

ANTONIO CARLOS BENTO

Este exemplar corresponde à versão final  
da Tese defendida pelo aluno Antônio Carlos  
Bento e aprovada pela comissão julgadora

Campinas 22/11/90  
*[Assinatura]*

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
TÉRMICAS DE MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA  
FOTOACÚSTICA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**1990**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

ANTONIO CARLOS BENTO

**CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
TÉRMICAS DE MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA  
FOTOACÚSTICA**

**Orientador:  
Prof. Dr. Helion Vargas**

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb  
Wataghin da UNICAMP para obtenção do  
título de Doutor em Física.

**Dezembro – 1990**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

CLASSIF. ....
AUTOR .....
V. .... EX. ....
TOMBO 07/ 13274

n

I. FÍSICA - UNICAMP		
n.º	.....	
n.º	.....	
ed.	v.	ex.
n.º tombo	T.D. 1804	
1510474		

CM 000 10422 L

**À Lurdes e Adriano**

# Agradecimentos

- Ao professor Dr. Helion Vargas por sua dedicada orientação durante a realização deste trabalho.
- Aos professores Luis C. M. Miranda, Dr. Flávio C. G. Gandra pelas contribuições e sugestões.
- Aos professores: Dr. Edson C. da Silva, Dr. Luis C.M. Miranda e Dr. Flávio C.G. Gandra pelas contribuições e sugestões nos trabalhos.
- Ao pessoal do laboratório: professor Dr. Curt E. Hennies, Neto, Alexandre, Guilherme, Ossamu, Mansanares e Valéria pela convivência e amizade.
- Aos professores: Dr. Lisandro, Dra. Iris, Dr. Sérgio Gama, Renato Jardim, pelo preparo de amostras e análise por raios-X.
- Aos técnicos de apoio: Marcinha, Rangel, Sr. Emílio, Vanderlei e Dinah pelo auxílio nos experimentos, preparo de amostras e de peças mecânicas.
- Ao CTI - Campinas pela microscopia eletrônica, professor Dr. Curt, Sebastião e Marilda pelo acompanhamento dessas medidas.
- Aos amigos Facin, Sasaki, Marcos Neves, e em especial ao Mauro e Norberto pela amizade constante e apoio durante o desenvolvimento desse trabalho.
- Aos meus pais e irmãos, e à família Mesquita, pelo apoio emocional.
- Ao CNPq, Capes e UEM-Maringá, pelo apoio financeiro.
- Aos amigos Mansanares, Ossamu, Dinah, Mauro, Alexandre pela essencial ajuda na confecção da tese.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

# Resumo

Neste trabalho é discutida a caracterização térmica de várias amostras de quartzos, vidros e cerâmicas supercondutoras de alto  $T_c$ , usando métodos fotoacústicos. A grandeza física utilizada como parâmetro térmico é a Difusividade Térmica, que é monitorada por meio de dados da fase do sinal fotoacústico.

Uma configuração simples para um detector fotoacústico de raios-X é apresentada e demonstrada experimentalmente. Nesta configuração o detector é denominado "Célula Aberta". A câmara frontal de um microfone de eletreto comercial serve como meio transdutor para a fotoacústica convencional. O sinal observado é discutido tomando-se por base, o modelo de difusão térmica para a geração fotoacústica.

A Difusividade Térmica, Calor Específico e Resistividade Elétrica de lâminas de Paládio são medidas para diferentes concentrações de Hidrogênio, para uma única hidrogenação. Para uma concentração  $X=0,20H/Pd$ , essas medidas são feitas em função do número de ciclos de hidrogenação. É mostrado que, repetidas hidrogenações induzem efeitos de envelhecimento na amostra, e isto pode conduzir a resultados errôneos. Os resultados para as medidas de propriedades térmicas no primeiro ciclo de hidrogenação, refletem uma transição entre a fase- $\alpha$  e fase- $\beta$  para o  $Pd-H_x$ , em função do aumento da concentração.

# Summary

The photoacoustic thermal characterization of some quartz, glasses and high-Tc superconductor samples is discussed. The physical quantity used as a thermal monitoring parameter is the thermal diffusivity, which is measured using the photoacoustic phase data.

A simple "Open-Cell" configuration photoacoustic X-ray detector is experimentally demonstrated. The front air chamber of a commercial electret microphone is used as the transducer medium of conventional photoacoustic. The observed signal is well discussed by the thermal diffusion model for the photoacoustic signal.

Thermal diffusivity, specific heat and electrical resistivity measurements were performed on Palladium foils with several Hydrogen concentration for one cycle and also for  $X = 0, 2H/Pd$  as function of the cycling number. It is shown that repeating the hydrogenation process with the sample induces aging effects heading erroneous results. The results for the thermal properties measurements on single cycled palladium samples reflected the phase transition between  $\alpha$ -phase and  $\beta$ -phase as the hydrogen concentration is increased.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Efeito Fotoacústico: Generalidades.</b>	<b>1</b>
1.1	Efeito Fotoacústico e Grandezas Consideradas. . . . .	2
1.2	Geração do Sinal Fotoacústico. . . . .	5
1.3	Modelos Teóricos. . . . .	6
1.3.1	Difusão Térmica . . . . .	6
1.3.2	Contribuição Termoelástica . . . . .	14
1.3.3	Expansão Térmica . . . . .	18
1.4	Parâmetros Mensuráveis. . . . .	21
1.4.1	Intensidade do Sinal . . . . .	21
1.4.2	Fase do Sinal . . . . .	22
1.5	Exploração Desses Modelos. . . . .	23
1.5.1	Quanto às Propriedades Ópticas e Térmicas . . . . .	23
1.5.2	Quanto à Dependência do Sinal com a Frequência de Modulação. . . . .	24
<b>2</b>	<b>Técnicas Experimentais, Montagens e Preparação de Amostras</b>	<b>29</b>
2.1	Técnicas para Medida da Difusividade Térmica ( $\alpha$ ). . . . .	29



2.1.1	Técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes - T2F . . . . .	29
2.1.2	Técnica da Dependência do Sinal Traseiro . . . . .	30
2.1.3	Exploração do Efeito Termoelástico . . . . .	32
2.1.4	Arranjo Experimental . . . . .	33
2.2	Técnicas Complementares Utilizadas. . . . .	36
2.2.1	Medidas de Condutividade Térmica (K) . . . . .	36
2.2.2	Medidas de Calor Específico (Cp) . . . . .	38
2.2.3	Medidas de Resistividade Elétrica ( $\rho$ ) . . . . .	40
2.3	Preparação das Amostras. . . . .	41
2.3.1	Quartzos Naturais e Vidros Dopados com CoO . . . . .	41
2.3.2	Cerâmicas Supercondutoras Dopadas com MnO . . . . .	41
2.3.3	Paládio: . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Caracterização de Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas de Quartzos, Vidros e Cerâmicas.</b>	<b>47</b>
3.1	Transporte de Calor em Sólidos . . . . .	47
3.1.1	Condução Térmica. . . . .	47
3.1.2	Difusão Térmica e Sensibilidade da Difusividade Térmica . . . .	48
3.2	Estudo de Materiais Transparentes : Quartzos Naturais e Vidros Soda-Lime. . . . .	50
3.2.1	Determinação da Difusividade Térmica de Quartzos Naturais .	51
3.2.2	Estudo do Efeito do CoO na Matriz Soda-Lime e Difusividade Térmica Efetiva . . . . .	55

3.2.3	Estudo da Difusividade Térmica em Amostras Anisotrópicas: Quartzo e Ametista . . . . .	59
3.3	Estudo de Materiais Opacos: Cerâmicas Supercondutoras $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ dopadas com <i>Mn</i> . . . . .	62
3.3.1	Influência dos Parâmetros Externos e do Processo de Sinte- rização na Microestrutura . . . . .	62
3.3.2	Medidas de Resistividade Elétrica, Condutividade Térmica, Di- fusividade Térmica e Correlação com a Microestrutura . . . . .	66
4	Utilização da Célula Aberta na Detecção de Raios-X	75
4.1	A Célula Aberta. . . . .	76
4.1.1	Geometria e Voltagem Induzida: . . . . .	76
4.1.2	Variação da Pressão da Célula . . . . .	78
4.1.3	Montagem Experimental . . . . .	79
4.2	Resultados Experimentais e Discussão. . . . .	81
4.2.1	Resposta em Frequência . . . . .	81
4.2.2	Resultado para o Chumbo e Polietileno de Alta Densidade . . . . .	82
4.3	Comentário Final. . . . .	86
5	Propriedades Térmicas, Elétricas e Mecânicas do Paládio Hidroge- nado.	89
5.1	Introdução . . . . .	89
5.1.1	Hidrogênio em Metais: Paládio. . . . .	90
5.1.2	Dispositivos para Hidrogenação com Gás . . . . .	90

5.1.3	Propriedades Gerais . . . . .	91
5.2	Resultados Experimentais I: Efeito da Ciclagem Sobre a Difusividade Térmica. . . . .	94
5.2.1	Sistemática Adotada na Hidrogenação . . . . .	94
5.2.2	Medida da Difusividade Térmica em Função da Ciclagem. . . . .	95
5.2.3	Comentários . . . . .	101
5.3	Resultados Experimentais II: Efeito da Concentração nas Propriedades Térmicas e Elétricas, obtidas por três técnicas independentes. . . . .	102
5.3.1	Correlação Entre $\alpha$ , $\rho$ , $C_p$ . . . . .	102
5.3.2	Medida da Difusividade Térmica $\alpha$ . . . . .	103
5.3.3	Medida da Resistividade Elétrica $\rho$ . . . . .	105
5.3.4	Medida do Calor Específico $C_p$ . . . . .	105
5.3.5	Discussão . . . . .	108
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>115</b>

# Apresentação

Atualmente, Técnicas Fotoacústicas e Fototérmicas têm sido muito atuantes em pesquisas na área de Física Aplicada. Esses termos implicam que ondas acústicas ou ondas termoelásticas são geradas por qualquer tipo de radiação absorvida por um material. A radiação incidente pode ser a eletromagnética, compreendida entre ondas de rádio e raios-X, feixes de elétrons, ultra-som, etc. O princípio básico destas técnicas é a detecção do calor gerado por processos de desexcitação não-radiativos, resultante da absorção de radiação modulada.

A presente dissertação é constituída de cinco capítulos independentes entre si e organizados da seguinte forma:

No Capítulo 1 são descritos aspectos da teoria que envolvem o efeito fotoacústico. São apresentados alguns modelos teóricos, que são discutidos em termos da geração e análise do sinal fotoacústico para diversos casos limites.

As técnicas experimentais utilizadas, bem como os detalhes sobre a preparação das amostras, são descritas no Capítulo 2.

Os resultados experimentais, correspondentes às medidas da difusividade térmica de materiais transparentes (quartzos e vidros) e opacos (cerâmicas supercondutoras), são descritos no Capítulo 3.

No Capítulo 4 uma nova técnica fotoacústica, para detecção de raios-X é apresentada e testada em sistemas particulares, Pb(chumbo) e PEAD (polietileno de alta densidade).

O Capítulo 5 tem como tema central medidas térmicas e elétricas do Paládio Hidrogenado. Os resultados são discutidos e analisados tendo-se como base os procedimentos de preparo e de hidrogenação das amostras. Uma correlação entre as propriedades medidas é demonstrada, através de três técnicas independentes.

O Capítulo 6 é constituído das conclusões finais e perspectivas.

Durante o desenvolvimento deste programa os seguintes trabalhos foram publicados:

- Photoacoustic Characterization of Quartz: Thermal Diffusivity; *Bento, A. C.*; Vargas, H.; Aguiar, M. M. F.; Miranda, L. C. M.; *Phys. Chem. Glasses* **28**(3),127(1987).
- Photoacoustic Measurement of the Thermal Diffusivity of CoO-Doped Soda-Lime Glasses Baesso, M. L.; Arguello, Z. P.; *Bento, A. C.*; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Anais do 5th International Topical Meeting on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, 27-30 Jul, Heidelberg - Alemanha Ocidental*; ed. P. Hess e J. Pelzl; Springer-Verlag; *Photoac. Phototh. Phen.* **01**,272(1987).
- Photoacoustic Characterization of CoO-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity; Baesso, M. L.; Arguello, Z. P.; *Bento, A. C.*; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Optical Science* **58**,351(1987).
- Photoacoustic Measurement of the Thermal Diffusivity of Anisotropic Samples Using the Phase-Lag Method; *Bento, A. C.*; Mansanares, A. M.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Phys. Chem. Glasses* **30**,160(1989).
- Photoacoustic Characterization of Superconducting Oxides: Thermal Diffusivity; da Silva, E. C.; Vargas, H.; *Bento, A. C.*; Jardim, R. F.; Gama, S.; *Proceeding of I-LACTHTS, 4-6 May, Rio de Janeiro. Progr. Hight. Temp. Superconc.* **9**,331(1988)
- Microstructure induced anomalous thermal conductivity and diffusivity in  $Y_1Ba_2(Cu_{1-x} - Mn_x)_3O_{7-\delta}$  compounds; Jardim, R. F.; Machado, F. L. A.; Gama, S.; *Bento, A. C.*; *Physica C em publicação*.
- Photoacoustic Measurement of the Thermal Properties of Two-Layer Systems; Mansanares, A. M.; *Bento, A. C.*; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L. C. M.; *Phys. Rev. B* **42**,4477(1990).

- Open Photoacoustic Cell X-Ray Detection; *Bento, A. C.*; Aguiar, M. M. F.; Vargas, H.; da Silva, M. D.; Bandeira, I. N.; Miranda, L. C. M.; *Appl. Phys.* **B48**,269(1989).
- Estudo de Propriedades Térmicas e Elétricas do Paládio Hidrogenado em Função da concentração e ciclagem; *Bento, A. C.*; Queiroz, R. S.; Neto, A. M.; Gandra, F. G.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; 9<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro-São Paulo; 9<sup>o</sup> CBECIMAT **01**,114(1990).
- Thermal Diffusivity of Palladium-Hydrogen Systems at Room Temperature Using Photothermal Detection; *Bento, A. C.*; Gandra, F. G.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Phys. Rev. Lett.* (*no prelo*).

# Capítulo 1

## Efeito Fotoacústico: Generalidades.

### Introdução

O efeito sonoro devido ao aquecimento de um sólido, que absorve radiação modulada, já é conhecido desde o final do século XVIII e foi primeiramente descoberto por Bell [1].

Atualmente, os conceitos envolvidos na geração de calor por um material têm sido muito explorados e quando o calor é gerado pela absorção de radiação, temos o “efeito fototérmico”.

Com a melhor compreensão física desse efeito e a elaboração de modelos para tratá-lo como um “fenômeno de ondas de calor”, várias técnicas de detecção foram desenvolvidas, visando estudar a transferência de calor para o meio circundante.

Todas as técnicas fototérmicas possibilitam uma detecção sensível e a identificação precisa de várias propriedades particulares do material. Além disso, elas têm como características em comum a detecção do calor gerado no material. Algumas das técnicas experimentais mais comumente utilizadas são:

Deflexão Fototérmica do Feixe de Prova-OB [2], Radiometria Fototérmica-PTR [3], Detecção Fotopiroclétrica-PP [4]–[5], Detecção Piezoelétrica [6], Célula Aberta-OPC [7] e Detecção Fotoacústica-PA [8].

A técnica PA é a mais antiga de todas e foi a que inspirou o desenvolvimento das demais. Mais detalhes sobre cada técnica, e também aplicações no estudo de materiais, são apresentados no artigo de revisão de Vargas e Miranda [9].

Tomando por base a técnica fotoacústica, faremos neste capítulo uma explanação de alguns dos modelos fotoacústicos explorados e de que forma eles podem ser aplicados a um sistema em particular.

## 1.1 Efeito Fotoacústico e Grandezas Consideradas.

Considerando-se uma câmara fechada com gás, pode-se dizer que o efeito fotoacústico consiste, basicamente, na expansão e contração do gás em contato com a amostra, quando radiação modulada é absorvida. Esse efeito baseia-se no fato de que todo o calor gerado na amostra é transferido para o gás. Somente uma pequena camada responde termicamente às variações de temperatura na superfície do material. A expansão e contração do gás gera uma variação de pressão na célula fotoacústica, que é detectada por um microfone.

A quantidade de calor gerado no material é proporcional à variação de pressão na célula. A intensidade do sinal está, então, diretamente relacionada com a quantidade de radiação absorvida.

As grandezas consideradas no efeito fotoacústico podem ser enquadradas como Geométricas, Ópticas e Térmicas, e constituem a base completa da teoria envolvida nesse fenômeno. No modelo de Rosencwaig-Gersho [8], para uma célula cilíndrica, essas grandezas são definidas de acordo com a Figura 1.1 e listadas na Tabela 1.1.



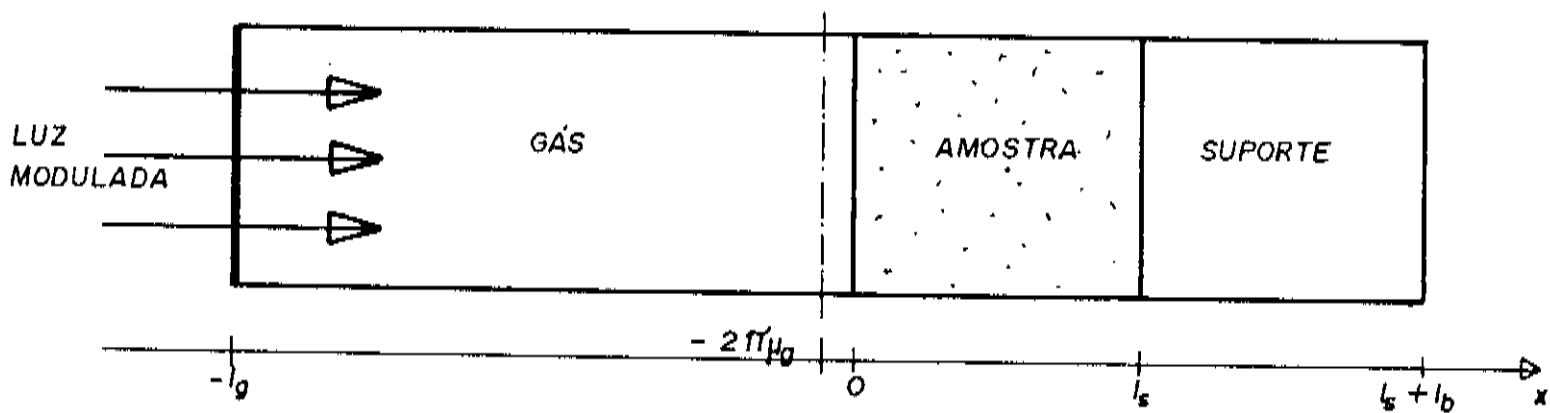


Figura 1.1: Geometria do Modelo de RG.

