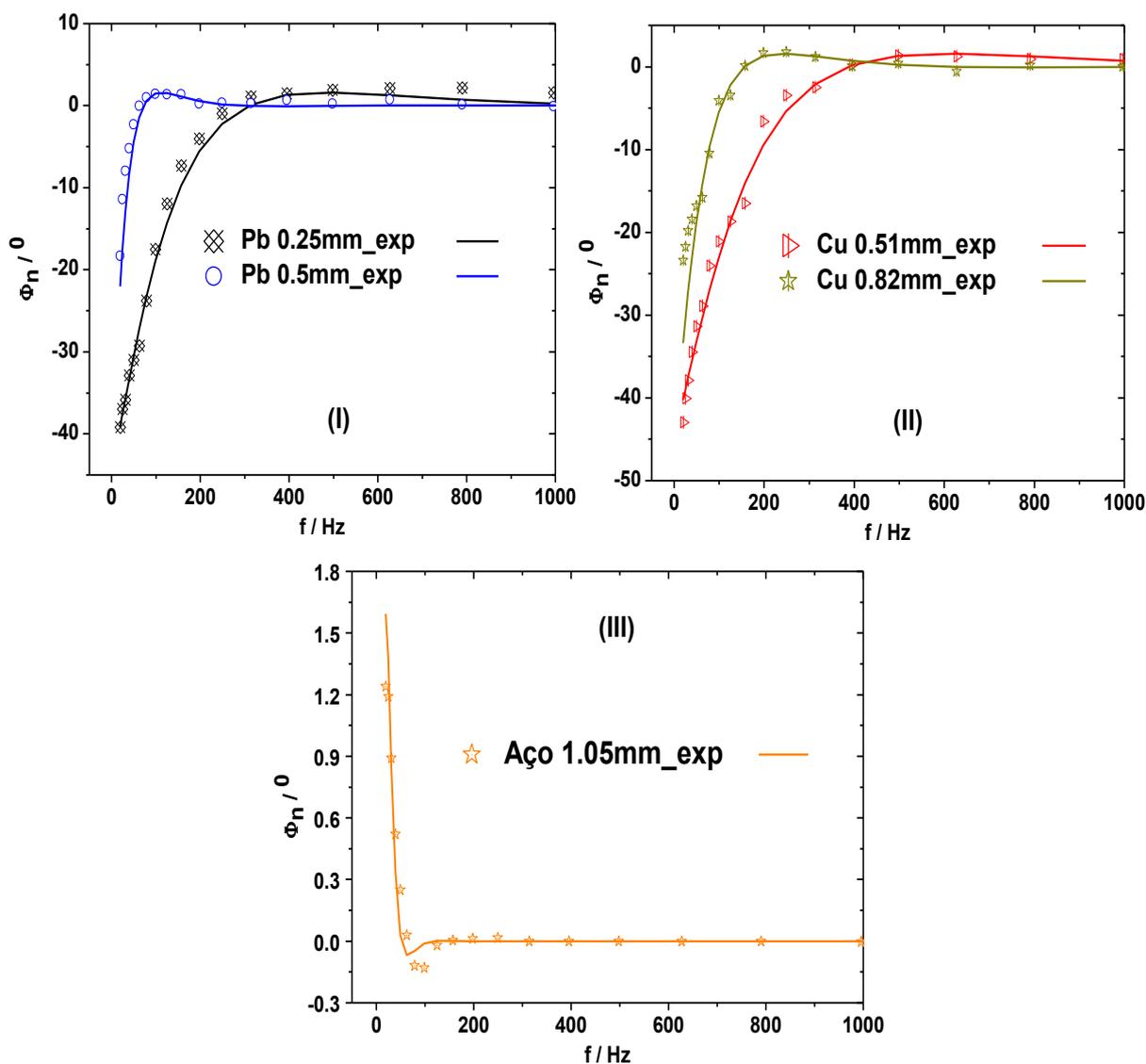


Figura 5.1.2: Gráfico das Curvas Teórica e Experimental das Fases Normalizadas (Φ_n), na gama de frequência de modulação (f), para as lâminas de chumbo, cobre e aço com suas respectivas espessuras.

A tabela 5.1.1 resume os valores obtidos para a difusividade térmica, de maneira direta, por meio das equações (3.3.3.2.5a) e (3.3.3.2.8a), assim como os valores obtidos indiretamente para a efusividade e condutividade térmica através da equação (3.3.3.2.9), tendo como referência os valores os valores do calor e massa específica na literatura [D.P. Almond and P. M. Patel, 2006], para as lâminas metálicas de chumbo, cobre e aço. Em linhas gerais os valores estão de acordo com os da literatura, resumidos na tabela 5.1.2 [Y. S. Touloukian et al, 1972 e 1973] [J. P. Incropera, 1990] [D. P. Almond and P. M. Patel, 2006]:

Tabela 5.1.1: Medidas dos Parâmetros Térmicos das Lâminas Metálicas de Chumbo, Cobre e Aço por Radiometria.

Amostras / mm	Difusividade - α $\times 10^{-6} (m^2 / s)$		Valores de Referência [D. P. Almond and P. M. Patel, 2006]		Condutividade - $k (W / KmK)$	Efusividade - e $(W.s^{1/2} / m^2 K)$
	Medidas Diretas		Densidade - $\rho (Kg / m^3)$	Calor Específico - $c (J / Kg.K)$	Medidas Indiretas	
	Amplitude	Fase				
Chumbo / $Pb - 0,25$	21,52	24,70	11340	129	31,48 / 36,13	6786,16 / 7270,28
Chumbo / $Pb - 0,50$	22,11	23,06	11340	129	32,34 / 33,73	6877,00 / 7024,77
Cobre / $Cu - 0,52$	124,94	128,02	8933	385	429,7 / 440,29	38442,25 / 38913,20
Cobre / $Cu - 0,82$	130,13	132,74	8933	385	447,54 / 456,52	39232,57 / 39624,06
Aço / $Aço - 1,05$	16,28	18,2	7832	434	55,34 / 61,86	13714,80 / 14501,01

Tabela 5.1.2: Valores Médios de Referência da Difusividade, Condutividade e Efusividade Térmica [Y. S. Touloukian et al, 1972 e 1973] [J. P. Incropera, 1990] [D. P. Almond and P. M. Patel, 2006].

Metais	Difusividade - α $\times 10^{-6} (m^2 / s)$	Condutividade - k (W / KmK)	Efusividade - e $(W.s^{1/2} / m^2 K)$
Cobre (Puro)	116,60	401	37156,52
Chumbo	24,13	35,3	7186,03
Aço	3,48 (AISI 316) / 18,80 (AISI 1010)	13,4 (AISI 316) 63,9 (AISI 1010)	7187,64 (AISI 316) 14737,77 (AISI 1010)

Uma análise geral dos resultados encontrados para as Lâminas de chumbo, cobre e aço, permitem realçar a compatibilidade entre os estabelecidos experimentalmente para a difusividade com os respectivos fornecidos na literatura, conforme os valores apresentados na tabela 5.1.2. Isto está de acordo com os valores determinados diretamente para a difusividade térmica, por meio das

equações (3.3.3.2.5a) e (3.3.3.2.8a), mas também para aqueles determinados indiretamente, sendo a efusividade e condutividade térmica, por meio da equação (6.3.2.9) [D.P. Almond and P. M. Patel, 2006] [A. Mandelis, 1992] [Y. S. Touloukian et al, 1972 e 1973] [J. P. Incropera, 1990].

Em particular, os resultados das amostras com espessuras menores são mais fiáveis, uma vez que, como mostrado nos gráficos das figuras 5.1.1 e 5.1.2 (A), (B) e (C) têm um maior conjunto de pontos experimentais capazes de adicionar uma maior quantidade de informação no processamento de dados. No entanto, este não é aplicável a amostras mais espessas, porque elas tornam-se termicamente espessas após 100 Hz. Assim, não é possível extrair um grande número de pontos experimentais na gama de frequência de interesse, ou seja, em que a amostra é termicamente fina, porque esta região torna-se consideravelmente estreita.

5.1.1 Conclusões para as Amostras Metálicas

Os procedimentos experimentais adotados nesta etapa do trabalho permitiram estabelecer os valores das propriedades térmicas apresentados na tabela 5.1.1, principalmente a difusividade térmica de maneira direta, por meio da equação (3.3.3.2.5a) e (3.3.3.2.8a), mas também de forma indireta, a condutividade e efusividade térmica das lâminas metálicas com diferentes espessuras, através da equação (3.3.3.2.9). Estes valores estão em conformidade com os valores encontrados na literatura.

A radiometria mostrou-se uma técnica eficiente na determinação das propriedades térmicas dos materiais analisados, mas também de outros sólidos homogêneos e opacos em geral. O desenvolvimento teórico e a posterior aplicação dos conceitos de onda térmica podem ser desenvolvidos, em alguma cadeira específica, com alunos dos cursos de graduação e pós-graduação. Isso permitirá não só promover um enriquecimento acerca dos fenômenos ondulatórios estudados através das equações do eletromagnetismo e mecânica quântica, mas também maximizar o universo de aplicações que estes fenômenos proporcionam por meio das técnicas fototérmicas, em particular a radiometria.

5.2 Resultados e Discussões dos Filmes Finos dos Sistemas Binários AlO_y , AlN_x e Ternário AlN_xO_y

Os sistemas binários AlO_y e AlN_x , mas também o sistema ternário AlN_xO_y , foram analisados pela radiometria, a fim de estudar a evolução do comportamento térmico, mas também determinar os parâmetros térmicos de interesse, ou seja, a difusividade térmica (α) e a relação entre as efusividades térmicas (e_c/e_b). A amplitude e a diferença de fase do sinal medido foram registradas para um intervalo de frequência entre 1 a 100 KHz .

De acordo com o modelo de duas camadas descrito nas seções (3.3.3.3) e (3.3.3.4), os valores normalizados para a diferença de fase nos extremos das curvas ($\Phi_n \times f_{Hz}^{1/2}$) permitem calcular a difusividade (α) e a razão entre as efusividades (e_c/e_b). Nas figuras (5.2.1) a (5.2.3) são apresentados os resultados obtidos para o sinal da fase inversa da radiometria, para o primeiro sistema de amostras de filmes finos - AlO_y . Como pode ser observado, se torna muito clara a evolução do sinal fototérmico obtido, à medida que há variações nas concentrações de oxigênio adsorvido no filme de alumínio. As amostras apresentadas na figura (5.2.1) possuem uma alta concentração de alumínio e por essa razão, elas possuem uma alta condutividade térmica e elétrica, por essa razão, encontram-se classificadas na zona metálica. Isto implica em um grande comprimento de difusão térmica da ordem de grandeza da espessura do filme ($d_c \cong \mu$), compreendidos no intervalo de 3 a 5 μm de espessura. Portanto, seria necessário empregar frequências ($f \gg 100 KHz$), a fim de realizar uma caracterização mais adequada. Sendo assim, foi feita uma análise qualitativa desse conjunto de amostras, onde somente os pontos experimentais foram apresentados na figura (5.2.1) e nenhuma informação quantitativa foi estabelecida.

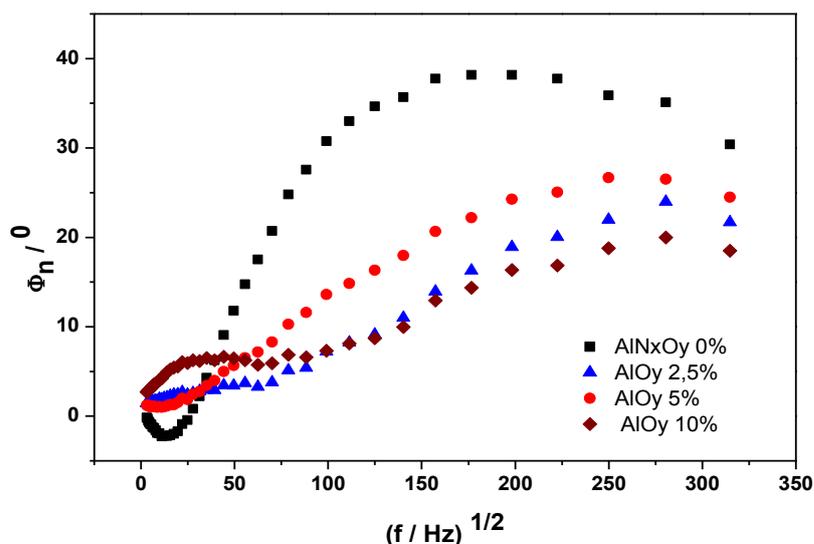


Figura 5.2.1: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlO_y com alto teor de alumínio.

Na figura (5.2.2) há um aumento da taxa de deposição e reação de oxigênio com o alumínio, como consequência há uma diminuição dos valores das difusividades, o que restringe o intervalo de frequência para a determinação desse parâmetro entre $(50 < f_{Hz}^{1/2} < 100)$.

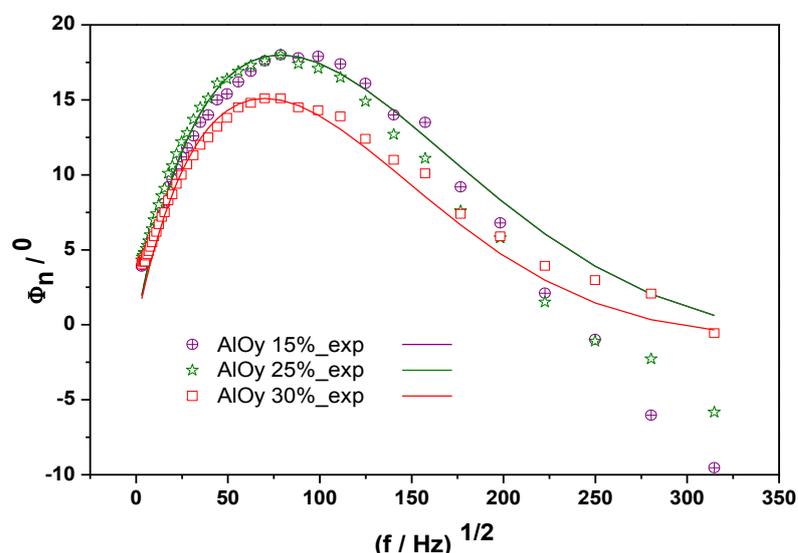


Figura 5.2.2: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlO_y com valores intermediários do teor de oxigênio.

Na figura (5.2.3), um comportamento diferente das outras amostras pode ser observado. Isto pode ser explicado pelo excesso de oxigênio que reage com o

alumínio e, portanto, a formação de óxido de alumínio (Al_2O_3) torna o filme transparente. Assim, o modelo teórico não se aplica a este tipo de amostra, por isso foram plotados apenas os pontos experimentais [B. K. Bein et al, 1995] [F. Macedo et al, 1999].

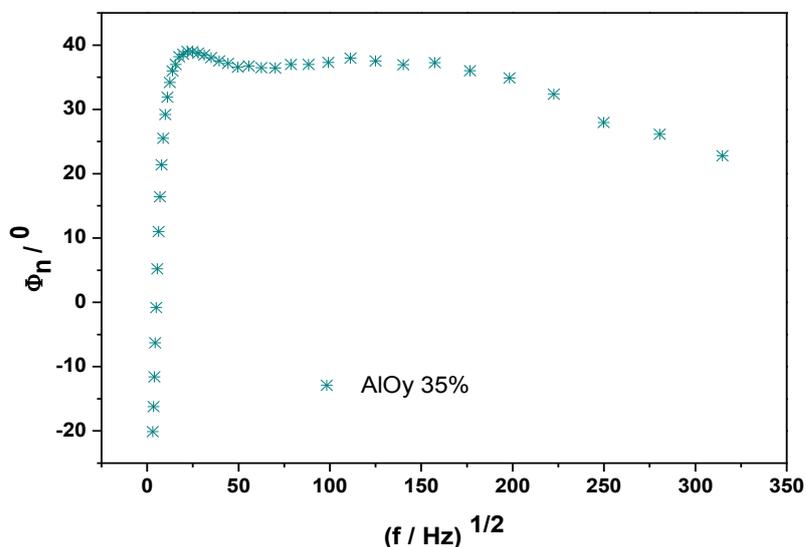


Figura 5.2.3: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlO_y com alto teor de oxigênio.

A tabela 5.2.1 apresenta os parâmetros térmicos determinados experimentalmente por meio da radiometria, assim como as espessuras das amostras de AlO_y , estimadas por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, ou *Scanning Electron Spectroscopy* – SEM [J. Borges, 2013]:

Tabela 5.2.1: Medidas dos Extremos das Fases Relativas e dos Parâmetros Térmicos das Amostras de AlO_y .

Amostras	$\Phi_{n \text{ ext}} / \text{graus}$	$\tau_c / \mu s$	e_c / e_b	$d_c / \mu m$	$\alpha / m^2 s^{-1}$
AlO_y 15%	17,9	4,35	2,84	5,543	$7,06 \times 10^{-6}$
AlO_y 25%	18	6,90	2,84	5,978	$5,18 \times 10^{-6}$
AlO_y 30%	15,1	9,08	2,35	4,69	$2,42 \times 10^{-6}$

Nas figuras (5.2.4), (5.2.5) e (5.2.6) estão representados os resultados obtidos para o Sistema AlN_x . Um comportamento similar pode ser observado entre este sistema AlN_x e o sistema AlO_y , analisado anteriormente. A figura (5.2.4) mostra as

amostras do sistema AlN_x que há um elevado teor de alumínio, tornando sua superfície metálica, com isso, esse conjunto de amostras apresenta um elevado coeficiente de difusão térmica, assim como os valores das difusividades térmicas. Portanto, de maneira similar não é possível quantificar as propriedades térmicas compreendidas por esse conjunto de amostras, por essa razão foi feita uma análise qualitativa do comportamento térmico em função da concentração de alumínio no filme.

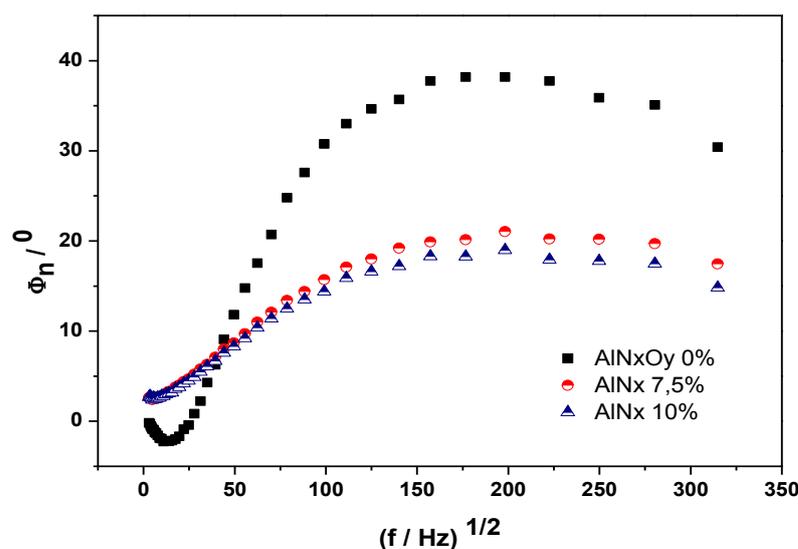


Figura 5.2.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_x com alto teor de alumínio.

Para as amostras da figura (5.2.5) e por motivos discutidos para o sistema AlO_y , é possível extrair das curvas experimentais as informações necessárias, a fim de quantificá-las termicamente. Neste caso, com o aumento da taxa de deposição de nitrogênio e conseqüente formação de nitretos, os filmes tornam-se menos condutores e o modelo pode ser aplicado. Agora, a partir da amostra $AlN_x - 20\%$, a situação é diferente, porque o sucessivo aumento da taxa de deposição de nitrogênio associado com a elevada formação de nitretos, semelhante à formação de óxidos no sistema AlO_y , faz com que os filmes fiquem transparentes.

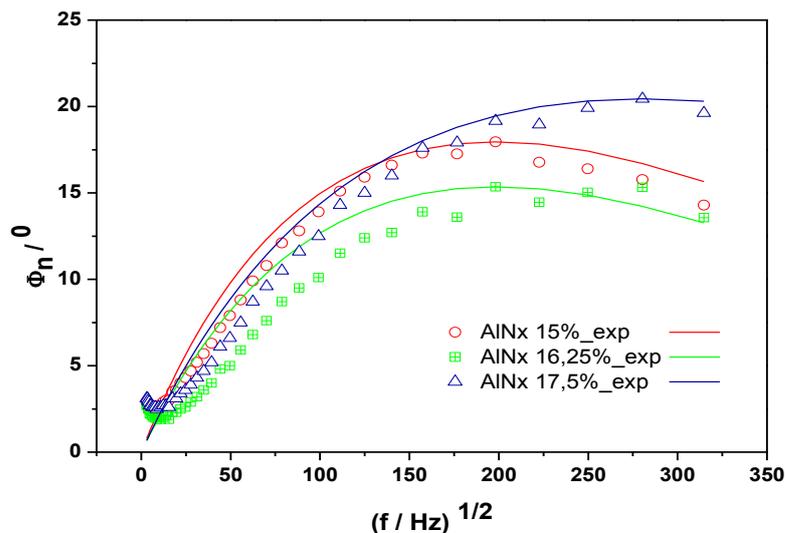


Figura 5.2.5: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_x com valores intermediários de nitrogênio.

A Figura (5.2.6) mostra um terceiro grupo de amostras para este sistema. Neste caso, a formação do modo composto provoca uma excessiva transparência no filme e uma acentuada diminuição de sua espessura ($0,7 < d_c < 1$) μm , sendo assim, a técnica não é aplicada a este tipo de filme. A informação virá essencialmente do substrato (vidro) [J. Borges, 2013], implica em um comprimento de difusão térmica da radiação incidente muito maior que a espessura do filme para o grupo de amostras estudadas, não tendo nenhuma utilidade prática para o presente trabalho. Por essa razão, foram traçados apenas os pontos experimentais, a fim de ilustrar o sinal fototérmico aferido em função da frequência de modulação [B. K. Bein et al, 1995] [F. Macedo et al, 2005 and 2007].

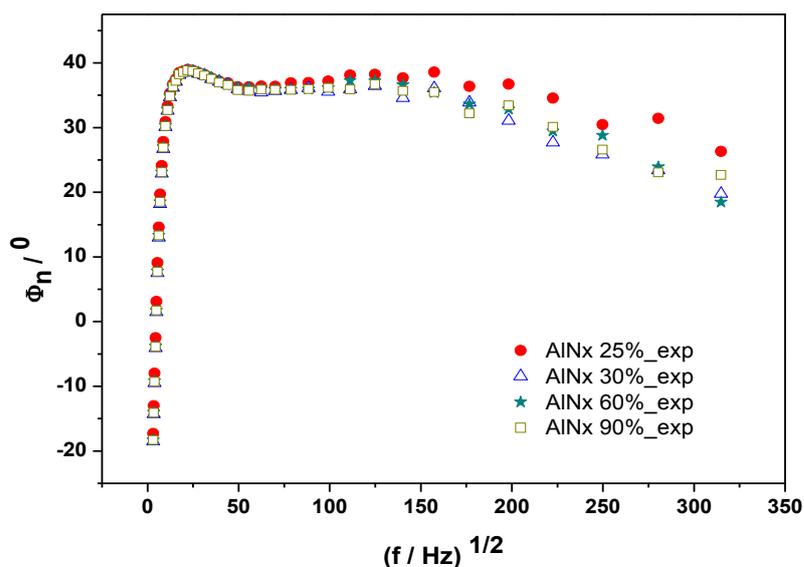


Figura 5.2.6: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_x com alto teor de nitrogênio.

Na tabela (5.2.2) estão representados os valores experimentais dos parâmetros térmicos, assim como as espessuras das amostras AlN_x , estimadas por *MEV* [J. Borges, 2013]:

Tabela 5.2.2: Medidas dos Extremos das Fases Relativas e dos Parâmetros Térmicos das Amostras de AlN_x .

Amostras	$\Phi_{n \text{ ext}} / \text{graus}$	$\tau_c / \mu s$	e_c / e_b	$d_c / \mu m$	$\alpha / m^2 s^{-1}$
AlN_x 15%	17,95	1,09	2,83	1,975	$3,59 \times 10^{-6}$
AlN_x 16,25%	15,35	1,13	2,39	1,043	$9,62 \times 10^{-7}$
AlN_x 17,5%	20,44	0.518	3,35	1,14	$2,51 \times 10^{-6}$

As figuras (5.2.7), (5.2.8) e (5.2.9) representam o sistema ternário AlN_xO_y . O comportamento desse sistema é muito semelhante aos outros dois discutidos anteriormente. O sistema AlN_xO_y também apresenta três diferentes estágios. Na figura (5.2.7) os filmes apresentados tem um elevado teor de alumínio e, por esse motivo irá seguir as mesmas tendências que os sistemas anteriores AlO_y e AlN_x , principalmente no que diz respeito a não determinação dos parâmetros térmicos na zona metálica, ou seja, nas fases iniciais de deposição das espécies químicas de oxigênio e nitrogênio sobre o filme de alumínio. Portanto, foram traçados apenas os

pontos experimentais para esse conjunto de amostras iniciais, de maneira semelhante à tomada de decisão para os sistemas binários AlO_y e AlN_x .

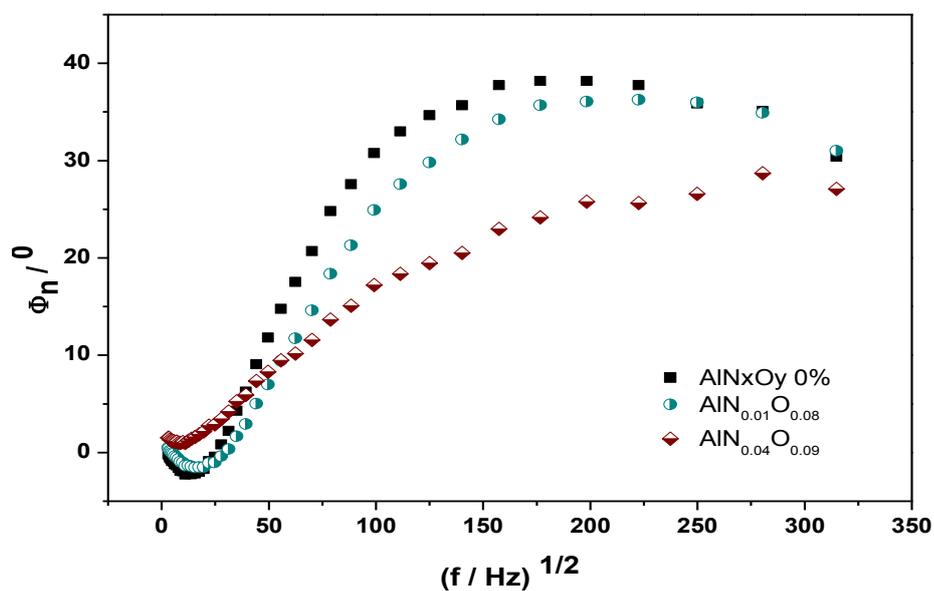


Figura 5.2.7: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_xO_y com alto teor de alumínio.

Nas figuras (5.2.7) e (5.2.8), pode-se observar claramente a presença de máximos para as curvas mostradas. Sendo assim, foram calculadas as relações entre as efusividades, além dos valores das difusividades térmicas.

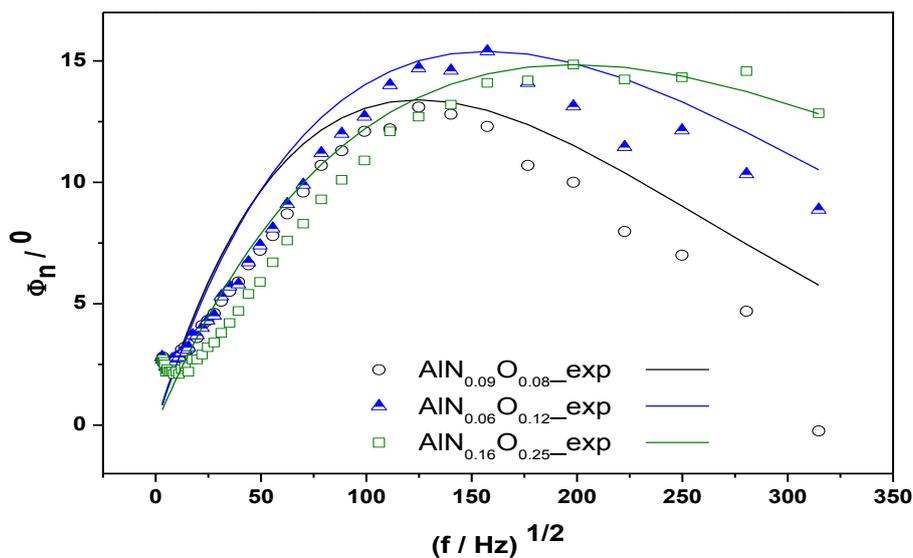


Figura 5.2.8: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_xO_y com Valores Intermediários do Teor de Nitrogênio e Oxigênio.

Na figura (5.2.9) um conjunto de amostras que possuem um elevado teor de oxigênio e nitrogênio, portanto, um menor teor de alumínio, é mostrado. Para este tipo de filme a quantificação das suas propriedades térmicas só pode ser realizada utilizando frequências mais elevadas, tais como os comportamentos das curvas experimentais indicam possíveis máximos relativos acima dos $f_{\text{Hz}}^{1/2} > 300$ [J. Gibkes et al, 2010] [F. Macedo et al, 1999, 2005 and 2007] [J.L. Nzodoum Fotsing et al, 2004].

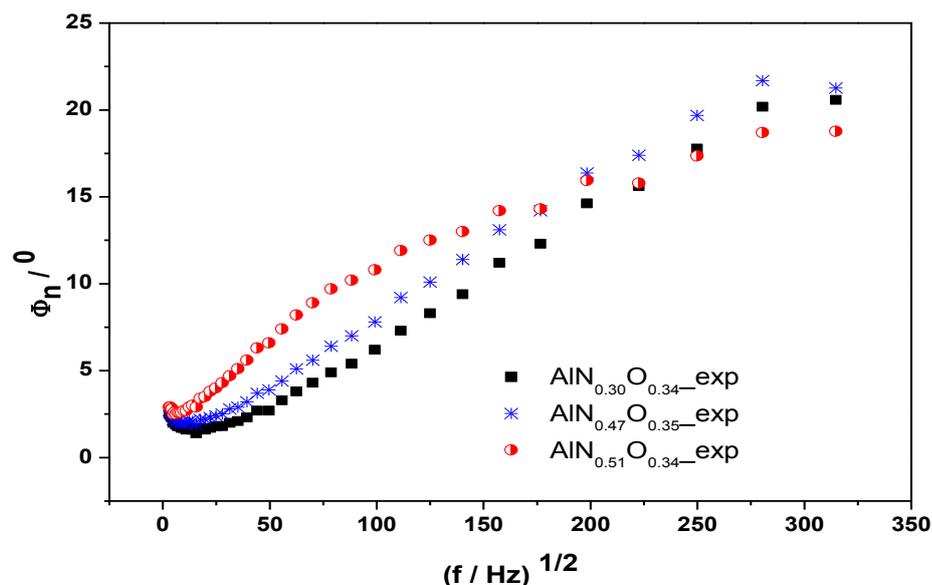


Figura 5.2.9: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de AlN_xO_y com alto teor de nitrogênio e oxigênio.

Os valores experimentais dos parâmetros térmicos, assim como as espessuras das amostras AlN_xO_y , também estimadas por MEV estão resumidamente apresentados na tabela 5.2.3:

Tabela 5.2.3: Medidas dos Extremos das Fases Relativas e dos Parâmetros Térmicos das Amostras de AlN_xO_y .

<i>Amostras</i>	$\Phi_{n \text{ ext}} / \text{graus}$	$\tau_c / \mu s$	e_c / e_b	$d_c / \mu m$	$\alpha / m^2 s^{-1}$
$AlN_{0.09}O_{0.08}$	13,4	2,92	2,12	2,9	$2,88 \times 10^{-6}$
$AlN_{0.06}O_{0.12}$	15,4	1,79	2,40	3,646	$7,41 \times 10^{-6}$
$AlN_{0.16}O_{0.25}$	14,85	1,14	2,32	2,043	$3,66 \times 10^{-6}$

Uma análise geral dos resultados obtidos a partir das medições das diferenças de fase do modelo da calibração inversa e dos parâmetros térmicos, os filmes finos puderam ser divididos em três categorias distintas, adicionando à discussão as considerações feitas na seção 4.3.1. Na primeira, temos filmes finos muito condutores que apresentam um elevado valor para o comprimento de difusão térmica e, portanto, não foi possível estabelecer uma análise quantitativa acerca dessas amostras. Na segunda região, os filmes foram resolvidos, em que apresentaram meios suficientes para estabelecer, não somente os resultados, mas

também determinar, de maneira consistente os valores dos parâmetros térmicos de interesse, por meio do modelo teórico apresentado na seção 3.3.3. Além disso, os resultados encontrados corroboraram a eficiência da técnica, uma vez que sistemas similares presentes na literatura apresentam valores consonantes aos dos parâmetros térmicos discutidos neste trabalho [J. Gibkes et al, 2010] [F. Macedo et al, 2009 and 2012].

As razões entre as efusividades podem ser consideradas constantes e os valores apresentados para as difusividades térmicas não apresentam mudanças significativas que possam remeter a alguma característica especial dos filmes estudados. Na terceira região, os filmes AlO_y e AlN_x são óticamente transparentes e as informações obtidas experimentalmente referem-se ao substrato, tornando as medições irrelevantes para fins quantitativos.

No sistema AlN_xO_y , para essa mesma região, os filmes tornam-se amorfos, o que implica em valores muito baixos para as difusividades térmicas e as curvas experimentais apresentadas na figura (5.2.9) sugerem o aparecimento dos máximos relativos a partir de $f_{Hz}^{1/2} > 300$. Portanto, informações experimentais não foram suficientes para determinar, claramente, os máximos relativos desse conjunto de amostras estudadas, porque ficou limitada a gama de frequência do amplificador *Lock-in*. Portanto, foi realizada apenas uma análise qualitativa na apresentação dos pontos experimentais.

Contudo, é fundamental ressaltar os desvios entre as curvas teóricas e os pontos experimentais, principalmente para as amostras com alto teor de alumínio nos três sistemas analisados. Isto pode ser explicado, devido à aplicação do modelo da radiometria para amostras opacas e, especificamente, neste conjunto de amostras, o modelo não se aplica devido à alta refletância de suas superfícies. Sendo assim, foi aplicado o mesmo procedimento para as amostras metálicas analisadas nas seções (5.1) e (5.1.1), onde foi depositada uma fina camada (nanométrica) de tinta grafite sobre as superfícies de cada uma das amostras com elevado teor de alumínio, a fim de permitir uma maior absorção e penetração da radiação no filme. Por essa razão, foram apresentados os valores aproximados para esse conjunto de amostras nas tabelas (5.2.1), (5.2.2) e (5.2.3). Este procedimento não interfere na aquisição dos sinais fototérmicos e no tratamento dos dados, uma

vez que, para obter informações acerca dessa fina camada de tinta seriam necessárias frequências da ordem de (GHz), conforme a equação do comprimento de difusão térmica, tendo em vista os altos valores das difusividades térmicas deste conjunto de amostras ($\cong 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$), conforme alguns dados presentes na literatura [J. Gibkes et al, 2010] [F. Macedo et al, 2012] .

5.2.1 Conclusões para as Amostras de Filmes Finos dos Sistemas AlO_y , AlN_x e AlN_xO_y

A radiometria por ser uma técnica não destrutiva e que não necessita de manter qualquer tipo de contato com a amostra estudada, já provou ser muito eficaz na caracterização térmica dos filmes finos analisados, ou seja, dos sistemas binários AlO_y e AlN_x , mas também do sistema ternário AlN_xO_y .

Para os sistemas estudados, foi possível observar uma superfície metálica para os filmes finos com elevado teor de alumínio, tornando-as “espelhadas”. Por essa razão, não foi possível aplicar o modelo teórico da radiometria para determinar as propriedades térmicas do conjunto de amostras situadas nessa zona. Na região de transição, em que há um aumento das espécies químicas de oxigênio, nitrogênio, quer separadamente, quer em conjunto, há uma diminuição no teor de alumínio e as amostras tornaram-se mais opacas permitindo-nos realizar uma caracterização térmica na gama de frequências disponível. A região denominada de modo composto, em que os filmes finos são transparentes e, portanto, não coincide com o tipo de amostras analisadas utilizando o modelo proposto, uma vez que a radiação incidente não seria transmitida para o filme. Sendo assim, não há resposta dessa onda térmica. Esta situação é representada pelos óxidos AlO_y e nitretos AlN_x . Para os oxinitretos AlN_xO_y a situação é um pouco diferente, porque nestes filmes a formação do modo composto se traduz em filmes amorfos.

Os parâmetros térmicos determinados utilizando o modelo do método do extremo estão de acordo com a composição química e estrutural dos sistemas analisados [J. Borges et al, 2012 and 2013]. O comportamento dos resultados experimentais indicam claramente as três regiões definidas na seção 4.3.1, em função das taxas de deposição iniciais de oxigênio, nitrogênio, quer separadamente, quer em conjunto, respectivamente, para os sistemas binários e o sistema ternário. Os resultados experimentais mostraram um padrão relativamente estável, porém muito dependente do teor de oxigênio e /ou nitrogênio. Para uma caracterização adequada dos filmes da primeira região, bem como para os filmes da terceira região são necessárias frequências de modulação mais elevadas. Embora o modelo teórico deva ser aprimorado, a fim de ter uma melhor interpretação de amostras com estruturas mais complexas (multicamadas), a radiometria mostrou-se eficaz na

determinação dos parâmetros térmicos de interesse, seja para as lâminas metálicas, seja para os filmes finos analisados, embora com algumas restrições, mas provando ser uma técnica fiável na quantificação dos parâmetros térmicos destes tipos de sistemas analisados.

5.3 Resultados e Discussões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema Intermetálico $TiAg_x$

Em um estudo anterior [C. Lopes et al, 2013], foi realizada uma análise detalhada, quanto a morfologia e estrutura para um conjunto de filmes finos do sistema $TiAg_x$, com diferentes concentrações de prata. Os resultados mostraram que os filmes finos apresentaram duas zonas distintas, em que na primeira, o titânio era o constituinte principal, enquanto que na segunda já se encontrava um considerável teor de prata. A Tabela 5.3.1 correlaciona às zonas descritas acima com algumas das principais características das amostras de filmes finos do sistema $TiAg_x$, analisadas termicamente neste trabalho, em que as amostras com 0,04 e 0,2% de Ag - razões atômicas de Ag/Ti compreendidas entre $4,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-3}$, representam a zona I, rica em titânio. Nesta, a quantidade de prata é desprezável, por essa razão, atuam, provavelmente, como impurezas na matriz de titânio [C. Lopes et al, 2013]. Contudo, na zona II, a razão atômica Ag/Ti , apresenta valores mais elevados, entre eles, estão representadas as concentrações de Ag (5,8 e 26,5%) (razões atômicas Ag/Ti de $6,2 \times 10^{-2}$ e $3,6 \times 10^{-1}$). Além disso, as composições químicas dos revestimentos na *as-deposited* (temperatura de deposição) foram examinadas por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) e se mantiveram quase que inalteradas após o tratamento de recozimento (*annealing*) [C. Lopes et al, 2015]:

Tabela 5.3.1: Composição Química e Espessura do Sistema $TiAg_x$ para Diferentes Áreas das Pellets de Ag [C. Lopes et al, 2015].

Zonas	Área Exposta de Ag (cm^2)	Composição Química (%)		Razão Atômica Ag/Ti	Espessuras (μm)
		Ti	Ag		
Zona I	0,75	99,9	0,04	$4,0 \times 10^{-4}$	1,73
	1,25	99,8	0,2	$2,0 \times 10^{-3}$	1,52
Zona II	2,53	94,2	5,8	$6,2 \times 10^{-2}$	1,53
	5,74	73,5	26,5	$3,6 \times 10^{-1}$	1,55

A fim de avaliar a influência da evolução estrutural e morfológica sobre as propriedades térmicas dos filmes finos de $TiAg_x$ [C. Lopes et al, 2013], um conjunto de medições térmicas foram realizadas utilizando a radiometria. Dentre as medidas efetuadas, o conhecimento da amplitude e da mudança de fase, em diferentes frequências de modulação, proporciona quantificar as propriedades térmicas dos sistemas sob a forma de filmes finos, na maioria dos sistemas analisados, além de, permitir executar uma análise qualitativa, quando não é possível quantificá-los [J. Gibkes et al, 2010] [M. Apreutesei et al, 2014] [F. Macedo et al, 2012].

Cada amostra foi analisada por radiometria imediatamente após o tratamento de recozimento. Levando-se em conta a espessura e as propriedades térmicas conhecidas de um conjunto de filmes de titânio, por exemplo, a difusividade térmica [W.J. Parker et al, 1961], além das elétricas e óticas [A. Tarniowy et al, 1997], uma varredura de frequência entre 1 Hz e 100 KHz foi utilizada. As figuras 5.3.1 a 5.3.4 mostram as diferenças de fase normalizadas (Φ_n), para cada uma das amostras caracterizadas termicamente, como uma função de ($f_{Hz}^{1/2}$). As linhas sólidas representam as aproximações teóricas de acordo com o modelo de duas camadas pormenorizado na seção 3.3.3.3. De acordo com o método dos extremos, os parâmetros térmicos são determinados a partir dos valores medidos para o extremo relativo, seja máximo, ou mínimo de cada curva. Para esse conjunto de amostras pertencentes ao sistema $TiAg_x$ foram utilizados os valores dos máximos relativos para aferição dos resultados, conforme as figuras 5.3.1 e 5.3.2, as quais se referem à zona I, assim como a figura 5.3.3 que se refere à zona II.

Seguindo a mesma tendência das propriedades elétricas [C. Lopes et al, 2013 and 2015], as amostras indexadas para a zona I representadas nas figuras 5.3.1 e 5.3.2, além dos filmes finos com razões atômicas $Ag/Ti = 6,1 \times 10^{-2}$ a partir da zona II, apresentados na figura 5.3.3, não revelaram relevantes alterações no nível de resposta térmica com o processo de recozimento. Além disso, torna-se evidente que o modelo de duas camadas se encaixa aos resultados experimentais de maneira eficaz, para frequências intermédias, com resultados numéricos fiáveis, que confirma mais uma vez a estabilidade térmica do sistema de $TiAg_x$.

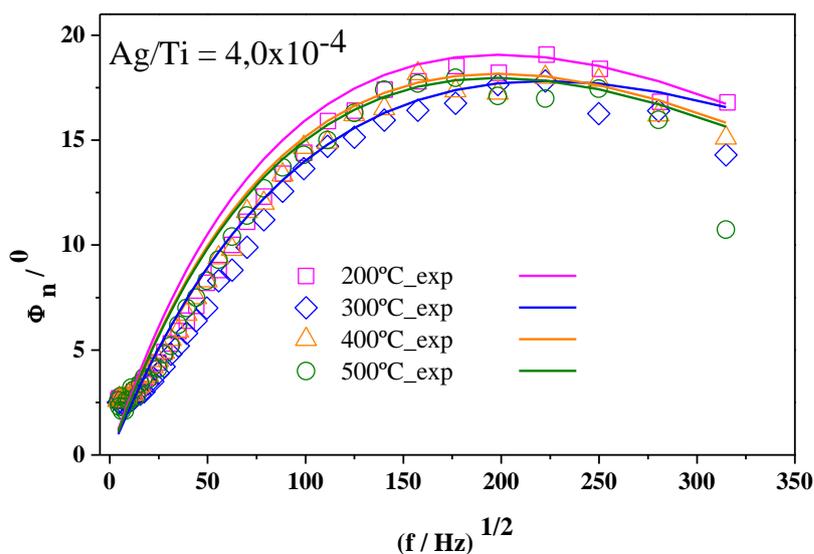


Figura 5.3.1: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de TiAg_x com $\text{Ag} / \text{Ti} = 4,0 \times 10^{-4}$, Referente à Zona I [C. Lopes et al, 2015].

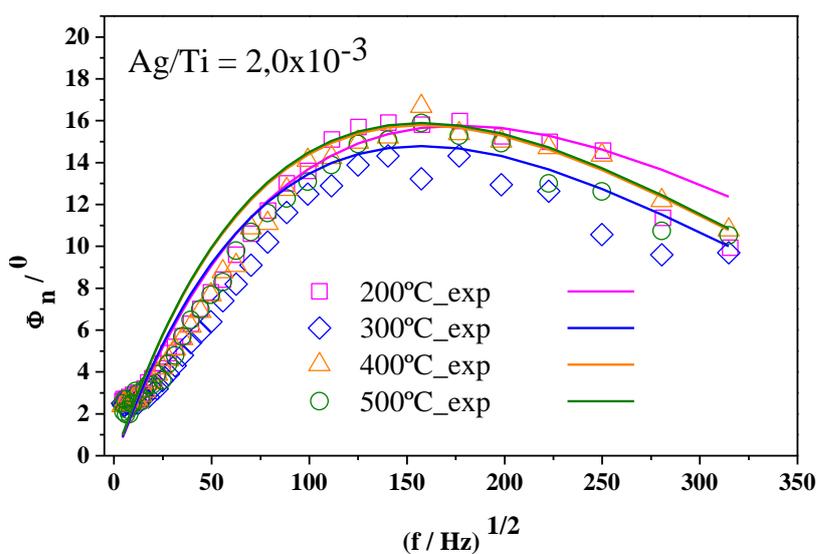


Figura 5.3.2: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de TiAg_x com $\text{Ag} / \text{Ti} = 2,0 \times 10^{-3}$, Referente à Zona I [C. Lopes et al, 2015].

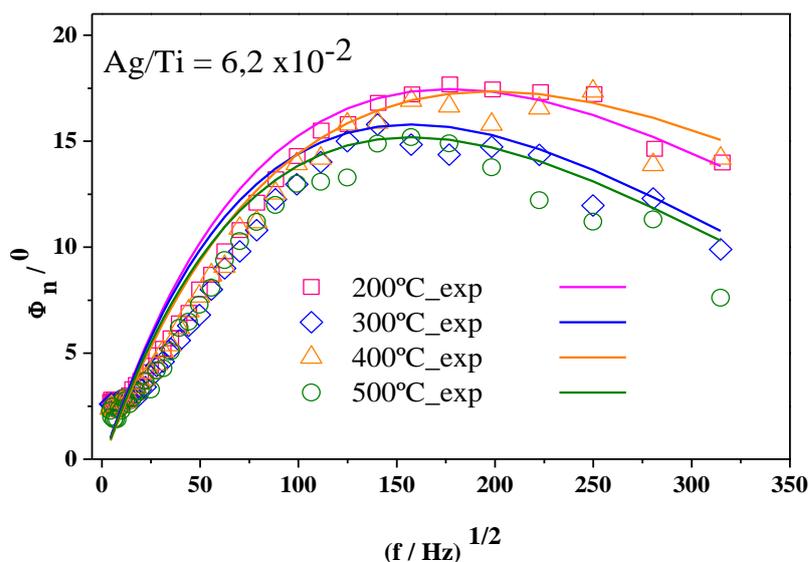


Figura 5.3.3: Curva Experimental e Teórica dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de TiAg_x com $\text{Ag} / \text{Ti} = 6,2 \times 10^{-2}$, Referente à Zona II [C. Lopes et al, 2015].

No entanto, o filme fino com a maior quantidade de Ag (26,5%), apresenta um comportamento completamente diferente, como observado na figura 7.3.4. A coexistência de fases contendo prata em uma matriz de titânio combinada com o valor de espessura do filme abaixo de $\cong 1,5 \mu\text{m}$ [C. Lopes et al, 2013 and 2015], fez o filme inacessível para a faixa de frequência de modulação disponíveis até $f_{\text{Hz}}^{1/2} \cong 100 \text{ KHz}$. Por essa razão, o sinal adquirido vem principalmente a partir do substrato e, portanto, o perfil térmico não poderia ser utilizado para informação quantitativa, em relação às propriedades térmicas para esse conjunto de amostras. Este é um comportamento esperado tendo em conta o perfil térmico de um revestimento de prata pura (depositada sob as mesmas condições) apresentado na figura 5.3.4:

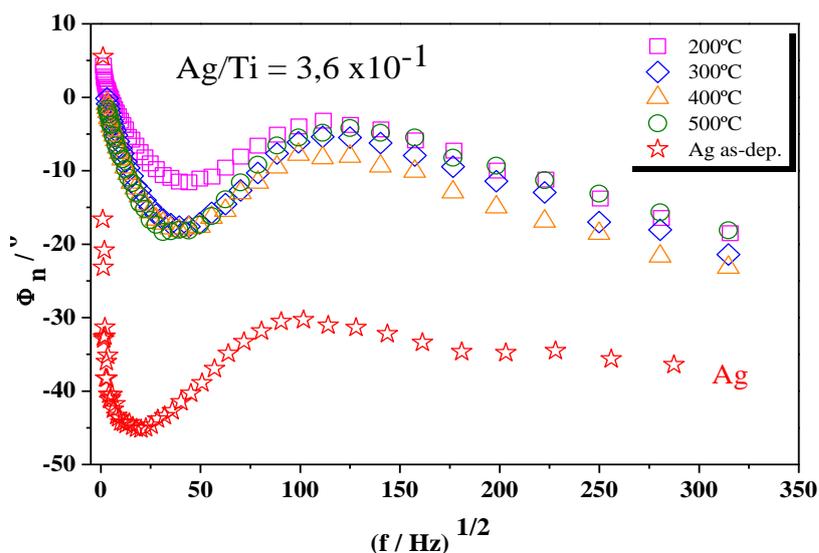


Figura 5.3.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $TiAg_x$ com $Ag/Ti = 3,6 \times 10^{-1}$, Referente à Zona II [C. Lopes et al, 2015].

A Tabela 5.3.2 mostra os valores da difusividade térmica (α) e das razões entre as efusividades térmicas (e_c/e_b), encontrados a partir da aplicação do modelo teórico da radiometria através do método dos extremos:

Tabela 5.3.2: Valores da Difusividade térmica e da razão das efusividade térmicas para os filmes representativos de $TiAg_x$ em diferentes temperaturas de recozimento [C. Lopes et al, 2015].

Zonas	Razão Ag/Ti	Difusividade Térmica (α) $/10^{-6} m^2 s^{-1}$				Razão entre as Efusividades Térmicas (e_c/e_b)			
		200	300	400	500	200	300	400	500
Zona I	$4,0 \times 10^{-4}$	2,84	3,47	2,77	2,76	3,05	2,80	2,87	2,83
	$2,0 \times 10^{-3}$	1,65	1,28	1,30	1,30	2,49	2,34	2,49	2,51
Zona II	$6,2 \times 10^{-2}$	1,72	1,32	2,15	1,31	2,77	2,49	2,75	2,40

As propriedades térmicas das amostras produzidas, referentes à zona rica em Ti (razões atômicas Ag/Ti de $4,1 \times 10^{-4}$ e $2,2 \times 10^{-3}$) e o filme fino com a menor razão atômica Ag/Ti da zona II ($6,1 \times 10^{-2}$), são quase independentes da temperatura de

recozimento. Os pequenos desvios nas curvas das figuras 5.3.1 e 5.3.3 e, portanto, dos parâmetros térmicos, resumidos na tabela 5.3.2, são mais prováveis por uma consequência da incerteza experimental. Mais uma vez, estes resultados são consistentes com a elevada estabilidade térmica destas amostras, não só em termos de respostas mecânicas e eléctricas, mas também em termos das suas propriedades térmicas.

5.3.1 Conclusões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema Intermetálico $TiAg_x$

Neste estudo, a estabilidade térmica de filmes finos de $TiAg_x$ depositados por pulverização catódica foi estudada em termos das características térmicas, associadas à micro-estrutural, mas também às suas propriedades funcionais [C. Lopes *et al*, 2013 and 2015]. As amostras foram divididas em duas zonas principais I e II, tendo em conta as mudanças micro-estruturais que ocorrem com o aumento da razão atômica Ag/Ti . Quatro amostras representativas (duas de cada zona) foram escolhidas para o recozimento a diferentes temperaturas até o valor máximo de 500 °C. Como esperado, as amostras tratadas revelou comportamentos distintos em função do teor de prata.

Com base nos estudos e análises anteriores, quanto às propriedades eléctricas, mecânicas e estruturais, a adição de Ag para a produção de um filme fino de em Ti (seguido por um tratamento térmico apropriado), forneceu estabilidade térmica ao sistema $TiAg_x$. A presença de um material antimicrobiano tal como a Ag remete a uma característica fundamental para bio-aplicações, que exigem contato com a pele, tais como sensores de pressão para próteses de membros inferiores (a principal aplicação prevista) [C. Lopes *et al*, 2013]. O conjunto global de resultados reforça a viabilidade para funcionalizar superfícies dos elétrodos para aquisição de bio-sinais com os filmes finos condutores de $TiAg_x$.

5.4 Resultados e Discussões para as Amostras dos Sistemas $Me:TiO_2$

Nessa seção far-se-á uma análise dos sistemas $Au:TiO_2$ para as concentrações de 6,15 e 24 %, especificamente em (5.4.1), assim como para o sistema $Ag:TiO_2$ nas concentrações de 9,3 e 15 %, em (5.4.2). Os resultados discutidos nas seções (5.4.1) e (5.4.2), permitiram efetuar uma análise pormenorizada e resumir as principais características comuns e incomuns entre esses dois sistemas, à medida que as temperaturas de recozimento (*annealing*) variaram-se, mas também as concentrações de nano partículas depositadas em substratos de vidro (200 a 500 °C), inclusive a *As Dep* e quartzo (600 a 800 °C) para a mesma gama de frequências de modulação.

5.4.1 Resultados e Discussões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema $Au:TiO_2$

Nesta seção, além da discussão acerca dos parâmetros térmicos determinados experimentalmente por radiometria, far-se-á uma análise das imagens obtidas por MEV, quanto à morfologia das amostras produzidas e discutidas na seção 4.2.1. Na figura 5.4.1.1, são mostradas as imagens obtidas por MEV para algumas amostras do sistema $Au:TiO_2 / 6\%$. Uma constatação dessas imagens é que a baixas temperaturas inicia-se o processo de *clustering* (formação de aglomerados de Au), devido as maiores frações do volume de Au . Como sugerido pelas micrografias dos filmes tratados termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$, o aumento das temperaturas de recozimento induziu a formação de nanopartículas de ouro maiores. Este processo também é seguido pela cristalização da matriz de dióxido de titânio amorfo, iniciando esse processo aos $400\text{ }^\circ\text{C}$. Com isso, torna-se possível estabelecer algumas informações relevantes que auxiliaram na elaboração dos resultados e discussões acerca desse conjunto de amostras. Entre elas, observou que com o aumento da concentração de ouro, sua morfologia apresentou-se sob a forma colunar e que os filmes são “quase amorfos” perto dos (6%).

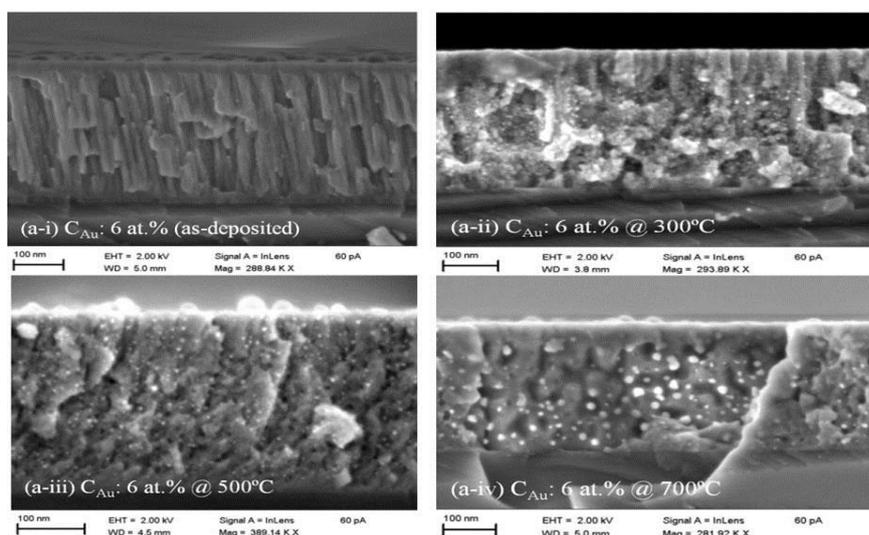


Figura 5.4.1.1: MEV de algumas amostras da série dos filmes finos de $Au:TiO_2$, contendo $Au \cong 6\%$ em diferentes temperaturas de recozimento.

Observou-se que com o aumento da concentração de Au , por exemplo, $Au \cong 15\%$, houve a formação de estruturas policristalinas mais relevantes em comparação à concentração anterior de $Au \cong 6\%$. Outra importante mudança observada deve-se a formação de grandes aglomerados de Au , para as temperaturas de recozimento mais elevadas ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$), como pode ser observado na figura 5.4.1.2 pela imagem MEV dos filmes finos.

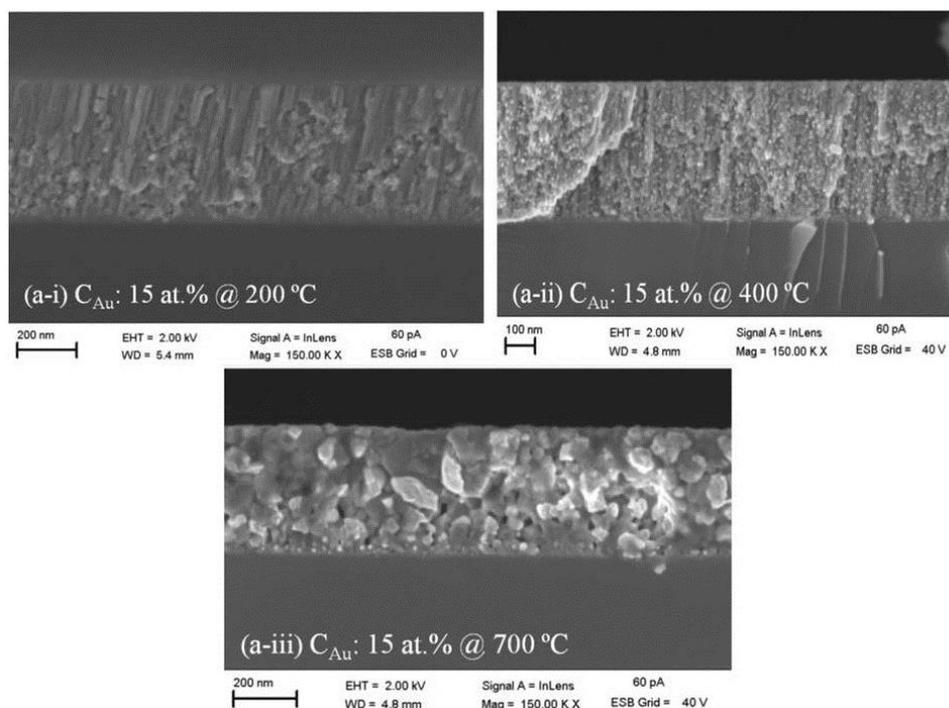


Figura 5.4.1.2: MEV de algumas amostras da série dos filmes finos de $Au:TiO_2$, contendo $Au \cong 15\%$ em diferentes temperaturas de recozimento.

Contudo, as amostras com alta concentração de ouro, as quais representam os filmes finos de $Au \cong 24\%$ apresentaram algumas mudanças importantes em relação aos dois sistemas discutidos anteriormente. Entre elas, a elevada concentração Au contribui na sua difusão através da superfície do revestimento, a partir dos $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, é possível afirmar que ocorreu a formação de aglomerados na ordem de centenas de (nm) no topo da matriz de TiO_2 , como pode ser observado na figura 5.4.1.3:

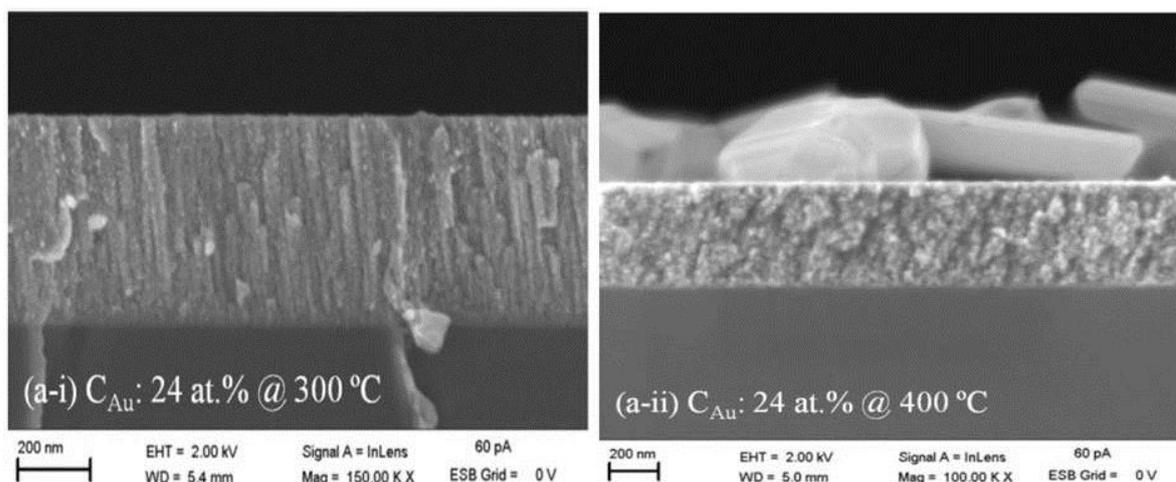


Figura 5.4.1.3: MEV de algumas amostras da série dos filmes finos de $Au:TiO_2$, contendo $Au \cong 24\%$ em diferentes temperaturas de recozimento.