Grandezas	Denominação	Unidade
geométricas		
$l_s$	comprimento da amostra	<i>cm</i>
$l_b$	comprimento do suporte	<i>cm</i>
$l_g = L - l_s - l_b$	comprimento do gás	<i>cm</i>
físicas		
$k_i$	condutividade térmica	<i>cal/s cm°C</i>
$\rho_i$	densidade de massa	<i>g/cm<sup>3</sup></i>
$C_i$	capacidade calorífica	<i>cal/g°C</i>
$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i C_i}$	difusividade térmica	<i>cm<sup>2</sup>/s</i>
parâmetros		
$a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$	coef.de difusão térmica	<i>cm<sup>-1</sup></i>
$\mu_i = 1/a_i$	compr.de difusão térmica	<i>cm</i>
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	coef.de difusão complexo	<i>cm<sup>-1</sup></i>
$\beta$	coef.de absorção óptica	<i>cm<sup>-1</sup></i>
$l_\beta = 1/\beta$	compr.de absorção óptica	<i>cm</i>

Tabela 1.1: *Grandezas Consideradas no Modelo de RG, i=s(amostra), g(gás), b(suporte).*

## 1.2 Geração do Sinal Fotoacústico.

Após a absorção de radiação pelo material, ocorrem processos de transferência da energia térmica, que é gerada nos pontos da amostra onde a radiação penetrou. A transmissão de energia térmica para o resto do material, através da condução, caracteriza a difusão térmica. Essa situação é denominada “pistão térmico”, devido ao seu caráter modulado.

O sinal fotoacústico também pode ser gerado por outro mecanismo, quando o material aquecido apresenta uma expansão térmica. Isto constitui um efeito termoelástico e provoca dois efeitos diferentes no material, que dependem da constante de expansão térmica e da velocidade de propagação do som .

No primeiro efeito, o aquecimento periódico faz com que toda a amostra sofra expansão ou contração, e sua superfície passa a funcionar como um “Pistão Vibratório”. Ondas acústicas são geradas e detectadas pelo microfone, contribuindo para o sinal fotoacústico, principalmente para altas frequências de modulação. Esse efeito é dominante em amostras com baixo coeficiente de absorção óptica, e não depende do comprimento de difusão, uma vez que toda a absorção deve contribuir para a expansão térmica.

No segundo efeito, para um aquecimento não homogêneo da amostra, os gradientes de temperatura fazem com que ondas elásticas sejam geradas e propagadas por toda a sua extensão. Assim, se as bordas da amostra estão presas, o gradiente de temperatura na espessura provoca uma “Flexão Termoelástica, que contribui para o sinal fotoacústico. Esse efeito é similar ao efeito “gongo” produzido no tambor, quando uma batida no centro provoca vibrações no plano.

Temos, ainda, outro mecanismo de geração, que consiste na liberação de gás ou bolhas, quando existem reações fotoquímicas ou fotossintéticas induzidas em folhas. Neste caso, a evolução modulada de  $O_2$  contribui para o sinal fotoacústico, pois a folha libera oxigênio na mesma frequência de modulação da luz incidente. Quando parte da energia luminosa absorvida é gasta nas reações químicas, o sinal decresce. Como tais efeitos são geralmente indesejáveis, eles podem ser eliminados quando uma

luz de fundo é fornecida ao sistema, simulando a presença da luz solar.

A Figura 1.2 representa esquematicamente uma célula fotoacústica com uma amostra hipotética, onde vários mecanismos de geração do sinal são mostrados.

## 1.3 Modelos Teóricos.

A teoria do Efeito Fotoacústico foi desenvolvida em etapas. A importância do fluxo de calor, que sai da amostra e aquece o gás, foi identificada por Parker [10]. Subsequentemente, Rosencwaig e Gersho [8] propuseram um modelo unidimensional e atribuíram a geração do sinal como consequência da camada fronteira do gás. Esse modelo é chamado de “Pistão Térmico”, e descreve com grande sucesso a dependência do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação, às propriedades ópticas e térmicas da amostra e às propriedades térmicas do gás. Efeitos da expansão térmica do sólido, chamado de “Pistão Mecânico”, foram estudados por McDonald e Wetzel [11], onde amostras de grande espessura e fraca absorção, eram utilizadas. Os efeitos que dependem de um tratamento tridimensional foram estudados por McDonald [12], Chow [13], Quimby [14]. O problema do contato amostra-gás, que induz uma resistência térmica no acoplamento, foi estudado por Vargas [15]. O efeito do volume de gás residual do microfone e, principalmente, o processo de flutuação da pressão na célula, que é tratado como isocórico-adiabático, foi estudado por Korpium e Büchner [16].

### 1.3.1 Difusão Térmica

Nesta seção será apresentado o modelo do “Pistão Térmico” de Rosencwaig-Gersho [8], cuja célula é constituída por um material de fraca condução térmica, adaptado para uma célula fotoacústica modificada [17]. Com essa configuração pode-se incidir radiação nas duas faces do sólido. A geometria é mostrada na Figura 1.3, onde uma mudança de variável  $x = (l_s/2 - z)$  fornece a relação geométrica com respeito à convencional.

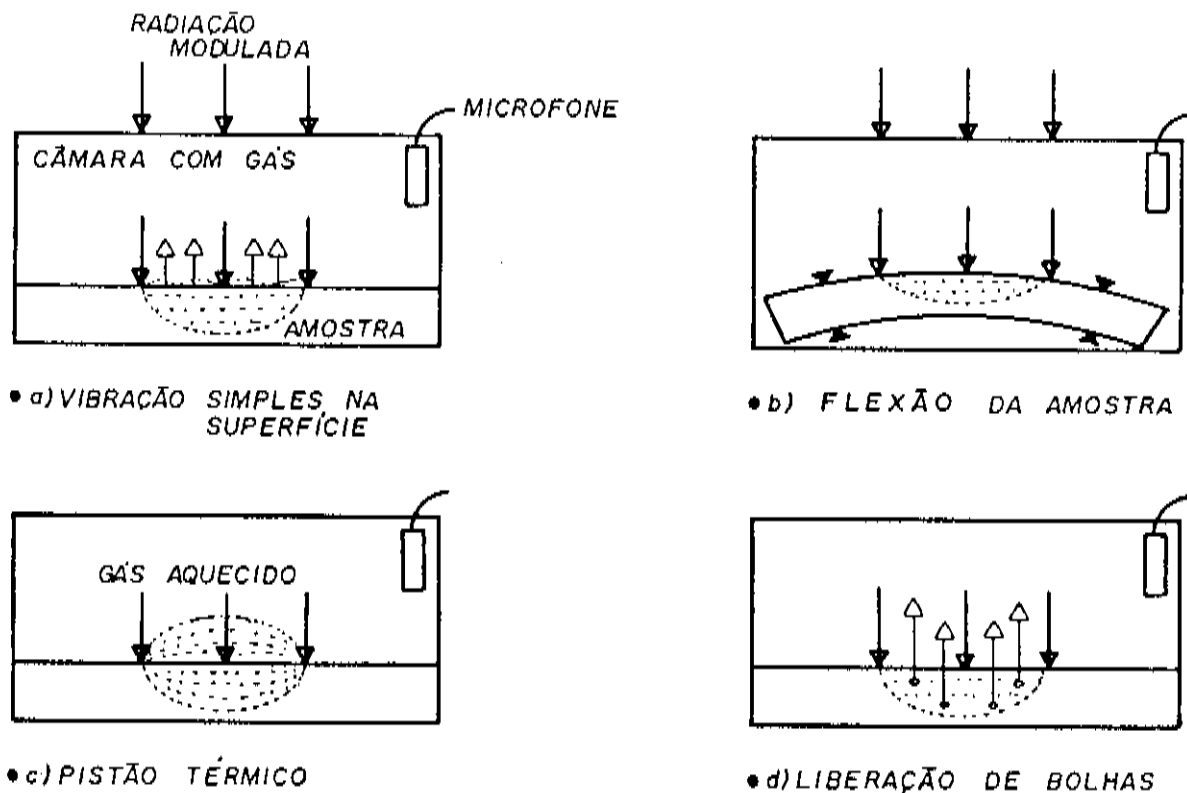


Figura 1.2: Mecanismos de Geração Fotoacústica, onde o Sinal é Detectado por um Microfone.

Na geometria da Figura 1.3 o conjunto de equações acopladas, que descrevem a difusão térmica, está escrito na forma unidimensional

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_g(z, t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \theta_g(z, t) = 0 \quad (l_g + l_s/2) < z < l_s/2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_b(z, t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \theta_b(z, t) = 0 \quad -l_s/2 < z < (-l_s/2 + l_b) \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_s(z, t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \theta_s(z, t) = f(z, t) \quad l_s/2 < z < (-l_s/2)$$

o termo  $f(z, t)$  representa a fonte de calor no sólido,  $k_s$  é a condutividade térmica do material e  $\alpha_i$  é a difusividade térmica, que está relacionada com  $k_i$  por

$$\alpha_i = k_i / (\rho C_p)_i,$$

sendo  $i = s, g, b$ .

As condições de contorno de Rosencwaig-Gersho, para a continuidade do fluxo de calor e temperatura nas interfaces são

$$\theta_i = \theta_j, \quad k_i \frac{\partial}{\partial z} \theta_i = k_j \frac{\partial}{\partial z} \theta_j \quad (1.2)$$

sendo  $i, j$  os meios adjacentes.

Aplicando as condições de contorno dadas, a solução na forma integral para a temperatura na superfície da amostra é dada por

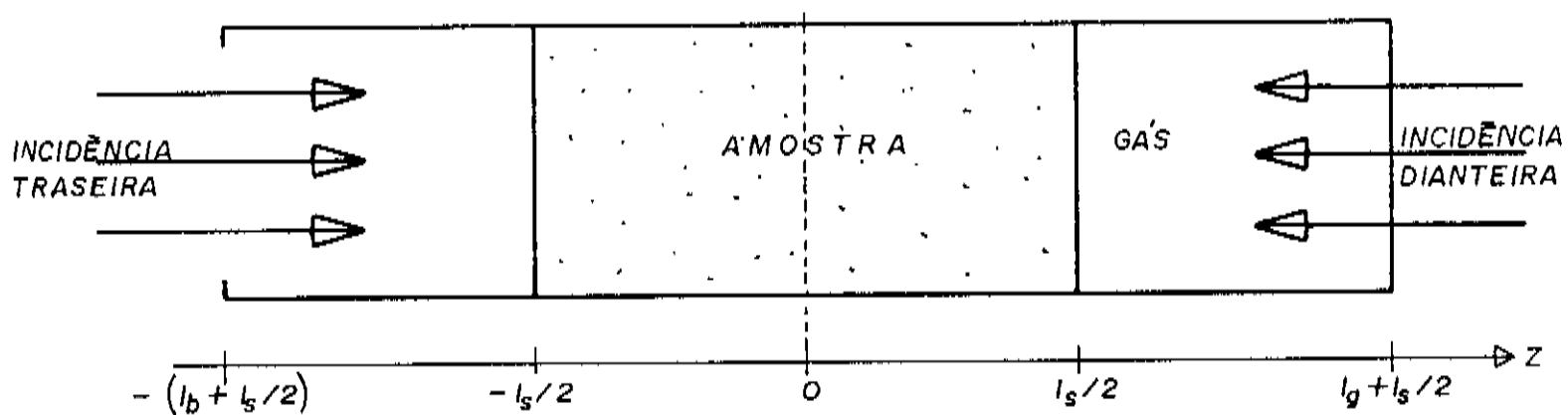


Figura 1.3: Geometria para o Modelo de RG Modificado para Dois Feixes.

$$\theta(l_s/2, t) = \frac{-1}{k_s \sigma_s} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} \left[ \frac{(b-1)e^{-\sigma_s(z+l_s/2)} - (b+1)e^{\sigma_s(z+l_s/2)}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s}} \right] f(z, t) dz \quad (1.3)$$

onde são definidas as grandezas

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}, \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}, \quad r = (1+j) \frac{\beta}{2a_s} = \frac{\beta}{\sigma_s} \quad (1.4)$$

O que nos interessa saber é a temperatura na superfície do sólido em contato com o gás, e a partir daí definir a forma de transdução.

## Incidência Frontal

Seja a intensidade da radiação incidente dada por

$$I(t) = I_0(1 + e^{j\omega t}) \quad (1.5)$$

se algum ponto do material estiver absorvendo parte dessa radiação, lá estará sendo gerada uma quantidade de calor. Para uma amostra que possui absorção homogênea, a atenuação da intensidade da radiação até uma profundidade  $z$  é dada pela expressão

$$I_a(z, t) = I(t)(1 - e^{-\beta(l_s/2-z)}) \quad (1.6)$$

a densidade de potência absorvida  $\partial I_a / \partial z$ , origina a fonte de calor

$$f(z, t) = -\beta I_0 e^{-\beta(l_s/2-z)} (1 + e^{j\omega t}) \quad (1.7)$$



Tomando a parte independente do tempo, a integração da equação 1.3, no intervalo  $l_s/2$  a  $-l_s/2$ , fornece a flutuação térmica na interface amostra-gás

$$\theta(l_s/2) = \frac{\beta I_o}{k_s \sigma_s^2 (r^2 - 1)} \left[ \frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (1.8)$$

esta é a equação obtida por Rosencwaig-Gersho.

A principal fonte de sinal acústico é a flutuação térmica periódica do gás que circunda a amostra, e é dada por

$$\theta_g(z, t) = \theta(l_s/2) e^{-a_g |z|} e^{j\omega t} \quad (1.9)$$

Considera-se que somente oscilações dentro da espessura  $2\pi\mu_g$  do gás, contribuam para o sinal, assim, o gás sofre uma variação de pressão

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{\sqrt{2} l_g a_g T_o} \theta(l_s/2) e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (1.10)$$

desde que seja assumido um gás ideal com  $PV^\gamma = cte$  e  $\gamma = C_p/C_v$ , sendo que  $C_p$  é o calor específico à pressão constante e  $C_v$ , a volume constante.  $P_o$  e  $T_o$  são a pressão e temperatura do meio, e  $e^{-j\pi/4}$  dá a defasagem devido à transdução.

A parte não temporal da variação de pressão dá o sinal fotoacústico, que tem uma amplitude e uma fase, e daí

$$S_F = \left| \frac{\gamma P_o \theta(l_s/2)}{l_g \sigma_g T_o} \right| e^{j\Phi_F} \quad (1.11)$$

Como só pontos da amostra que estão dentro do comprimento de difusão térmico  $\mu_s$

podem gerar calor, a fase  $\Phi_F$  representa a média ponderada dos tempos de atenuação da oscilação térmica de cada ponto, na superfície da amostra.

## Incidência Traseira

Por analogia à situação anterior, a absorção homogênea para a iluminação da fase traseira, é dada pela expressão

$$I(z) = I_o(1 - e^{-\beta(l_s/2+z)}) \quad (1.12)$$

e a fonte de calor para esta absorção, tem a forma

$$f(z) = \beta I_o e^{-\beta(l_s/2+z)} \quad (1.13)$$

A integração da equação 1.3 nos limites da espessura da amostra, dá a oscilação térmica devido à iluminação traseira

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{\beta I_o}{k_s \sigma_s (r^2 - 1)} \frac{[(b+1)(r+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r-1)e^{-\sigma_s l_s}]e^{-\beta l_s} - 2(b+r)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \quad (1.14)$$

Como no caso da iluminação frontal, a oscilação de pressão na célula depende somente da transferência do calor gerado para a camada fronteira do gás.

No modelo de Rosencwaig-Gersho a expressão para as flutuações de temperatura na amostra é muito complicada, para o tratamento do caso geral. Tendo-se em vista tais dificuldades, torna-se necessária a especificação de condições especiais, para um tratamento físico mais compreensivo. Considerando-se as magnitudes dos parâmetros  $\mu_s$ ,  $l_\beta$  e  $l$ , as expressões 1.8 e 1.14 podem ser simplificadas.

TERMICAMENTE GROSSO			TERMICAMENTE FINO				
$l \gg \mu_s$			$l \ll \mu_s$				
TRANSPARENTE	OPACO		TRANSPARENTE	OPACO			
$l \gg \mu_s$	$l \gg l_p \gg \mu_s$	$l \gg \mu_s \gg l_p$	$l \ll l_p \ll \mu_s$	$l \ll \mu_s \ll l_p$	$l_p \ll l \ll \mu_s$		
$\vec{S}_f = \frac{-S_0 I_0 \beta \mu_s^2}{4\sqrt{2} K_s W^{1/2}} (1+j)$		$\vec{S}_f = \frac{-S_0 I_0 \mu_s}{2\sqrt{2} K_s W^{1/2}} j$		$\vec{S}_f = \frac{-S_0 I_0 \beta l \mu_b}{2\sqrt{2} K_b W^{1/2}} j$		$\vec{S}_f = \frac{-S_0 I_0 \mu_b}{2\sqrt{2} K_b W^{1/2}} j$	
$S_f \sim W^{-3/2}$		$S_f \sim W^{-1}$		$S_f \sim W^{-1}$		$S_f \sim W^{-1}$	
RESOLVIDO: $l_p > \mu_s$		SATURADO: $l_p < \mu_s$		RESOLVIDO: $l_p > l$		SATURADO: $l_p < l$	

Tabela 1.2: Casos Especiais do Efeito Fotoacústico: Modelo de Rosencwaig-Gersho.

Na Tabela 1.2 são mostrados os casos previstos na teoria de RG, de acordo com a categoria óptica e térmica do material.

### 1.3.2 Contribuição Termoelástica

Numa célula fotoacústica, o aquecimento periódico faz com que a amostra sofra uma expansão e contração. A superfície da amostra em contato com o gás, passa a funcionar como um “pistão vibratório”. As ondas acústicas geradas são detectadas pelo microfone e contribuem para o sinal.

Esse efeito de “curvatura termoelástica” é, essencialmente, devido à existência

de um gradiente de temperatura normal ao plano da amostra, que causa expansão térmica na direção do eixo  $z$ . Ele é dominante principalmente em altas frequências de modulações.

As contribuições termoelásticas para o sinal fotoacústico foram demonstradas recentemente por Rousset e colaboradores [18]-[19]. O modelo teórico proposto dá uma solução geral para as equações termoelásticas, onde são previstos deslocamentos em duas direções da amostra

$u_r$ , na direção radial;  
 $u_z$ , na direção normal ao plano da amostra.