Na figura 5.4.1.4 (a) e (b) estão representados o comportamento dos pontos experimentais obtidos por radiometria, tanto para o conjunto de filmes $Au:TiO_2 - 6\%$ depositados em substrato de vidro até o “annealing” de $500\text{ }^\circ\text{C}$, quanto para aqueles depositados em substratos de quartzo (600 a $800\text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente. Uma observação importante acerca dos gráficos da figura 5.4.1.4, é a ausência do conjunto de pontos para a amostra – como depositada / As_{Dep} , ou seja, temperatura de deposição, sem que houvesse qualquer tratamento de recozimento. Isso é justificado por consequência do elevado nível de transparência do revestimento, sendo assim, não foi possível realizar medidas e obter um padrão para o comportamento da amostra, por meio da radiometria, que fossem apreciáveis, uma vez que o modelo não se aplica a este tipo de amostra. Além disso, à medida que, houve aumento da temperatura de recozimento foi possível estabelecer uma relação entre o comportamento dos pontos experimentais com as curvas do modelo teórico, principalmente para os revestimentos depositados em quartzo. Porém, existem semelhanças com os demais sistemas de filmes finos analisados e discutidos até o momento. Entre elas, pode-se destacar que as informações dos revestimentos ocorrem para frequências $f_{Hz}^{1/2} \geq 50$. Este fato pode ser justificado pelas pequenas dimensões das espessuras dos filmes $d_s \cong 0,344\ \mu\text{m}$, mas também pelos pequenos tores de nano partículas responsáveis pela formação do revestimento.

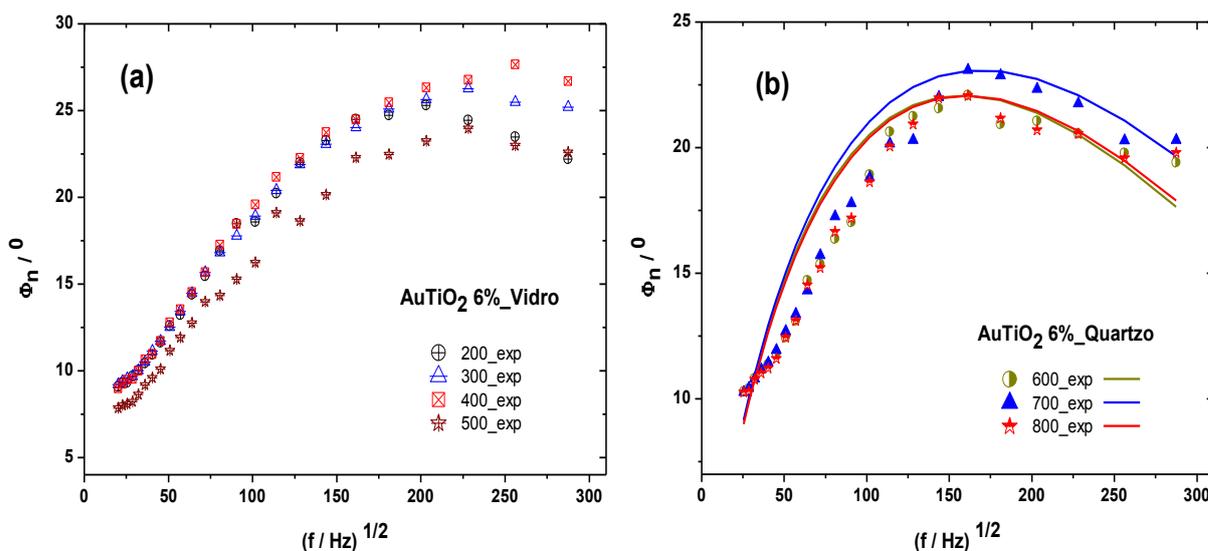


Figura 5.4.1.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $AuTiO_2-6\%$ com Baixo Teor de Ouro em diferentes temperaturas e tempo de recozimento.

A tabela 5.4.1.1 resume alguns dos parâmetros térmicos estabelecidos por radiometria, além das espessuras determinadas por MEV, para o conjunto de amostras de $Au:TiO_2-6\%$:

Tabela 5.4.1.1: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema $Au:TiO_2-6\%$ em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.

Amostras de $Au:TiO_2-6\%$					
Substrato	Annealing $^{\circ}C$	$\Phi_n/0$	τ_s/s	e_c/e_b	Espessuras nm / MEV
Vidro	200	25,30	8,69E-07	4,87	344
	300	26,26	7,08E-07	5,29	
	400	27,65	5,32E-07	5,99	
	500	23,98	7,36E-07	4,37	
Quartzo	600	22,08	1,58E-06	3,78	
	700	23,09	1,34E-06	4,08	
	800	22,07	1,53E-06	3,77	

Na tabela 5.4.1.1 é de notar que houve uma pequena redução da componente da fase normalizada, à medida que a temperatura aumentou. Nesse sentido, a

mesma analogia pode ser feita para o tempo de difusão térmica. Outro fato importante e comum aos demais sistemas analisados é a redução, quase irrelevante, da razão entre as efusividades com o aumento da temperatura, mais uma vez, este contribui para difusão das nano partículas para a superfície do revestimento dispersando da matriz de TiO_2 .

Para o conjunto de amostras de $Au:TiO_2 -15\%$ é possível observar um comportamento diferenciado em relação ao analisado anteriormente, onde há uma redução de aproximadamente 5° na fase normalizada, à medida que, a temperatura de recozimento aumentou a partir dos $500^\circ C$ e mantendo-se praticamente constantes nas demais temperaturas de recozimento. Entretanto, as considerações acerca da interação da onda térmica com o substrato prevalecem para a gama de frequências de modulação compreendidas no intervalo $f_{Hz}^{1/2} \leq 100$, por consequência do afastamento das curvas teóricas aos pontos experimentais.

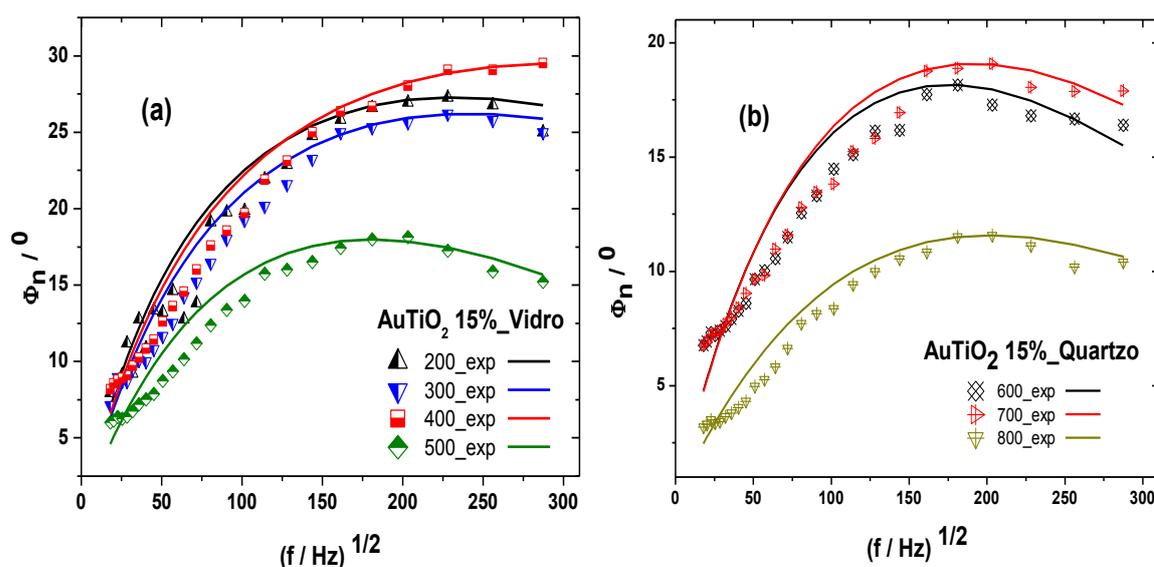


Figura 5.4.1.5: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $Au:TiO_2 -15\%$ com Teor Intermediário de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.

A tabela 5.4.1.2 resume alguns parâmetros térmicos estabelecidos por radiometria, além das espessuras determinadas por MEV, para o conjunto de amostras de $Au:TiO_2 -15\%$:

Tabela 5.4.1.2: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema $Au:TiO_2 - 15\%$ em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.

Amostras de $Au:TiO_2 - 15\%$					
Substrato	Annealing $^{\circ}C$	$\Phi_n / ^{\circ}$	τ_s / s	e_c / e_b	Espessuras <i>nm</i>
Vidro	200	27,27	6,27E-07	5,79	456
	300	26,22	5,99E-07	5,26	
	400	29,50	3,42E-07	7,18	
	500	17,98	1,30E-06	2,83	
Quartzo	600	18,15	1,38E-06	2,86	
	700	19,08	1,14E-06	3,05	
	800	11,57	1,14E-06	1,90	

Em linhas gerais os valores obtidos para esse conjunto de amostras do sistema $Au:TiO_2 - 15\%$ apresentam as mesmas considerações em comparação ao sistema $Au:TiO_2 - 6\%$. Com exceção uma pequena diminuição dos valores das fases normalizadas, assim como para a razão entre as efusividades. Em contra partida há um aumento do tempo de difusão térmica, à medida que a temperatura aumenta. Nesta situação, embora haja uma maior concentração de nano partículas depositadas sobre os substratos, não ocorreu uma variação expressiva na dimensão da espessura do filme. Por se tratar de um material com características condutoras, seja térmica, seja elétrica, pode-se apreciar uma difusão maior das nano partículas de Au , tornando-se ainda mais dispersas na matriz de TiO_2 .

O conjunto de amostras de $Au:TiO_2 - 24\%$ apresenta uma redução considerável em torno dos 10^0 para a fase normalizada, em relação ao primeiro grupo ($Au:TiO_2 - 6\%$) e 5^0 ao comparar-se com o segundo grupo de amostras ($Au:TiO_2 - 15\%$). No entanto, esse grupo apresentou um comportamento bem diferenciado dos demais, uma vez que, com o aumento da concentração de nano partículas de Au sobre os substratos, associados à elevação da temperatura, proporcionou uma acentuada difusão das nano partículas para a superfície da matriz de (TiO_2) de tal maneira, que o revestimento ficou vulnerável a quaisquer contatos e por essa razão desprendia-se facilmente do substrato, devido à falta de aderência.

Com isso, o modelo teórico somente pode ser aplicado, contraditoriamente, às amostras em vidro até os 400 °C, porque para as demais, a maioria das informações ficou restrita ao substrato.

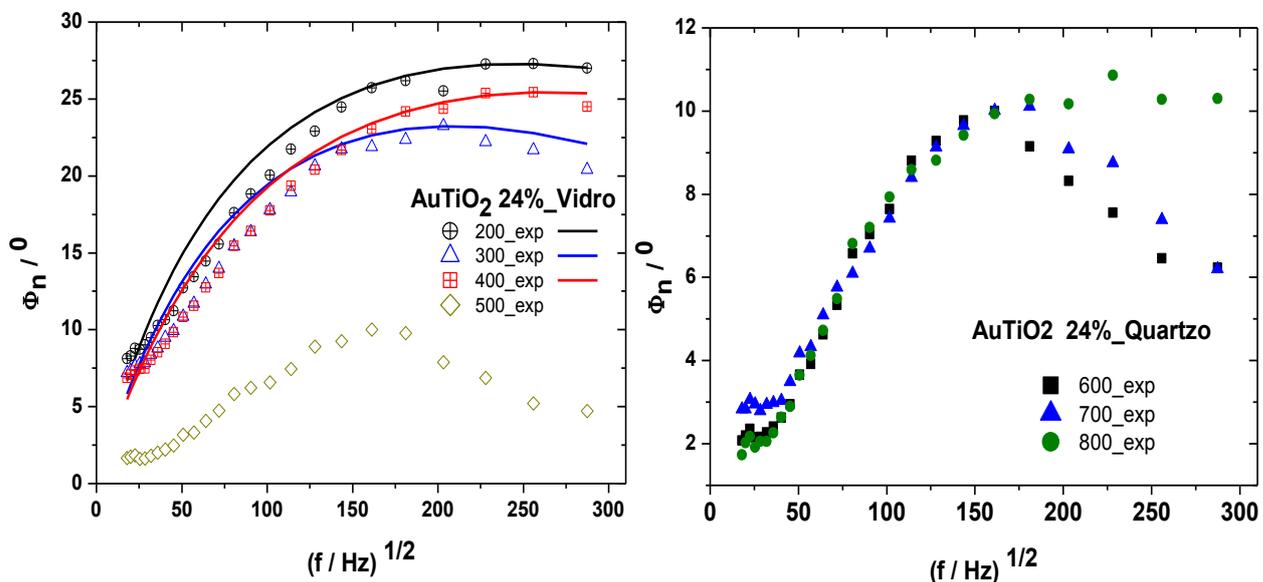


Figura 5.4.1.6: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $Au:TiO_2 - 24\%$ com Elevado Teor de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.

A tabela 5.4.1.3 resume alguns parâmetros térmicos estabelecidos por radiometria, além das espessuras determinadas por MEV, para o conjunto de amostras de $Au:TiO_2 - 24\%$:

Tabela 5.4.1.3: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema $Au:TiO_2 - 24\%$ em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.

Amostras de $Au:TiO_2 - 24\%$					
Substrato	Annealing $^{\circ}C$	$\Phi_n / ^{\circ}$	τ_s / s	e_c / e_b	Espessuras <i>nm</i>
Vidro	200	27,29	5,63E-07	5,80	600
	300	23,24	8,77E-07	4,12	
	400	25,44	5,04E-07	4,93	
	500	10,00	1,81E-06	1,74	
	600	10,00	1,81E-06	1,74	
Quartzo	700	10,11	1,44E-06	1,75	
	800	10,86	9,77E-07	1,83	

Em geral, a temperatura de recozimento (*annealing*) apresentou resultados relevantes. Embora tivesse variado substancialmente as concentrações, não houve nenhuma informação expressiva, principalmente por consequência das difusões das nano partículas com o aumento da temperatura de recozimento, mas foram notórias as mudanças a partir dos $500^{\circ}C$, principalmente para o conjunto de amostras dos sistemas $Au:TiO_2 - 15\%$ e $Au:TiO_2 - 24\%$, conforme os resultados apresentados nas figuras 5.4.1.5 e 5.4.1.6. Isso está de acordo com a morfologia apresentada nas figuras 5.4.1.1 a 5.4.1.3, uma vez que, o aumento da concentração de ouro associada às elevadas temperaturas de recozimento contribuíram para a formação de estruturas cristalinas (em $Au:TiO_2 - 15\%$ e $Au:TiO_2 - 24\%$), além da formação de *clustering*, enquanto que em $Au:TiO_2 - 6\%$ os filmes se mostraram quase amorfos.

A de notar que, não foram calculados os valores para as difusividades térmicas, porque seria necessário aumentar consideravelmente as espessuras, uma vez que tais sistemas são formados por nano partículas potencialmente condutoras. Por essa razão, torna-se inviável determinar a difusividade térmica na gama de frequências de trabalho, compreendidas no intervalo de 100 Hz a 102 KHz , mesmo variando as taxas de deposições. No entanto, o conjunto de informações experimentais, tal como o comportamento dos sistemas analisados, para diferentes

concentrações, foi suficiente para determinar alguns parâmetros térmicos de interesse, por exemplo, o tempo de difusão térmica, a razão entre as efusividades térmicas do substrato e do revestimento.

5.4.1.1 Conclusões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema $Au:TiO_2$

A radiometria mostrou-se eficaz no tratamento dos parâmetros térmicos estabelecidos nas tabelas 5.4.1.1 e 5.4.1.2, mesmo trabalhando no limite da gama de frequência de modulação. Outro fator positivo da aplicação da técnica é a capacidade de mensurar revestimentos de espessuras sub micrométricas, compreendidas no intervalo de $(300 \leq d_s \leq 600) nm$, o que a torna única dentre todas as técnicas fototérmicas.

Além disso, à submissão dos filmes finos às diferentes temperaturas de recozimento influenciavam diretamente nas suas características estruturais e morfológicas, ora se comportavam como filmes amorfos, ora como filmes cristalinos. Contudo a difusão das nano partículas para a superfície da matriz de TiO_2 foi um fator determinante para a aplicação da técnica, uma vez que, para aferir as informações acerca da difusividade térmica do revestimento seriam necessárias, talvez, frequências superiores aos $102 KHz$.

Contudo, a correspondência entre os comportamentos dos pontos experimentais, associados às morfologias dos filmes finos determinadas por MEV, para as diferentes espessuras e concentrações dos sistemas $Au:TiO_2 - 6\%$, $Au:TiO_2 - 15\%$ e $Au:TiO_2 - 24\%$, permitiu interpretar e atribuir, de maneira coerente e coesiva, todos os valores encontrados para os parâmetros térmicos, associando-os às suas principais características. Esse conjunto de informações permite contribuir na ratificação da potencialidade da radiometria, no que diz respeito à caracterização térmica de materiais sob a forma de filmes, mesmo em sistemas tão complexos e atribuir valores relevantes que posteriormente poderão contribuir para o desenvolvimento de aplicações industriais nos mais diversificados ramos da ciência.

5.4.2 Resultados e Discussões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema $Ag:TiO_2$

Nesta seção foi efetuada uma discussão acerca dos parâmetros térmicos determinados experimentalmente por radiometria, associados às análises das imagens obtidas por MEV, quanto à morfologia das amostras produzidas e discutidas na seção 4.2.2. Essa gama de informações extraídas dessas argumentações permitirá associá-las à determinação dos parâmetros térmicos de interesse e assim pormenorizar uma discussão relevante a cerca dos resultados obtidos para o sistema $Ag:TiO_2$. De acordo com as imagens de MEV indicadas na figura 5.4.2.1 a amostra como foi depositada - *As-Dep*, aparenta evoluir seu crescimento micro estrutural de maneira “mista”, apresentando características colunar e granular, simultaneamente. Também é possível observar que a microestrutura se torna mais porosa e as colunas ligeiramente danificadas (destruídas), à medida que a temperatura de recozimento torna-se mais elevada.

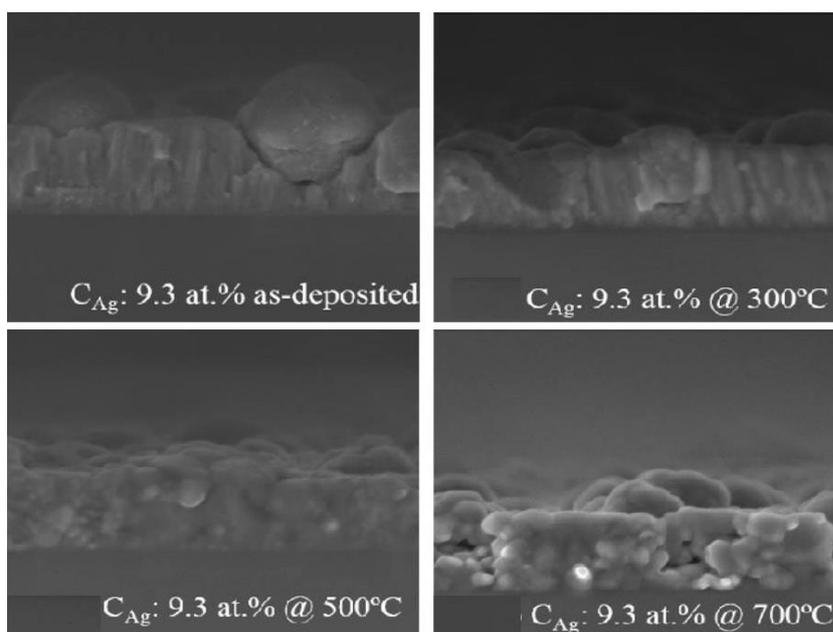


Figura 5.4.2.1: MEV de algumas amostras de filmes finos do sistema $Ag:TiO_2$, com teor intermediário de Ag ($C_{Ag} \cong 9,3\%$) em diferentes temperaturas de recozimento, assim como foi Depositada - *As-Dep*.

Assim como para as amostras $C_{Ag} \cong 9,3\%$, também foi feita uma análise para as condições estruturais e morfológicas do conjunto de amostras de $Ag:TiO_2$

$C_{Ag} \cong 15\%$, onde foi constatado um comportamento estrutural amorfo para a amostra *As-Dep*, ou seja, antes que houvesse um tratamento térmico de recozimento nos filmes finos produzidos. Além disso, o padrão se repete para as amostras a partir dos $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ de recozimento, onde há formação de estruturas cristalinas. Na figura 5.4.2.2 também pode ser observado na análise por MEV das amostras ($C_{Ag} \cong 15\text{ at.}\%$) microestruturas muito porosas. Embora haja uma concentração de prata considerável nos revestimentos, tais estruturas porosas influenciam na determinação dos parâmetros térmicos de interesse.

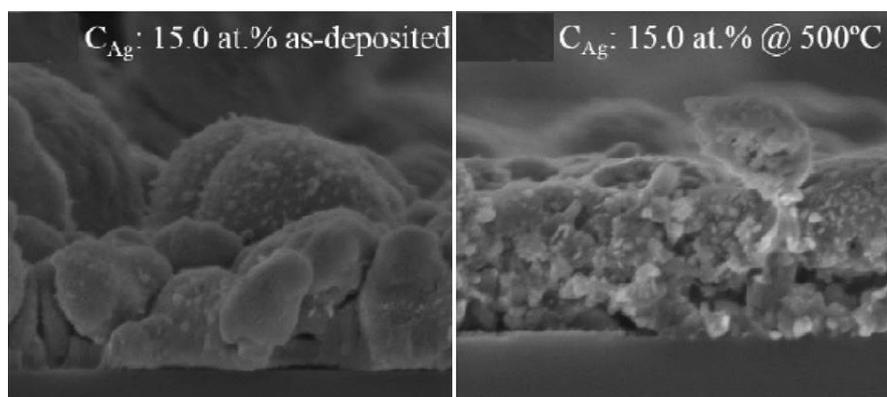


Figura 5.4.2.2: MEV para as amostras de *As-Dep* e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ da série de filmes do sistema $\text{Ag}:\text{TiO}_2$, com teor intermediário Ag ($C_{Ag} \cong 15\text{ at.}\%$).

Na figura 5.4.2.3 (a) e (b) estão representados os pontos experimentais e as correspondentes curvas teóricas para as amostras do sistema $\text{Ag}:\text{TiO}_2 - 9,3\%$. A primeira observação pode ser direcionada ao fato de ter um teor mais elevado de prata o que permitiu aferir algumas informações da amostra *As Dep*, situação adversa a todas as concentrações de $\text{Ag}:\text{TiO}_2$. São perceptíveis algumas particularidades entre os dois sistemas, principalmente, no que diz respeito, ao intervalo de frequências que traz informações do substrato para valores inferiores aos $f_{\text{Hz}}^{1/2} \leq 150$. Embora, neste caso, haja um teor maior de prata em relação ao ouro do sistema analisado na seção anterior, uma importante observação pôde ser feita acerca do comportamento térmico das amostras com porcentagens inferiores aos 10% de nano partículas de Au e Ag .

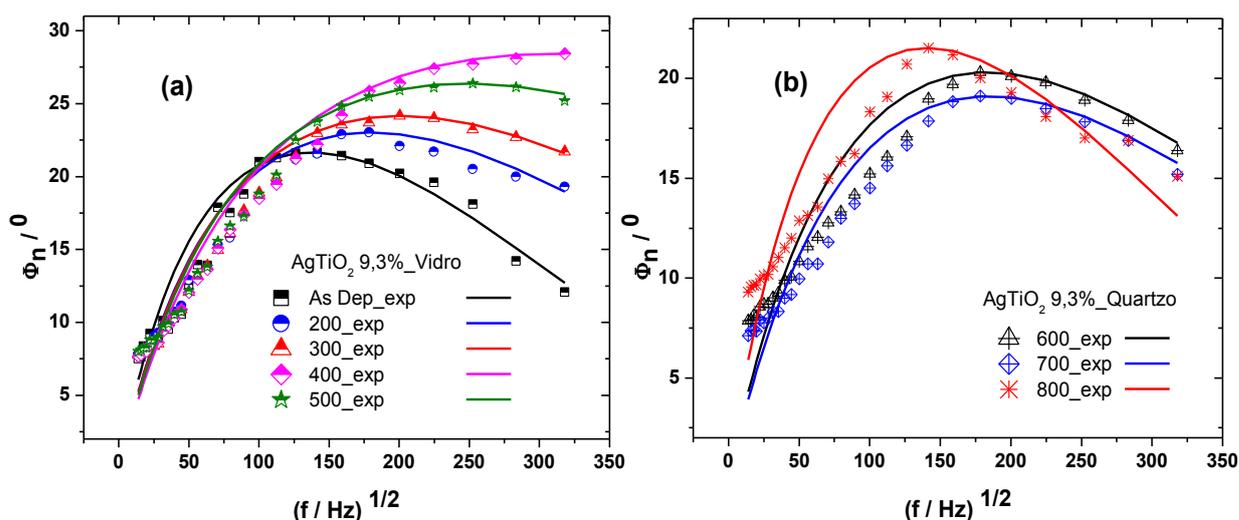


Figura 5.4.2.3: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $Ag:TiO_2 - 9,3\%$ com Elevado Teor de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.

A tabela 5.4.2.1 resume alguns dos parâmetros térmicos estabelecidos por radiometria, além das espessuras determinadas por MEV, para o conjunto de amostras de $Ag:TiO_2 - 9,3\%$:

Tabela 5.4.2.1: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema $Ag:TiO_2 - 9,3\%$ em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.

Amostras de $Ag:TiO_2 - 9,3\%$						
Substrato	Annealing $^{\circ}C$	$\Phi_n / ^{\circ}$	τ_s / s	e_c / e_b	α_s	Espessuras nm / MEV
Vidro	As Dep	21,65	2,09E-06	3,66	1,19E-07	500
	200	23,02	1,19E-06	4,05	2,10E-07	
	300	24,16	9,25E-07	4,43	2,70E-07	
	400	28,43	3,34E-07	6,45	7,49E-07	
	500	26,37	5,70E-07	5,34	4,39E-07	
Quartzo	600	20,31	1,21E-06	3,32	2,06E-07	
	700	19,11	1,22E-06	3,06	2,04E-07	
	800	21,53	2,00E-06	3,63	1,25E-07	

Na tabela 5.4.2.1 é possível evidenciar a contribuição da temperatura de recozimento nas amostras de (300, 400, 500 $^{\circ}C$), uma vez que, houve um aumento

da razão entre as efusividades e dos valores das fases normalizadas. Em contra partida, houve uma redução do tempo de difusão térmica. Isso pode ser atribuído às características dos filmes, principalmente a morfologia, apresentada na figura 5.4.2.1 onde o aumento da temperatura de recozimento contribuiu para a “danificação” das estruturas dos filmes, tornando-os mais porosos. Nestas temperaturas intermediárias, os filmes apresentaram, não somente, uma melhor estrutura e morfologia, mas também houve uma considerável mudança nos parâmetros térmicos. Contudo, diferentemente das amostras do sistema de $Au:TiO_2$, independentemente, da concentração não foi possível estabelecer os valores para a difusividade térmica dos filmes finos. Fato esse apreciável para esse sistema, conforme apresentado na tabela 5.4.2.1.

A figura 5.4.2.4 (a) e (b) representa o comportamento dos pontos experimentais para o sistema $Ag:TiO_2 -15\%$. De imediato, é possível observar um comportamento semelhante entre os dois sistemas, em que os pontos experimentais estão mais ajustados ao modelo teórico. Isso está de acordo com as características morfológicas dos filmes, à medida que, foram submetidos às temperaturas de recozimento. Mais uma vez, as analogias feitas servem para descrever este sistema, que em linhas gerais se assemelha com o de $Ag:TiO_2 -15\%$. Porém essas afirmações não são pertinentes às amostras com baixos teores de nano partículas, ou seja, inferiores aos $\leq 10\%$, porque ambos os sistemas apresentaram padrões diferenciados para essa concentração específica. Particularmente, apenas a amostra *As Dep* apresentou um alargamento maior da curva teórica aos pontos experimentais. Isso corrobora a atuação da temperatura de recozimento para a melhoria das propriedades térmicas dos filmes finos produzidos.

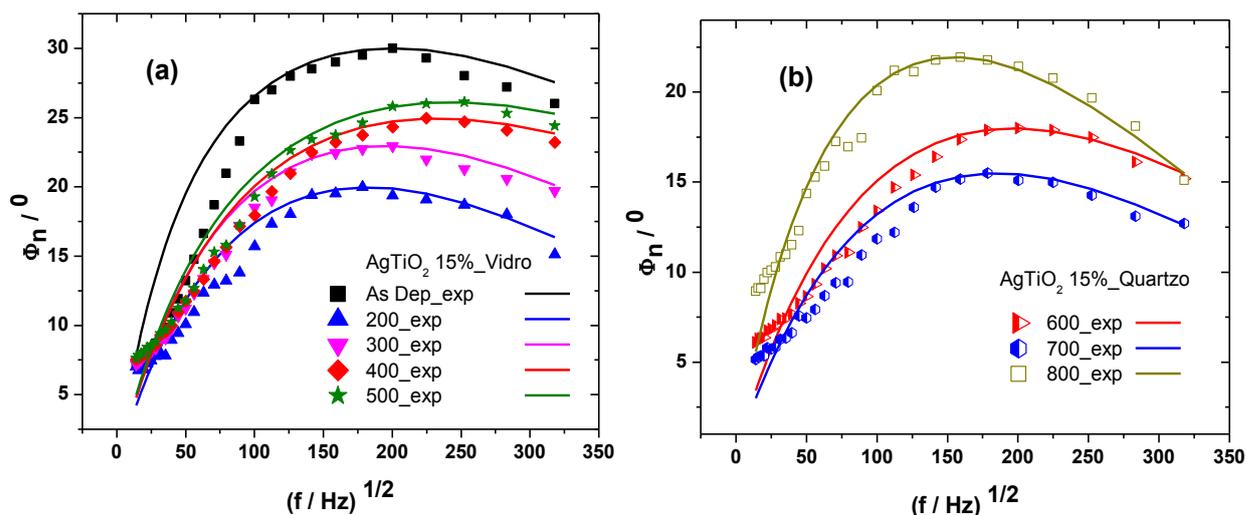


Figura 5.4.2.4: Curva Experimental dos Sinais da Diferença de Fase do Modelo da Calibração Inversa das Amostras de $Ag:TiO_2 - 15\%$ com Elevado Teor de Ouro em diferentes temperaturas de recozimento.

A tabela 5.4.2.2 resume alguns dos parâmetros térmicos estabelecidos por radiometria, além das espessuras determinadas por MEV, para o conjunto de amostras de $Ag:TiO_2 - 15\%$:

Tabela 5.4.2.2: Medidas dos Parâmetros Térmicos por Radiometria para o Conjunto de Amostras do Sistema $Ag:TiO_2 - 15\%$ em diferentes concentrações e temperaturas de recozimento.

Amostras de $Ag:TiO_2 - 15\%$						
Substrato	Annealing $^{\circ}C$	$\Phi_n / ^{\circ}$	τ_s / s	e_c / e_b	α_s	Espessuras nm / MEV
Vidro	As Dep	30,00	7,51E-07	7,57	5,44E-07	640
	200	19,96	1,24E-06	3,24	3,31E-07	
	300	22,96	1,00E-06	4,03	4,07E-07	
	400	24,94	6,68E-07	4,73	6,11E-07	
	500	26,11	5,97E-07	5,22	6,84E-07	
Quartzo	600	17,99	1,10E-06	2,83	3,70E-07	
	700	15,50	1,29E-06	2,41	3,17E-07	
	800	21,95	1,63E-06	3,74	2,51E-07	

Os resultados mostrados na tabela 5.4.2.2 para as amostras de $Ag:TiO_2 - 15\%$ apresentam uma considerável mudança daqueles sumarizados na tabela

5.4.2.1. Nesse contexto, foi possível determinar os valores para difusividade térmica dos filmes finos do sistema $Ag:TiO_2 - 15\%$. No entanto, o valor desse parâmetro diminui com o aumento do *annealing* fundamentando a dispersão das nano partículas de prata para a superfície da matriz de TiO_2 , conforme explicitado nas figuras 5.4.2.2 e 5.4.2.3. Em ambos os sistemas o intervalo de frequências compreendido, aproximadamente, entre $3 \leq f_{Hz}^{1/2} \leq 150$ se traduz em informações dos sinais obtidos para o substrato. Por essa razão, há um pequeno afastamento da curva teórica dos pontos experimentais, devido à semitransparência do substrato, quer seja em vidro, quer seja quartzo. Dentro desse contexto é notória a aproximação da curva teórica aos pontos experimentais a partir de $f_{Hz}^{1/2} \geq 150$, porque para esse intervalo de frequências as informações obtidas são do revestimento, ou seja, do filme fino. O tempo de difusão térmica em ambos os sistemas aumentou, à medida que a temperatura de recozimento também evoluiu para as duas concentrações distintas.

Além disso, em ambas as situações as amostras (400 e 500 °C) apresentaram um menor tempo de difusão. Isso pode estar relacionado à mudança da fase amorfa para uma estrutura quase cristalina do filme. Em relação à razão entre as efusividade, era de se esperar um aumento desse parâmetro para as amostras com maior teor de prata, porém diminui. De acordo com a análise morfológica dos filmes finos, é justificável essa contradição, uma vez que houve difusão das nano partículas de prata da matriz de TiO_2 . Essa situação não ocorreu para as amostras com baixas temperaturas de *annealing*, por isso as nano partículas ficaram pulverizadas na matriz, proporcionando dessa maneira uma relação maior para a efusividade do filme em relação ao substrato.

No caso da difusividade térmica, em termos absolutos as amostras com maior teor de prata $Ag:TiO_2 - 15\%$ apresentou um aumento desse parâmetro térmico em relação às com menor teor de prata $Ag:TiO_2 - 9,3\%$, principalmente, para as amostras (400 e 500 °C), em que ambas as amostras, representam a transição para uma fase quase cristalina, sem que houvesse a difusão das nano partículas na matriz de TiO_2 .

5.4.2.1 Conclusões para as Amostras de Filmes Finos do Sistema $Ag:TiO_2$

Neste estudo, a radiometria mostrou-se, mais uma vez, eficaz no tratamento dos parâmetros térmicos estabelecidos nas tabelas 5.4.2.1 e 5.4.2.2, mesmo trabalhando no limite da gama de frequência de modulação. Outro fator positivo da aplicação da técnica é a capacidade de mensurar revestimentos de espessuras sub micrométricas, compreendidas no intervalo de $(500 \leq d_s \leq 640) nm$, potencializando sua exclusiva aplicação a esses tipos de sistemas.

Em linhas gerais, os resultados obtidos por meio da radiometria estão de acordo com as análises estruturais e morfológicas dos filmes finos de prata em uma matriz de óxido de titânio, em ambas as concentrações 9,3 e 15 %. Além disso, o aumento da temperatura de recozimento (*annealing*) contribuiu, de maneira efetiva, para alterar algumas das principais propriedades térmicas mais relevantes, por exemplo, a razão entre as efusividades, o tempo de difusão térmica e, principalmente, a difusividade térmica dos filmes finos analisados nesse trabalho, além da morfologia dos mesmos.

6. Conclusões Gerais

Em linhas gerais, os objetivos propostos para esse trabalho foram executados de maneira relevante.

Os procedimentos experimentais adotados nas etapas deste trabalho permitiram estabelecer os valores das propriedades térmicas para a gama de amostras analisadas por radiometria, principalmente, a difusividade térmica. Além disso, é notável destacar sua ampla aplicabilidade para um conjunto de sistemas com características estruturais e morfológicas bem diferenciadas. Entre eles, destacam-se os filmes finos: intermetálico - $TiAg$, de metais nobres em matriz de titânio - $AuTiO_2$ e $AgTiO_2$ e o oxinitreto - AlN_xO_y . Dentre estas particularidades, pode-se evidenciar a variabilidade das temperaturas de recozimento (*annealing*); as distintas espessuras, ora micrométricas, ora nanométricas; a variabilidade de composições e concentrações das espécies químicas utilizadas na produção dos filmes, a citar, destacam-se as espécies químicas utilizadas: Ag , Au , Al , Ti e as reativas N_2 e O_2 . Nesse contexto, a radiometria mostrou-se potencialmente eficaz na caracterização térmica dos filmes em suas variadas formas. Além disso, a presente técnica mostrou-se confiável e eficaz na caracterização térmica de sólidos homogêneos, por meio das análises efetuadas com as lâminas metálicas de chumbo, cobre e aço com diferentes espessuras. Sendo assim, é possível ampliar o horizonte de aplicações desta técnica a novos materiais, uma vez que, as análises realizadas por meio das lâminas metálicas permitiu realizar um *feedback* e portanto, os resultados obtidos estão em acordo com os apresentados na literatura.

A radiometria, também se mostrou eficiente na determinação de outros parâmetros térmicos de interesse, permitindo obter valores bem definidos para o tempo de difusão térmica e a razão entre as efusividades térmicas. Estes parâmetros térmicos associados à difusividade térmica e as demais informações estruturais e morfológicas dos filmes finos, contribuem para um estudo dinâmico, mas também efetivo, quanto às suas aplicações, atendendo aos setores industriais e tecnológicos na produção de bio sensores de $Ag:TiO_2$ e $Au:TiO_2$ para a detecção de bactérias; sensores para próteses mecânicas (membros amputados) através dos intermetálicos de $TiAg$ e na produção de células solares, por meio do oxinitreto AlN_xO_y .

A quantificação das propriedades térmicas das amostras analisadas neste trabalho foi possível mediante a aplicação do modelo do método do extremo proposto por *Nzodoum Fotsing e B. K. Bein* [*J. L. Nzodoum Fotsing et al, 2004*], assim como, para as referidas propriedades dos sólidos homogêneos (lâminas de chumbo, cobre e aço) desenvolvido por *Bennett e Patty* [*C. A. Bennett and R. R. Patty, 1982*], ambos pormenorizados no capítulo 3, especificamente na seção 3.3.

O desenvolvimento teórico e posterior aplicação dos conceitos de “ondas térmicas” podem ser desenvolvidos em uma cadeira específica, com alunos dos cursos de graduação e pós-graduação, compreendidos nas áreas das Ciências Exatas, principalmente, por embasar o desenvolvimento dos conceitos e aplicações dos fenômenos fototérmicos, sendo estes, um dos principais fenômenos utilizados na caracterização térmica de materiais diversos.

Referencial Teórico

A. Mandelis, (1992): *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena. Volume 1. Photoacoustic and Photothermal Sciences Laboratory. Department of Mechanical Engineering. University of Toronto, 5 King's College Road. Toronto, Canada.*

A. Tarniowy, R. Mania and Mieczyslaw, (1997): *The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films. Thin Solid Films. Volume 31, pp. 93 - 100.*

B. K. Bien, J. Bolte, M. Chirtoc, C. Gruss, J. Peltz, and K. Simon, (1995): *Characterization of carbon and glass fiber reinforced Material by Photothermal Methods, Advances in Thermal Insulation (Proc. Of the Eurotherm Seminar Nº 44), pp. 191 - 198.*

C. A. Bennett and R. R. Patty, (1982): *Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect Applied Optical 21, pp. 49 - 54.*

C. Lopes, C. Gonçalves, P. Pedrosa, F. Macedo, E. Alves, N.P. Barradas, N. Martin, C. Fonseca and F. Vaz, (2013): *TiAg_x thin films for lower limb prosthesis pressure sensors: Effect of composition and structural changes on the electrical and thermal response of the films, Appl. Surf. Sci.*

C. Lopes, C. Gonçalves, J. Borges, T. Polcar, M.S. Rodrigues, N.P. Barradas, E. Alves, E. Le Bourhis, F.M. Couto, F. Macedo, C. Fonseca and F. Vaz, (2015): *Evolution of the functional properties of titanium-silver thin films for biomedical applications: influence of in-vacuum annealing. Surface & Coatings Technology 261, pp. 262 - 271.*

D. P. Almond and P. M. Patel, (1996): *Photothermal Science and Techniques. Physics and Applications. Edition 10. Chapman & Hall.*

F. Macedo, J. Ferreira, F. Vaz, L. Rebouta, A. Haj Daoud, D. Dietzel and B. K. Bein, (1999): *Photothermal characterization of sputtered thin films and substrate*

treatment Photoacoustic & Photothermal Phenomena. F Scudieri and M Bertolotti AIP Conf. Proc. 463, pp. 342 - 344.

F. Macedo, A. Gören, F. Vaz, J. L. Nzodoum Fotsing, J. Gibkes, and B. K. Bein, (2005): Photothermal Characterization of sputtered thin films and substrate treatment, In: Photoacoustic & Photothermal Phenomena (eds. F. Scudieri a. M. Bertolotti), AIP Conf. Proc. 463, pp. 536 - 538.

F. Macedo, A. Goren, A. C. Fernandes, F. Vaz, J. Gibkes, K. H. Junge, J. L. Nzodoum Fotsing and B. K. Bein, (2007): Potential of Modulated IR Radiometry for the On-Line Control of Coatings. Plasma Process Polym. 4, pp. S857 - S864.

F. Macedo, F. Vaz, A. C. Fernandes, J. L. Nzodoum Fotsing, J. Gibkes, J. Pelzl, B. K. Bein, (2009): Thickness Control of Coatings by Means of Modulated IR Radiometry Plasma Process. Polym. 6, pp. S592 - S598.

F. Macedo, F. Vaz, M. Torrell, R. T. Faria Jr. A. Cavaleiro, N. P. Barradas, E Alves, K. H. Junge and B. K. Bein, (2012): TiO₂ coatings with Au nanoparticles analyzed by photothermal IR radiometry. J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 105301.

J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, D. Eyidi, M.F. Beaufort, J.P. Riviere, F. Vaz and L. Marques (2012): Electrical properties of AlN_xO_y thin films prepared by reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films, 520, pp. 6709 - 6717.

J. Borges, (2013): Otimização do Processo de Deposição de Oxinitretos Metálicos por Pulverização Reativa Magnetron. Tese de Doutorado em Ciências – Especialidade em Física. Departamento da Universidade do Minho, Campus Gualtar, Braga/Portugal.

J. Gibkes, F. Vaz, A. C. Fernandes, P. Carvalho, F. Macedo, R. T. Faria Jr, P. Kijamnajsuk, J. Pelzl and B. K. Bein, (2010): Analysis of multifunctional oxycarbide and oxynitride thin films by modulated IR radiometry. J. Physics Applied 43, 395301.

J. L. Nzodoum Fotsing, B. K. Bein and J. Pelzl, (2004): Potentialities of photothermal displacement experiments in micro-scaled system, Proceed. Microscale heat Transfer, Eurotherm Sem. 75, Reims, July 2003, in: Superlattices and Microstructures (Elsevier Science), 2004, 35, pp. 419 - 435.

M. Apreutesei, C. Lopes, J. Borges, F. Vaz and F. Macedo, (2014): Modulated IR radiometry for determining thermal properties and basic characteristics of titanium thin films, Journal of Vacuum Science & Technology A, 32.

W. J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler and G.L. Abbott, (1961): Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, Journal of Applied Physics 32, pp. 1679 - 1684.

Apêndice A

A.1 Introdução ao Estudo da Deflexão Fototérmica – Efeito Miragem

O propósito de iniciar os estudos acerca da Técnica da Deflexão Fototérmica, deve-se à necessidade do LCFIS de caracterizar amostras em desenvolvimento tanto neste laboratório bem como em outros centros de pesquisa não necessariamente da UENF. Assim, foi possível caracterizar termicamente de uma maneira quantitativa e qualitativa uma gama de amostras descritas na seção A.4 todas com fins de aplicabilidade industrial. Posteriormente, será realizada a implantação deste sistema de medidas na UENF, especificamente no LCFIS, fundamenta-se em uma série de argumentos, entre eles destacam-se: a relevante contribuição que esta técnica trará não somente a cidade de Campos dos Goytacazes e região adjacente, mas também ao país, por conta das inúmeras produções de materiais voltados as aplicações industriais, por exemplo, os diamantes sintéticos, materiais homogêneos e opacos que estão sendo desenvolvidos de forma pioneira na América Latina, principalmente no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), bem como os materiais superduros [F. A. L. Machado et al, 2008] [R. T. Faria Jr., 2005]; as pesquisas em produtos cerâmicos com ou sem a adição de fibras naturais, resíduos ou rejeitos industriais destinados à construção civil [R. T. Faria Jr. et al, 2008] [L. Mota et al, 2008]; materiais em porcelana para a aplicação em isoladores térmicos e elétricos e os mais variados programas e plataformas de apoio científico, tecnológico e financeiro visando o fortalecimento e o aumento da qualidade de seus produtos e, principalmente de mão de obra qualificada e especializada, destinados a suprir as demandas vigentes dos setores industriais, sociais e econômicos [R. T. Faria Jr. et al, 2008] [L. Mota et al, 2009].

No que diz respeito à Técnica da Deflexão Fototérmica, suas principais vantagens sobre as demais técnicas existentes no laboratório, está na ausência de contato com a amostra e na sua versatilidade. Isso retrata algumas das condições que trariam problemas para demais [H. S. Bernabé, 2012]. Além disso, tem como atrativo sua alta sensibilidade para medir baixas absorções, pois, ao contrário das medidas de transmissão ótica, a deflexão é sensível somente aos fótons absorvidos pela amostra, não sendo influenciado por efeitos de espalhamento da luz. Isso

permite por meio de um ajuste multiparamétrico determinar difusividades térmicas da ordem de $10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$ [F. Macedo, 2001] [P. Prior, 2005].

A deflexão fototérmica faz-se do mesmo princípio do efeito fototérmico das demais técnicas descritas nas seções anteriores. As informações acerca da deflexão de um feixe de luz, induzidas termicamente, causada devido à variação do índice de refração de um meio, são conhecidas há décadas. A primeira publicação deste efeito com fins aplicáveis à caracterização de matérias fora feita por Boccara e colaboradores [A. C. Boccara et al, 1980]. No entanto, ela difere das demais técnicas, no que diz respeito ao método de detecção, uma vez que, utiliza-se da medida absoluta da temperatura e não das variações de temperaturas, por exemplo, como as demais técnicas moduladas [M. Bertolotti et al, 1991] [A. Salazar et, 1994]. O gradiente de temperatura provocado pela excitação do feixe laser modulado incidente na superfície da amostra contribui para a geração de um aquecimento periódico que tem como consequência a geração de ondas térmicas na amostra [M. Bertolotti et al, 1998] [J. Rantala et al, 1993]. Por essa razão, há variação do índice de refração no gás adjacente à superfície da amostra, sendo assim provoca um desvio do feixe de prova que atravessa a superfície o mais próximo possível. Portanto, a deflexão sofrida pelo feixe de prova se traduzirá em informações preciosas, quanto às propriedades térmicas da amostra [L. C. M. Miranda, 1983] [J. P. Roger et al, 1995] [D. Fournier et al, 1986] [A. Salazar et al, 1996].

Alguns fenômenos observados na natureza, principalmente nos dias quentes, quando há um aquecimento da superfície do solo e gera-se, dessa forma, uma camada adjacente de ar com menor densidade e índice de refração. Sendo assim, às variações dos índices de refração com a distância ao solo permite observar uma “curvatura” dos raios solares. De maneira semelhante, ocorrem as miragens nos desertos, mas também as ilusões de poças d’água em asfaltos. Devido às relevantes semelhanças aos princípios da deflexão fototérmica, quando a luz atravessa zonas de fortes gradientes térmicos, este fenômeno também é conhecido por Efeito Miragem. Quanto às medidas relativas à deflexão de um feixe, elas estão intrinsicamente relacionadas às propriedades óticas e térmicas da amostra, mas também àquelas referentes ao meio adjacente. Uma das grandes utilidades deste efeito se traduz na determinação da difusividade térmica de sólidos isotrópicos e

anisotrópicos, dependendo do modelo teórico empregado, além de ser uma técnica não destrutiva [P. Prior, 2005] [F. Macedo, 2001] [A. Figari, 1992].

As aplicações da Deflexão Fototérmica são inúmeras dentro da literatura, abrangendo os três estados físico da matéria, onde se pode destacar: em sua capacidade de medir as propriedades ópticas de sólidos opacos e líquidos [J. C. Murphy and L. C. Aamodt, 1980]; na comparação entre a sensibilidade e a versatilidade da espectroscopia de deflexão fototérmica com as técnicas de lentes térmicas e espectroscopia fotoacústica amplamente difundida na academia [W. B. Jackson et al, 1981]; na determinação da difusividade térmica e do coeficiente de expansão térmica de materiais cerâmicos [M. Bertolotti et al, 1988]; nas relações analíticas entre o sinal da fase e o sinal fototérmico do comprimento de onda térmica [A. Figari, 1992]; na determinação da difusividade térmica de amostras anisotrópicas diversificadas de terras raras, cerâmicas e polímeros, com variadas espessuras, utilizando o modelo dos mínimos quadrados, por meio de ajustes multiparamétricos [J. Rantala et al, 1993]; na obtenção das propriedades térmicas de materiais semitransparentes com baixa difusividade térmica [A. L. L. Dantas et al, 1998]; na análise sistemática da Influência do meio em torno do sinal da deflexão fototérmica para uma gama de amostras [A. Gören et al, 2010] e no desenvolvimento de um modelo teórico tridimensional resolvido no tempo para a deflexão fototérmica na investigação das propriedades térmicas de polímeros e metais opacos, a citar, o carbono vítreo (*Glassy Carbon*), aço inox, nylon, latão, alumínio e cobre, cujas medidas foram realizadas tanto em ar e água, como meios adjacente [H. S. Bernabé, 2012].

Em geral, a periodicidade da excitação faz com que o índice de refração do fluido adjacente à superfície da amostra seja passível de alterações no espaço/tempo. A medição da deflexão sofrida pelo feixe de prova ao atravessar uma região de perturbações térmicas, permite alterar seu percurso retilíneo e a magnitude, desta deflexão, por ser mensurada por meio da equação:

$$\Phi_{(r,t)} = \int_l -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT_g} \nabla T_g(r,t) \times dl, \quad (\text{A1.1})$$

onde l representa o comprimento de interação do feixe de prova com o campo de temperatura $\nabla T_g(r,t)$ e n se traduz no índice de refração do meio gasoso adjacente à superfície da amostra. Se houver pequenas variações de temperatura, condição adotada nesse trabalho, a quantidade $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT_g}$ pode ser considerada constante [S. E. Bialkovski, 1996] [J. C. Murphy et al, 1992] [F. Macedo, 2001]. Por essa razão, a equação A1.1 assume o seguinte formalismo

$$\Phi_{(r,t)} = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT_g} \int_l \nabla T_g dy . \quad (\text{A1.2})$$

Algumas considerações acerca do índice de refração são peculiares e merecem uma atenção especial, uma vez que, a sua dependência em relação à temperatura e pressão são fatores cruciais para a aquisição dos dados. Nesse contexto, a realização das atividades experimentais a elevadas temperaturas na superfície da amostra, torna-se primordial considerar a contribuição da transferência de calor por convecção, além disso, há ocorrência de perda da linearidade do feixe, o que torna o modelo teórico mais rebuscado, devido à inserção de uma parcela maior de variáveis [G. Rousset et al, 1984] [C. Gruss et al, 1999]. Na ocorrência de altas frequências e distância entre feixes, a pressão contribui de maneira relevante nos sinais obtidos [W. B. Jackson et al, 1981] [J. C. Murphy and L. C. Aamodt, 1980 and 1983]. No entanto, nenhuma dessas contribuições, seja para temperaturas elevadas, ou pressões, assim como para grandes distâncias entre os feixes, foram experimentadas nesse trabalho, por consequência das condições de trabalho pré-estabelecidas. Sendo assim, as equações propostas no modelo teórico contribuem eficazmente para a determinação da difusividade térmica das amostras analisadas neste trabalho.

A Deflexão Fototérmica possui basicamente duas configurações, entre elas a rasante (*skimming*) – que foi utilizada nesse trabalho e a reflexão (*bouncing*) (não abordada neste trabalho), ambas mostradas na figura A.1.1:

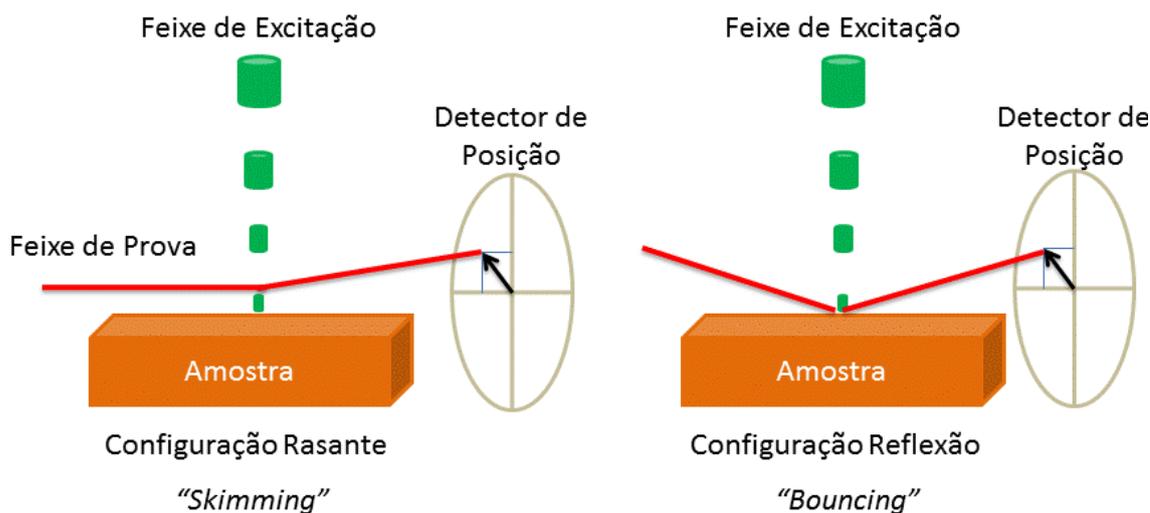


Figura A.1.1: Configurações dos Arranjos Experimentais Utilizadas para Sólidos Isotrópicos e Anisotrópicos, Não Transparentes na Deflexão Fototérmica – Efeito Miragem.

Independentemente da configuração utilizada no arranjo experimental, os sinais das amplitudes e das fases provenientes da deflexão do feixe de prova são detectadas por um sensor de posição, onde ocorre a conversão em tensões elétricas, cujas amplificações são feitas por um amplificador *Lock-in SR830 DPS*. Alguns procedimentos fundamentais, independente da configuração utilizada na montagem experimental, são importantes, a fim de aperfeiçoar os sinais, entre eles: alinhamento e focagem do feixe de excitação; alinhamento do feixe de prova; definição externa dos parâmetros de controle da experiência; teste e aquisição de dados e a determinação independente dos diâmetros dos feixes (prova e excitação) [F. Macedo, 2001]. Nesse contexto, as informações resultantes da deflexão do feixe permitem analisar de maneira independente, ou conjunta, a componente Normal (Φ_n) e/ou Tangencial (Φ_t) da deflexão do feixe. Neste trabalho optou-se pela configuração rasante, por questões relativas ao alinhamento proporcionado pelo bloco miragem. Por essa razão, a figura A.1.2 representa de maneira independente tal configuração.

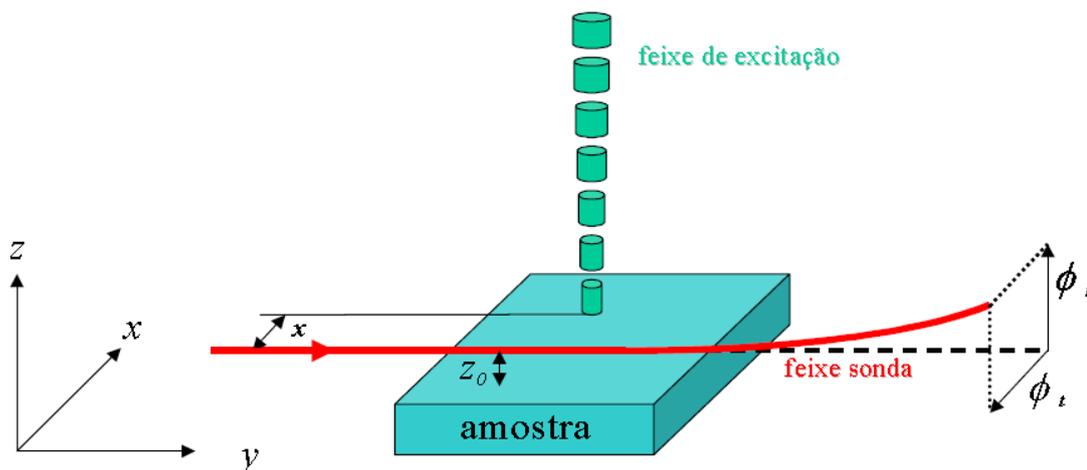


Figura A.1.2: Esquema Representativo para a Configuração da Deflexão Fototérmica. Vetor de deflexão e suas Componentes Segundo a direção Normal (z) - ϕ_n e Direção Tangencial (x) -

ϕ_t Reproduzido de [F. Macedo, 2001].

Tendo como base a geometria da figura A.1.2, as componentes tangencial e normal do feixe de prova após atravessar uma região com gradiente de temperatura, podem ser estabelecidas por meio das relações [F. Macedo, 2001]

$$\Phi_{(t)} = C_t \frac{\partial}{\partial x} \int T_g dy, \quad (\text{A1.3})$$

$$\Phi_{(n)} = C_n \frac{\partial}{\partial z} \int T_g dy, \quad (\text{A1.4})$$

em que C_t e C_n são constantes. É de fundamental importância ressaltar que as equações estabelecidas até o momento requerem algumas particularidades, a fim de serem aplicáveis na caracterização térmica de sólidos. Entre elas, as dimensões do feixe de prova são finitas, uma vez comparadas com o comprimento de difusão térmica, designado pela equação (4.2.18) e pormenorizado na seção 4.2, para a gama de frequências de modulação utilizadas. Além disso, a componente normal da deflexão traz consigo informações acerca do fluxo de calor normal à superfície, enquanto que a componente tangencial é sensível ao gradiente de temperatura gerado no plano xy , em consonância com a representação esquemática da figura A.1.3 [F. Macedo, 2001].

A versatilidade que a deflexão apresenta, quanto à escolha da montagem experimental a ser utilizada, permite em alguns sistemas de medidas manterem a posição relativa entre os feixes constantes e variar, por exemplo, a frequência. Por isso, os valores adquiridos para a amplitude e fase dos sinais ficarão em função da frequência. No entanto, se mantiver a frequência constante, situação pertinente à aquisição dos dados deste trabalho, então a aquisição dos valores para os sinais da amplitude e da fase serão em função da distância relativa entre os feixes de prova e excitação [F. Macedo, 2001] [P. Prior, 2005]. A figura A.1.3 representa, de maneira específica, o arranjo experimental utilizado na aquisição de dados da deflexão:

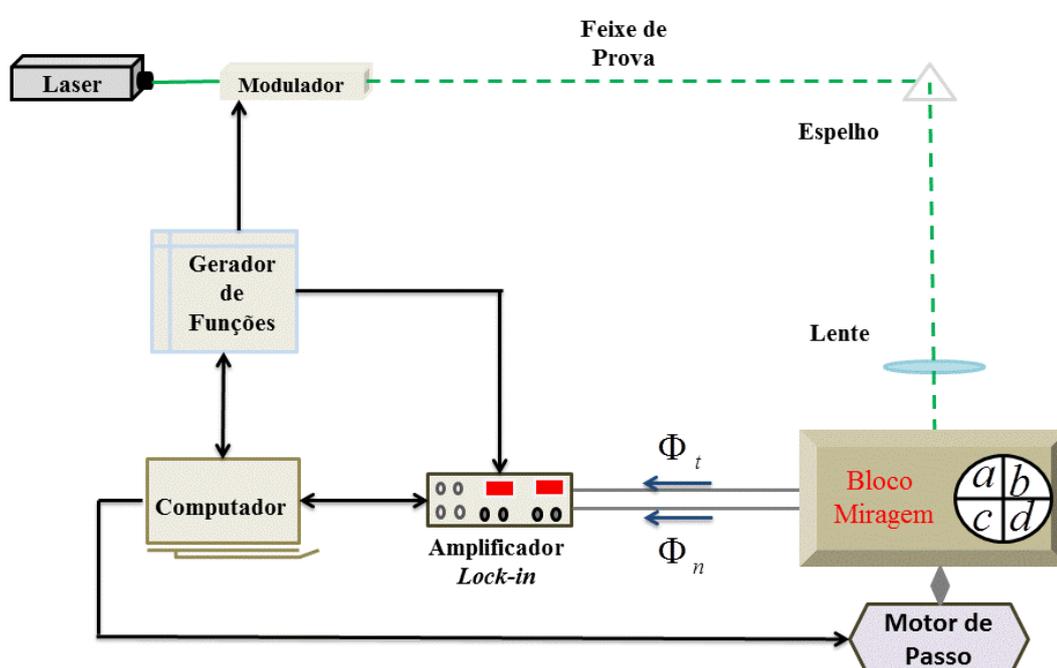


Figura A.1.3: Esquema geral do circuito de aquisição de dados utilizado na Deflexão Fototérmica.