A Figura 1.4 representa esquematicamente o efeito termoelástico. Os deslocamentos radial e normal são dados por [19]

$$u_r(r, z) = r\alpha_T(\langle\tau\rangle + \langle T\rangle) \quad (1.15)$$

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left[ \frac{(R')^2 - r^2}{2} \langle\tau\rangle + \frac{1 + \nu}{1 - \nu} l_s \langle T\rangle - \frac{\nu}{1 - \nu} \left( (z^2 - \frac{l_s^2}{4}) \langle\tau\rangle + 2(z - \frac{l_s}{2}) \langle T\rangle \right) \right] \quad (1.16)$$

onde  $\langle\tau\rangle$  representa o valor médio do gradiente de temperatura e  $\langle T\rangle$ , o valor médio da temperatura na direção  $z$ , sendo descritos por

$$\langle\tau\rangle = \frac{12}{l_s^3} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} z\theta_s dz \quad (1.17)$$

$$\langle T\rangle = \frac{1}{l_s} \int_{-l_s/2}^{l_s/2} \theta_s dz \quad (1.18)$$

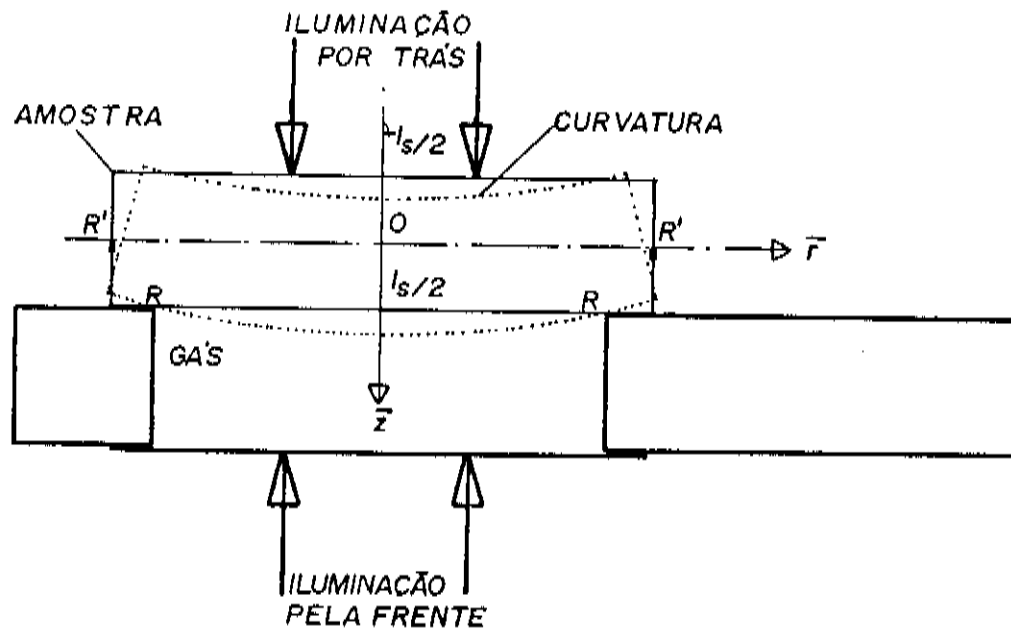


Figura 1.4: Modelo Geométrico para o Efeito Termoelástico.

e  $\theta_s$  é calculada a partir da equação 1.3 considerando-se a absorção superficial, para uma profundidade  $z_0$ . Daí, substituindo-se o termo de fonte de calor,  $f(z_0) = -\beta_s I_0 \delta(z_0)$ , na equação 1.3 obtém-se

$$\theta_s\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{\beta_s I_0 \cosh[\sigma_s(z \pm \frac{l_s}{2})]}{k_s \sigma_s \sinh(\sigma_s l_s)} \quad (1.19)$$

onde  $\beta_s$  é um coeficiente de absorção adimensional;

o sinal “+” designa incidência frontal e “-”, incidência traseira. Nesta geometria os parâmetros utilizados, e não listados na Tabela 1.2, são

- $r, z,$  são coordenadas radial e normal;
- $R', R,$  raios da amostra e da célula;
- $\alpha_T,$  o coeficiente de expansão térmica da amostra;
- $\nu,$  razão de Poisson.

## Incidência Traseira

Resolvendo a equação 1.19 para essa incidência e substituindo na equação 1.17 e equação 1.18, podemos avaliar o deslocamento  $u_z(r, z)$ .

Na região de frequência, onde a amostra é termicamente grossa ( $\mu_s \ll l_s$ ), o efeito de curvatura termoelástico por si mesmo é dominante [19] quando  $R > l_s$  e o valor de  $u_z(r, z)$  em  $z = l_s/2$  é

$$u_z(r, l_s/2) = \alpha_T \left[ \frac{6((R')^2 - r^2)}{l_s^3 \sigma_s^3 k_s} \beta I_0 \left( \frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (1.20)$$

a contribuição deste deslocamento, para a pressão na célula é dada por

$$P_{ac} = \frac{\gamma P_o}{V_o} \int_0^{R'} 2\pi \mu_g u_z(r, l_s/2) dr \quad (1.21)$$

ou seja

$$P_{ac} = \frac{3\gamma P_o \beta I_o (R')^4}{R^2 l_s^3 \sigma_s^2 k_s l_g \sigma_g} \alpha_T \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left( \frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right)$$

A contribuição para a pressão, devido ao efeito de difusão do calor é

$$P_{th} = \frac{\gamma P_o}{T_o l_g} \int_0^{2\pi \mu_y} \theta_s(l_s/2) e^{-\sigma_s z} dz \quad (1.22)$$

usando  $\theta_s(l_s/2)$  dado na equação 1.19, obtemos

$$P_{th} = \frac{\gamma P_o \beta I_o}{T_o k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \frac{1}{\sinh \sigma_s l_s} \quad (1.23)$$

Segundo McDonald e Wetzel [11], a pressão total na célula é dada por

$$P = P_{th} + P_{ac} \quad (1.24)$$

e daí a pressão para iluminação traseira será

$$P_T = \frac{\gamma P_o \beta I_o}{T_o k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \left[ \frac{1}{\sinh \sigma_s l_s} + \frac{3T_o (R')^4}{R^3 l_s^3 \sigma_s} \alpha_T \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left( \frac{\cosh \sigma_s l_s - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (1.25)$$

**Incidência Frontal**

Usando a equação 1.19 com essa configuração de iluminação, obtemos o deslocamento  $u_z$  de forma semelhante ao caso anterior, assim

$$u_z(r, l_s/2) = \alpha_T \left[ \frac{6((R')^2 - r^2)}{l_s^3 \sigma_s^3 k_s} \beta I_o \left( \frac{\frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - \cosh \sigma_s l_s + 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (1.26)$$

das equações 1.19 e 1.25, calculamos as equações 1.21 e 1.22. A pressão total na célula será

$$P_F = \frac{\gamma P_o \beta I_o}{T_o k_s l_g \sigma_s \sigma_g} \left[ \frac{\cosh \sigma_s l_s}{\sinh \sigma_s l_s} + \frac{3T_o (R')^4}{R^3 l_s^3 \sigma_s} \alpha_T \left( \frac{\alpha_s}{\alpha_g} \right)^{1/2} \left( \frac{\frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh \sigma_s l_s - \cosh \sigma_s l_s + 1}{\sinh \sigma_s l_s} \right) \right] \quad (1.27)$$

### 1.3.3 Expansão Térmica

Ao contrário da contribuição termoelástica, a existência do efeito de expansão térmica exige um aquecimento uniforme da amostra.

Esse mecanismo foi explorado por Baesso [20], para determinar os tempos de relaxação não radiativos e os de difusão térmica de centros absorvedores em uma matriz de vidro soda-lime moído.

As equações 1.1 podem ser resolvidas para o caso onde não haja transferência de calor para o gás, com as condições de contornos

$$\theta_i(z) = \theta_j(z)$$

para a temperatura; e

$$k_s \frac{\partial}{\partial z} \theta_s(0) = 0$$



$$k_s \frac{\partial}{\partial z} \theta_s(-l) = k_b \frac{\partial}{\partial z} \theta_b(-l)$$

para o fluxo de calor.

A expressão encontrada para a temperatura média na amostra é dada por

$$\Delta T = \frac{1}{l_s} \int_{-l}^0 \theta_s(z) dz \quad (1.28)$$

sendo

$$\theta_s(z) = \frac{E}{F} \left[ \left[ (r-b)e^{-\beta l} - (1+b)re^{l_s \sigma_s} \right] e^{\sigma_s z} + \left[ (r-b)e^{-\beta l} - (1-b)re^{-l_s \sigma_s} \right] e^{-\sigma_s z} + e^{\beta z} \right] \quad (1.29)$$

onde

$$E = \frac{\beta I_0}{\sigma_s^2 k_s (r^2 - 1)} \frac{1}{(1 + j\omega\tau)}$$

$$F = \left[ (1+b)e^{\sigma_s l_s} - (1-b)e^{-\sigma_s l_s} \right]$$

O valor médio de  $\theta_s(z)$  encontrado para um caso geral é

$$\Delta T = \frac{E}{\beta l_s} \left[ (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 - \frac{r(r-b)e^{-\beta l_s} (e^{\sigma_s l_s} - e^{-\sigma_s l_s}) + 2br}{(1+b)e^{\sigma_s l_s} - (1-b)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (1.30)$$

e o acoplamento dessa temperatura média com a expansão em  $z$  é dado por

$$\Delta z = l_s \alpha_T \Delta T \quad (1.31)$$

e a variação de pressão na célula, devida à essa expansão térmica será

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 l_s}{l_g} \alpha_T \Delta T e^{j\omega t} \quad (1.32)$$

Para se fazer simplificações nessa expressão e estudar os casos limites de interesse, primeiramente foi considerado  $b \gg 1$ , isto é, a condutividade térmica da amostra em questão é muito menor do que a do suporte e a equação 1.30 torna-se

$$\Delta T \simeq \frac{E}{\beta l_s} \left[ (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 - r \left[ \frac{(\frac{r}{b} - 1) e^{-\beta l_s} (e^{\sigma_s l_s} - e^{-\sigma_s l_s}) + 2}{e^{\sigma_s l_s} + e^{-\sigma_s l_s}} \right] \right] \quad (1.33)$$

no limite termicamente grosso, onde temos  $\sigma_s l_s \gg 1$  e  $r/b \simeq 0$ , esta expressão se reduz na forma

$$\Delta T \simeq \frac{E}{\beta l_s} \left[ (1 - e^{-\beta l_s}) - r^2 + r e^{-\beta l_s} \right] \quad (1.34)$$

e para o caso da amostra transparente, onde  $\beta l_s \ll 1$ , pondo  $e^{\beta l_s} \simeq 1 - \beta l_s$ , na equação 1.34

$$\Delta T \simeq -(\tau + 1) \frac{\beta I_0}{\sigma_s^2 k_s (\tau^2 - 1)} \frac{1}{(1 + j\omega\tau)} \simeq \frac{-\beta I_0}{\sigma_s^2 k_s (\frac{\beta}{\sigma_s} - 1)} \frac{1}{(1 + j\omega\tau)} \quad (1.35)$$

A equação 1.35 tem módulo e fase, dados por [20]

$$|\Delta T| \simeq \frac{\beta I_0 \alpha_s}{k_s \omega} \frac{1}{\left[ 1 - \frac{\beta}{\sigma_s} + \frac{\beta^2}{2\sigma_s^2} \right]^{1/2} [1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \quad (1.36)$$

$$\Phi = - \left[ \frac{\pi}{2} + \text{arctg}(\omega\tau) + \text{arctg} \left[ \frac{1}{(2\omega\tau_\beta)^{1/2} - 1} \right] \right] \quad (1.37)$$

onde  $\tau_\beta = \frac{1}{\alpha_s \beta^2}$

partindo das equações 1.36 e 1.37 é possível derivar o tempo de relaxação não radiativo  $\tau$ , e o de difusão térmica  $\tau_\beta$ .

## 1.4 Parâmetros Mensuráveis.

Os parâmetros principais, explorados em medidas experimentais são a intensidade do sinal fotoacústico e a fase correspondente.

### 1.4.1 Intensidade do Sinal

A intensidade do sinal depende linearmente da potência luminosa, descontada a refletividade, e para uma dada amostra, está relacionada com o inverso da temperatura do meio e do comprimento da coluna de gás. É proporcional ao perfil de temperatura na interface amostra-gás. Como esse perfil depende da quantidade de radiação transformada em calor, a intensidade fica relacionada diretamente com as propriedades de absorção, difusão e profundidade da amostra onde a radiação é absorvida.

O caráter modulado da radiação influencia diretamente a intensidade do sinal, via comprimento de difusão térmica  $\mu_s$ . Assim, sendo a intensidade proporcional às fontes de calor, que estão dentro de um comprimento de difusão, reduzindo-se o valor de  $\mu_s$ , automaticamente a intensidade do sinal diminui.

## 1.4.2 Fase do Sinal

Como o sinal fotoacústico possui um módulo e uma fase, pode-se alternativamente explorar sua fase. A fase também tem variação com a profundidade da amostra, onde há geração de calor e, por isso, é diferente para cada comprimento de difusão térmica  $\mu_s$ .

Uma vantagem da medida da fase sobre uma medida da intensidade, reside no fato dela ser independente da potência de iluminação. Assim, variações da potência de iluminação não influenciam a magnitude da fase do sinal, enquanto que a intensidade é modificada enormemente.

Seguindo a idéia de que a fase traz mais informações do que a intensidade, Mandelis e colaboradores [21] mostram, simulando um sistema de duas camadas, o quanto são diferentes os espectros de absorção vistos para cada grandeza. Esse estudo é desenvolvido em termos da intensidade e da fase do sinal, em função do comprimento de onda. O espectro observado para a intensidade mostra a superposição das bandas de absorção, enquanto o da fase consegue defini-las com muita precisão.

Dentre as técnicas experimentais que exploram medidas de fase, citamos duas, desenvolvidas por Vargas e Miranda [22]–[23], e que estão sendo muito utilizadas.

Método de Separação de Espectro na Fase -  $MS\Phi$ ;

Técnica da Defasagem dos Dois Feixes - T2F

## 1.5 Exploração Desses Modelos.

A aplicação de um dado modelo a um sistema físico, depende primeiramente de suposições e simplificações acerca do caso mais geral. Na geração de sinal fotoacústico por difusão térmica, contribuição termoelástica ou mesmo por expansão térmica, utilizam-se casos limites que se relacionem com as propriedades ópticas e térmicas do material.

### 1.5.1 Quanto às Propriedades Ópticas e Térmicas

O parâmetro óptico considerado é  $l_\beta$  e a amostra é caracterizada em termos de três casos. Definindo o comprimento de absorção óptica  $l_\beta = 1/\beta$ , temos

$l_\beta \ll l_s,$	para amostras opacas;
$l_\beta \approx l_s,$	para amostras absorvedoras;
$l_\beta \gg l_s,$	para amostras transparentes, com baixa absorção.

O parâmetro térmico é  $\mu_s$ , e classifica amostras em duas categorias de espessura térmica. Definindo o comprimento de difusão térmica como

$$\mu_i = \sqrt{\left(\frac{2\alpha_i}{\omega}\right)}, \quad \text{e} \quad \omega = 2\pi f$$

$\mu_s \ll l_s,$	amostra termicamente grossa;
$\mu_s \gg l_s,$	amostra termicamente fina.

O parâmetro  $\alpha_i$  é uma constante de difusão denominada difusividade térmica e  $\omega$  a frequência de modulação. Como  $\mu$  varia com o inverso de  $\sqrt{\omega}$ , pode-se fazer estudos de microscopia de um material, pelo “perfil” de profundidade. O perfil de temperatura na superfície do material é traçado pelas fontes de calor que estiverem dentro dessa espessura térmica. Assim, uma alteração neste perfil de temperatura pode significar que o número de fontes ou a sua eficiência na geração de calor, mudou. A técnica que explora as variações do parâmetro  $\mu$  é conhecida como “Imagens” e “Microscopia de Onda Térmica” [24]–[25].

### 1.5.2 Quanto à Dependência do Sinal com a Frequência de Modulação.

É muito importante a obtenção da dependência do sinal fotoacústico com relação à frequência de modulação. Isto constitui um procedimento rotineiro que dá informações precisas sobre o enquadramento na teoria de Rosencwaig-Gersho. Na Figura 1.5 são ilustradas a dependência do sinal com a frequência para amostras transparentes e opacas, respectivamente.

Observando essas figuras verificamos que elas mostram duas regiões distintas, uma para o caso termicamente fino e outra para o caso termicamente grosso. Na transição é definida uma frequência característica denotada por

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l^2}$$

Como  $f_c$  tem relação direta com a espessura, fica a critério do experimentador, escolher convenientemente a região de espessura térmica pela faixa de frequências ou pela alteração da espessura da amostra.

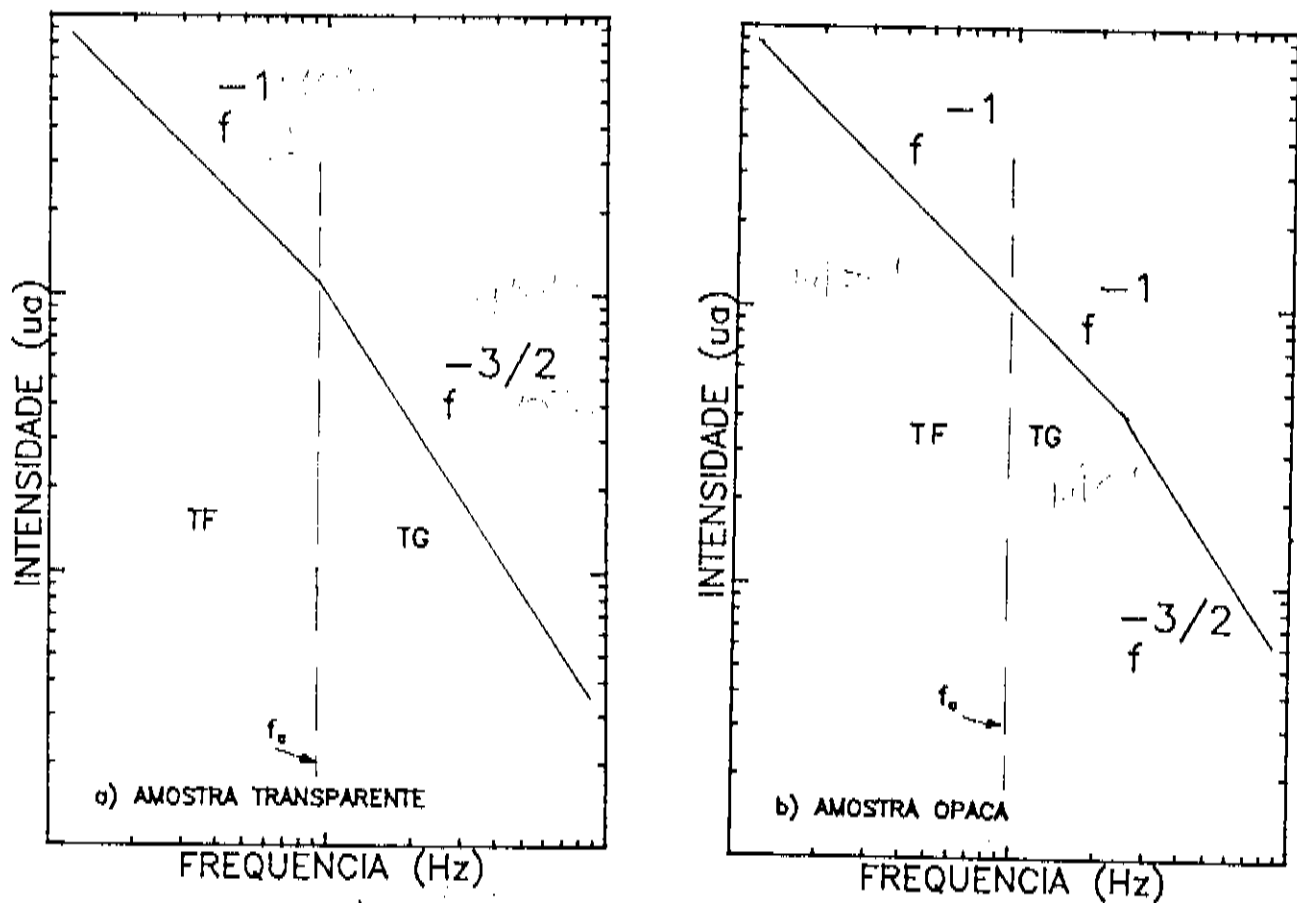
O aspecto mais interessante na análise da dependência do sinal com  $\omega$  está no fato do mecanismo de geração do sinal ser completamente especificado. Assim, uma vez identificado o mecanismo, pode-se ajustar parâmetros nas funções do sinal fotoacústico ou de sua fase. Isto permite a obtenção de propriedades físicas do material, tais como:

Coeficiente de absorção óptica  $\beta$  [26];

Tempos de relaxação não radiativo  $\tau$  ou de Difusão térmica  $\tau_\beta$  [27];

Difusividade Térmica  $\alpha$  [28].