No sistema mostrado na figura A.1.3 o bloco miragem é composto por um laser *HeNe* com um de máximo 5 mW de potência nos $632,8\text{ nm}$, responsável por produzir o feixe prova; o detector de quadrantes (*PDS*); um porta amostras assentado em um posicionador *3D* para translação em x , y e z , onde z representa o eixo perpendicular ao plano xy , além de permitir rotação, independente neste plano. Todos os elementos descritos fazem parte de um bloco solidário [A. Gören et al, 2010] [F. Charbonnier and D. Fournier, 1986]. Contudo este bloco contém um sistema de focalização do laser de *HeNe* que permite a obtenção de

um feixe de cerca de $140\mu\text{m}$ de diâmetro. Todo o bloco está anexado a um dispositivo que funciona como um elevador, que por sua vez é controlado pelo motor de passo. Em linhas gerais, o detector de posição (quadrantes), tem como finalidade analisar a deflexão sofrida pelo feixe de prova, seja de maneira tangencial, seja normal, ou as duas simultaneamente. Isso depende dos parâmetros estabelecidos por meio da interface gráfica do *software* controlado através de um computador. O motor de passo permite efetuar um *scan* em posição sobre a superfície da amostra tendo um máximo de 10 mm , divididos em 4001 posições, com intervalos de $2,5\mu\text{m}$. Contudo, a posição central é determinada por meio de um teste inicial. A combinação desses valores possibilita aferir os dados referentes aos gradientes de temperaturas gerados em pontos distintos da amostra [F. Macedo, 2001]. Além disso, as referências dos demais equipamentos utilizados na montagem experimental da deflexão fototérmica foram descritas no Apêndice B.

A.2 Aplicação da Deflexão na Determinação da Difusividade Térmica de Sólidos Isotrópicos e Homogêneos

A técnica da deflexão permite determinar a difusividade térmica para uma gama de materiais sólidos, por meio de dois procedimentos distintos, que podem ser sumarizados por Métodos Aproximados, ou Método Completo. Na primeira situação, a homogeneidade e isotropia dos materiais analisados, associadas a uma difusividade térmica maior, ou igual a do meio adjacente (ar, por exemplo) ($\alpha_{amostra} \geq \alpha_{fluido}$), permitem estabelecer algumas condições e com isso utilizar de relações matemáticas simples na determinação do parâmetro térmico de interesse. No entanto, quando há anisotropia e a difusividade térmica do material é menor que a do meio adjacente ($\alpha_{amostra} < \alpha_{fluido}$), então, torna-se necessário a utilização de equações com múltiplos parâmetros, a fim de obter as soluções acerca das propriedades térmicas das amostras analisadas, uma vez que tal meio torna-se competitivo [F. Macedo, 2001]. Entre os métodos conhecidos, destaca-se o Método dos Zeros Não Centrais e o Método da Fase, sendo este o que foi utilizado neste trabalho. Portanto, não foi considerado o Método Completo, assim como o Método dos Zeros Não Centrais na caracterização do conjunto de amostras analisadas. No entanto, informações pormenorizadas destes dois métodos podem ser encontradas na literatura [F. Macedo, 2001] [P. Prior, 2005]. Contudo, tendo como referência o trabalho desenvolvido por F. Macedo [F. Macedo, 2001] será feita uma abordagem qualitativa para algumas amostras, por possuírem difusividades térmicas muito baixas. Por essa razão, seria necessário desenvolver uma análise multiparamétrica dos valores experimentais, o que não está de acordo com o objetivo principal deste trabalho. Portanto, far-se-á uma comparação às curvas teóricas estabelecidas na literatura [F. Macedo, 2001], com os pontos experimentais encontrados e dessa maneira estipular um valor aproximado, em ordem de grandeza, para as amostras que apresentarem comportamentos semelhantes aos ajustes feitos no referido trabalho.

Com base na argumentação realizada no parágrafo anterior a figura A.1.4 mostra o comportamento teórico da amplitude e fase dos sinais resultantes da deflexão do feixe de prova para as componentes tangencial e normal. Uma observação imediata desse comportamento está vinculada à simetria das curvas em

torno do ponto de interseção dos feixes (prova e excitação). Caso o sistema esteja indevidamente alinhado, esse comportamento se traduzirá em uma perda de simetria e as medidas ficarão comprometidas. Na figura A.2.1 (a), é notório o decaimento relevante das amplitudes que a curva teórica para as amostras com difusividades térmicas da ordem de $\sim 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$ apresenta. Isso é justificado por consequência do aquecimento ser maior na região de interseção dos feixes (mínimo), onde é possível observar os máximos da componente tangencial, seguido do decaimento à medida que há o afastamento dessa região. No entanto, o decaimento torna-se menos acentuado para as amostras com difusividades térmicas maiores, ou iguais a $\sim 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$. A figura A.2.2 (b) evidencia claramente a diferença no comportamento da fase (componente tangencial), onde temos uma diminuição da linearidade da curva à medida que os valores das difusividades térmicas diminuem. Uma consequência direta desse comportamento reflete na perda de informação, quanto maior for o afastamento da zona de excitação, o que justifica a inaplicabilidade do método da fase às amostras com pequenos valores de difusividade $\sim 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$. Sendo assim, é necessária a aplicação do método completo para aferir, de maneira quantitativa, os valores dos parâmetros de interesse. Contudo, na figura A.2.3 (c) é mostrado o comportamento da amplitude da componente normal do feixe defletido, em que é nítida a observação de um máximo (principal) na zona de interseção dos feixes. A existência de máximos secundários nas curvas teóricas para amostras que possuem valores menores da difusividade térmica é justificada pela “concorrência” dos sinais acerca da propagação das ondas térmicas no meio adjacente, em que é feita a detecção dos sinais provenientes da amostra. Em contra partida, esses máximos secundários não aparecem para o conjunto de amostras que possuem valores próximos, ou superiores para a difusividade térmica do meio adjacente, porque o campo de temperaturas na região adjacente à superfície da amostra é dominado pelo processo de difusão de calor na própria amostra. Sendo assim, há uma superposição das informações oriundas tanto da amostra, quanto do meio adjacente. Na figura A.2.4 (d) é mostrado o comportamento da fase da componente normal e como pode ser observado, mais uma vez ocorre perda de informação, acerca das propriedades térmicas da amostra, à medida que há um afastamento da zona de excitação para o conjunto de amostras com baixa difusividade térmica. Portanto, utiliza-se, da componente tangencial para determinar a difusividade térmica do material, uma vez que a componente normal do

feixe defletido é mais sensível às propriedades térmicas do meio adjacente, embora ambas sejam passíveis na determinação da difusividade térmica da amostra [F. Macedo, 2001]. Os valores das difusividades térmicas das curvas teóricas da figura A.2.1 são, em ordem crescente, representados pelas cores Azul ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$), vermelha ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) e verde ($10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), respectivamente.

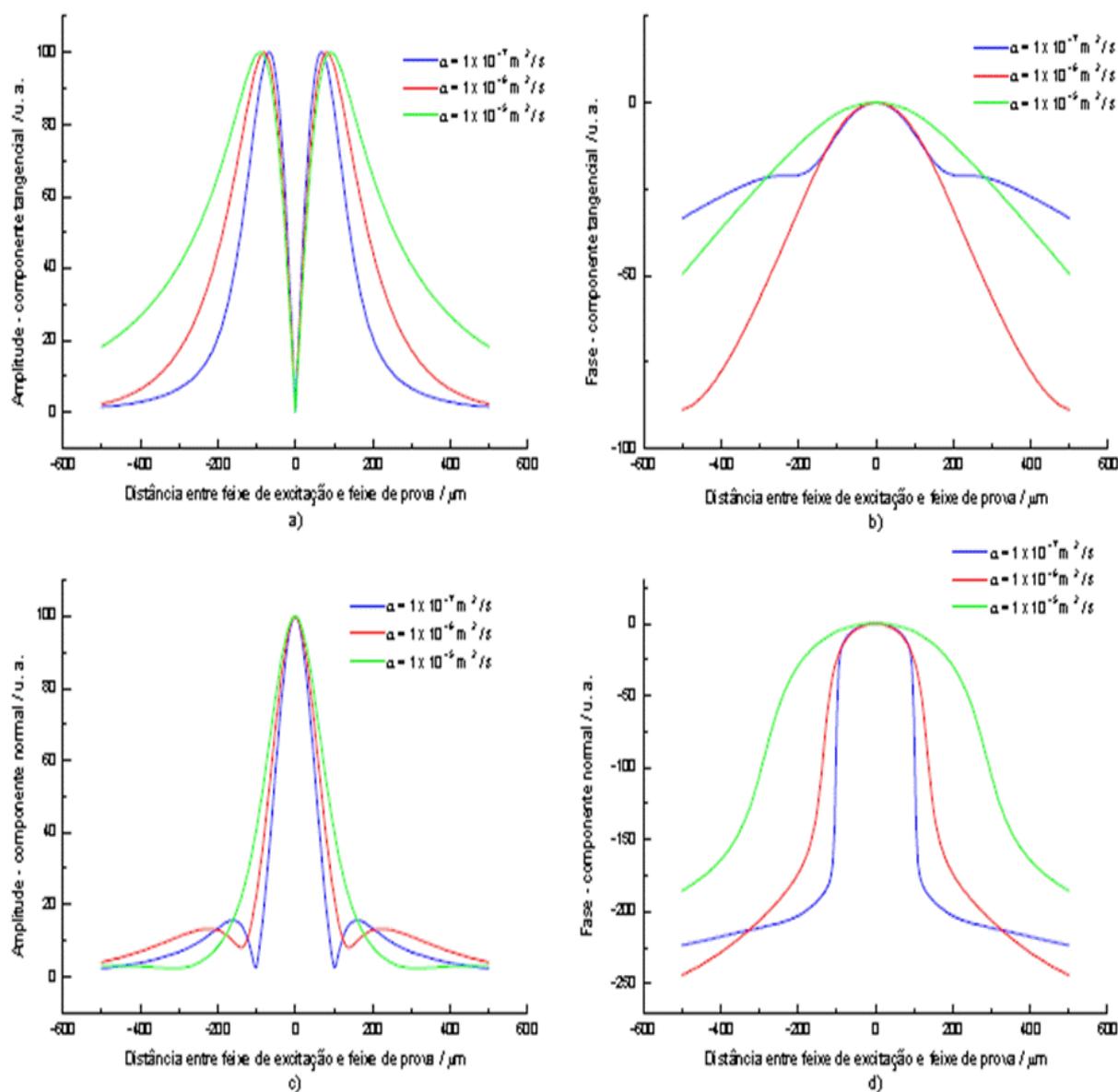


Figura A.2.1: Variação da amplitude e da fase em função da difusividade térmica, para as duas componentes do vector deflexão. Reproduzido de [F. Macedo, 2001].

A.3 Método da Fase

O presente método consiste na determinação da difusividade térmica de uma amostra sólida ao explorar a relação direta entre a distância relativa entre os feixes (excitação e prova) com a diferença de fase medida [M. Bertolotti et al, 1988] [A. Salazar et al, 1993]. Esta relação pode ser escrita conforme

$$\Phi = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} y \quad (\text{A1.5})$$

Tendo como referência a equação (A1.5), a determinação da difusividade térmica (α) é de maneira direta, uma vez que, os demais parâmetros na equação são informações obtidas experimentalmente, a citar, a frequência de modulação constante ($f = 23 \text{ Hz}$), a diferença de fase (Φ) e a distância entre os feixes ($-0,5 < y < 0,5$) mm. Uma condição importante para a aplicação deste método, além das referidas acima, é a importância de estabelecer uma distância entre os feixes (prova e excitação) muito maior do que o raio do feixe de excitação. Isto permite obter uma linearidade na execução experimental e por consequência, associada as demais condições possibilita a aplicação do método. Fisicamente, esta condição faz com que a fonte de calor possa ser considerada pontual, uma vez, estabelecidas e atendidas às dimensões do problema [F. Macedo, 2001].

A.4 Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados da difusividade térmica das amostras analisadas por meio da técnica da Deflexão Fototérmica – Efeito Miragem, de um conjunto de diferentes amostras sólidas com aplicações industriais, a citar: Materiais em Porcelana com Resíduos de Petróleo (isoladores térmicos e elétricos); Materiais Adiamantados Sinterizados (para produção de ferramentas de corte e brocas para perfuração de poços petrolíferos); Materiais em Argila com Fibras de Capim Elefante (isoladores térmicos). Além disso, far-se-á uma análise do comportamento dos pontos experimentais, atribuindo de maneira qualitativa e quantitativa às estruturas das amostras, principalmente naquilo que tange os aspectos relacionados à isotropia, ou anisotropia, maior, ou menor difusividade térmica, assim como se as amostras são isoladores, ou condutores térmicos. Portanto, para algumas amostras serão apresentados os gráficos da componente tangencial e normal, a fim de exemplificar. Porém em outras amostras não será tomada tal decisão, com o simples objetivo de não estender a discussão, uma vez que, as curvas da componente tangencial são suficientemente eficazes na determinação da difusividade das amostras analisadas.

Amostra Controle / SP-22

Na figura A.4.1 está representado o comportamento do vetor deflexão das componentes tangencial e normal para a amostra controle SP-22 (*DuPont Vespel*[®] SP-22). A amostra SP-22 é constituída por uma resina poliamida e contém 40 % de carbono na sua composição. O principal objetivo de apresentar os resultados para esse amostra controle é verificar e garantir as condições experimentais adequadas, uma vez que, tais características haviam sido estudadas, diferentemente da amostra utilizada na radiometria (*Sigradur*[®]) que tem como finalidade normalizar os sinais na obtenção dos parâmetros térmicos. Em linhas gerais, essa amostra possui valores bem definidos de alguns parâmetros térmicos, fornecidos pelo fabricante e a difusividade térmica determinada experimentalmente [*F. Macedo, 2001*]. Entre os valores dos parâmetros térmicos, destaca-se a condutividade térmica ($k = 1,73 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), a densidade ($\rho = 1650 \text{ Kg m}^{-3}$), o calor específico ($c = 912 \text{ JKg}^{-1} \text{ m}^{-3}$) e a difusividade térmica ($\alpha = 11,5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [*F. Macedo, 2001*].

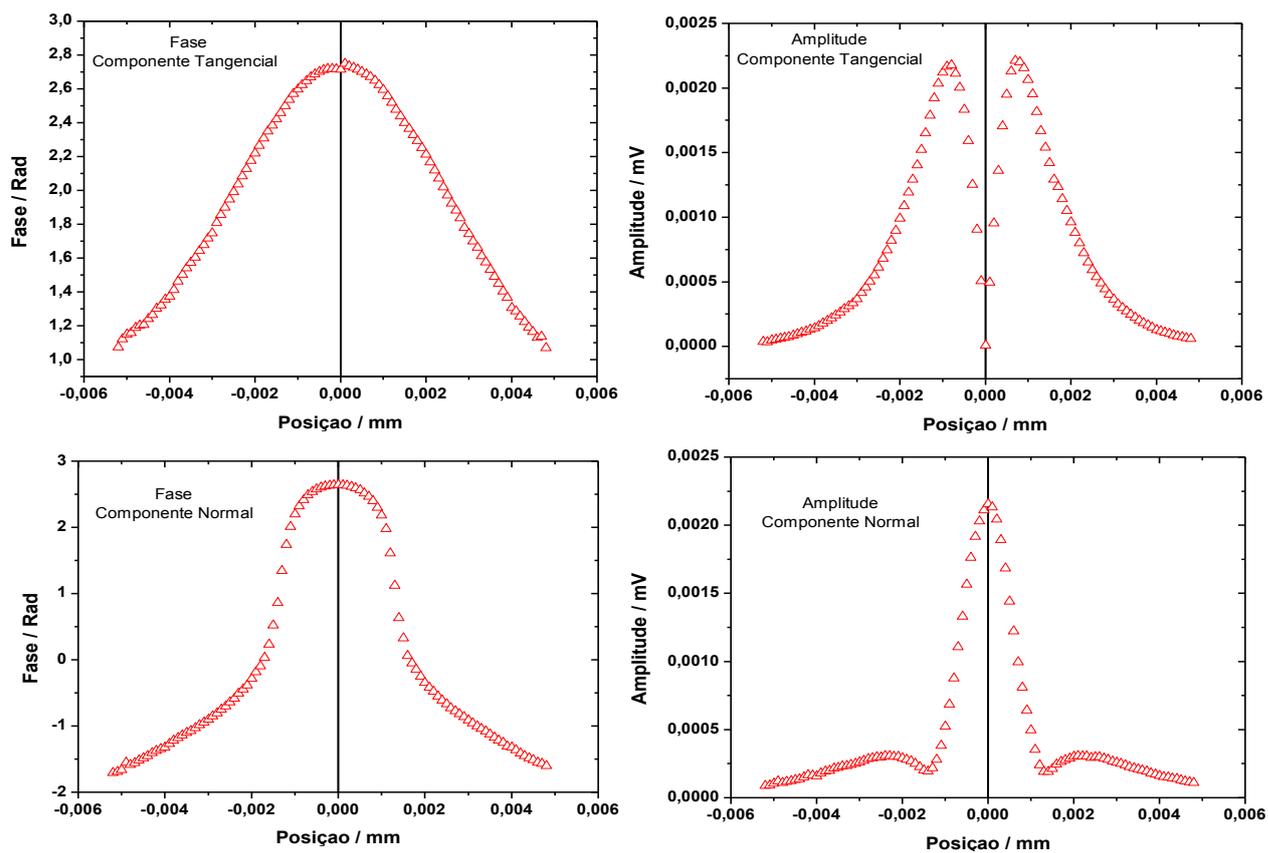


Figura A.4.1: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal para a Amostra Controle SP-22.

Amostra Glassy Carbon / Sigradur®

A amostra de referência *Glassy Carbon (Sigradur®)*, utilizada na normalização dos sinais da amplitude e fase na radiometria, foi caracterizada termicamente nessa seção, apenas com o objetivo de aplicabilidade da técnica de deflexão, sem que houvesse maiores interesses. Por essa razão, foi analisada apenas a componente tangencial conforme indicada na figura A.4.2, onde foram ilustradas as curvas para a fase e amplitude. Os comportamentos dos pontos experimentais são muito estáveis, embora haja uma diferença entre os picos da amplitude, em relação ao ponto de interseção dos feixes, isso é facilmente explicado, uma vez que, a amostra analisada apresentava algumas escoriações em sua superfície. Sendo assim, há uma variação nos sinais da amplitude, mas também na fase. Porém, o questionamento relevante para essa amostra pode ser direcionado para o grande “alargamento” do gráfico da fase, assim como a pequena “abertura” no gráfico da amplitude, em relação ao ponto de interseção dos feixes. Tudo isso, está de acordo com as características estruturais e morfológicas da amostra de referência especificadas na tabela 3.3.3.1.2 e na figura 3.3.3.1.4, ambas apresentadas e discutidas na seção 3.3.3.

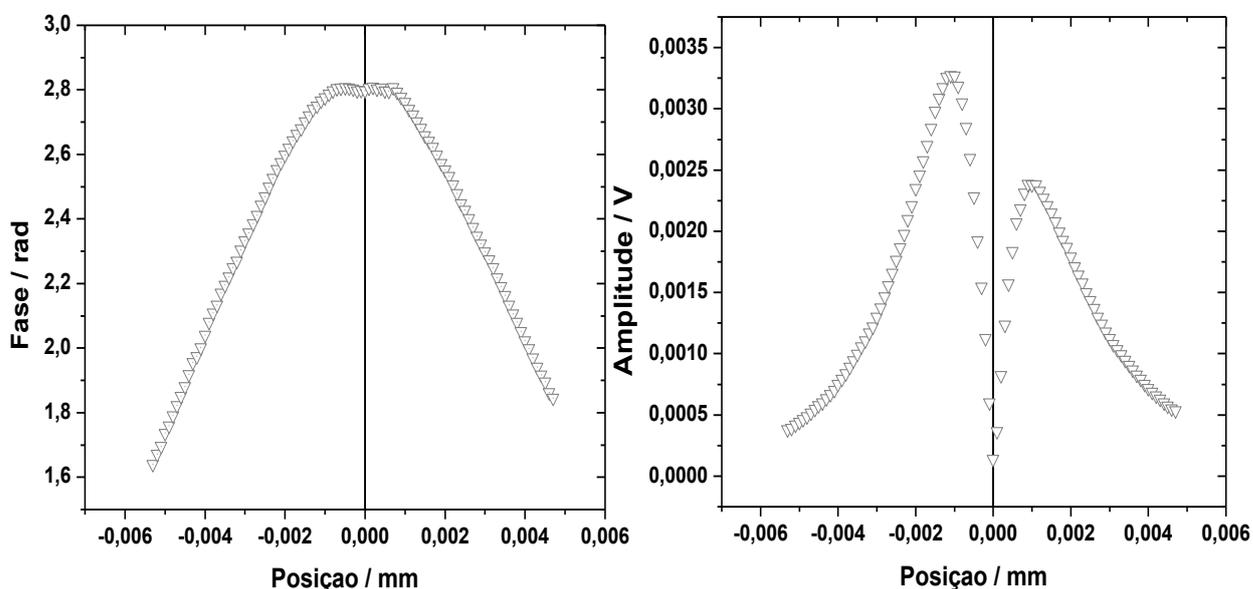


Figura A.4.2: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra de Referência *Glassy Carbon (Sigradur®)*.

Metal Duro com Diamante M2TM

Essa amostra apresenta algumas características interessantes, sendo que, é notório o afastamento da curva (ponto de interseção dos feixes) na fase da componente tangencial, isso implica em um bom condutor térmico, conforme a figura A.4.3. Neste caso particular, a amostra apresenta valor para a difusividade térmica, próximo ao diamante, o que a torna potencialmente condutora térmica com $\alpha = 2,45 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Além disso, o comportamento observado em todas as curvas demonstra uma amostra com características isotrópicas e homogêneas.

A instabilidade na fase da componente normal, finda esse questionamento, porque mesmo distante do ponto de interseção dos feixes, é possível identificar sinais do gradiente de temperatura produzidos pela amostra no meio adjacente. Por sinal, é de saber que não há a formação de máximos secundários e o decaimento da fase, para a componente tangencial é “lento”. Portanto, todas essas informações estão de acordo com as simulações apresentadas na figura A.4.3.

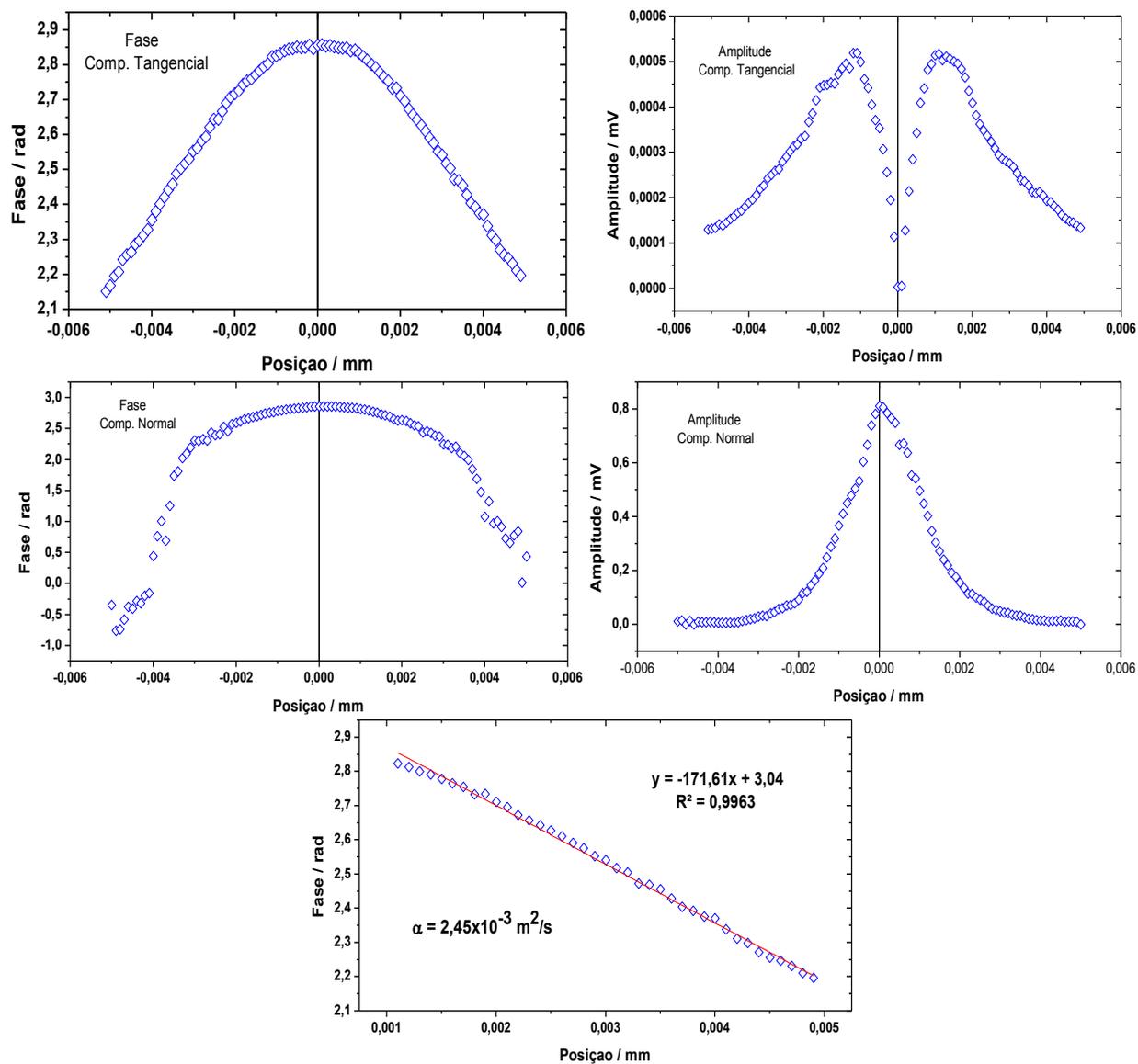


Figura A.4.3: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal para a Amostra M2TM.

Metal Duro Sem Diamante M2TM

As considerações acerca dessa amostra se assemelham às feitas para a amostra (M2TM – sem Diamante), onde se destaca o afastamento da curva (ponto de interseção dos feixes) na fase da componente tangencial, isso implica em um bom condutor térmico, conforme a figura A.4.4. Diferentemente da amostra (M2TM – Com Diamante) essa amostra apresenta valor para a difusividade duas ordens de grandeza menor, o que a torna boa condutora térmica para a gama de materiais analisados com $\alpha = 1,84 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Além disso, o comportamento observado em todas as curvas demonstra uma amostra com características quase isotrópicas e homogêneas, com exceção do gráfico da amplitude da componente tangencial, que apresenta uma elevação do pico da amplitude, cerca de $0,2 \text{ mV}$, a partir do ponto de interseção dos feixes.

A instabilidade na fase da componente normal, finda esse questionamento, porque mesmo distante do ponto de interseção dos feixes, é possível identificar sinais do gradiente de temperatura produzidos pela amostra no meio adjacente, ou seja, por ser uma amostra com características condutoras a difusão de calor ocorre com maior facilidade sobre a superfície da amostra. Por sinal, é de saber que não há a formação de máximos secundários e o declive da fase, para a componente tangencial é relativamente pequeno. Portanto, todas essas informações estão de acordo com as simulações apresentadas na figura A.4.4 e para todas as amostras analisadas nesse trabalho, cujas difusividades térmicas são da ordem de $\alpha \geq 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$.