A separação de mecanismos de difusão térmica e contribuição termoelástica pela dependência do sinal, foi originalmente verificada durante o desenvolvimento desta tese. Em particular, exploramos medidas da difusividade térmica de vidros e quartzos.



1/3  
 Dependência Esquemática do Sinal Fotoacústico com a Frequência  
 para amostras transparentes e opacas.

Dependência do sinal fotoacústico com a frequência para amostras transparentes e opacas.

Figura 1.5: Dependência Esquemática do Sinal Fotoacústico com a Frequência  
 a) Caso Transparente para  $b \sim 1$ ;  
 b) Caso Opaco para  $b \sim 1$ .

# Bibliografia

- [1] Bell, A. G.; *On the Production and Reproduction of Sound by Light*; Am. J. Sci. **20**,305(1880).
- [2] Boccara, A. C., Fournier, D.; Badoz, J.; *Thermo-Optical Spectroscopy: Detection by the Mirage Effect*; Appl. Phys. Lett. **36**,130(1980).
- [3] Kanstad, S. O.; Nordal, P. E.; Powder Technol. **22**,133(1978).
- [4] Coufal, H.; *Photothermal Spectroscopy Using a Pyroelectric Thin-Film Detector*; Appl. Phys. Lett. **44**(1),59(1984).
- [5] Mandelis, A.; *Frequency-Domain Photopyroelectric Spectroscopy of Condensed Phases(PPES): A New, Simple and Powerfull Spectroscopy Thechnique*; Chem. Phys. Lett. **108**(4),388(1984).
- [6] Jackson, W. and Amer, N. M.; *Piezoelectric Photoacoustic Detection: Theory and Experiment*; J. Appl. Phys. **51**,3343(1980).
- [7] da Silva, M. D.; Bandeira, I. N.; Miranda, L. C. M.; *Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector*; J. Phys. E: Sci. Instrum. **20**,1476(1987).
- [8] Rosencwaig, A.; Gersho, A.; *Theory of Photoacoustic Effect with Solids*; J. Appl. Phys. **47**(1),64(1976).
- [9] Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic and Related Photothermal Techniques*; Phys. Rep., **161**(2),43(1988).



- [10] Parker, J. G.; *Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique*; Appl. Opt. **12**,2974(1973).
- [11] McDonald, F. A.; Wetsel Jr., G. C.; *Generalized Theory of the Photoacoustic Effect*; J. Appl. Phys. **49**(4),2313(1978).
- [12] McDonald, F. A.; J. Opt. Soc. Am. **70**,555(1980).
- [13] Chow, H. C.; *Theory of Three-Dimensional Photoacoustic Effect with Solids*; J. Appl. Phys. **51**,4053(1980).
- [14] Quirby, R. S.; Yen, W. M.; *Three-Dimensional Heat-Flow Effects in Photoacoustic Spectroscopy of Solids*; Appl. Phys. Lett. **35**(1),43(1979).
- [15] Cesar, C. L.; Vargas, H.; Meyer, J. A.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic Effect in Solids*; Phys. Rev. Lett. **42**,(23), 1570(1979).
- [16] Korpium, P.; Büchener; *On the Thermodynamics of the Photoacoustic Effect of Condensed Matter in Gas Cells*; Appl. Phys. B **30**,121(1983).
- [17] Bento, A. C.; *Tese de Mestrado*; apresentada no IFGW-UNICAMP, Campinas(1987).
- [18] Charpentier, P.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.; *Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity. Description of the Drum Effect*; J. Appl. Phys. **53**(1),608(1982).
- [19] Rousset, G.; Lepoutre, F.; Bertrand, L.; *Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals*; J. Appl. Phys. **54**(5),2383(1983).
- [20] Baesso, M. L.; *Tese de Doutorado*; apresentada no IFGW-UNICAMP, Campinas(1990).
- [21] Mandelis, A.; Teng, Y. C.; Royce, B. S. H.; *Phase Measurements in the Frequency Domain Photoacoustic Spectroscopy*; J. Appl. Phys. **50**(11),7138(1979).

- [22] Cesar, C. L.; Vargas, H.; Pelzl, J.; Miranda, L. C. M.; *Phase Resolved Photoacoustic Microscopy: Application to Ferromagnetic Resonancy*; J. Appl. Phys. **55**(10),3460(1984).
- [23] Pessoa Jr., O.; *Tese de Mestrado*; apresentada no IFGW-UNICAMP, Campinas(1985).
- [24] Kirkbright, G. F.; Miller, R. M.; *Analyst* **107**,798(1982).
- [25] Brandis, E. and Rosencwaig, A.; *Thermal Wave Microscopy with Electron Beams*; Appl. Phys. Lett. **37**,98(1980).
- [26] Cesar, C. L.; Lima, C. A. S.; Leite, N. F.; Vargas, H.; Rubira, A. F.; Galembeck, F.; *Optical Absorption Measurements in a New Composite Material by Combined Photoacoustic and Beam Transmissiom Technique*; J. Appl. Phys. **57**,4431(1985).
- [27] Baesso, M. L.; Mansanares, A. M.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Phase Resolved Photoacoustic and EPR Investigation of MnO<sub>2</sub> and CoO-Doped Soda-Lime Glasses*; Phys. Rev. B**40**(3),1880(1989).
- [28] Pessoa Jr. O.; Cesar, C. L.; Patel, N. A.; Vargas, H.; Chizoni, C. C.; Miranda, L. C. M.; *Two-Beam Photoacoustic Phase Measurements of the Thermal Diffusivity of Solids*; J. Appl. Phys. **59**(4),1316(1986).

# Capítulo 2

## Técnicas Experimentais, Montagens e Preparação de Amostras

### Introdução

Neste Capítulo são apresentados os métodos experimentais fotoacústicos utilizados para calcular a difusividade térmica. Também são apresentadas as técnicas complementares, que foram utilizadas visando enriquecer os resultados obtidos, pelo monitoramento de variáveis relacionadas com este parâmetro.

### 2.1 Técnicas para Medida da Difusividade Térmica ( $\alpha$ ).

#### 2.1.1 Técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes - T2F

A expressão teórica para a aplicação da técnica [1] é derivada a partir do modelo de RG e utiliza as condições:

$g = b = 0$  , o suporte é o próprio ar;  
 $\beta l_s \gg 1$ , a amostra é opaca;  
 $\beta \gg a_s$ , a absorção óptica é atenuada dentro do comprimento de difusão.

Na Figura 2.1 é mostrada a célula para medidas de difusividade térmica, e nessa configuração, a razão entre as amplitudes dos sinais fotoacústicos e a diferença de fase dos sinais são respectivamente:

$$\frac{S_F}{S_T} = \frac{I_F \beta_F}{I_T \beta_T} [\cosh^2(l_s a_s) - \sin^2(l_s a_s)]^{1/2} \quad (2.1)$$

$$\tan(\phi_F - \phi_T) = \tanh(l_s a_s) \tan(l_s a_s) \quad (2.2)$$

Assim, sendo medidas as amplitudes e fases de dois sinais fotoacústicos e conhecendo-se a espessura da amostra, determina-se o coeficiente de difusão térmica  $a_s$ . Com uma medida única da frequência de modulação é possível medir a difusividade térmica do material pela relação

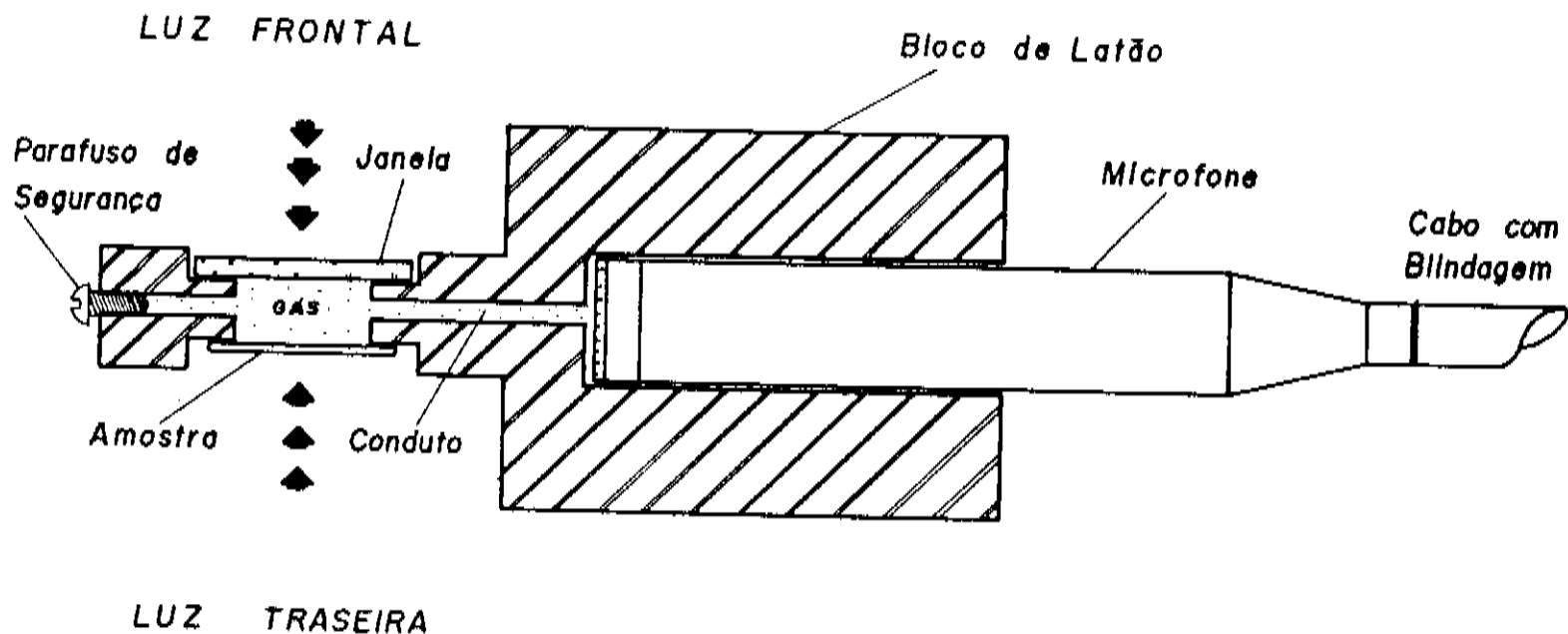
$$\alpha_s = \pi f \frac{1}{a_s^2}$$

Este método foi desenvolvido no laboratório de Efeito Fotoacústico da UNICAMP e originalmente adaptado ao estudo de materiais transparentes, durante o desenvolvimento desta tese.

Uma vez que medidas de fase são executadas, não é necessário controlar continuamente a potência do feixe de excitação e também não há exigência de superfícies idênticas.

### 2.1.2 Técnica da Dependência do Sinal Traseiro

Para a configuração de iluminação traseira, conforme mostra a Figura 2.1, o modelo de difusão de RG prevê que o sinal fotoacústico para uma amostra termicamente grossa ( $l_s a_s \gg 1$ ) é dado por :



CÉLULA P.A. PARA DOIS FEIXES.

Figura 2.1: Célula Fotoacústica para a T2F. A amostra é usada como vedação da célula, sendo que na face oposta já existe uma janela de quartzo de alta pureza: Transparente do IV até o UV.

$$S_T = S_0 \frac{e^{-l_s a_s}}{f} \propto \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}} \quad (2.3)$$

onde

$$b = \sqrt{\frac{\pi l_s^2}{\alpha_s}}, \quad \text{e} \quad \alpha_s = \pi \left(\frac{l_s}{b}\right)^2$$

Esta equação mostra que o sinal decresce exponencialmente com  $\sqrt{f}$ , e assim ajustando os dados experimentais e obtendo o valor  $b$ , a difusividade é imediatamente determinada.

### 2.1.3 Exploração do Efeito Termoelástico

Quando o material estudado apresenta contribuição termoelástica, pode-se calcular a difusividade térmica tanto pela fase do sinal traseiro, quanto pela do dianteiro.

Para amostras termicamente grossas ( $l_s a_s \gg 1$ ), a teoria prevê que as fases têm a forma:

$$\phi_F = -\frac{\pi}{2} + \arctan \left[ \frac{1}{z-1} \right] \quad (2.4)$$

e

$$\phi_T = \frac{\pi}{2} + \arctan \left[ \frac{1}{z-1} \right] \quad (2.5)$$

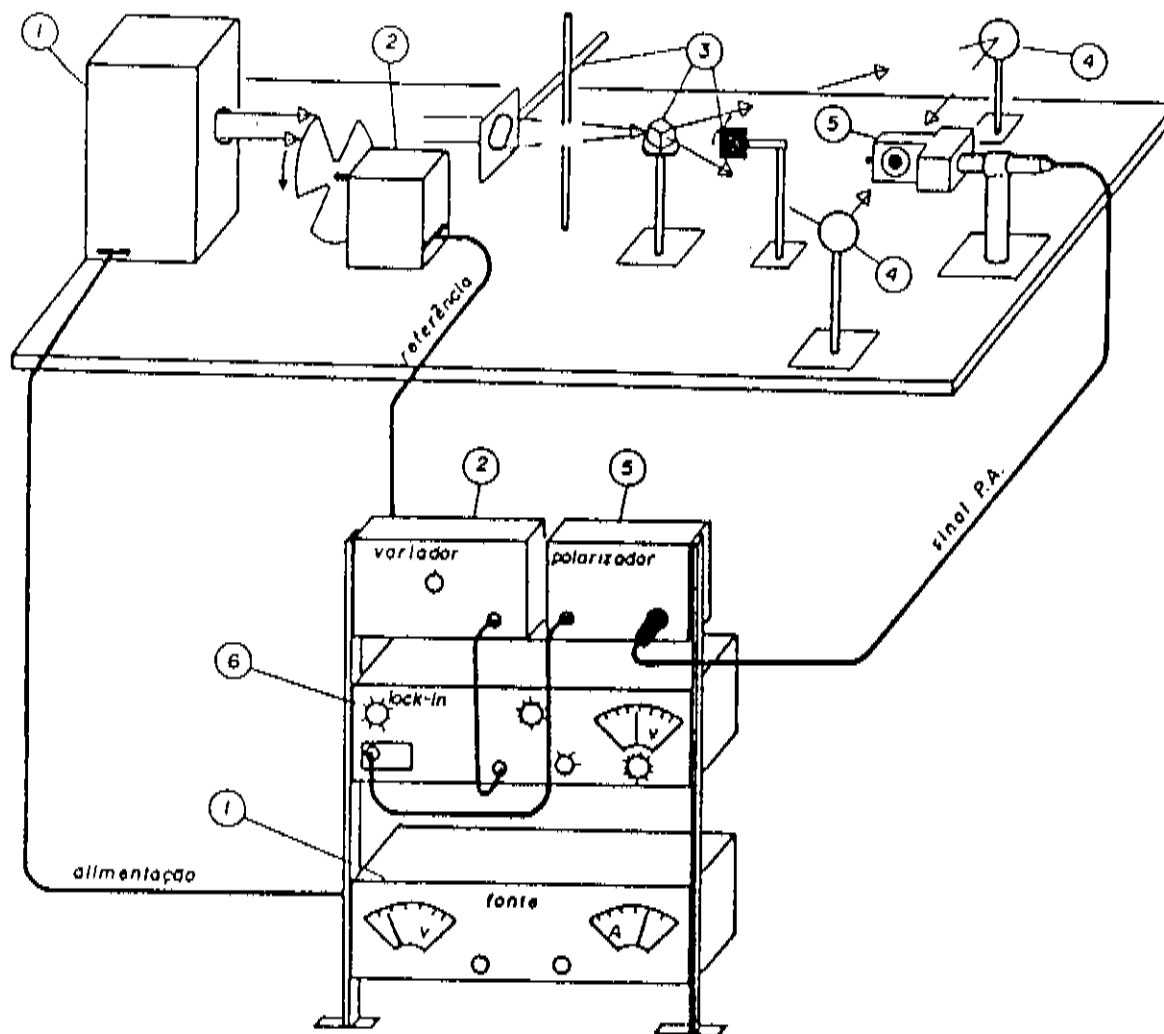
onde

$$z = b\sqrt{f}$$

Para frequências de modulação relativamente altas, este efeito é dominante e o ajuste numérico de qualquer das equações acima, fornece o valor de  $b$  que permite calcular a difusividade térmica.

### 2.1.4 Arranjo Experimental

Estes três métodos descritos utilizam a mesma montagem experimental, que é mostrada na Figura 2.2.



- 1 • LÂMPADA COM FONTE ESTABILIZADA.
- 2 • "CHOPPER" COM VARIADOR DE FREQUÊNCIA.
- 3 • CONJUNTO:LENTE, DIVISOR DE FEIXES E ANTEPARO MÓVEL.
- 4 • ESPELHOS CONVERGENTES.
- 5 • CÉLULA FOTOACÚSTICA P/DOIS FEIXES COM MICROFONE E POLARIZADOR.
- 6 • AMPLIFICADOR "LOCK-IN"

Figura 2.2: Montagem para a Técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes

Neste arranjo experimental, o feixe luminoso é produzido por uma lâmpada halógena (ou por um laser). Este feixe é colimado por uma abertura no comparti-

mento da lâmpada. Após ser modulado mecanicamente, ele passa por um divisor de feixe e é focalizado alternadamente na amostra que está fixada na célula fotoacústica. O sinal fotoacústico e a fase respectiva são medidas no amplificador sintonizado.

No início deste trabalho, as medidas experimentais eram feitas manualmente. Para cada frequência de modulação, o sinal e a fase eram ajustados e anotados. Posteriormente estes dados eram levados ao computador central do IFGW-UNICAMP, onde eram feitos ajustes de dependência e cálculos de difusividade térmica, usando os métodos descritos anteriormente. Esta foi a rotina para a obtenção dos resultados experimentais descritos nos Capítulos 3 e 4.

Em uma fase mais recente, todo o sistema fotoacústico passou a ser controlado por um sistema interfaceado, que permite aquisição de dados muito mais precisos. Neste sistema, o microcomputador controla a frequência de modulação, o sinal fotoacústico é lido por dois amplificadores sintonizados, um em fase e o outro em quadratura. O ajuste e a leitura da fase são eliminados neste procedimento, bastando garantir que os sinais estejam em quadratura. A amplitude e a fase são compostas por um programa e registrados em função de cada frequência de modulação. A análise dos dados e ajustes numéricos seguem o mesmo procedimento das medidas manuais. Os resultados experimentais descritos no Capítulo 5 foram obtidos nesse novo sistema.

## Equipamentos Utilizados

Fontes de Radiação: Utilizamos basicamente três fontes de radiação:

- Lâmpada halógena de filamento com potência máxima de 250W e tensão de 24V, do tipo JC usada em retroprojeter. Ela é alimentada por uma fonte de tensão de alta estabilidade, marca TECTROL modelo TCA 40-50A.
- Laser de Argônio da Coherent Radiation modelo CR-8 com linhas de emissão principais em 514 e 488nm.
- Raios-X Rotaflex com alvo de Molibdênio - Rigaku.



### Modulador Mecânico:

- Chopper PAR(EGG) - 191 com variador.
- Chopper HMS - com variador.

### Conjunto Óptico:

- Lentes convergentes, divisor de feixe, anteparo móvel, espelhos convergentes.

### Célula Fotoacústica para Dois Feixes:

- Construída em latão, possui um furo central de 6mm de diâmetro por 1mm de espessura, onde o gás é confinado. As faces são fechadas de um lado pela janela de quartzo e por outro usando a própria amostra. Um ducto de 1mm de diâmetro conecta a câmara com o compartimento do microfone. Este modelo de célula não é comercializado e foi totalmente construído nas oficinas do IFGW - UNICAMP.

### Microfones:

- Microfone condensador Bruel e Kjaer modelo 4166, cuja resposta em frequência é linear desde 3Hz até 2KHz e sua capacidade de detecção é 50mV/Pa. Uma fonte de polarização fornece uma tensão de 200V DC.
- Microfone de eletreto comercial com polarização entre 1.5 a 3.0V.

### Amplificador de Sinal:

- Lock-in PAR(EGG)-124 com pré-amplificador PAR(EGG)-116. Este equipamento filtra o ruído e amplifica o sinal, com sensibilidade de 1nV até 500mV na faixa de frequência entre 2Hz a 210kHz.

Sistema de Aquisição Automática:

- Atualmente todo o sistema está interfaceado sendo possível fazer uma varredura em frequência ou em comprimento de onda em poucos minutos.
- Interface STD-AD-851.
- Microcomputador XT-SID-501.

Processamento dos Dados:

- Computador VAX 11/780-IFGW-UNICAMP

## 2.2 Técnicas Complementares Utilizadas.

### 2.2.1 Medidas de Condutividade Térmica (K)

Uma corrente térmica é fornecida à amostra, e a energia do sistema é monitorada por um termopar diferencial, que dá a variação de temperatura entre as extremidades [2]. Isto pode ser visto na Figura 2.3.

O sistema exige as seguintes condições:

- montagem dentro de uma câmara escura evacuada;
- Contatos feitos com pó de cobre misturado com graxa de vácuo ou com uma pasta similar.

Por analogia a lei de *Ohm*, a potência térmica é dada por

$$P = \frac{\Delta T}{R}$$

onde  $\Delta T$  é a variação de temperatura, e  $R$  é a resistência térmica equivalente entre a amostra e o reservatório e a resistência da amostra é

$$R_A = \left( \frac{RR_s}{R_s - R} \right)$$

e ainda temos

$$R_A = \frac{1}{k} \left( \frac{l}{A} \right) \tag{2.6}$$

onde

$$k = \left( \frac{l}{A} \right) \frac{1}{R_A}$$

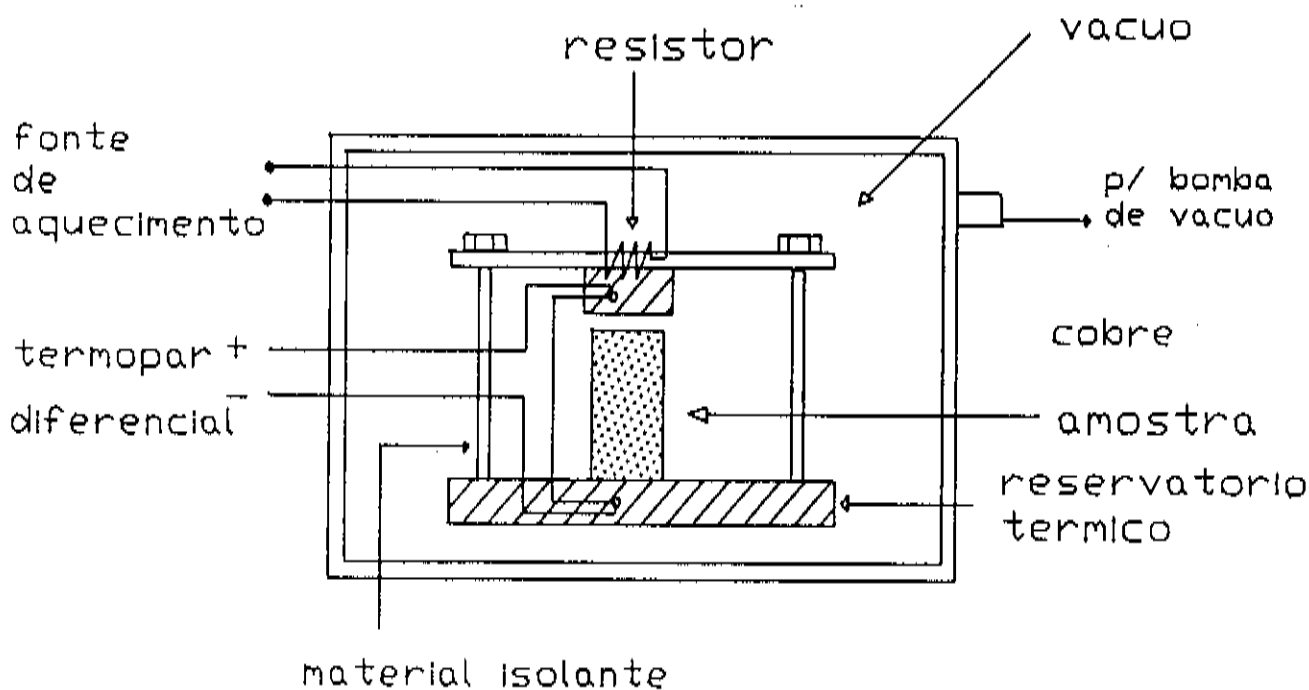


Figura 2.3: *Aparato para a Medida de Condutividade Térmica (Ks).*

## 2.2.2 Medidas de Calor Específico ( $C_p$ )

Este método baseia-se na subida de temperatura de um material sob iluminação contínua [3]–[4]. A Figura 2.4 mostra os detalhes experimentais dessas medidas. A amostra é suspensa adiabaticamente dentro de um Dewar que contém uma janela para entrada de luz. A luz incide em uma face da amostra e a variação da temperatura no tempo é monitorada por um termopar calibrado, que fica na face oposta.

As condições exigidas são:

- amostra fina e absorvedora de luz;
- faces da amostra com o mesmo coeficiente de transferência de calor; ( $\epsilon = 1$ );
- existência de perda de calor somente por radiação.

A solução unidimensional das equações de difusão fornece o acréscimo ou decréscimo de temperatura na superfície traseira. Esta solução é dada por

$$\Delta T_{sobe} = \frac{I_0 \alpha_s \tau}{l_s k_s} (1 - e^{-t/\tau}) \quad \Delta T_{desce} = \frac{I_0 \alpha_s \tau}{l_s k_s} e^{-t/\tau} \quad (2.7)$$

onde

- $\tau = \frac{l_s k_s}{2 \alpha_s H}$  representa o tempo de descida ou subida da temperatura  
 $H = 4 \epsilon \sigma T_0^3$  é o coeficiente de transferência de calor  
 $\epsilon$  é a emissividade,  
 $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ K}$ ).

Neste método, pode-se extrair tanto o Calor Específico quanto a condutividade térmica, desde que sejam conhecidos a difusividade térmica  $\alpha_s$  e a densidade. Um ajuste da equação 2.7 fornece o parâmetro  $\tau$ , para um dado conjunto de pontos experimentais e

$$\tau = \left( \frac{l_s d}{2H} \right) C_p \quad (2.8)$$

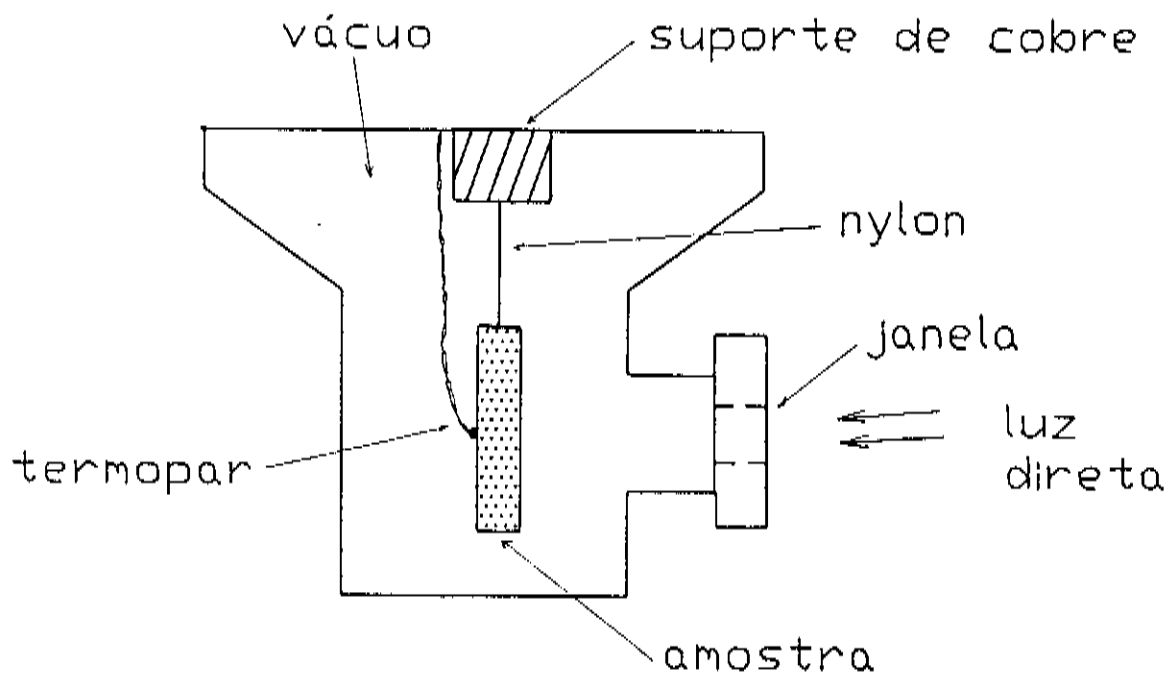


Figura 2.4: Detalhe da Câmara Utilizada para a Medida do Calor Específico.

### 2.2.3 Medidas de Resistividade Elétrica ( $\rho$ )

Utiliza-se o tradicional método D.C. das 4 pontas, onde uma corrente elétrica passa através do material, enquanto a tensão gerada é monitorada por um voltímetro de alta precisão.

Utilizando a lei de Ohm,

$$V = R.i, \quad \text{onde} \quad R = \rho \frac{l}{A}, \quad \text{tem-se}$$

$$\rho = \frac{V}{i} \frac{A}{l} \quad (2.9)$$

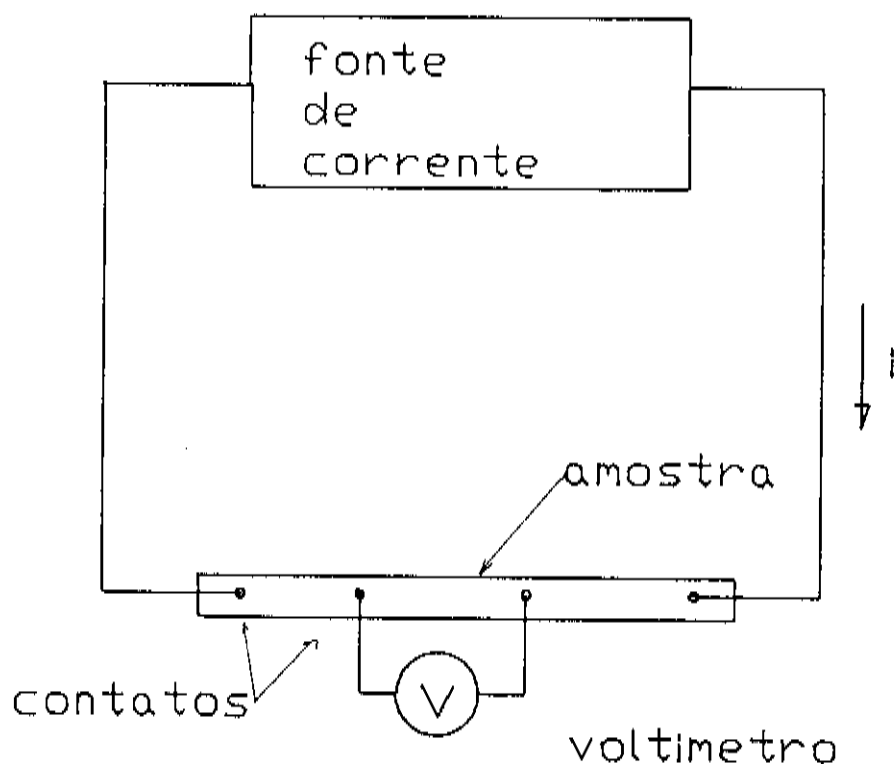


Figura 2.5: Diagrama para o Método das Quatro Pontas.

## 2.3 Preparação das Amostras.

### 2.3.1 Quartzos Naturais e Vidros Dopados com CoO

#### a) Quartzos Naturais:

Lote 1: Utilizamos várias amostras fornecidas pela UFBA, que tinham procedências diversas. Essas amostras apresentavam muitos defeitos e, por isso, não foram cortadas em direções preferenciais. Extraímos discos de 8mm de diâmetro com espessura média de 260  $\mu m$ .

Lote 2: Para o estudo das anisotropias, utilizamos amostras com um padrão de qualidade muito superior. Essas amostras foram cortadas com suas orientações bem definidas, com 8mm de diâmetro e espessuras variando entre 0.5 e 1.0mm.

#### b) Preparação dos Vidros:

Essas amostras eram preparadas pelo Laboratório de Crescimento de Cristais do IFGW-UNICAMP. Partindo do vidro soda-lime sílica em pó, foram adicionadas diferentes concentrações de CoO. Após homogeneizadas, as amostras foram fundidas a uma temperatura de 1260°C por 3 horas. A vitrificação foi obtida despejando-se o material fundido em um molde de grafite pré aquecido. As tensões internas foram aliviadas em um tratamento térmico em temperatura de 500°C por 6h. Essas amostras foram cortadas em discos de 8mm de diâmetro com 350  $\mu m$  de espessura, em média. Na Figura 2.6 mostramos um diagrama que representa esse procedimento.

### 2.3.2 Cerâmicas Supercondutoras Dopadas com MnO

As amostras de  $Y_1Ba_2(Cu_{1-x} \text{---} Mn_x)_3O_{7-\delta}$  foram preparadas pelo Grupo de Baixas Temperaturas do IFGW-UNICAMP, utilizando o processo convencional de misturas de óxidos de ítrio, cobre, bário, manganês, com pureza acima de 99,9%.

Os óxidos foram misturados até a homogeneização e pré-moldados a frio na

forma de um tarugo cilíndrico. Após isto, foram calcinados em temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$  por 20h sob um fluxo de  $\text{O}_2$ . As amostras foram novamente moídas em almofariz, prensadas e sinterizadas em uma temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$  por 50h sob fluxo de  $\text{O}_2$ .

Finalmente, após os tarugos terem passado 3 vezes pelo processo de prensa, sinterização e moagem, eles passaram por um último estágio, onde eram sinterizados em uma temperatura de  $970^{\circ}\text{C}$  por 50 horas, sob oxigenação forçada. Após isto o forno foi resfriado à taxa de  $50^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ . Representamos esse preparo de forma esquemática na Figura 2.7.

A partir destes tarugos, foram cortadas amostras em forma de discos com diâmetro de 8mm e espessura entre 480 e 840  $\mu\text{m}$ , para medidas de difusividade térmica. Para medidas de condutividade, as amostras tinham forma de paralelepípedos.

### 2.3.3 Paládio:

Essas amostras foram preparadas em conjunto com o Grupo de Metais e Ligas do IFGW-UNICAMP. Lâminas de Paládio da Degussa 99,95% de pureza foram fundidas em um forno de arco e laminadas em calandra elétrica a frio. A espessura final foi controlada para se obter 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

A lâmina obtida foi subdividida em vários lotes de aproximadamente 700mg. Cada lote foi selado em uma ampola com argônio e submetido a um tratamento térmico de  $950^{\circ}\text{C}$  durante 120h. Após isto, o forno era desligado e as amostras permaneciam lá até o resfriamento. O tratamento térmico permitiu obter lâminas muito brilhantes e extremamente maleáveis.

De cada lote eram escolhidas duas amostras, uma com dimensões de 10x2mm para medidas de resistividade elétrica e outra com dimensões de 7,5x8,0mm para medidas de difusividade térmica e calor específico. Através da Figura 2.8 apresentamos a sequência utilizada para fundir e laminar o Paládio.

Após esta caracterização sem hidrogênio, as amostras foram submetidas a



hidrogenação com gás. Detalhes do método de hidrogenação utilizado serão apresentados no Capítulo 5.