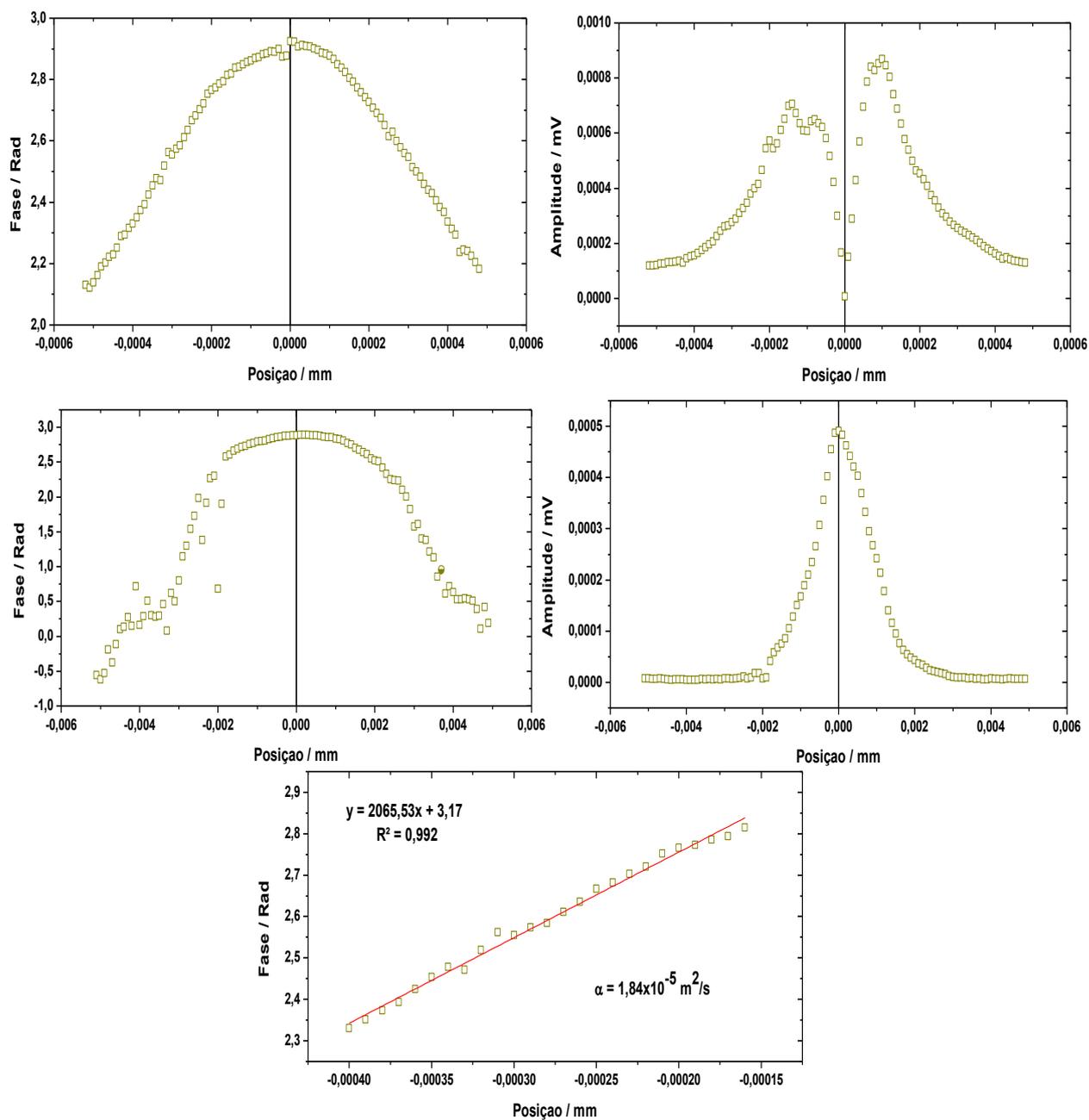


Figura A.4.4: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal, para a Amostra *M2TM – Sem Diamante*.

Nesse seguimento foram analisadas e discutidas quatro amostras de diamantes sintéticos, sob a forma de pastilhas, produzidas por sinterização, em que, variaram-se algumas propriedades durante o processo de produção das mesmas, por exemplo, o teor de carbono utilizado no processo de sinterização. Com base nessas mudanças de parâmetros de produção, foi possível avaliar a variação da difusividade térmica das amostras C2, C3, C4 e C5.

Amostra C2

Uma apreciação direta nessa amostra reflete no comportamento dos pontos experimentais do vetor deflexão da componente tangencial, em que, é notório o alargamento da curva da amplitude em relação o ponto de interseção dos feixes, conforme a figura A.4.5. Essa é uma das principais características de materiais com difusividade elevada. Além disso, é perceptível um decaimento ínfimo dos pontos experimentais no gráfico da amplitude, nas regiões distantes do ponto de interseção dos feixes. Situação paradoxal nas amostras com difusividade térmicas baixas, por exemplo, a amostras controle SP-22 e a de Referência (Glassy Carbon - Sigradur®). Portanto o valor encontrado para a difusividade térmica dessa amostra C2 foi de $\alpha = 7,08 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$.

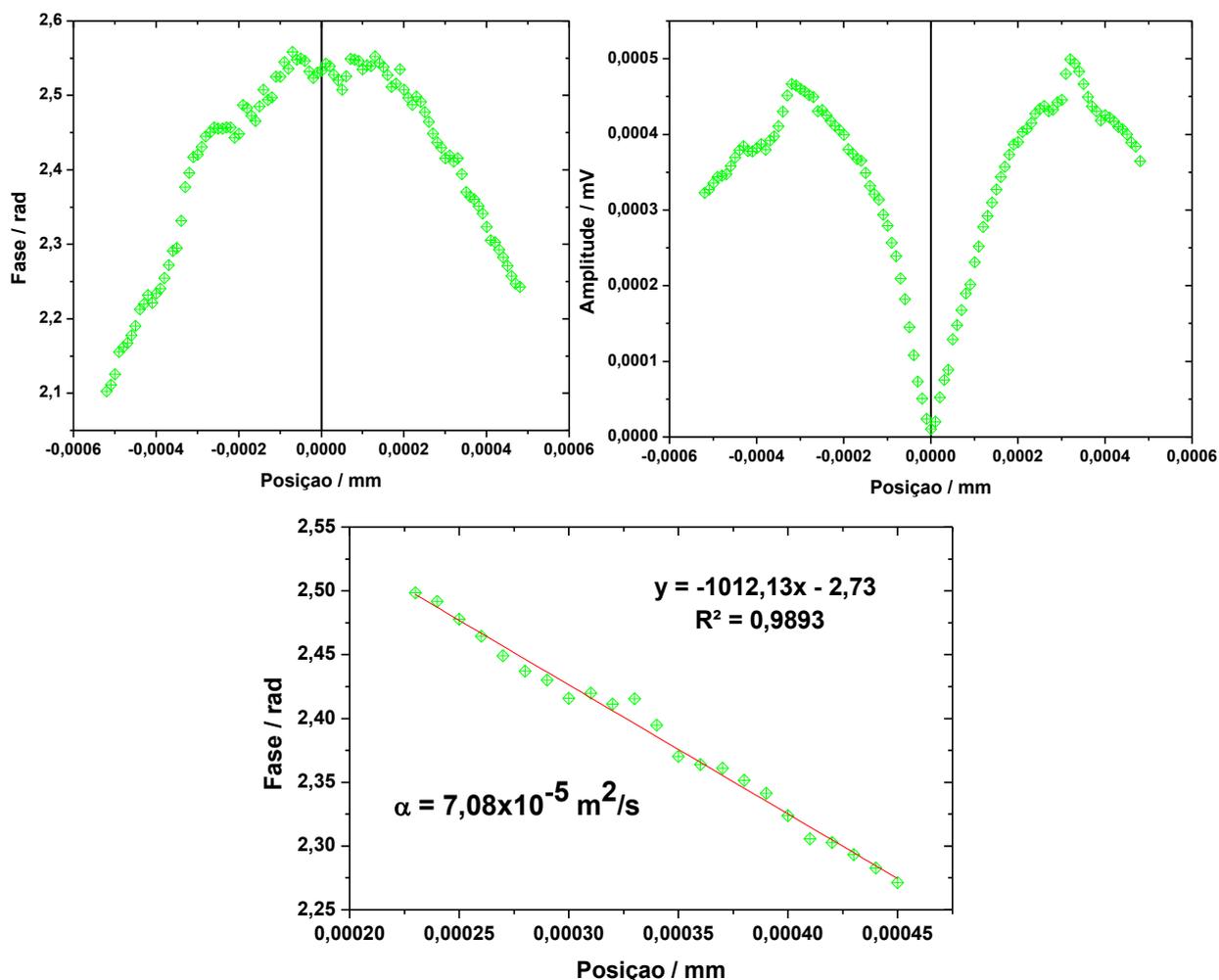


Figura A.4.5: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial e Normal, para a Amostra C2.

Amostras C3

Nessa amostra é possível observar claramente a variação do comportamento da amplitude da componente tangencial em relação à amostra C2, por consequência da aproximação dos pontos experimentais do ponto de interseção dos feixes. Isso implica diretamente na redução do valor da difusividade térmica. Não obstante, o valor encontrado para este parâmetro térmico confirma a apreciação acima, onde foi possível calculá-lo em $\alpha = 3,25 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Por conseguinte, houve uma redução, aproximadamente, pela metade do valor da difusividade da amostra C3 em relação à amostra C2. Além disso, a amostra pode ser considerada isotrópica e homogênea nessa região analisada, em conformidade com o comportamento das curvas experimentais, segundo a figura A.4.6.

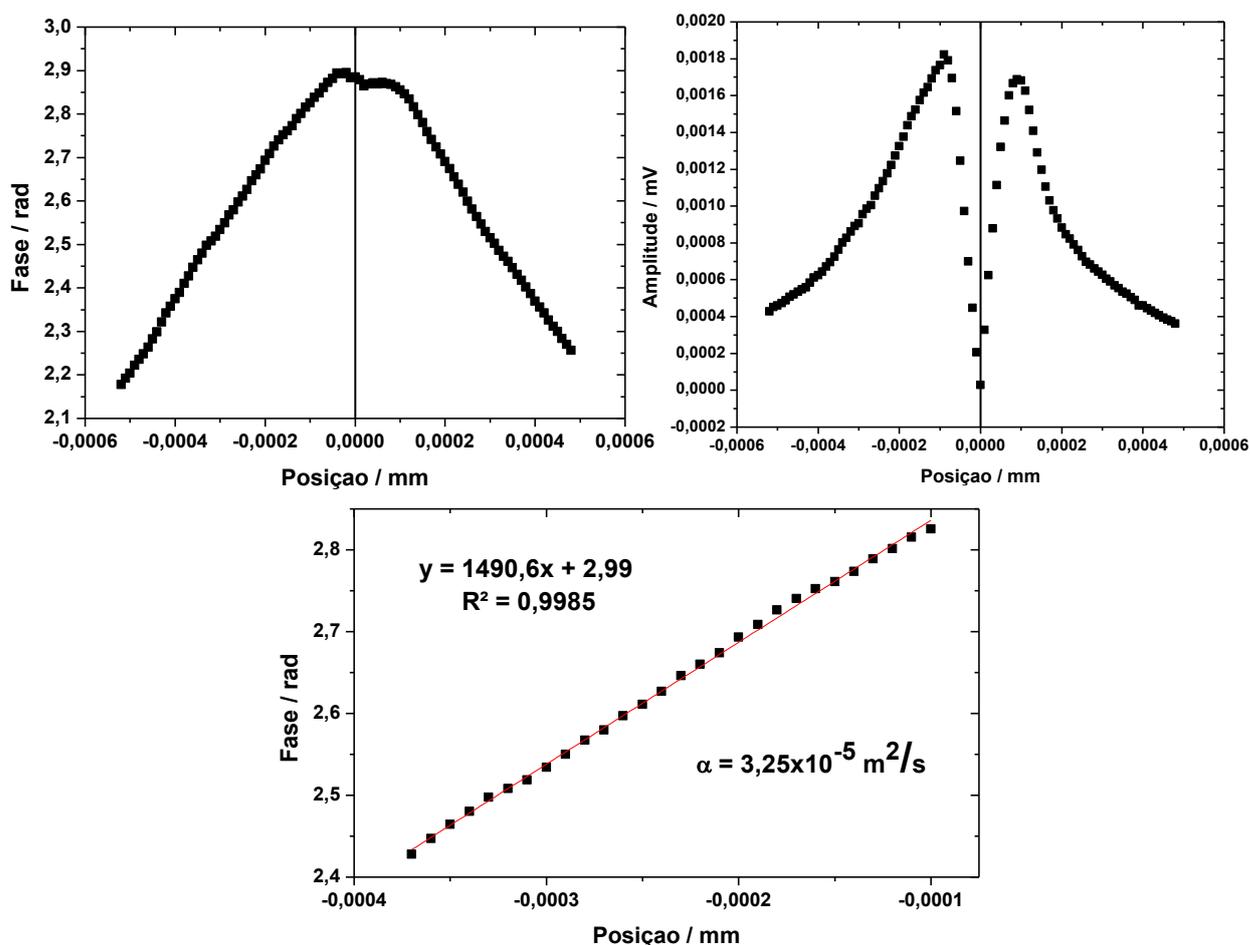


Figura A.4.6: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial e Normal, para a Amostra C3.

Amostra C4

Na figura A.4.7 mostra o comportamento da fase e da amplitude, respectivamente, da componente tangencial para a amostra C4, é notória a semelhança com a amostra C3, no que diz respeito, à aproximação dos pontos experimentais do ponto de interseção dos feixes. Isso implica diretamente na redução do valor da difusividade térmica. Sendo assim, foi possível estabelecer-lo em $\alpha = 1,97 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$. A de notar, novamente, uma redução quase que pela metade do valor da difusividade térmica da amostra C4, em relação à amostra C3, o que poderia ser a quarta parte da amostra C2. No entanto, essa amostra não pode ser considerada isotrópica e homogênea na região analisada, em conformidade com o comportamento das curvas experimentais, que demonstram uma instabilidade e principalmente, uma relevante variação na intensidade dos picos da amplitude.

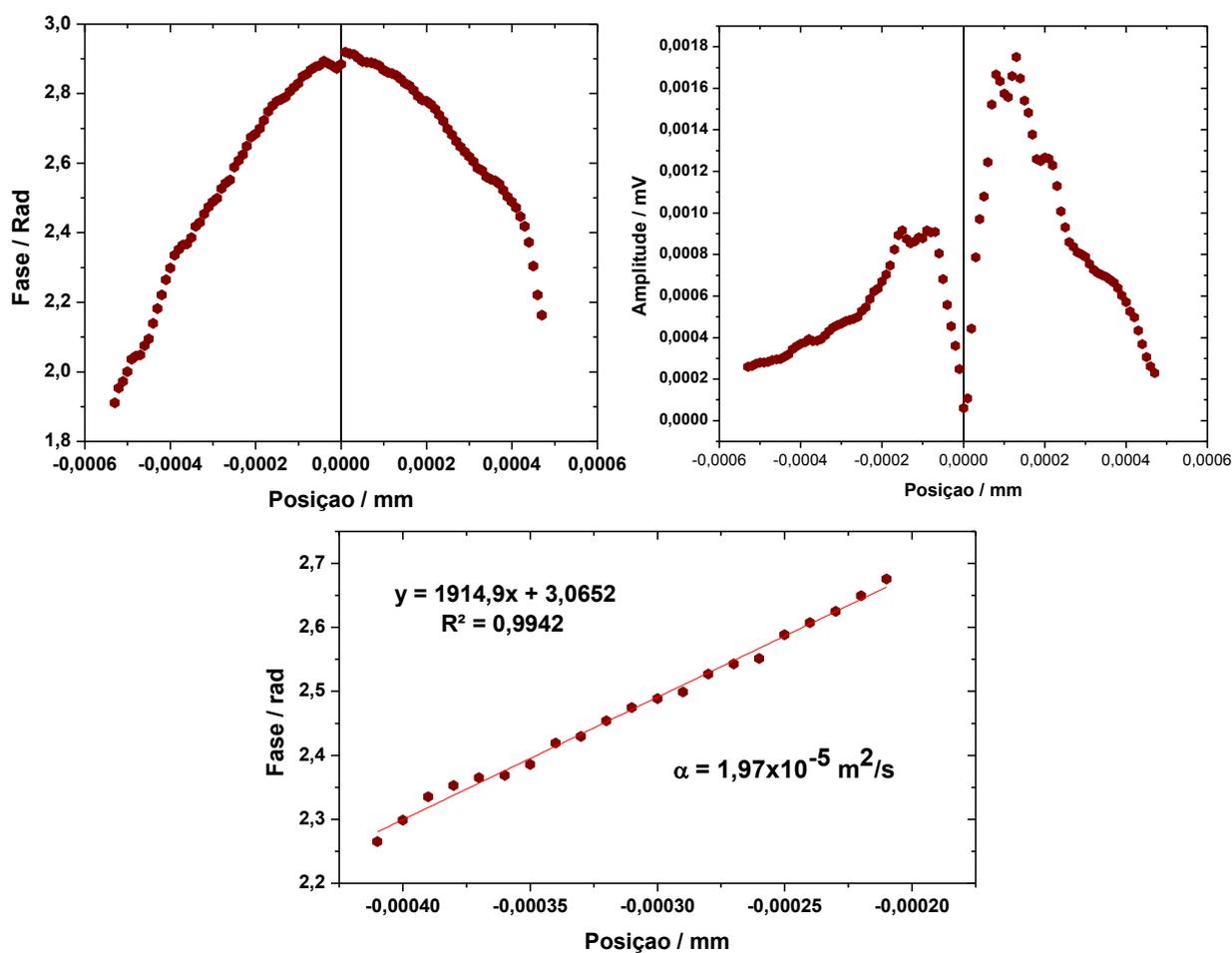


Figura A.4.7: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial e Normal, para a Amostra C4.

Amostra C5

A figura A.4.8 mostra os comportamentos dos pontos experimentais do vetor deflexão, tanto da componente tangencial (fase e amplitude), quanto para a componente normal (fase e amplitude), respectivamente. De maneira análoga as considerações para a amostra C5 são similares às das amostras C3 e C4. Contudo, a amostra C5 demonstra um comportamento mais isotrópico e homogêneo que C3 para o mesmo *scan* em posição e frequência de excitação. Sua difusividade térmica apresenta um valor menor $\alpha = 1,82 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$. Mesmo assim, todas as amostras analisadas nessa seção podem ser consideradas bons condutores térmicos, uma vez que, a difusividade ficou compreendida no intervalo correspondente a $1,82 \leq \alpha \leq 7,08 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$.

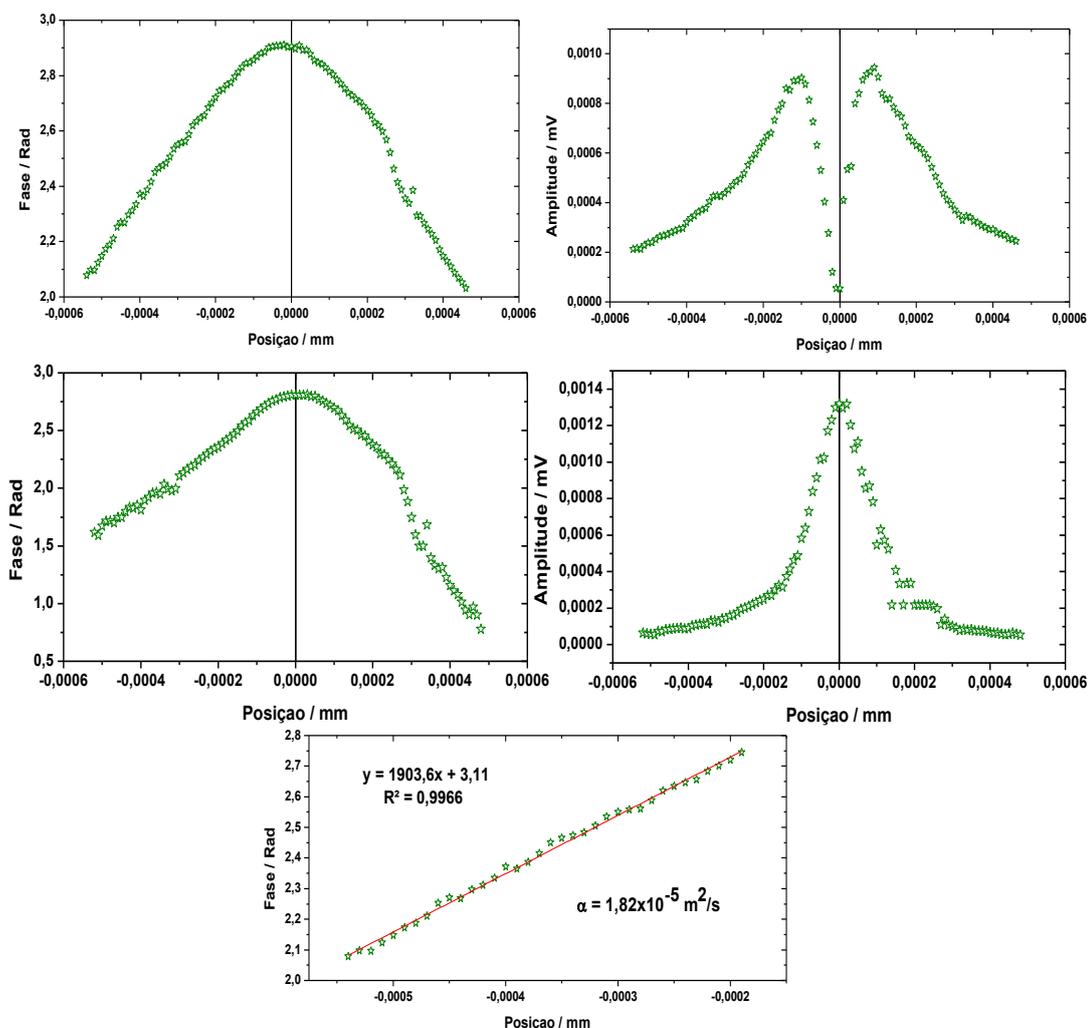


Figura A.4.8: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão das Componentes Tangencial e Normal, para a Amostra C5.

As amostras apresentadas nesse seguimento e consonantes às figuras compreendidas entre A.4.9 a A.4.12 são materiais em porcelana com resíduos de petróleo, cujo principal objetivo em termos de aplicações industriais, consiste em isoladores térmicos.

Amostra MR900 1000

A figura A.4.9 demonstra um comportamento diferenciado da amostra MR900_1000 em relação ao conjunto de amostras condutoras analisadas até o momento, com exceção, das amostras *SP-22* e *Glassy Carbon*. Essa amostra foi produzida e colocada em tratamento térmico em um forno a 1000°C . O valor encontrado para a difusividade térmica justifica esse comportamento, em que $\alpha = 7,98 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Contudo, é importante salientar que a amostra apresenta um comportamento quase homogêneo.

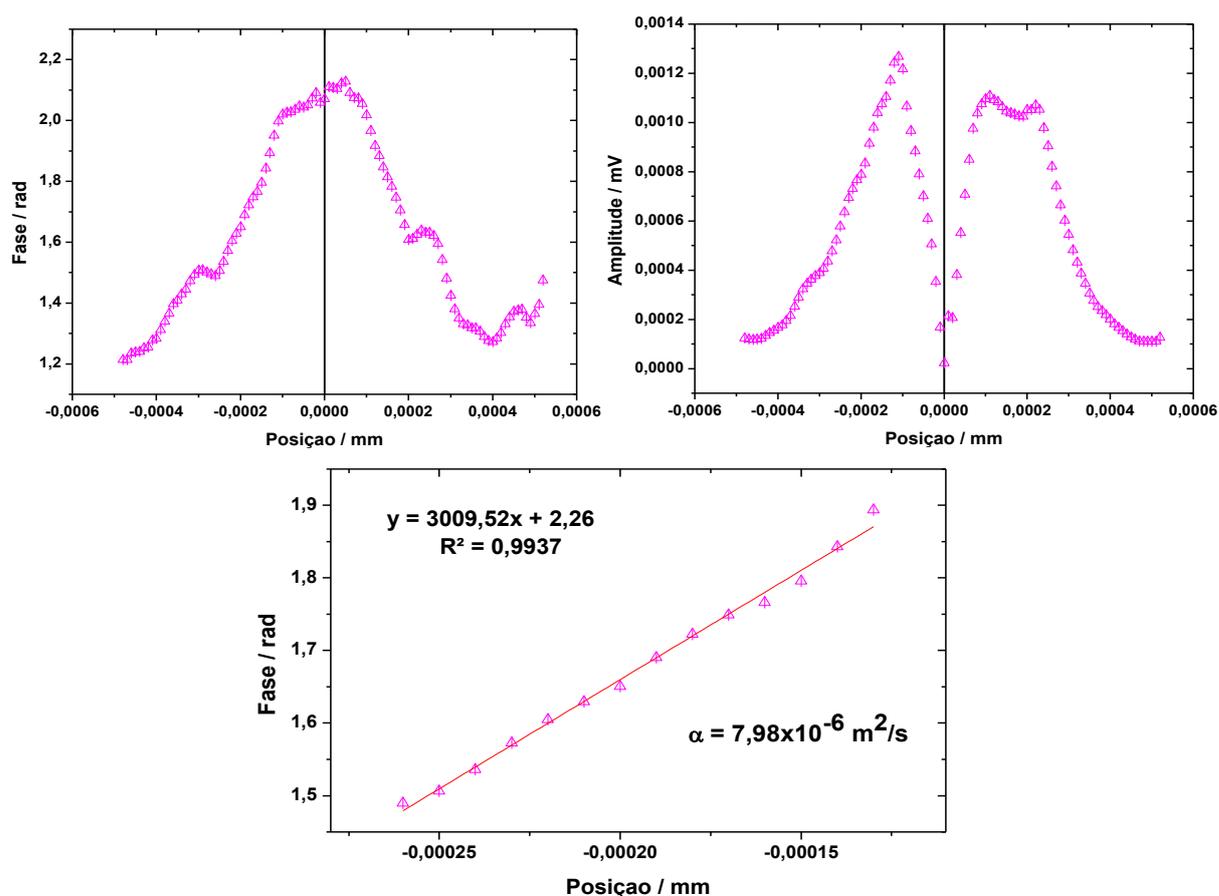


Figura A.4.9: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1000.

Amostra MR900 1100

A figura A.4.10 demonstra o comportamento da amostra MR900_1100. O tratamento térmico utilizado foi de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O valor encontrado para a difusividade térmica foi de $\alpha = 6,79 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$, o que justifica a maior aproximação dos máximos da amplitude do ponto de interseção dos feixes. Além disso, a amostra MR900_1100 demonstra um comportamento mais homogêneo que a MR900_1000, conforme ilustrado na figura A.4.10.

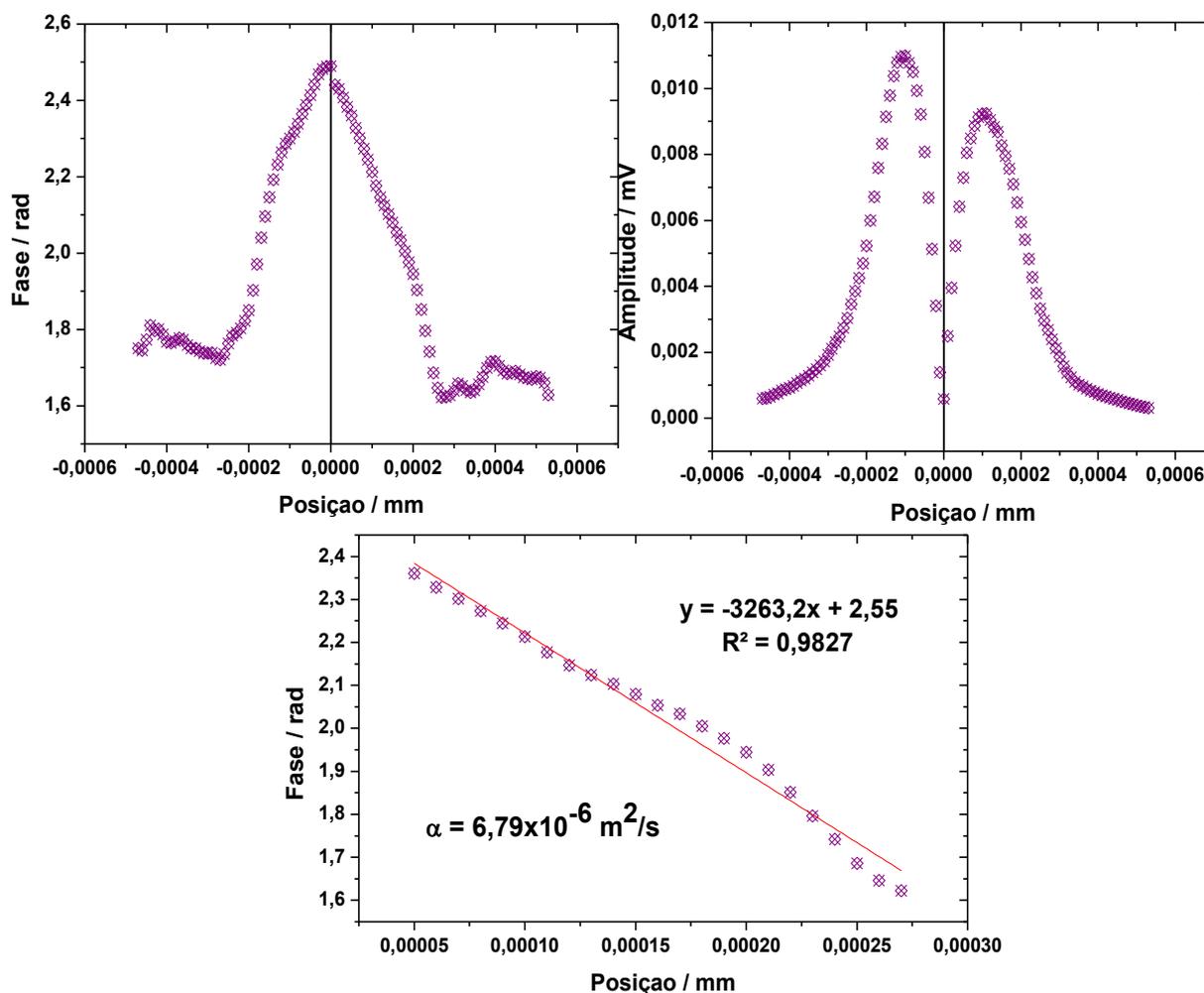


Figura A.4.10: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1100.