## PREPARAÇÃO DOS VIDROS DOPADOS

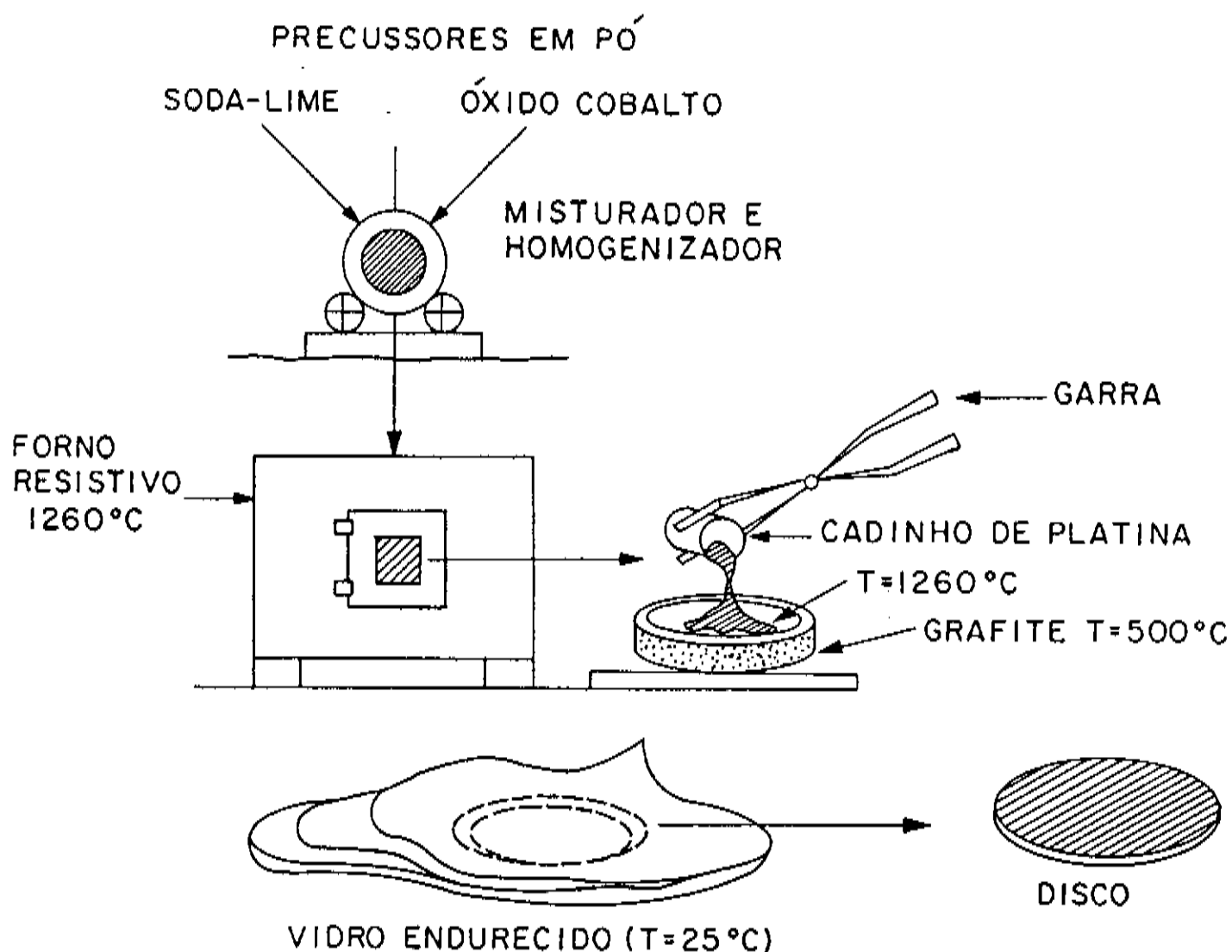


Figura 2.6: Diagrama para o Preparo das Amostras de Vidro Soda-Lime Dopados com CoO.

PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS  $Y_1Ba_2[Cu_{1-x} - Mn_x]_3O_7$

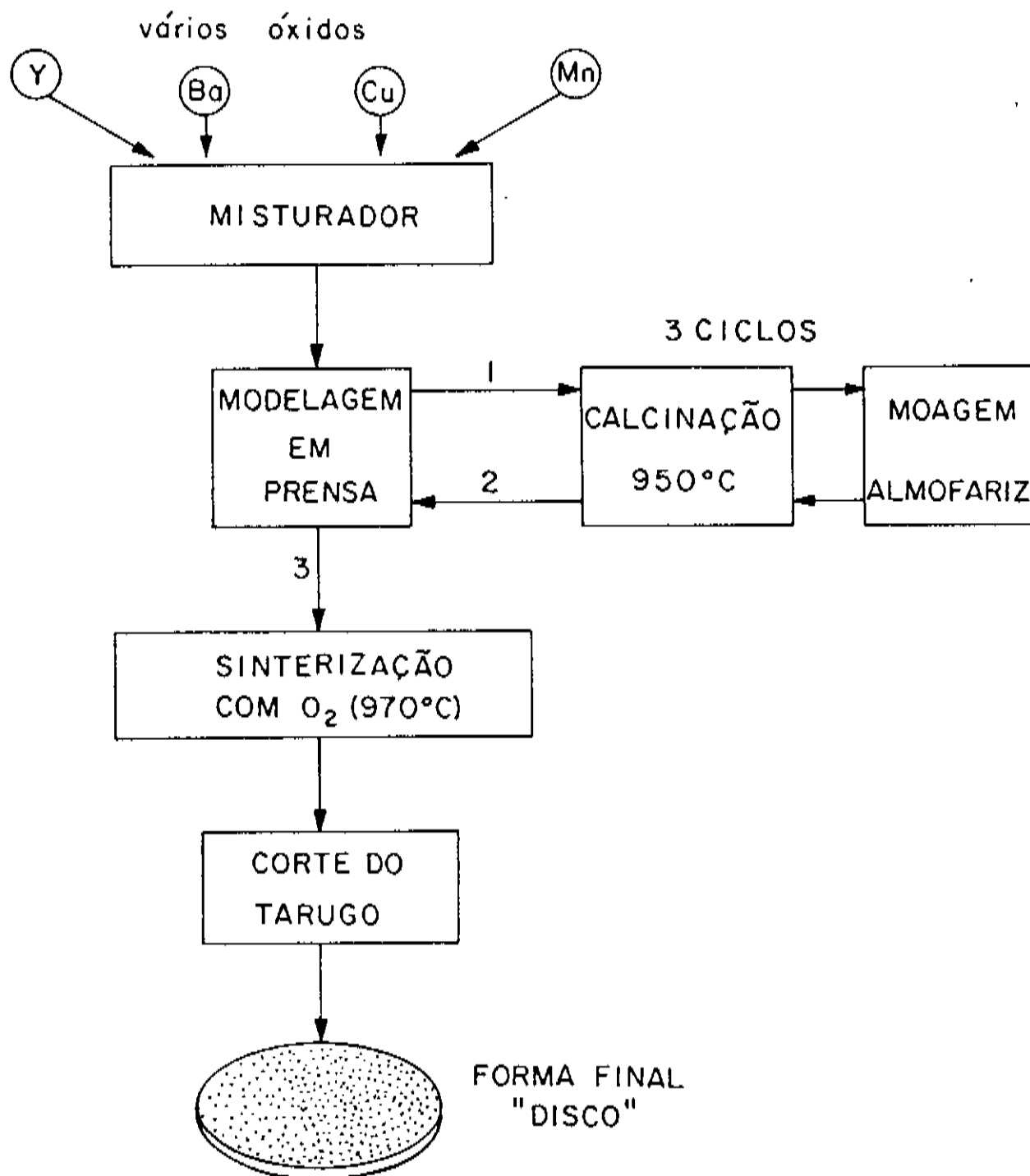


Figura 2.7: Diagrama para o Preparo das Amostras de  $Y_1Ba_2(Cu_{1-x} - Mn_x)_3O_{7-d}$  Dopadas com  $MnO$ .

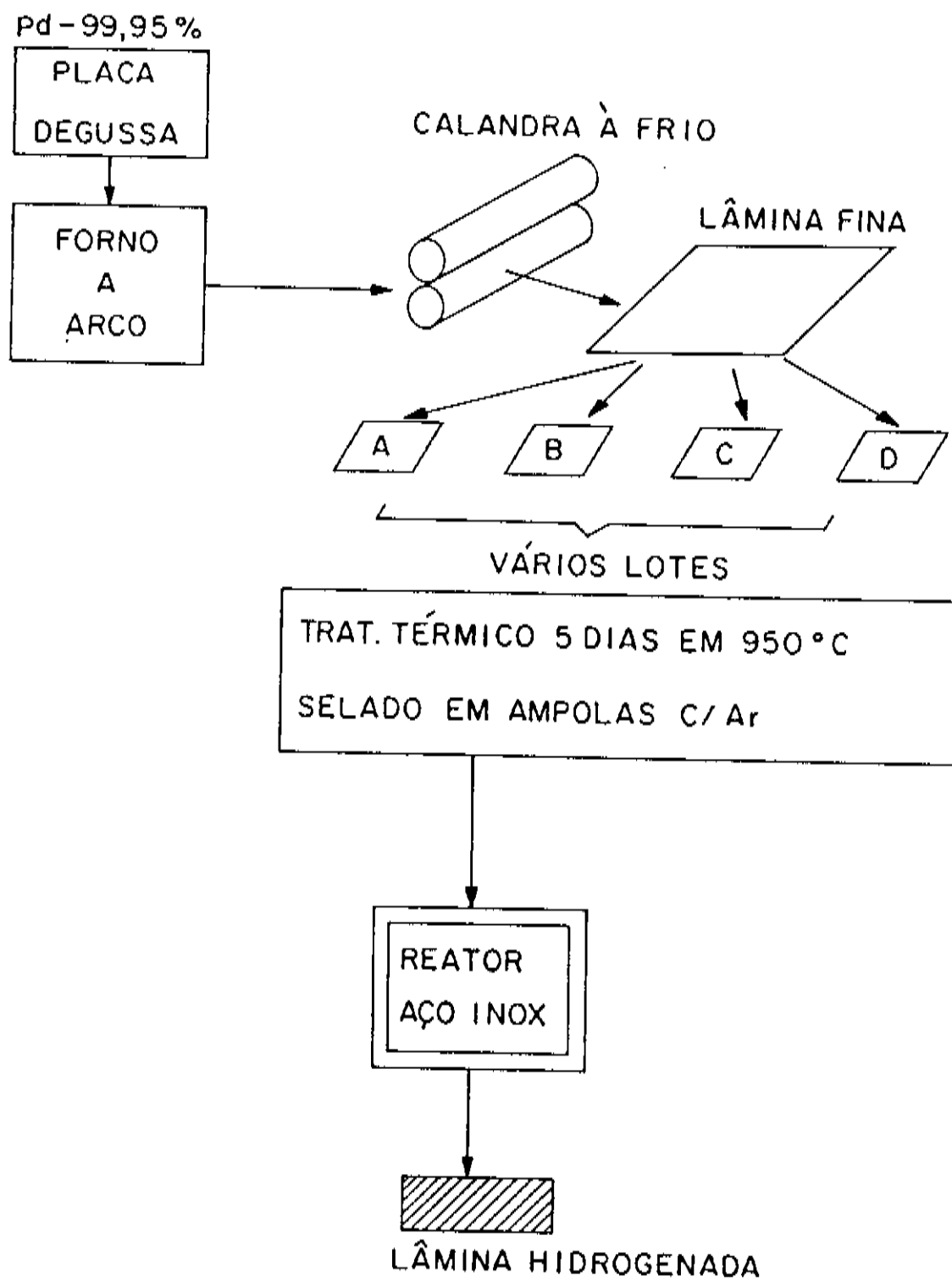
PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS DE PALÁDIO:

Figura 2.8: Diagrama para o Preparo das Lâminas de Paládio.

# Bibliografia

- [1] Pessoa Jr. O.; Cesar, C. L.; Patel, N. A.; Vargas, H.; Chizoni, C. C.; Miranda, L. C. M.; *Two-Beam Photoacoustic Phase Measurements of the Thermal Diffusivity of Solids*; J. Appl. Phys. **59**(4),1316(1988).
- [2] Machado, F. L. A.; Clark, W. G.; *Riple Method: An Application of the Square-Wave Excitation Method for Heat-Capacity Measurements*; Rev. Sci. Instrum. **59**,1176(1986).
- [3] Hatta, I.; *Heat Capacity Measurements by Means of Thermal Relaxation Method in Medium Temperature Range*; Rev. Sci. Instrum. **50**(3),292(1979).
- [4] Mansanares, A. M.; Bento, A. C.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic Measurement of the Thermal Properties of Two Layer System*; Phys. Rev. B **42**,4477(1990).

# Capítulo 3

## Caracterização de Propriedades Ópticas, Térmicas e Mecânicas de Quartzos, Vidros e Cerâmicas.

### Introdução

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais de medidas fotoacústicas da difusividade térmica de materiais transparentes e também opacos. Antes, faremos um breve comentário sobre o processo de transporte de calor em sólidos e de que forma ele pode ser utilizado no monitoramento das propriedades físicas, em temperatura ambiente.

### 3.1 Transporte de Calor em Sólidos

#### 3.1.1 Condução Térmica.

Considerando um fluxo estacionário de calor através de uma barra longa, tem-se um gradiente de temperatura na sua extensão. A grandeza que relaciona o "fluxo"

ao "gradiente" é definida como "coeficiente de condutividade térmica". Essa definição implica que o processo de transferência de energia térmica é aleatório. Durante a "travessia do meio", a energia sofre frequentes colisões até se difundir [1].

Medidas de condutividade térmica podem fornecer a natureza do transporte térmico no sólido, isto é, se ele é feito por portadores de carga (elétrons) ou pelas vibrações da rede (fónons). Assim, pode-se tirar informações sobre a interação elétron-fónon e sobre o livre caminho médio de portadores de calor, que é determinado por dois processos: espalhamento geométrico e espalhamento por outros fónons.

Da teoria cinética dos gases a condutividade térmica é dada por

$$k = \frac{1}{3} C v l$$

$v$ ,                    é, a velocidade do som no meio;  
 $C$ ,                    é a capacidade calorífica por unidade de volume;  
 $l$ ,                    é o livre caminho médio dos portadores.

Como  $k$  possui duas contribuições, ele é dado geralmente na forma

$$k = k_e + k_f$$

para os metais os portadores majoritários são os "elétrons" e daí  $k \approx k_e$ , enquanto que para outros materiais onde os portadores majoritários são os "fónons" temos  $k \approx k_f$ .

### 3.1.2 Difusão Térmica e Sensibilidade da Difusividade Térmica

Sabe-se que a difusão do calor em materiais dielétricos ou não, depende intensamente da densidade e da natureza das imperfeições encontradas na rede cristalina.

Deslocações, lacunas e o grau de cristalinidade, bem como os defeitos microestruturais, como por exemplo poros e rugosidades, afetam muito a difusão do calor. Impurezas, em alguns casos, inibem muito o processo de difusão térmica. De uma maneira geral, a eficiência e a qualidade de alguns materiais dependem muito desse processo. [2]

No processo de difusão térmica a grandeza física utilizada para medir as variações da difusão é a difusividade térmica. Essa grandeza mede a velocidade com que o calor se propaga em um meio, e por isso, serve para caracterizar fisicamente "esse meio". A importância da medida da difusividade térmica é devida a este parâmetro ser único para cada material. Além disso, sua determinação implica indiretamente na medida da condutividade térmica, desde que a densidade e o calor específico sejam conhecidos.

A difusividade térmica está relacionada com a condutividade térmica pela expressão.

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

onde

$\rho$  é a densidade volumétrica;  
 $C_p$  é o calor específico a pressão constante.

Exploramos as medidas de difusividade térmica para estudarmos uma série de parâmetros tais como defeitos, grau de cristalinidade, impurezas e efeitos na microestrutura.

## Resultados Experimentais e Discussões

### 3.2 Estudo de Materiais Transparentes : Quartzos Naturais e Vidros Soda-Lime.

O modelo RG enquadra os materiais segundo sua propriedade óptica de absorção. Os materiais transparentes segundo à região visível do espectro eletromagnético, são aqueles cujos comprimentos de absorção óptica são muito grandes quando comparados com suas espessuras,  $l_{\beta} \gg l_s$ .

O caráter transparente que citamos, refere-se ao fato de que vemos a luz que atravessa a extensão da amostra. Isto é relativo, pois o BK-7 e o vidro Soda-Lime são completamente transparentes à luz visível, enquanto a Ametista apresenta uma coloração levemente cinza, e o Quartzo Róseo tem a coloração que caracteriza o seu nome. Devido à fraca absorção óptica desses materiais, eles foram classificados por nós como transparentes.

Os materiais transparentes opticamente são de difícil análise pelos métodos convencionais. Porém, isto não impede que sejam estudados pela fotoacústica. Para isso, pode-se utilizar alguns artifícios que modifiquem a capacidade de absorção do material, sem alterarmos suas propriedades térmicas. Pó de grafite e uma camada de tinta preta superficial já foram utilizados com sucesso por vários autores [3]–[4].

Para forçarmos a absorção nestes materiais, inicialmente utilizamos uma camada superficial de tinta preta, que não forneceu bons resultados. A partir daí, investimos em lâminas bastante finas de chumbo e de alumínio, e concluimos que o alumínio se adaptava melhor a essa finalidade.

Duas folhas de alumínio de 5mm de diâmetro e  $20\mu m$  de espessura foram colocadas em cada face da amostra transparente. O acoplamento entre a amostra e o alumínio foi feito com uma fina camada de óleo. O alumínio tem alta difusividade térmica e não contribui para o sinal fotoacústico em frequências de modulação menores do que  $70KHz$ . Do mesmo modo, o óleo só interfere no sinal para frequências



de modulação acima de  $1\text{KHz}$ . Assim, o alumínio transforma imediatamente a luz em calor, transferindo-o para a amostra.

### 3.2.1 Determinação da Difusividade Térmica de Quartzos Naturais

Em sua maioria, os métodos fotoacústicos utilizam várias medidas do sinal e da fase correspondente (dependência com a frequência  $\omega$ ), para uma medida de difusividade térmica [4]–[7]. Utilizamos o método da diferença de fase dos dois feixes para demonstrarmos sua utilização no estudo de Quartzos naturais. Este método está descrito no Capítulo 2.

As amostras estudadas foram; Vidro BK-7, Vidro Soda-Lime, Ametista, Quartzo Sintético e Quartzo Róseo. A aplicabilidade da T2F foi testada para as amostras de BK-7 e Soda-Lime por terem valores de difusividade térmica já conhecidos na literatura [8].

Na Tabela 3.1 são apresentados os resultados obtidos para as diversas amostras medidas pela T2F. Cada valor tabelado, corresponde ao valor médio entre sequências de medidas. Estas amostras se enquadram no caso termicamente grosso,  $l_s \gg \mu_s$ , para frequências acima de  $5\text{Hz}$ . Este enquadramento é discutido com detalhes no Capítulo 1.

Os valores experimentais de  $\Delta\Phi$  para o BK-7, Quartzo róseo e Quartzo Sintético são mostrados na Figura 3.1. Observa-se que a diferença de fase  $\Delta\Phi$  varia linearmente com a raiz da frequência. Isto vem demonstrar o importante fato experimental de que com uma frequência de modulação, podemos derivar a difusividade térmica. Para as amostras da Figura 3.1 temos

$$\begin{array}{ll} \text{BK-7} & \longrightarrow z = 1,04\sqrt{f} \\ \text{Q. Sintético} & \longrightarrow z = 0,44\sqrt{f} \\ \text{Q.Róseo} & \longrightarrow z = 0,41\sqrt{f} \end{array}$$

o coeficiente  $b$ , foi calculado partindo dos dados da Tabela 3.1.

Amostra	$l_s(\mu m)$	$\mu_s(\mu m)$	T2F $\alpha$ $10^{-3} cm^2/s$	Literatura $10^{-3} cm^2/s$
BK - 7	435	152	$5,5 \pm 0,2$	5,3
Soda-lime	270	134	$4,5 \pm 0,2$	4,0 a 5,0
Q.Sintético	260	219	$12,0 \pm 0,6$	valores
Q.Róseo	250	209	$11,5 \pm 0,2$	originais
Ametista	260	198	$9,9 \pm 0,5$	

Tabela 3.1: Resultados de Medidas da Difusividade Térmica para Quartzos Naturais, usando a T2F com luz branca e laser Ar.

Durante essas medidas verificamos que para frequências de modulação maiores que  $30 Hz$ , o valor da difusividade térmica aumentava com a frequência. Para todas as amostras analisadas, verificamos a dependência de sinal fotoacústico com a frequência. Constatamos que o modelo de difusão térmica não é aplicável nesta faixa.

Em altas frequências de modulação, na região onde a amostra é termicamente grossa, o Modelo de Difusão Térmica prevê a seguinte dependência do sinal:

$$f^{-1} \quad \text{para a incidência frontal;}$$

$$e^{-b\sqrt{f}} \quad \text{para a incidência traseira,}$$

enquanto que o modelo termoelástico prevê:

$$f^{-1} \quad \text{para a incidência frontal;}$$

$$f^{-1} \quad \text{para a incidência traseira.}$$

Excluindo os casos da incidência frontal e verificando as dependências do sinal traseiro, observamos que elas tendem para  $f^{-1}$  em frequências maiores do que  $35 Hz$ . Mostramos na Figura 3.2, como exemplo, as dependências do sinal fotoacústico traseiro para o BK-7 e Quartzo Róseo. Essas figuras mostram, de forma original, a

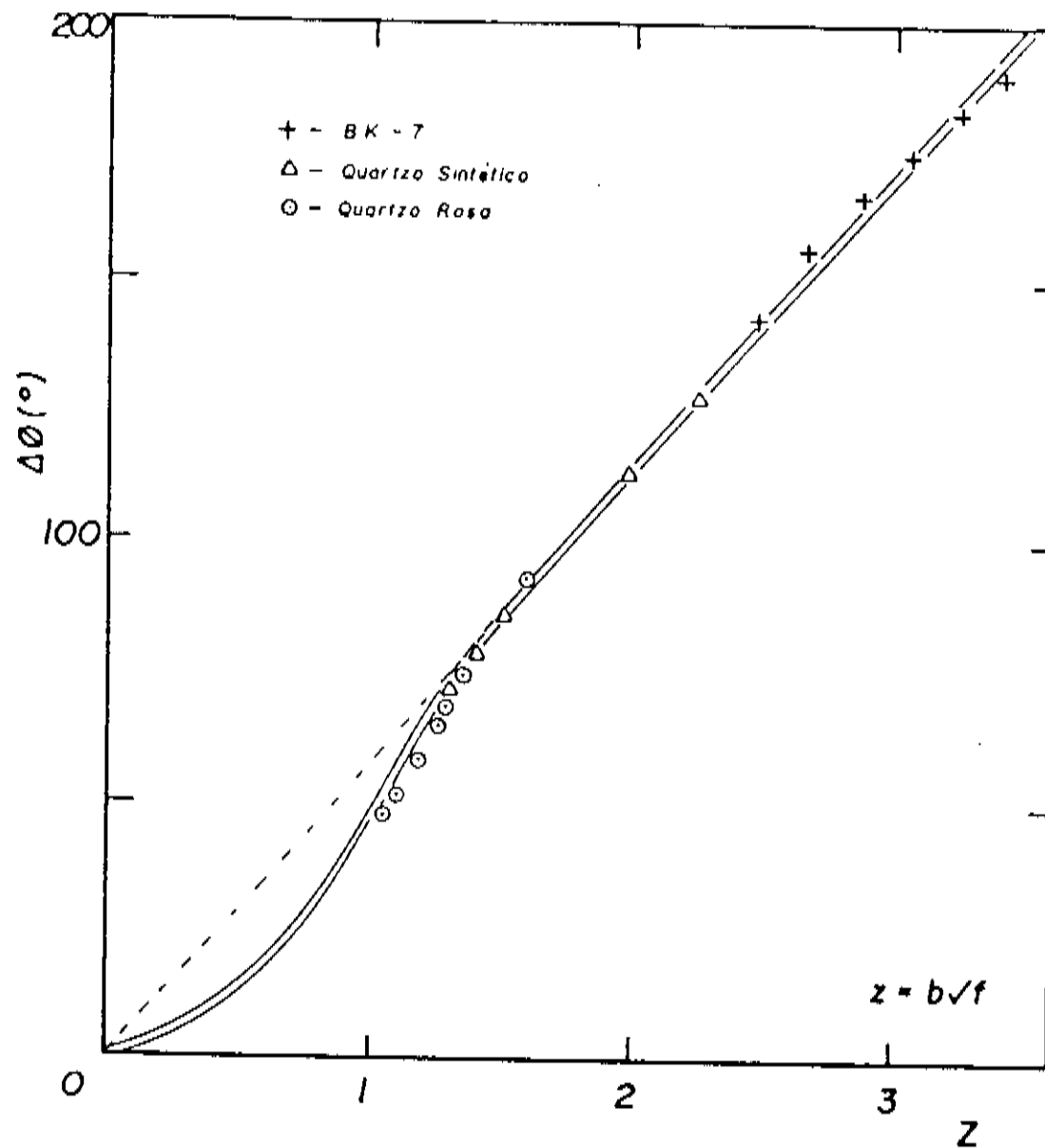


Figura 3.1: *Variação da defasagem com a Raiz da Frequência na T2F:*  
 $tg(\Delta\Phi) = tg(z).tgh(z)$

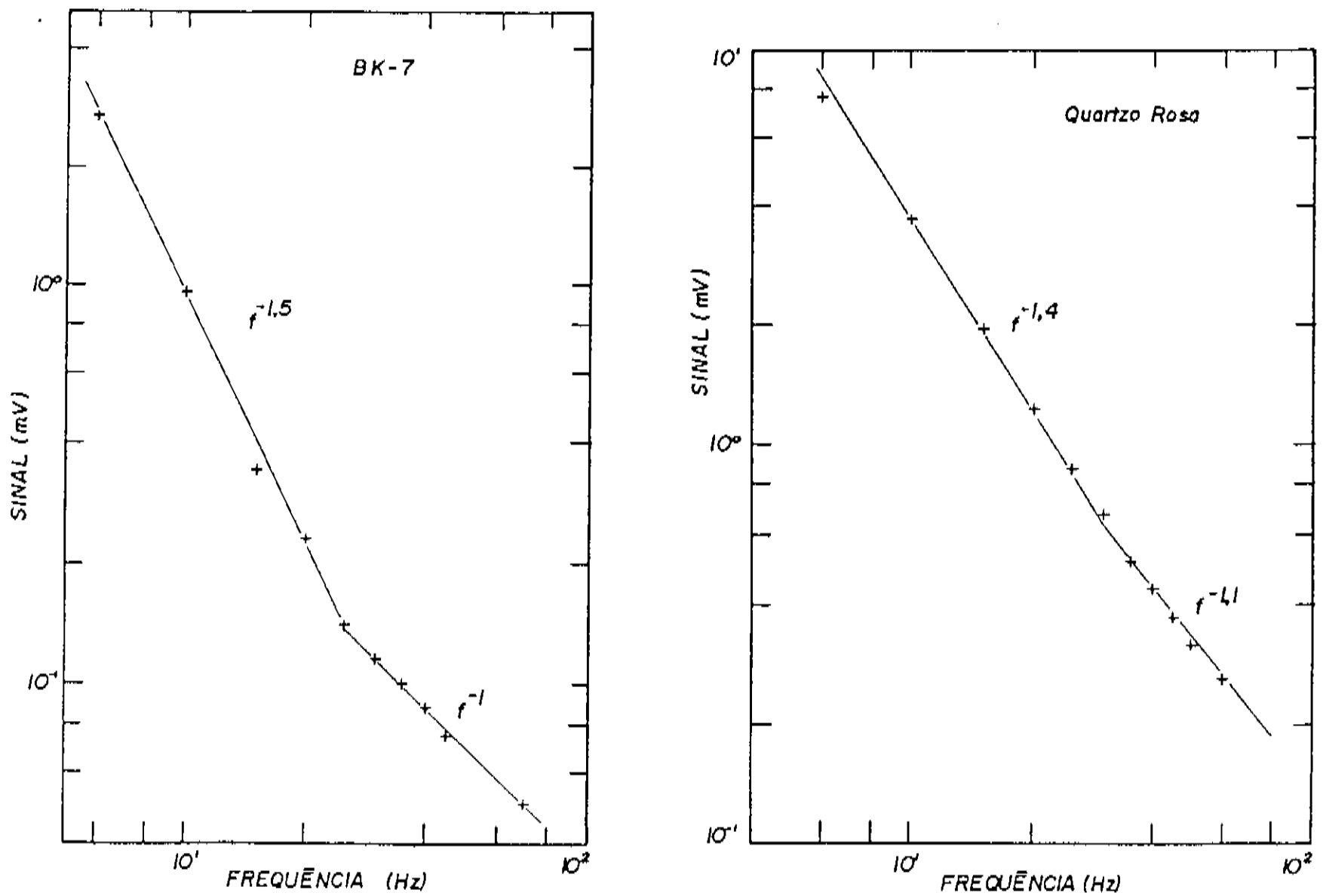


Figura 3.2: *Separação do Efeito Termoelástico na Dependência com a Frequência*

existência do efeito termoelástico, que foi discutido no Capítulo 1.

Os valores da difusividade térmica, usando o Modelo Termoelástico, são obtidos a partir do ajuste da fase em função da frequência de modulação. Aplicando a expressão da fase dianteira, para a região de interesse, obtivemos resultados que concordam plenamente com aqueles obtidos no modelo de difusão (T2F), para baixas frequências ( $f < 25Hz$ ).

Na Tabela 3.2, são mostrados os resultados obtidos para a difusividade térmica, utilizando o ajuste numérico dos dados experimentais. Também comparamos com os resultados obtidos pela T2F, usando o modelo de difusão térmica.

Amostra	$\alpha$ - T2F $f < 25Hz$ $10^{-3}cm^2/s$	$\alpha$ - fase frontal $f > 35Hz$ $10^{-3}cm^2/s$	Literatura $10^{-3}cm^2/s$
BK - 7	$5,5 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,4$	5,3
Soda-lime	$4,5 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	4,0 a 5,0
Q.Sintético	$12,0 \pm 0,6$	$10,4 \pm 0,4$	medidas originais
Q.Róseo	$11,5 \pm 0,2$		
Ametista	$9,9 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,5$	

Tabela 3.2: Resultados de Medidas da Difusividade Térmica, usando Efeito Termoelástico, luz branca e laser Ar.

O erro associado à estatística das medidas é menor que 10%.

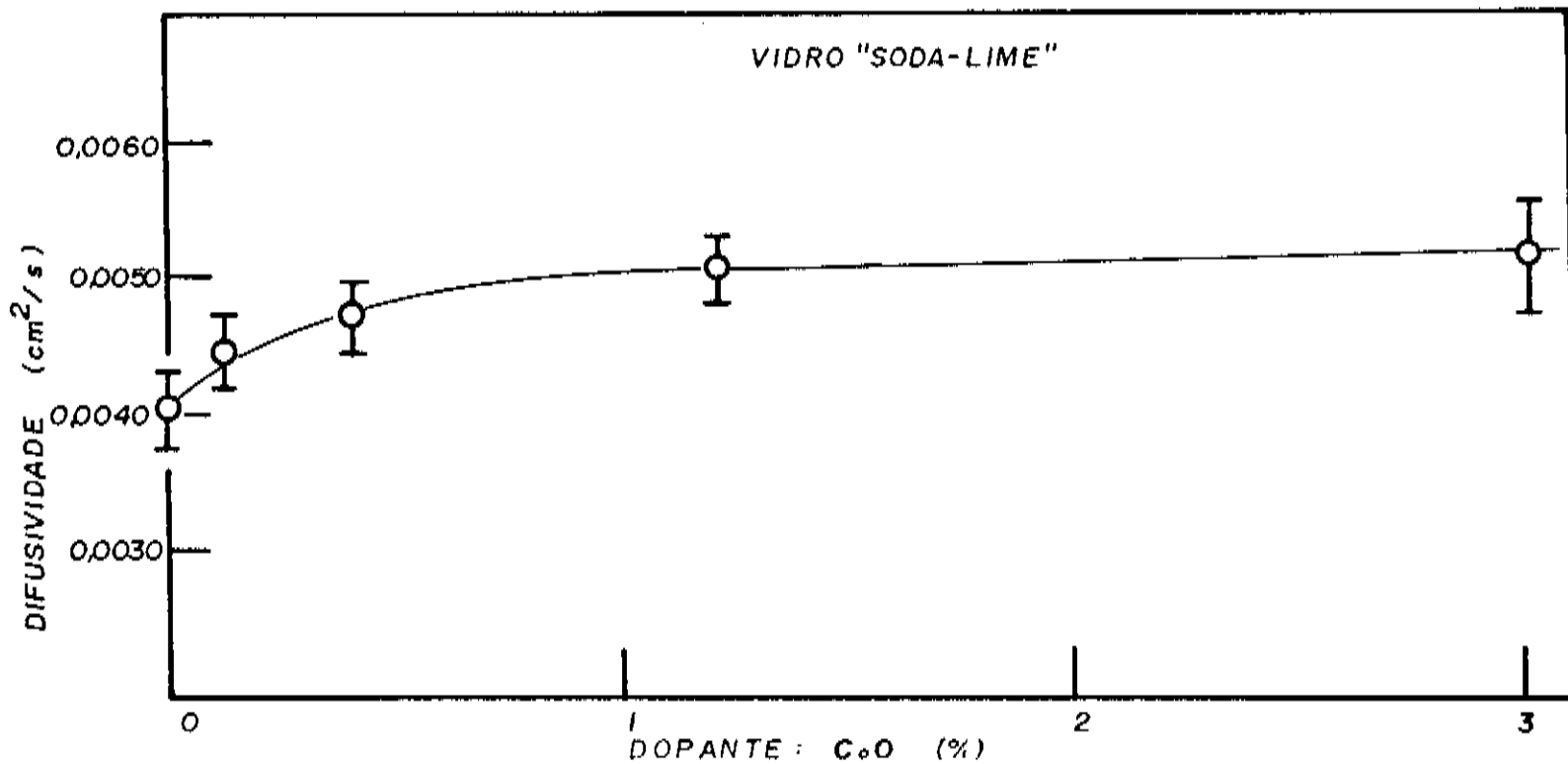
### 3.2.2 Estudo do Efeito do CoO na Matriz Soda-Lime e Difusividade Térmica Efetiva

#### a) Estudo de Impurezas

Para investigar a influência do CoO no vidro Soda-Lime, quando diferentes dopagens são introduzidas, utilizamos o Método da Defasagem dos Dois Feixes - T2F. O interesse nesses materiais vem da sua utilização como filtros ópticos. A dopagem do vidro Soda-Lime com CoO apresenta uma coloração levemente azulada devida ao estado de oxidação do Cobalto:  $Co^{2+}$ . Essa coloração aumenta com a concentração.

O vidro Soda-Lime, cuja composição é  $72SiO_2 + 10CaO + 18NaO_2$ , foi preparado seguindo o procedimento para amostras transparentes. Na Tabela 3.3 mostramos os valores da difusividade térmica, medidos em função da dopagem, obtidos na frequência de modulação de  $12Hz$ .

Como podemos observar na Figura 3.3 e na Tabela 3.3, medidas de difusividade térmica são capazes de detectarem a influência de no mínimo 0,1% de concentração

Figura 3.3: *Efeito do  $\text{CoO}$  na Difusividade do Vidro Soda-Lime*

de CoO na matriz Soda-Lime.

Alguns estudos sobre influência de dopantes na difusividade térmica podem ser encontrados na literatura. Qualitativamente Madhusoodanan e colaboradores [9], analisaram anomalias para a difusividade térmica em função da dopagem em dois diferentes sistemas: Te e Se. Esses vidros semicondutores foram dopados com Ge em várias concentrações, desde 10 até 40%, e as anomalias são explicadas em termos da estabilidade química e percolação mecânica, que são maximizadas em concentrações diferentes. O limite de saturação do dopante, em geral, é muito baixo, como observamos para o  $CoO$ . A curva mostrada na Figura 3.3 pode ser melhor interpretada, tomando resultados mais recentes, para o Vidro Soda-Lime dopado com Ferro [10].

Para entender fisicamente o comportamento mostrado na Figura 3.3, Mansanares e colaboradores [10] utilizaram amostras de Soda-Lime dopados com  $Fe_2O_3$  em várias concentrações, e estudaram essas amostras com a T2F e também com a técnica de RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica). As amostras foram concentradas desde 0 até 8% de  $Fe_2O_3$  e o íon  $Fe^{3+}$ , foi sondado pela RPE. Os resultados são, então, discutidos pelas possíveis ocupações do  $Fe^{3+}$  no vidro, que pode entrar na matriz de três formas:

Substitucional ao Si, Intersticial ou mesmo ficando no estado de  $Fe_2O_3$ . Mansanares e colaboradores concluíram que no limite de baixa concentração, em torno de 4% para este dopante, o íon  $Fe^{3+}$  entra na estrutura substituindo o Si. O número de íons substitucional satura para concentrações maiores que 4%, e o  $Fe^{3+}$  passa a ocupar sítios intersticiais, até que o excesso se agregue formando novamente o  $Fe_2O_3$ . Essas conclusões são baseadas também nos resultados obtidos para a difusividade térmica desse composto, obtidas pela mesma técnica de medida.

## b) Difusividade Efetiva

Uma consequência importante que podemos extrair da análise de dopantes em uma matriz é a medida da difusividade efetiva do sistema. Observando a Figura 3.3 podemos dizer que o comportamento da curva se assemelha àquele de uma mistura binária homogênea [2]. Denotando por "m" a matriz Soda-Lime, e "d" o do-

% CoO	Espessura $\mu m$	$\alpha$ $10^{-3} cm^2/s$
0	325	$4,0 \pm 0,3$
0,05	325	$4,4 \pm 0,2$
0,10	335	$4,4 \pm 0,2$
0,40	360	$4,7 \pm 0,3$
1,20	370	$5,0 \pm 0,2$
3,00	350	$5,2 \pm 0,5$

Tabela 3.3: Efeito do CoO sobre a Difusividade Térmica do Vidro Soda-Lime, usando luz branca, laser Ar e  $f = 12Hz$ .

pante CoO e assumindo que o sistema comporta-se como uma mistura binária, temos

$$\rho = (1 - x)\rho_m + x\rho_d$$

$$\rho C = [(1 - x)\rho_m C_m + x\rho_d C_d]$$

$$k = (1 - x)k_m + xk_d$$

e assim

$$\alpha_{eff} = \alpha_m \frac{1 + \left(\frac{k_d}{k_m} - 1\right)x}{1 + \left(\frac{k_d \alpha_m}{k_m \alpha_d} - 1\right)x}$$

Usando os valores de  $\alpha_m = 4 \times 10^{-3} cm^2/s$  e  $k_m = 8 \times 10^{-3} W/cmK$  e sendo desconhecidas as propriedades do CoO, pode-se obter  $k_d$  e  $\alpha_d$  ajustando os dados da Tabela 3.3. Os valores encontrados são  $k_m = 0.8W/cmK$  e  $\alpha_d = 6,2 \times 10^{-3} cm^2/s$ .