Amostra MR900 1200

As considerações para a amostra *MR900_1200* diferem das demais amostras em alguns aspectos e podem ser facilmente notadas nos gráficos da figura A.4.11, onde se destaca um deslocamento dos máximos principais da amplitude em relação ao ponto de interseção dos feixes, assim como uma maior homogeneidade da amostra. A primeira consideração está de acordo com o valor da difusividade térmica encontrada $\alpha = 7,50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e a segunda pode ser atribuída ao tratamento térmico em $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

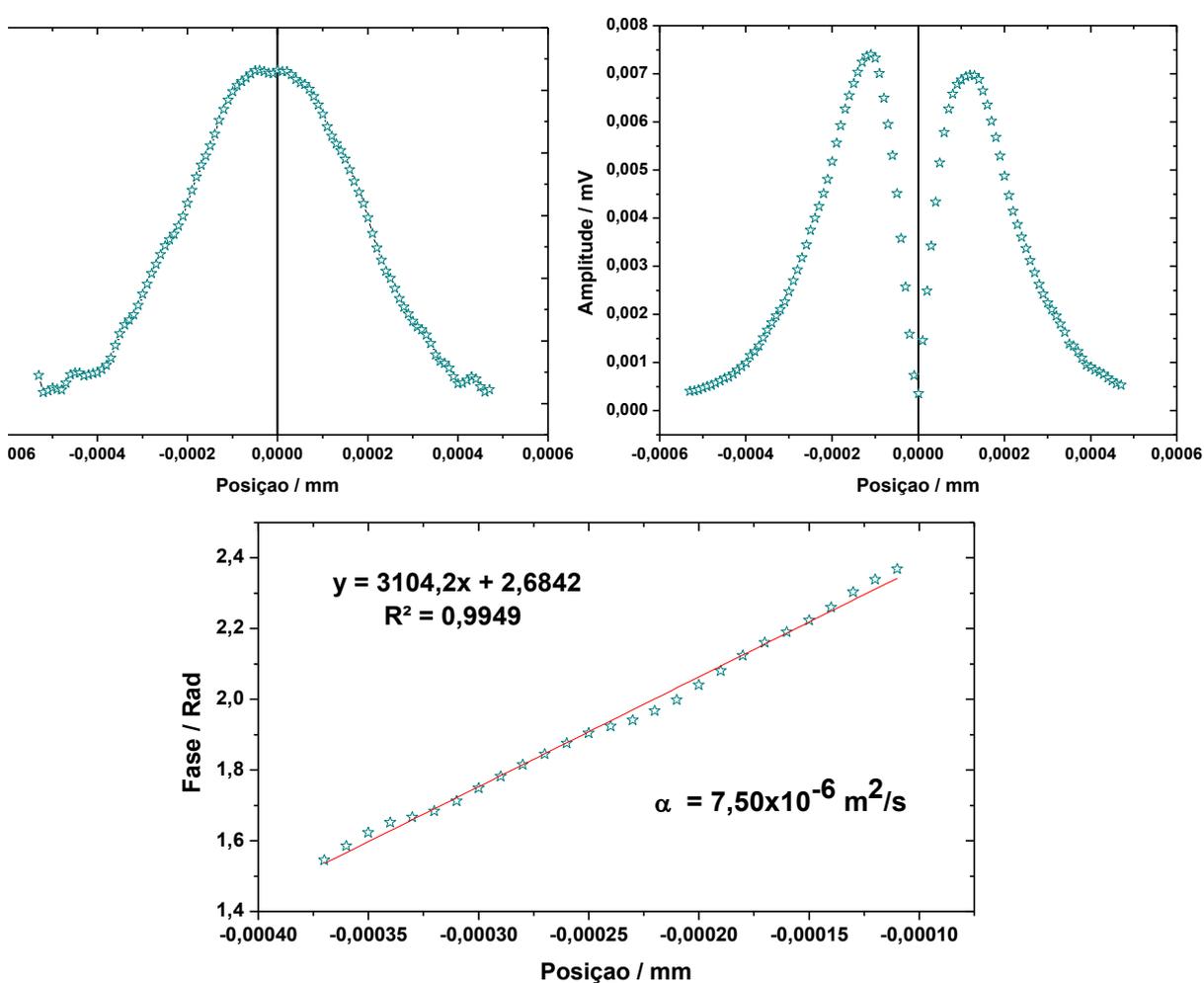


Figura A.4.11: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1200.

Amostra MR900_1250

Não obstante, com base no comportamento dos pontos experimentais da amostra *MR900_1250* é possível definir que o tratamento térmico contribui não somente para aumentar os valores das difusividades térmicas, mas também para tornar as amostras mais homogêneas e isotrópicas. A figura A.4.12, ratifica essas considerações e o conjunto de pontos experimentais do gráfico da fase da componente tangencial permitiu calcular o valor da difusividade para a amostra *MR900_1200* em $\alpha = 8,89 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$.

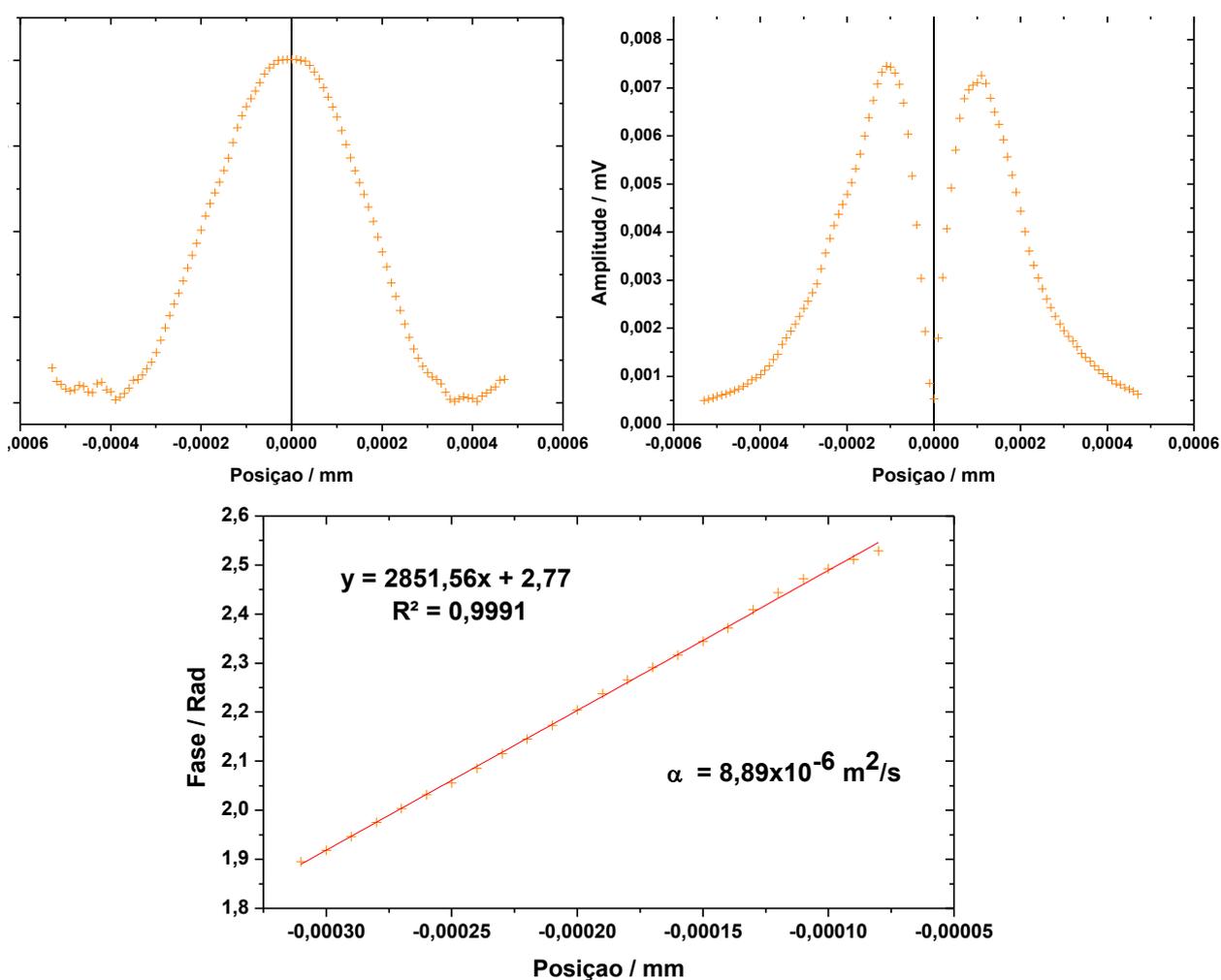


Figura A.4.12: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra MR900_1250.

Amostra de Resíduo de Casca de Ovo

Essa amostra foi produzida com a finalidade de funcionar como isolador térmico. Conforme o comportamento dos pontos experimentais da componente tangencial para a fase e amplitude, respectivamente, ilustrados na figura A.4.13, é possível constatar que a amostra apresenta um comportamento homogêneo e sua difusividade foi calculada em $\alpha = 3,39 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$. Esse valor justifica o aparecimento dos picos acentuados para os máximos secundários próximos aos $\pm 0,0004 \text{ mm}$ na curva da fase, em comparação às curvas teóricas ilustradas na figura A.2.1, uma vez que, há competitividade das informações do gradiente de temperatura da amostra com o meio adjacente, o ar ambiente neste procedimento experimental.

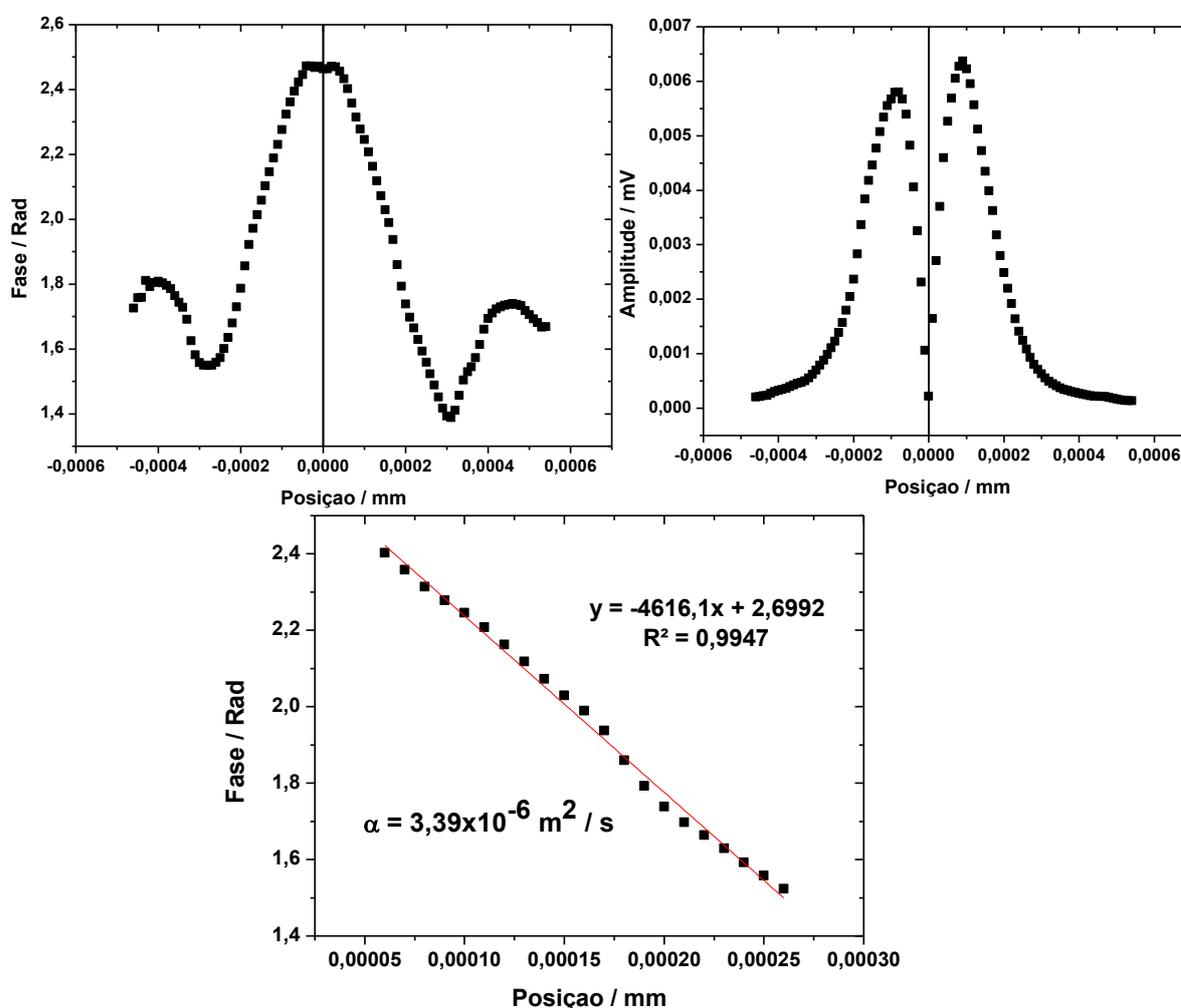


Figura A.4.13: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Resíduo de Casca de Ovo.

Para finalizar os resultados obtidos com a técnica da Deflexão Fototérmica, as próximas os próximos gráficos, representados pelas figuras de figuras A.4.14 a A.4.18, são referentes a um conjunto de amostras de materiais Cerâmicos com Fibras Naturais de Capim Elefante (*A10_7*; *AgO_1*; *AO_6* e *AS 7_10*) todas submetidas a um tratamento térmico de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, em que variou-se a concentração de fibras misturadas na matriz dos materiais cerâmicos. Além disso, foi analisada uma amostra de Grafeno, que corresponde à deposição de nano estruturas de carbono em silício, com finalidades diversas, principalmente na produção de transistores. Portanto, com base nos comportamentos dos pontos experimentais para esse conjunto de amostras, pode-se afirmar que todas, sem exceção, apresentam difusividades térmicas muito baixas, ou seja, da ordem de $\cong 10^{-7}\text{ m}^2/\text{s}$ e enquadram no modelo proposto na figura A.2.1, onde foi feita uma simulação teórica, com base em ajustes multiparamétricos [*F. Macedo, 2001*]. Por essa razão, apenas os gráficos que representam os comportamentos dos pontos experimentais, na mesma frequência de excitação e *scan* de posição, foram apresentados.

Em linhas gerais, é possível destacar uma notória anisotropia das amostras cerâmicas. Além disso, tendo como finalidade a produção desses materiais cerâmicos com Adição de Fibras Naturais para aplicações industriais como isoladores térmicos, a de ressaltar que os comportamentos apresentados por essas amostras nesse trabalho estão de acordo com a simulação teórica. Isso pode ser um fator preponderante para estimar os valores das difusividades térmica, em ordem de grandeza, e dessa forma ratificar as características de isoladores térmicos para esse conjunto de amostras.

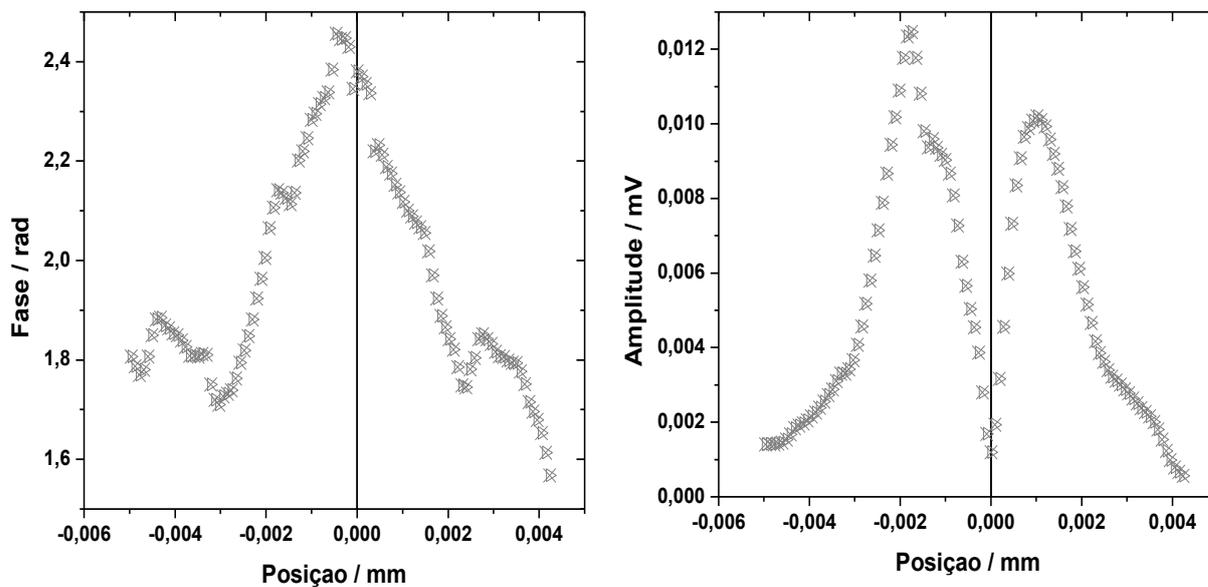
Amostra A10_7

Figura A.4.14: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante A10_7.

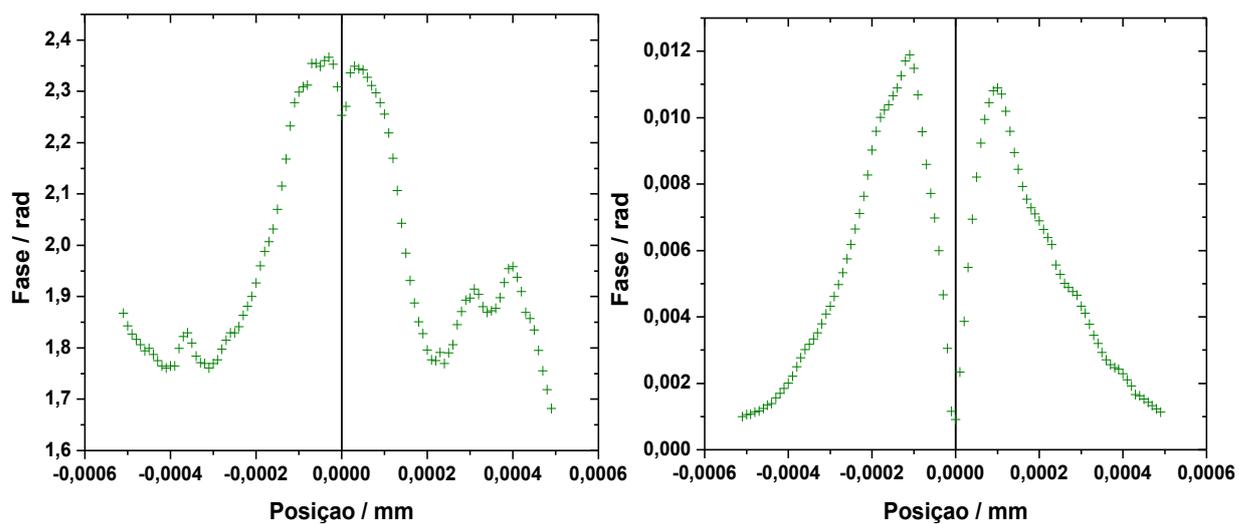
Amostra AqO_1

Figura A.4.15: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante Ag0_1.

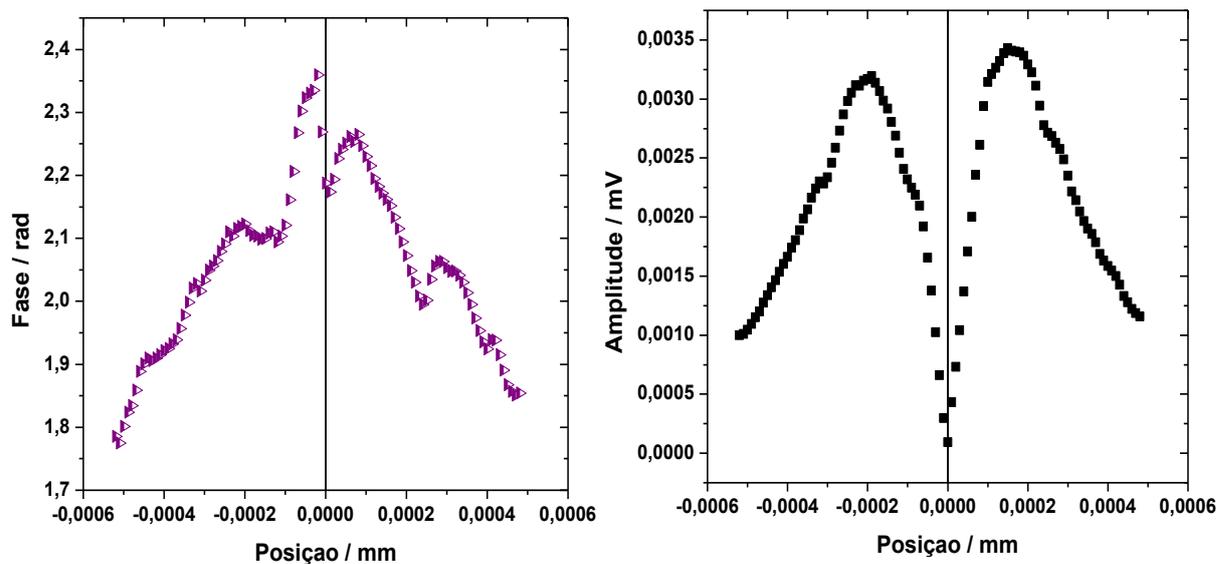
Amostra AO 6

Figura A.4.16: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante A0_6.

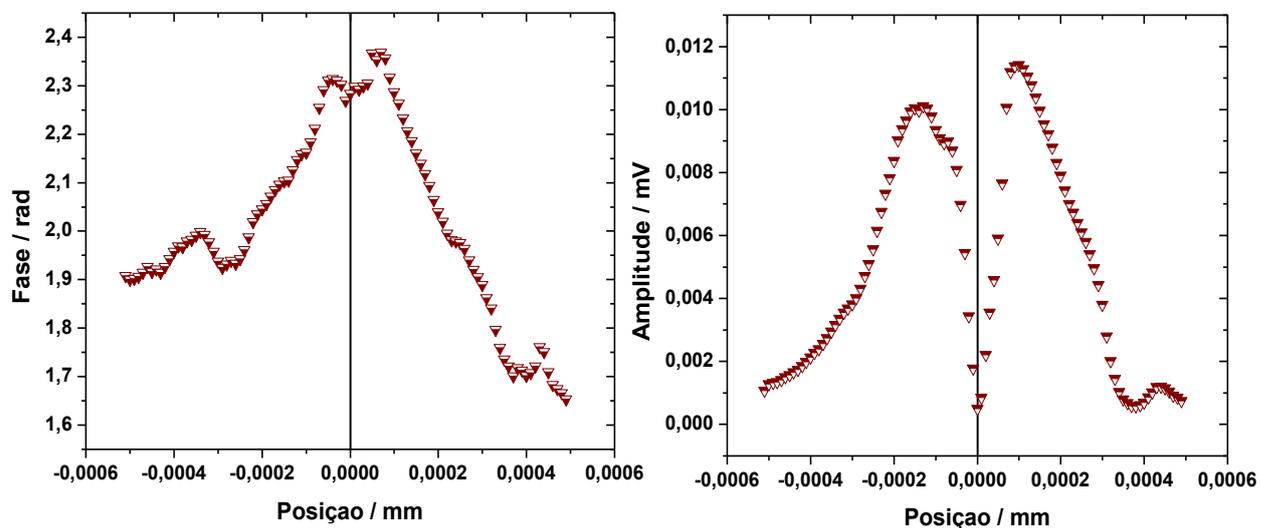
Amostra AS 7_10

Figura A.4.17: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra Cerâmica com Adição de Fibra Natural de Capim Elefante AS 7_10.

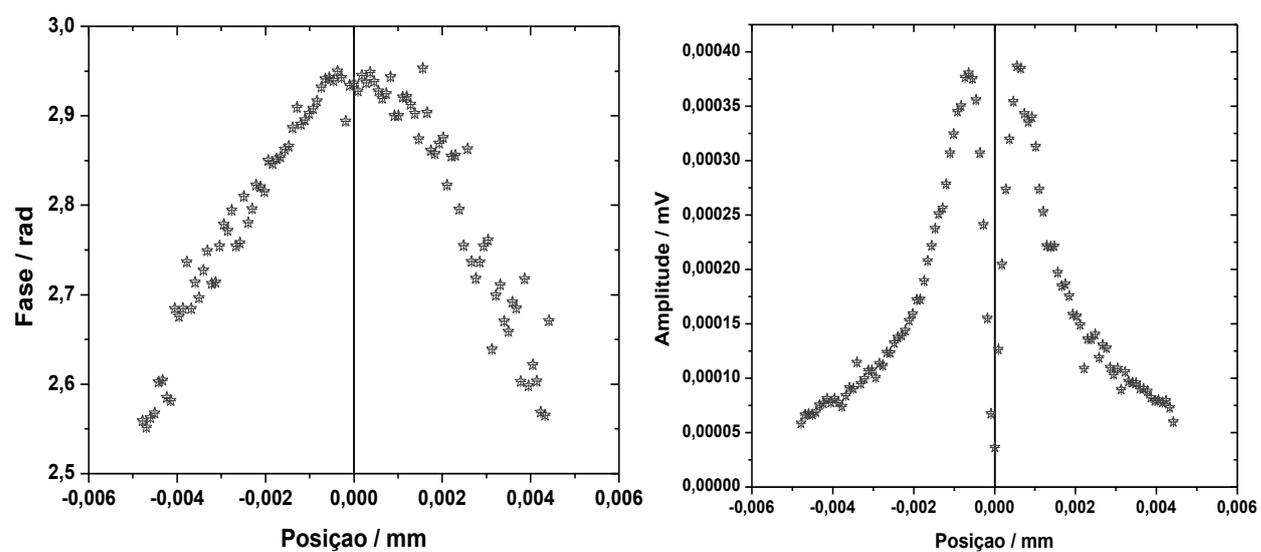
Amostra de Grafeno

Figura A.4.18: Variação da Amplitude e da Fase do Vetor Deflexão da Componente Tangencial para a Amostra de Grafeno.

A.5 Conclusões para as Amostras Analisadas por Deflexão Fototérmica – Efeito Miragem

Uma análise geral dos resultados obtidos e discutidos para o conjunto de amostras analisadas por deflexão fototérmica permite ressaltar algumas particularidades. Entre elas, todas as amostras com difusividades térmicas da ordem de $10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ (M2TM/ sem diamante e C2 a C5), principalmente, e $10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ (MR900_1100 a MR900_1250), destacam-se por apresentarem uma elevação mais acentuada dos pontos experimentais nas curvas da fase e um alargamento entre os picos nas curvas da amplitude da componente tangencial, conforme os gráficos apresentados nas figuras (A.4.4 e A.4.5 a A.4.8) e (A.4.9 a A.4.12), respectivamente. Paradoxalmente, as amostras SP-22, *Glassy Carbon* (Sigradur®), a amostra de Resíduo de Casca de Ovo, o conjunto de amostras de Materiais Cerâmicos (A10_7; AgO_1; AO_6 e AS 7_10) e o Grafeno, apresentam um comportamento diferente das amostras com difusividades térmicas da ordem de ($\alpha \geq 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$), uma vez que, houve um estreitamento dos picos nos gráficos da amplitude e um crescimento menos acentuado dos pontos experimentais nos gráficos da fase. Essas amostras, entretanto, apresentam uma difusividade da ordem de $\alpha \leq 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$, em comparação com as curvas apresentadas na figura A.2.1, onde foi feita uma simulação teórica, com base em ajustes multiparamétricos.

Portanto, a deflexão fototérmica mostrou-se eficaz na caracterização térmica, para o conjunto de amostras com difusividades térmicas com $\alpha \geq 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$, permitindo a aferição direta dos valores, deste parâmetro térmico, ao aplicar o método da fase. Além disso, foi possível realizar um estudo comparativo entre as amostras com difusividade térmica da ordem de $10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$, tendo como referência a simulação teórica apresentada nos gráficos da figura A.2.1. Isso permitiu identificar algumas características adjacentes ao estudo da caracterização térmica, por exemplo, devido à varredura realizada sobre a superfície das amostras pelo feixe de excitação, as curvas experimentais demonstraram, em alguns casos, uma anisotropia na composição da amostra. Esse conjunto de informações associadas torna a deflexão uma técnica competitiva na caracterização térmica para uma gama de materiais sólidos.

Referencial Teórico

A. C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, (1980): *Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect"*. *Appl. Phys. Lett.*, 36, 130.

A. Figari, (1992): *Analytical relations between the phase of the photothermal signal and the thermal wavelength*. *Journal Applied Physics* 71, pp. 3138 – 3142.

A. Gören, P. Prior and F. Macedo, (2010): *A systematic analysis of the influence of the surrounding media in the photothermal beam deflection signal*. *15th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP15)*. *Journal of Physics: Conference Series*, 012085.

A. L. L. Dantas, D. Walton and S.M. Shibli, (1998): *Collinear Mirage Effect Measurement of the Thermal Diffusivity in Ferro fluids*. *Brazilian Journal of Physics* 4. Volume 28, pp. 428 - 433.

A. Salazar and A. Sánchez-Lavega, (1994): *Thermal diffusivity measurements using linear relations from photothermal wave experiments*. *Rev. Sci. Instrum.* 65, 2896.

A. Salazar, A. SánchezLavega, A. Ocáriz, J. Guitonny, G. C. Pandey, D. Fournier, and A. C. Boccara, (1996): *Thermal diffusivity of anisotropic materials by photothermal methods*. *Journal of Applied Physics* 79, 3984.

C. Gruss, B. K. Bein and J. Pelzl, (1999): *Effects of optothermal nonlinearities on photothermal beam deflection*. *Journal Applied Physics* 85, 4176.

D. Fournier, A. C. Boccara, A. Skumanich and N. M. Amer, (1986): *Photothermal investigation of transport in semiconductors: Theory and experiment*. *Journal Applied Physics* 59, 787.

F. Charbonnier and D. Fournier, (1986): *Compact Desing for Photothermal Deflection (Mirage)*. *Spectroscopy and Imaging*. *Rev. Sci. Instrum.* 57, pp. 1126 - 1128.

F. A. L. Machado, M. F. Rodrigues, H. Vargas, M. Filgueira and R. T. Faria Jr., (2008): *Thermal Properties of WC-10 wt. (%) Co Alloys. Materials Research, Volume 11, pp. 37 - 41.*

F. Macedo, (2001): *“A Deflexão Fototérmica e a sua Aplicação à Caracterização Térmica de Sólidos”.* Tese de doutorado. Escola de Ciências da Universidade do Minho, Braga/Portugal.

G. Rousset, F. Charbonnier and F. Lepoutre, (1984): *Influence of radiative and convective transfers in a photothermal experiment Journal Applied Physics. 56, 2093.*

H. S. Bernabé, (2012): *Efeito Miragem resolvido no tempo: teoria e experimentos.* Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de doutor em Física.

J. P. Roger, P. Gleyzes, H. El Rhaleb, D. Fournier and A. C. Boccara, (1995): *Optical and thermal characterization of coatings. Thin Solid Films, 261, pp. 132 - 138.*

J. C. Murphy, L. C. Aamodt and J. W. M. Spicer, (1992): *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena.* A. Mandelis, Elsevier, pp. 41 - 94.

J. C. Murphy and L. C. Aamodt, (1980): *Photothermal Spectroscopy using optical beam probing: Mirage Effect. Journal Applied Physics 51, pp. 4580 - 4588.*

J. C. Murphy and L. C. Aamodt, (1983): *Thermal Effects in Photothermal Spectroscopy and Photothermal Imaging. Journal Applied Physics. 54, 581.*

J. Rantala, Lanhua Wei, P. K. Kuo, J. Jaarinen, M. Luukkala, and R. L. Thomas, (1993): *Determination of thermal diffusivity of lowdiffusivity materials using the mirage method with multiparameter fitting. Journal of Applied Physics 73, pp. 2714 - 2714.*

L. Mota, R. Toledo, F. A. L. Machado, J. N. F. Holanda, H. Vargas and R. T. Faria Jr., (2008): *Thermal characterization of red clay from the Northern Region of*

Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing. *Applied Clay Science*, volume 42, pp. 168 -174.

L. Mota, R. Toledo and R. T. Faria Jr., (2009): *Photothermal survey of red clay: measurements of thermal and structural properties. Applied Clay Science Volume 43, pp. 243 - 247.*

L. Mota, M. G. Silva, V. P. Souza, H. Vargas, V. F. Guimarães and H. R. Paes Jr., (2010): *On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite-yttria stabilized zirconia two-layer systems. Thin Solid Films 519, pp. 938 - 942.*

M. Bertolotti, L. Fabbri, C. Sibilìa, A. Ferrari, N. Sparvieri and G. Suber, (1988): *Photothermal deflection applied to thermal diffusivity measurements of ceramic (ferrite) materials. Journal of Applied Physics D 21, S14.*

M. Bertolotti, G. L. Liakhov, R. Li Voti, S. Paoloni, and C. Sibilìa, (1988): *Analysis of the photothermal deflection technique in the surface reflection scheme: Theory and experiment. Journal of Applied Physics 83, pp. 966 – 982.*

M. Bertolotti, L. Fabbri, C. Sibilìa, A. Ferrari, N. Sparvieri and G. Suber, (1988): *Photothermal deflection applied to thermal diffusivity measurements of ceramic (ferrite) materials. Journal Physics D: Applied Physics 21, pp. S14-S16.*

M. Bertolotti, L. Fabbri, E. Fazio, R. Li Voti, C. Sibilìa, G. Liakhov, and A. Ferrari, (1991): *Influence of probe absorption in the photothermal deflection technique. Journal of Applied Physics 69, pp. 3421 - 3425.*

M. Bertolotti, G. L. Liakhov, R. Li Voti, S. Paoloni, and C. Sibilìa, (1998): *Analysis of the photothermal deflection technique in the surface reflection scheme: Theory and experiment. Journal of Applied Physics 83, pp. 966 - 982.*

L. C. M. Miranda, (1983): *Photothermal Displacement Spectroscopy of Solids: Theory. Appl. Opt. 22, pp. 2882 - 2886.*

P. Prior, (2005): Caracterização Térmica de Novas Ligas Metálicas sem Chumbo Utilizando a Técnica da Deflexão Fototérmica. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, Braga/Portugal.

R. T. Faria Jr., M. F. Rodrigues, I. A. Esquef, H. Vargas and M. Filgueira, (2005): On the thermal characterization of a HPHT sintered WC-15% wt Co hard metal alloy. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Volume 23, pp.115 - 118.

S. E. Bialkovski, (1996): Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. John Wiley & Sons.

W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier, (1981): Photothermal deflection spectroscopy and detection. Appl. Optics, 20, 1333 - 1342.

Apêndice B

De acordo com a descrição feita na seção 3.3.1 sobre a montagem experimental, nesta seção foi realizada uma análise geral sobre o funcionamento dos principais componentes que compõem a montagem experimental, resumidos na montagem experimental na figura 3.3.1.1.

B.1 Laser

O *Laser* Diodo em Estado Sólido (*DPSS*) de Neodímio dopado com YAG consiste em uma ferramenta eficaz no estudo e desenvolvimento das atividades experimentais como fonte de excitação da radiometria e da deflexão, uma vez que alia às suas qualidades, precisão, pequenas dimensões, qualidade do feixe de excitação e linha única de emissão no azul (457 nm), verde (532 nm) ou infravermelho (1064 nm). Nesse trabalho foi utilizado um *laser DPSS*, cujas especificações são: *DPSS Diode-Pumped Solid State, DPSS 532 nm Green Lasers, Model: SDL - 532 – 1000 T e Output Power @ 25 °C 1000 mW – verde*. Nos últimos anos, os *lasers* diodo em estado sólido tornaram-se uma alternativa atrativa em relação aos *lasers* íons de argônio, particularmente, nessa configuração, produz uma saída do feixe no verde 532 nm , combinando alta potência de saída; vida útil elevada; possui excelente estabilidade de saída; fonte coerente de emissão; além de apresentar um baixíssimo consumo de energia e torna-se ideal para as aplicações em laboratório.

A emissão da radiação por um *laser* diodo está associada a um conjunto de parâmetros e fatores que devem funcionar de maneira conjunta, a fim de permitir a amplificação e posterior emissão da radiação. Entre eles, a cavidade laser está relacionada ao conjunto de materiais e mecanismos de operação responsáveis pela emissão da radiação e a sua forma mais fundamental está representada na figura B.1.1:

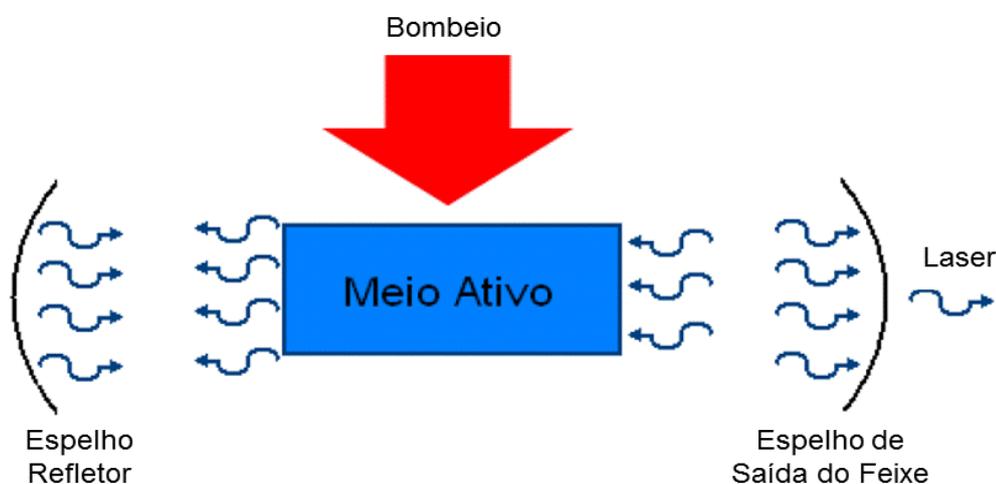


Figura B.1.1: Modelo Esquemático de uma Cavidade Laser Fundamental [T. A. Ortega, 2011].

Na cavidade *laser* ocorre o bombeio cujo principal objetivo se traduz em fornecer energia ao sistema, ou seja, para que o meio ativo realize as transições quânticas necessárias para a produção do feixe. Nesse caso, há absorção da energia proveniente de uma fonte de alimentação pelo meio ativo. O meio ativo pode ser sólido (rubí, Nd:YAG, Nd: YVO₄, Alexandrita), líquido (rodamina 6G, estilbeno, fluoresceína), ou gasoso (HeNe, CO₂, Ar, Kr, XeCl). Além disso, o sistema de espelhos opera como uma cavidade ótica ressonante capaz de amplificar e realimentar o sistema, permitindo dessa forma a reflexão e a transmissão da radiação. A eficiência na produção do feixe dependerá do alinhamento dos raios de curvatura dos espelhos e das propriedades do meio ativo [S. A. Miller, 1968] [W. Koechner, 2006].

O meio ativo é responsável pela absorção e transformação da energia de bombeio em onda eletromagnética (radiação) e podem ser formados por uma gama de elementos químicos combinados de acordo com os interesses vigentes e possuem excelentes propriedades óticas (condizentes à propagação), térmicas (referentes à condução) e não permitir os efeitos de lentes térmicas, o que contribui para maximizar a produção do feixe. Dentre os elementos que podem compor um meio ativo, estão os íons terras raras (Nd, Eu, Ce, Sm, etc), os metais de transição externa (Ti, Ni, Mn, Co, Fe, Cr, V, Sc) e materiais vítreos. Estes quando dopados com alguns desses íons formam os chamados meios ativos [W. Koechner, 2006].

O YAG (Ytrium Aluminium Garnet – Y₃Al₅O₁₂), quando dopado com Neodímio, traduz em um dos meios ativos mais utilizados em *lasers*, principalmente por apresentar excelentes propriedades óticas, mecânicas e cristalinas. Sendo assim, essa combinação está entre as mais utilizadas nas aplicações em *lasers* [W. Koechner, 2006]. A tabela B.1.1 apresenta algumas propriedades relevantes para o Nd: YAG:

Tabela B.1.1: As principais propriedades do Nd: YAG [Fonte: http://www.rp-photonics.com/yag_lasers.html]. Consulta realizada em 27/02/2014.

Parâmetros	Intensidades
Fórmula Química	$\text{Nd}^{+3} + (\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$
Porcentagem de <i>Nd</i> em Peso	0,725
Átomos de <i>Nd</i> / cm^3	$1,38 \times 10^{20}$ átomos
Tempo de Vida de Fluorescência	230 μs
Seção de Choque entre 808nm a 1338nm	$0,7 \times 10^{-19}$ a $1,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$

Com base na diversidade de amostras que foram analisadas no decorrer desse trabalho, fez-se necessário realizar uma curva de calibração da potência do *laser* em função da corrente, a fim de estimar quais as condições necessárias de trabalho para o conjunto de amostras estudadas. Isso tem fundamento no que tange a preocupação em conservar a morfologia, composição e estrutura das amostras, uma vez que qualquer erro experimental cometido, por exemplo, o uso de uma potência desnecessária, poderá danificar a amostra e comprometer dessa maneira às quantificações das propriedades térmicas, mas também óticas, morfológicas, estruturais, entre outras. A figura B.1.2 estabelece a relação entre os vários valores para a potência *laser* em função das correntes de funcionamento. Como pode ser visto a relação entre essas duas grandezas é praticamente linear:

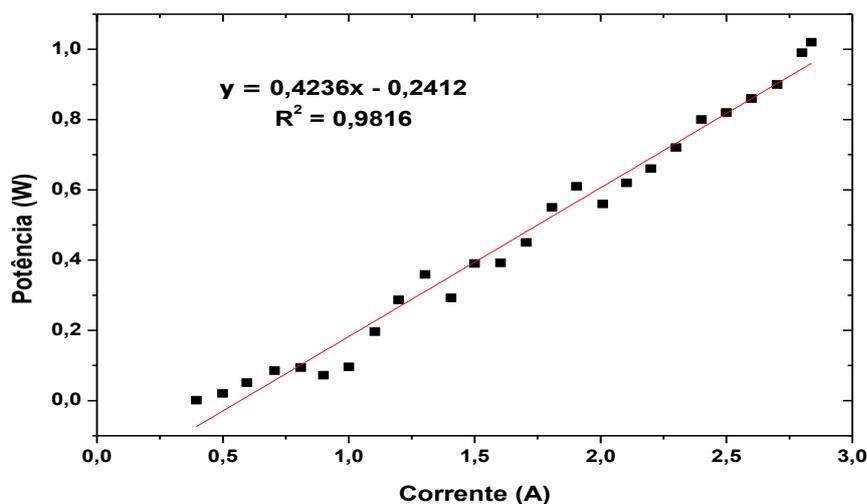


Figura B.1.2: Curva de Calibração da Potência do Laser em Função da Corrente.

B.2 Modulador Ótico - Acústico

Os moduladores ótico-acústico (OAM), também definidos como células de *Bragg*, possuem diversas aplicações, dentre elas a sua utilização em impressoras, meios de telecomunicações para modulação do sinal e no caso específico deste trabalho, o modelo *OAM ME 40* foi utilizado para compor o arranjo experimental da radiometria e da deflexão. Basicamente esse tipo de equipamento utiliza-se do efeito ótico-acústico de difração para transformar a frequência de uma onda eletromagnética no visível em frequências menores, em particular as radiofrequências. O modulador ótico-acústico é constituído de um pequeno cristal, o qual é excitado por um transdutor piezo-elétrico capaz de gerar ondas acústicas de frequência (variável), posto de maneira a permanecer perpendicular à direção de propagação do feixe. A propagação das ondas sonoras no cristal implica uma mudança periódica do seu índice de refração, permitindo que a luz incidente sofra múltiplas refrações, a qual se assemelha ao espalhamento de *Bragg* de uma onda luminosa.

O efeito de piezo-eletricidade é descrito pela reciprocidade de uma ação mecânica e tensão elétrica em sólidos. Nesse trabalho, foi utilizado um modulador ótico-acústico, cujo efeito de piezo-eletricidade é resultante da aplicação de uma tensão elétrica a um cristal. Na superfície deste, há um deslocamento de cargas elétricas contribuindo para a formação de dipolos microscópicos no interior do cristal. A contribuição de todos os dipolos permite mensurar uma diferença de potencial, passíveis de vibrações mecânicas. Tais vibrações no transdutor piezo-elétrico, também denominado *PZT* (piezo transducer), podem ser eletricamente excitadas e gerarem tensões elétricas. Esse tipo de efeito somente ocorre em materiais não condutores. As frequências de vibração estão relacionadas às dimensões do transdutor e à velocidade de propagação do som no mesmo, sendo esta uma constante. A figura B.2.1 representa um desenho esquemático do funcionamento do modulador ótico-acústico:

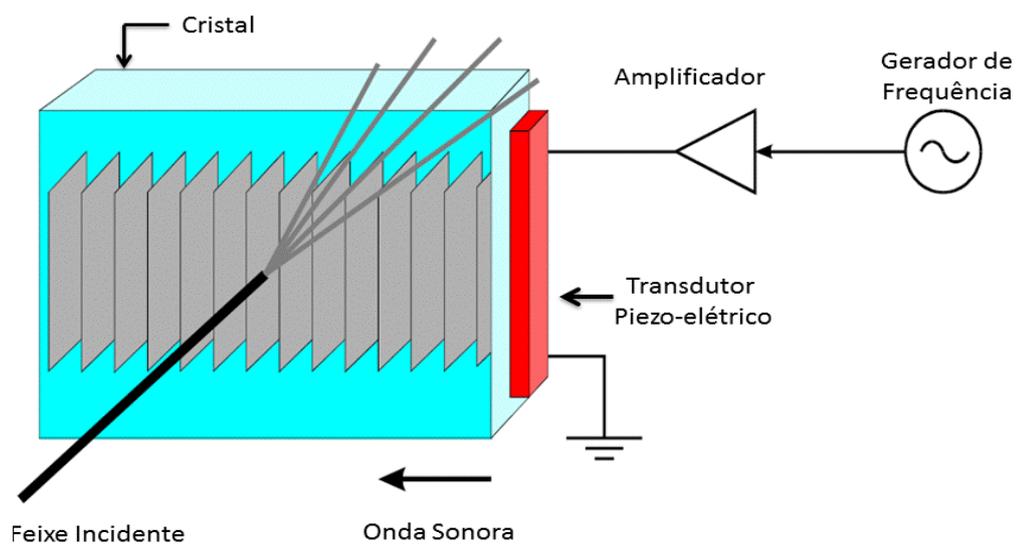


Figura B.2.1: Princípio de Funcionamento de um Modulador Ótico-Acústico [W. Courteille, 2013].

B.3 Detector no Infravermelho

O detector utilizado no arranjo experimental da radiometria é um Detector de Telureto de Cádmio-Mercúrio modelo (MCT-HgCdTe) *J15D12-M204-S04M-60* (IR - 2 a 12 μm) (*EG&G Judson Technologies*). Ele opera como um elemento de fotocondutividade que sofre uma mudança em sua resistência proporcional à incidência de radiação infravermelha. A variação da resistência (ΔR_D) é convertida em uma variação de voltagem (ΔV) aplicando uma corrente constante de polarização pelo detector como mostra a figura B.3.1. A otimização da corrente de polarização depende das características individuais dos detectores, tais como o suas dimensões e a resposta espectral.

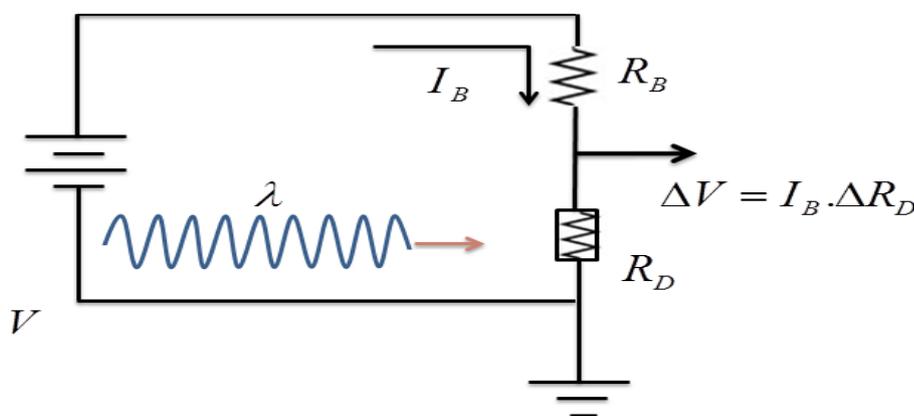


Figura B.3.1: Esquema Operacional do Detector de Fotocondutividade [*Judson Technologies, 2000*].

Os Detectores de Telureto de Cádmio dopado com Mercúrio (HgCdTe) necessitam operar em um intervalo de temperatura compreendido entre 77 a 87 K, a fim de evitar correntes parasitas criadas pelo próprio detector e aumentar o ruído do sistema prejudicando a aferição dos sinais, uma vez que são informações relativamente sensíveis. Sendo assim, é fundamental adicionar nitrogênio líquido em um dos seus compartimentos para assegurar a faixa de temperaturas recomendada pelo fabricante. Isso permite maximizar a coleta dos sinais durante a realização da atividade experimental e posterior aquisição dos dados. Além disso, são dispositivos de baixa impedância, por essa razão exigem pré-amplificadores conjugados ao sistema.

B.4 Amplificador *Lock-in* SR830 DPS

Os amplificadores *Lock-in* (amplificador síncrono de seguimento de fase) podem ser utilizados para medir sinais AC com variações muito pequenas, da ordem de nano volts, de grandezas físicas, a citar amplitude, fase e frequência, mesmo na presença de ruído. O amplificador *Lock-in* utiliza uma técnica conhecida como *phase-sensitive detection (PSD)* para medir apenas uma componente do sinal, que recebe a uma determinada frequência filtrando todas as outras (consideradas ruído). O ruído, em uma medição, pode ser definido como todo sinal que apresenta determinada contribuição, mas que não se deve ao parâmetro que se quer medir. O ruído tende a se dispersar por um espectro alargado de frequências, às vezes sobrepondo os sinais pretendidos. Logo, mesmo que o ruído e o sinal sejam indistinguíveis no domínio temporal, desde que o sinal tenha uma banda de frequência definida e não haja nenhum pico correspondente de ruído dentro dessa banda de frequência, o ruído e o sinal podem ser separados no domínio das frequências [L. A. Barragan et al, 2001]. No início, os *Lock-ins* foram aplicados com técnicas analógicas. Porém, a partir da década de 80, tornou-se cada vez mais reconhecido, que as técnicas digitais poderiam maximizar e potencializar certos aspectos, quanto ao desempenho dos *Lock-ins*. Nesse contexto, foi aprimorada a extensão da faixa de frequência de operação para valores arbitrariamente baixos; extensão das constantes de tempo e de filtro para ambos os valores mais curtos e mais longos; a rejeição da DC indesejada e sinais de baixa frequência [L. A. Barragan et al, 2001].

Medições com um *Lock-in* exigem uma referência de frequência. Tipicamente um experimento é excitado a uma frequência fixa (de oscilador ou gerador de função) e o *Lock-in* detecta a resposta a partir da frequência de referência. O **SR830** gera sua própria onda senoidal, mostrado na figura B.4.1, o sinal de referência é uma onda quadrada de referência ω_{ref} , onde o sinal de referência do *Lock-in* é $V_L \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref})$, em que o índice $L \rightarrow \text{Lock-in}$, $ref \rightarrow \text{referência}$ e V_L é a amplitude do sinal [Stanford Research Systems, 2011].

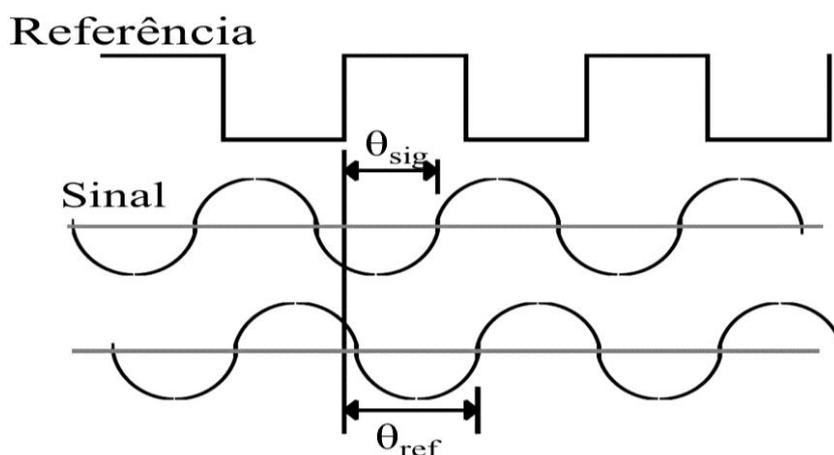


Figura B.4.1: Sinais de Referência do *Lock-in* [Stanford Research Systems, 2011].

O amplificador *Lock-in* SR830 fornece alto desempenho. O SR830 exibe simultaneamente a amplitude e fase de um sinal. O *Lock-in* utiliza um processador de sinal digital (*DSP*) para substituir os moduladores, filtros de saída e amplificadores encontrados em *Lock-ins* convencionais. O SR830 fornece um desempenho impecável, com alcance de 1 *Hz* a 102 *KHz* e 100 *dB* de reserva dinâmica de deriva livre. O SR830 amplifica o sinal e, em seguida, multiplica-o pela referência do *Lock-in* usando um detector sensível, ou multiplicador de fase. A saída do *PSD* é simplesmente o produto de duas ondas senoidais, onde a saída *PSD* equivale a dois sinais *AC*, um para a diferença de frequências ($\omega_{ref} - \omega_L$) e outro para a soma das frequências ($\omega_{ref} + \omega_L$). Contudo, se a entrada é composta de sinal mais ruído, o *PSD* e o filtro “passa-baixa” apenas detectarão sinais, cujas frequências, são muito próximas da frequência de referência do *Lock-in*. Os sinais do ruído para as frequências distantes daquela de referência são atenuadas na saída *PSD* pelo filtro “passa-baixa”. Quando há ocorrência de ruído em frequências muito próximas da frequência de referência resultará em saídas muito baixas *AC* da *PSD*. Sua atenuação depende da largura de banda de um filtro passa baixo e *roll-off*. A largura de banda mais estreita irá remover as fontes de ruído muito perto da frequência de referência, a maior largura de banda permite que estes sinais passem. A largura de banda de filtro de baixa passagem determina a largura de banda de detecção. Apenas o sinal na frequência de referência resultará em uma saída verdadeiramente *DC* e não será afetada pelo filtro “passa-baixa”, sendo este o sinal a ser medido [Stanford Research Systems, 2011].

Nesse contexto é importante que a frequência de referência do *Lock-in* seja a mesma que a frequência do sinal, ou seja, ($\omega_{ref} = \omega_L$). Não somente as frequências tem que ser as mesmas, mas também os sinais da fase não podem mudar com o tempo. Neste caso, a referência é fornecida pela fonte de excitação (o gerador de função). Isso é chamado de uma fonte de referência externa. Em muitas situações, o oscilador interno do SR830 pode ser utilizado e funciona como um gerador de função (com saída senoidal variável e uma sincronização TTL) que é sempre de fase bloqueada para o oscilador de referência. A saída da PSD é proporcional à $V_{sig} \cos \theta$, onde $\theta = \theta_{sig} - \theta_{ref}$. Nesta ótica, θ é a diferença de fase entre o sinal e o oscilador de referência do *Lock-in*. Ao ajustar θ_{ref} , fazendo-o igual à zero, situação em que se mede V_{sig} e ($\cos \theta = 1$). No entanto, se $\theta = 90^\circ$, não haverá nenhuma saída. Um *Lock-in*, com uma única PSD, denomina-se monofásico e a sua saída é $V_{sig} \cos \theta$ [Stanford Research Systems, 2011].

O SR830 multiplica o sinal de uma onda de seno pura na frequência de referência. Todos os componentes do sinal de entrada são multiplicados pela referência simultaneamente. Matematicamente, ondas senoidais de diferentes frequências são ortogonais, ou seja, a média do produto de duas ondas senoidais é zero, a menos que as frequências sejam exatamente as mesmas. No SR830, o produto desta multiplicação produz um sinal de saída DC proporcional a componente do sinal, cuja frequência está associada à frequência de referência. O filtro “passa baixo” que segue o multiplicador fornece o cálculo da média, que remove os produtos de referência com componentes em todas as outras frequências. O SR830, por multiplicar o sinal de uma onda senoidal pura, mede a única componente de Fourier (senoidal) do sinal na frequência de referência. Por exemplo, se o sinal de entrada é uma onda quadrada simples na frequência f , a onda quadrada é na verdade composta de muitas ondas senoidais em múltiplos de f com amplitudes e fases cuidadosamente relacionadas [Stanford Research Systems, 2011].

Em linhas gerais, a entrada consiste do sinal mais o ruído, em que este é considerado a variação dos sinais em todas as frequências. O *Lock-in* ideal só responde ao ruído durante a frequência de referência. O ruído em outras frequências é removido pelo filtro “passa baixo” seguido do multiplicador. Este “estreitamento da

largura de banda" é a principal vantagem que um amplificador *Lock-in* fornece. Este requer um oscilador de referência com a fase e a frequência do sinal. Em geral, isto é realizado por um oscilador de bloqueio de fase interna a um sinal de referência fornecido externamente. Este sinal de referência normalmente vem da fonte (*laser*, por exemplo) do sinal que está a proporcionar a excitação para o experimento. O oscilador interno no SR830 é basicamente um gerador de função com saídas de sincronização *seno* e *TTL*. O oscilador gera uma onda senoidal sintetizada de maneira digital. O processador de sinal digital, ou *DSP*, envia os valores dos senos computados para um conversor digital-para-analógico *16 bit* a cada $4 \mu s$. Um filtro converte este sinal em uma onda senoidal de baixa distorção. A onda senoidal do oscilador interno é mostrada no *SINE OUT BNC* no painel frontal. A amplitude desta saída pode ser ajustada de $4 mV$ a $5 V$ [*Stanford Research Systems, 2011*].

B.5 Lentes de Fluoreto de Bário

Na montagem experimental foram utilizadas duas lentes de fluoreto de bário (BaF_2). A escolha desse tipo de lente, ao invés das usualmente utilizadas em outros sistemas, por exemplo, as de seleneto de zinco ($ZnSe$), é consequência de suas propriedades únicas. Entre elas, destacam-se a transmitância superior aos 90 % entre o intervalo de 2 a 12 μm , em conformidade com a figura B.5.1, o que proporciona um alargamento da faixa de trabalho, uma vez que as demais lentes perdem essa potencialidade por volta dos 10 μm . Em concordância com a faixa espectral de detecção do detector descrito na seção B.3, torna-se relevante a escolha e utilização das lentes de fluoreto de bário.

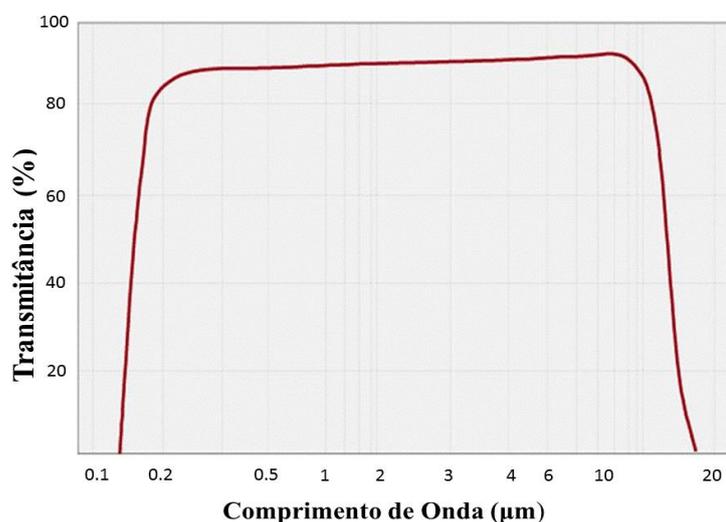


Figura B.5.1: Espectro de Transmitância da Lente de Fluoreto de Bário BaF_2 .

A tabela B.5.1 resume algumas das principais propriedades das lentes de fluoreto de bário utilizadas neste trabalho:

Tabela B.5.1: Principais Propriedades das Lentes de Fluoreto de Bário (BaF_2).

Lentes de Fluoreto de Bário IR (BaF_2) – Ópticamente Polida			
Faixa de Transmissão	(0,14 a 14) μm	Espessura central	9,64 \pm 0,1 mm
Índice de Refração	1,47 / 633 nm	Decaimento	2,32 mm
Distância Focal	152,48 mm	Constante Dielétrica	7,33 / f = 2MHz
Densidade	4,89 g/cm ³	Condutividade Térmica	10,9 (W/mK) / 305 K
Diâmetro	50 mm	Ponto de Fusão	1386 °C

Referencial Teórico

Judson, (2000): *Technologies J15D Series HgCdTe Detectors. Operating Instructions. PB 212, October.*

L. A. Barragan, J. I. Artigas, R. Alonso and F. Villuedas, (2001): *A modular low-cost, digital signal processor-based lock-in card for measuring optical attenuation. Review of Scientific Instruments, 72(1): pp. 247 - 251.*

S. A. Miller, (1968): *Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate. Physical Review. Vol. 168, number 3, pp. 964-969.*

Stanford Research Systems, (2011): *MODEL SR830 DSP Lock-In Amplifier. 1290-D Reamwood Avenue Sunnyvale, California 94089 Phone: (408) 744-9040 • Fax: (408) 744-9049 email: info@thinkSRS / www.thinkSRS.com. Copyright© 1993, 2011 by SRS, Inc.*

T. A. Ortega, (2011): *Laser Self-Raman Dobrado Intracavidade de Alta Potência CW Operante na Região Amarela do Espectro Eletromagnético de Aplicações Oftalmológicas. Dissertação de Mestrado em Ciência – Área de Concentração: Física Aplicada. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.*

W. Courteille, (2013): *Laboratório de Ótica Quântica Avançada. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo, 6 de setembro.*

W. Koecher, (2006): *Solid-State Laser Engineering, 6th Edition. USA: Springer-Verlag.*