O valor da condutividade térmica do cobalto puro é  $\approx 1W/cmK$ , que concorda dentro de 20% com o valor obtido. Este resultado qualitativamente indica que o comportamento de  $\alpha_{eff}$  pode ser analisado tal qual o de uma mistura binária.

A difusividade térmica efetiva também tem sido explorada para sistemas de várias camadas (folhas ou lâminas finas sobrepostas), onde o problema de transferência de calor entre os componentes é estudado em termos da resistência térmica efetiva, em analogia a um sistema elétrico [11].

Existem vantagens na análise de um sistema composto em termos da sua difusividade térmica efetiva. Quando valores de  $\alpha$  são obtidos para algumas dopagens, podemos utilizá-los para construir a curva de calibração que permite determinar concentrações desconhecidas. Essa idéia pode ser aplicada também para materiais compostos de duas camadas, onde o parâmetro  $\alpha_{eff}$  permite calcular a espessura de uma delas, quando a outra é conhecida.

### 3.2.3 Estudo da Difusividade Térmica em Amostras Anisotrópicas: Quartzo e Ametista

Propriedades físicas de cristais são definidas por relações entre quantidades mensuráveis. A densidade, por exemplo, vem de uma relação entre massa e volume, que podem ser medidos sem considerar a direção. É um fato experimental que propriedades cristalinas, como condutividade, difusividade, derivadas de relações entre fluxo de calor e gradiente de temperatura, podem depender da direção da medida e, neste caso, são chamadas de anisotrópicas. Todos os cristais são isotrópicos em alguma propriedade particular e anisotrópicos em outra. Assim, as propriedades são tratadas em termos de um ente matemático, chamado tensor, que está intimamente relacionado com a estrutura e simetria do cristal.

Na literatura existem alguns artigos que abordam o problema de anisotropias pelo método fototérmico [12]-[13]. Como exemplo, citamos Iravani e colaboradores [12], que desenvolvem uma teoria para a propagação de ondas fototérmicas em um meio anisotrópico. Soluções para o problema são apresentadas em termos da geração

Amostra	Direção h, k, l	$l_s(\mu m)$	$\alpha(10^{-3} cm^2/s)$ T = 305K	Literatura T = 305K
Quartzo    c	0,0,1	750	54,0	55,0
Quartzo $\perp$ c	1,0,0	1050	28,0	30,0
Ametista    c	0,0,1	495	27,2	valores originais
Ametista $\perp$ c	1,1,0	465	19,2	

Tabela 3.4: *Valores Experimentais da Difusividade Térmica obtidas pela T2F, usando luz branca e  $f = 12Hz$ .*

e propagação tanto de ondas térmicas quanto de ondas acústicas. Os autores não aplicam seu formalismo a nenhum sistema em particular, porém apresentam simulações para a propagação de ondas térmicas em um sólido semi-infinito.

Hoje em dia, os sólidos que possuem difusividade térmica anisotrópica apresentam-se como materiais de grande interesse tecnológico. Dentre estes, pode-se destacar os cristais e rochas sedimentares, por exemplo, os Quartzos naturais e os Sintéticos.

Sabendo que a difusividade térmica tem caráter anisotrópico, resolvemos estender o uso do Método da Defasagem dos Dois Feixes (T2F) para estudarmos anisotropias no Quartzo e Ametista.

Partindo de um monocristal de Quartzo Sintético, de alta pureza, extraímos dois discos com espessuras diferentes e cortados em direções diferentes. O mesmo foi feito para a Ametista. A Tabela 3.4 resume os valores experimentais encontrados para cada amostra. Na Figura 3.4 mostramos o monocristal com a localização das amostras.

Observando que a difusividade térmica do Quartzo cristalino depende muito da temperatura, monitoramos esse parâmetro durante a realização dessas medidas. Através de um termopar Cromel-Alumel calibrado, colocado na parte oposta à incidência da luz, verificamos que a temperatura ficou em torno de 305K.

Esses resultados mostram que é possível aplicar o método T2F também para

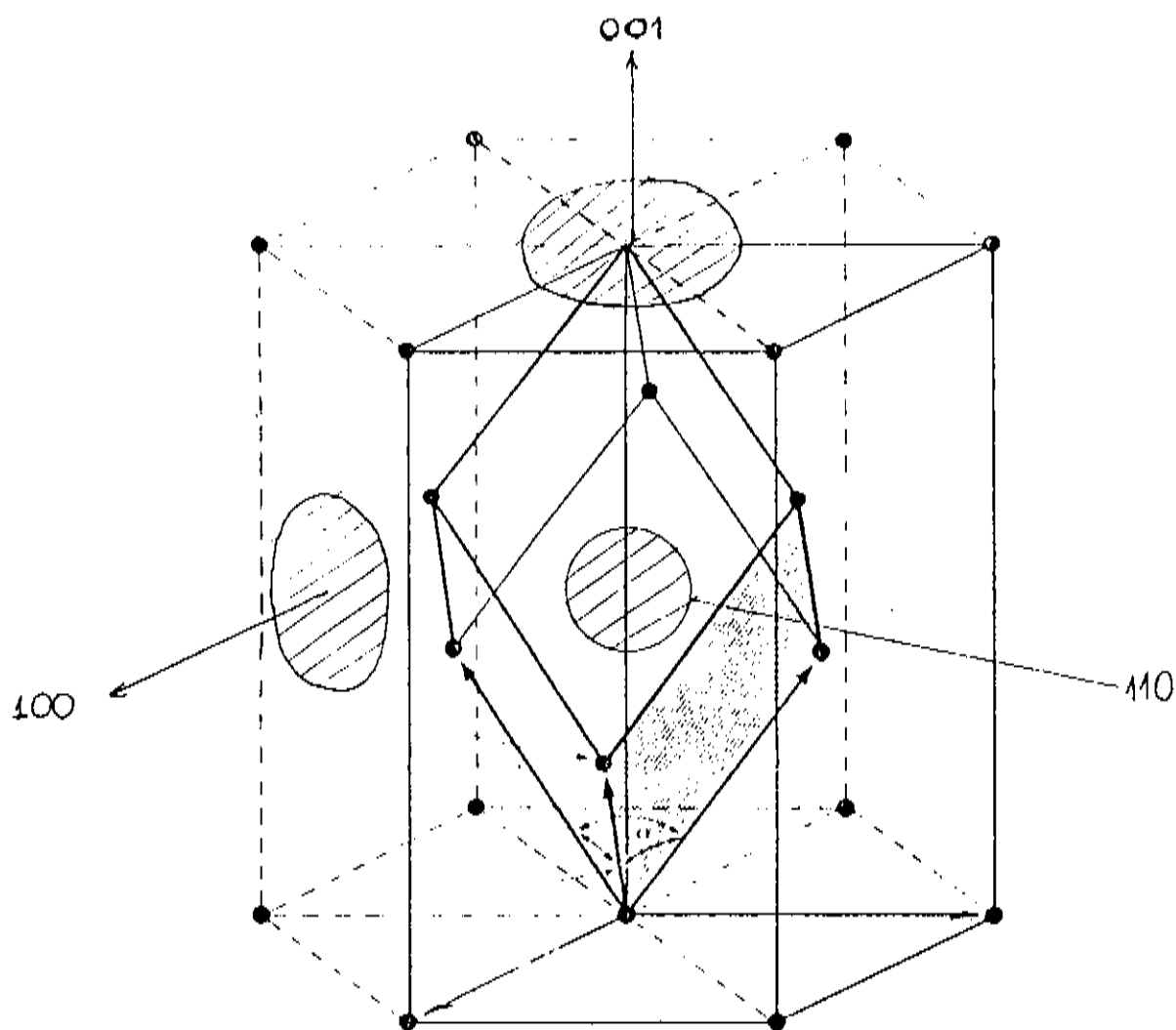


Figura 3.4: *Cristal Hexagonal detalhando as direções escolhidas para o corte de amostras: Quartzo e Ametista, preparadas com Al+Óleo*

amostras anisotrópicas.

### 3.3 Estudo de Materiais Opacos: Cerâmicas Supercondutoras $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ dopadas com $Mn$ .

Nesta categoria, o modelo de RG enquadra amostras que tenham espessuras maiores do que o comprimento de absorção óptica,  $l_s \gg l_\beta$ . Esse é o caso das cerâmicas supercondutoras cujo processo de preparação garante a condição de corpo

absorvedor para a radiação visível.

Alguns efeitos das variáveis de composição e microestrutura e as condições de processamento sobre as propriedades térmicas de materiais cerâmicos, são apresentados por Ziegler e Hasselman [2].

Recentemente, as cerâmicas supercondutoras receberam grande atenção, devida a sua alta temperatura crítica ( $T_c$ ). Como não existem dados na literatura, que relacionem propriedades de transporte com a microestrutura, encontramos aí um ponto importante a ser explorado.

Este estudo foi desenvolvido em conjunto com o grupo de Baixa Temperatura do IFGW- UNICAMP, que procurava monitorar o processo de produção de cerâmicas supercondutoras em função da temperatura de sinterização [14]. Com este objetivo, foram preparadas três séries de amostras, sinterizadas em 950, 970 e 1020°C; sendo que, a amostra sinterizada em 970°C foi a que utilizamos no estudo do processo através de medidas de resistividade elétrica, condutividade térmica e difusividade térmica.

### 3.3.1 Influência dos Parâmetros Externos e do Processo de Sinterização na Microestrutura

Nas amostras preparadas em 970°C, foi observada uma reação de formação do composto  $YBaCuO$ , assistida pela presença de líquido e, por isso, a sinterização nesta temperatura é conhecida como "Sinterização na Fase Líquida". Uma característica dessa fase é que ela aumenta a razão de ligação entre as partículas durante o processo [15]. Um acompanhamento disto permite observar mudanças na estrutura dos poros e também propriedades sensíveis à microestrutura.

Em geral, no processo cerâmico sob pressão externa, são utilizadas pressões isostáticas, forjamento ou extrusão, todos a quente. É feita uma combinação de Temperatura, Tensão e deformação para a obtenção do melhor adensamento do pó compactado.

Na fase líquida, as forças internas de capilaridade são suficientes para a compactação e uma pressão externa não é necessária. Apesar de serem muito conhecidas as reações de difusão no estado sólido, a sinterização na fase líquida é aquela que apresenta maior aplicação industrial [16].

Amostras de  $Y_1Ba_2(Cu_{1-x} - Mn_x)_3O_{7-\delta}$  foram preparadas e sinterizadas na fase líquida em  $970^\circ C$  durante um longo intervalo de tempo. As concentrações de  $Mn$  utilizadas na substituição do  $Cu$  foram:

$$\begin{array}{cccc} x = 0; & x = 0,025; & x = 0,05; & x = 0,075; \\ & x = 0,10; & x = 0,15; & x = 0,20. \end{array}$$

Medidas de densidade foram feitas por picnometria e as características estruturais desse composto foram obtidas pela difratometria de raios-X que identificou cada fase adicional.

As características supercondutoras das amostras foram extraídas pelas medidas de magnetização e resistividade elétrica. A temperatura de transição permaneceu perto de  $(92,5 \pm 2K)$ , o que é bem característico desses materiais cerâmicos. A resistividade apresentou um comportamento linear em função da temperatura, para todas as concentrações utilizadas e temperaturas maiores que  $T_c$ . Maiores detalhes sobre as medidas de caracterização em baixa temperatura são apresentadas na Referência [14].

A sinterização na fase líquida, associada à substituição do manganês ao cobre no sistema  $YBaCuO$ , mostra como contribuição mais significativa, as observações na microestrutura, feitas por intermédio da análise fotomicrográfica.

A seqüência de fotos abaixo mostra em detalhes os efeitos observados nas amostras embutidas em cera e polidas [17].

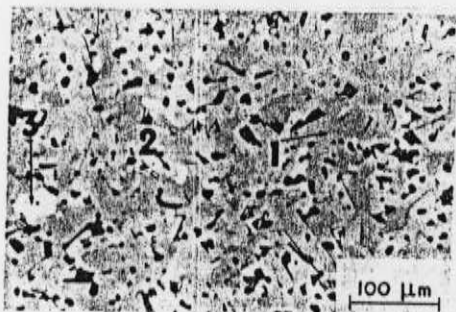


Foto 1: São vistas poucas fases adicionais e grãos com tamanhos médios de  $25\mu\text{m}$ .

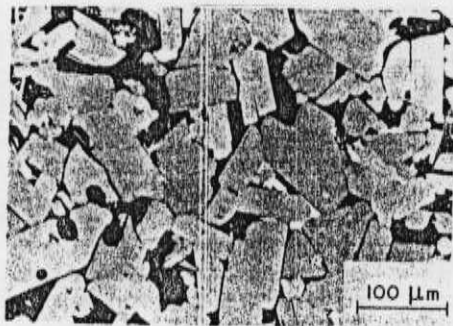


Foto 2: O tamanho do grão aumenta até  $80\mu\text{m}$  em  $x = 0,025$ ;

Nas fotos abaixo pode-se ver claramente a mudança do grão, com o aumento da concentração.

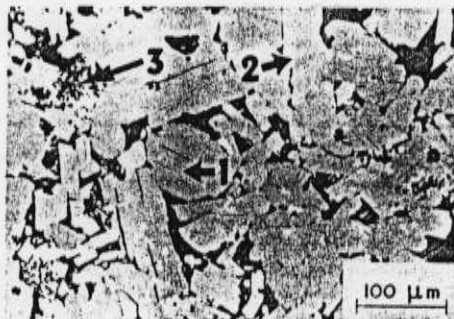


Foto 3: Para  $x = 0,05$ , há uma redução de  $50\mu\text{m}$ ;



Foto 4: Tanto a forma quanto o tamanho mudam completamente, o grão se reduz a  $5\mu\text{m}$  e seu formato passa de placas para agulhas.

Neste processo de sinterização, os fatores mais importantes são realmente a forma e o tamanho do grão, além do contato entre eles. O tamanho do grão é estimado passando-se uma linha aleatória onde os tamanhos interceptados são divididos pelo número de grãos abrangidos [17].

A correlação entre a microestrutura e as propriedades medidas é feita a seguir.

### 3.3.2 Medidas de Resistividade Elétrica, Condutividade Térmica, Difusividade Térmica e Correlação com a Microestrutura

## Resultados

As medidas de resistividade elétrica em temperatura ambiente foram feitas com o método tradicional das quatro pontas. Para a condutividade térmica, usamos o método do reservatório de cobre em paralelo, e as amostras preparadas no formato de bastão de secção retangular. Esses resultados são mostrados nas Figuras 3.5–3.6.

A difusividade térmica foi medida pelo método fotoacústico da dependência do sinal traseiro com a raiz quadrada da frequência, através de um ajuste dos dados experimentais. A Figura 3.7 mostra que o modelo utilizado se aplica às amostras opacas, para uma incidência traseira e corpo absorvedor. Na Figura 3.8 os valores obtidos são apresentados em função da concentração de  $Mn$ .

Apresentamos na Tabela 3.5 um resumo dos valores numéricos obtidos, que foram extraídos pela metodologia descrita no Capítulo 2.

Na Figura 3.4 observa-se que a resistividade elétrica aumenta rapidamente com a concentração até o limite de 5% $Mn$  e suavemente a partir deste ponto, apresentando dois regimes distintos. De forma semelhante, a Figura 3.5 mostra que a condutividade térmica decresce rapidamente até 5% $Mn$  e depois apresenta um leve aumento, e novamente pode-se distinguir dois regimes. A curva obtida para a difusividade térmica em função da concentração de  $Mn$  tem um comportamento monótono e ligeiramente decrescente até 15% $Mn$ .



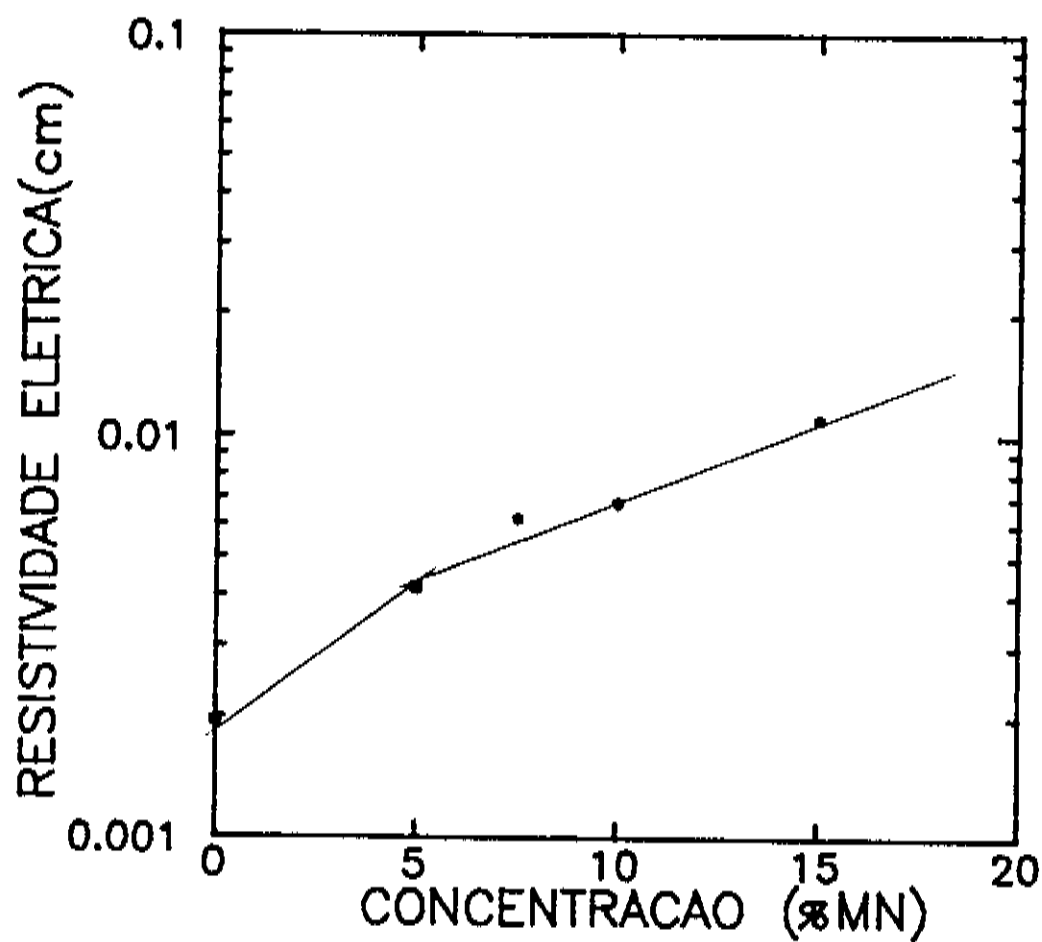


Figura 3.5: Resistividade Elétrica em 300K. Método das Quatro Pontas

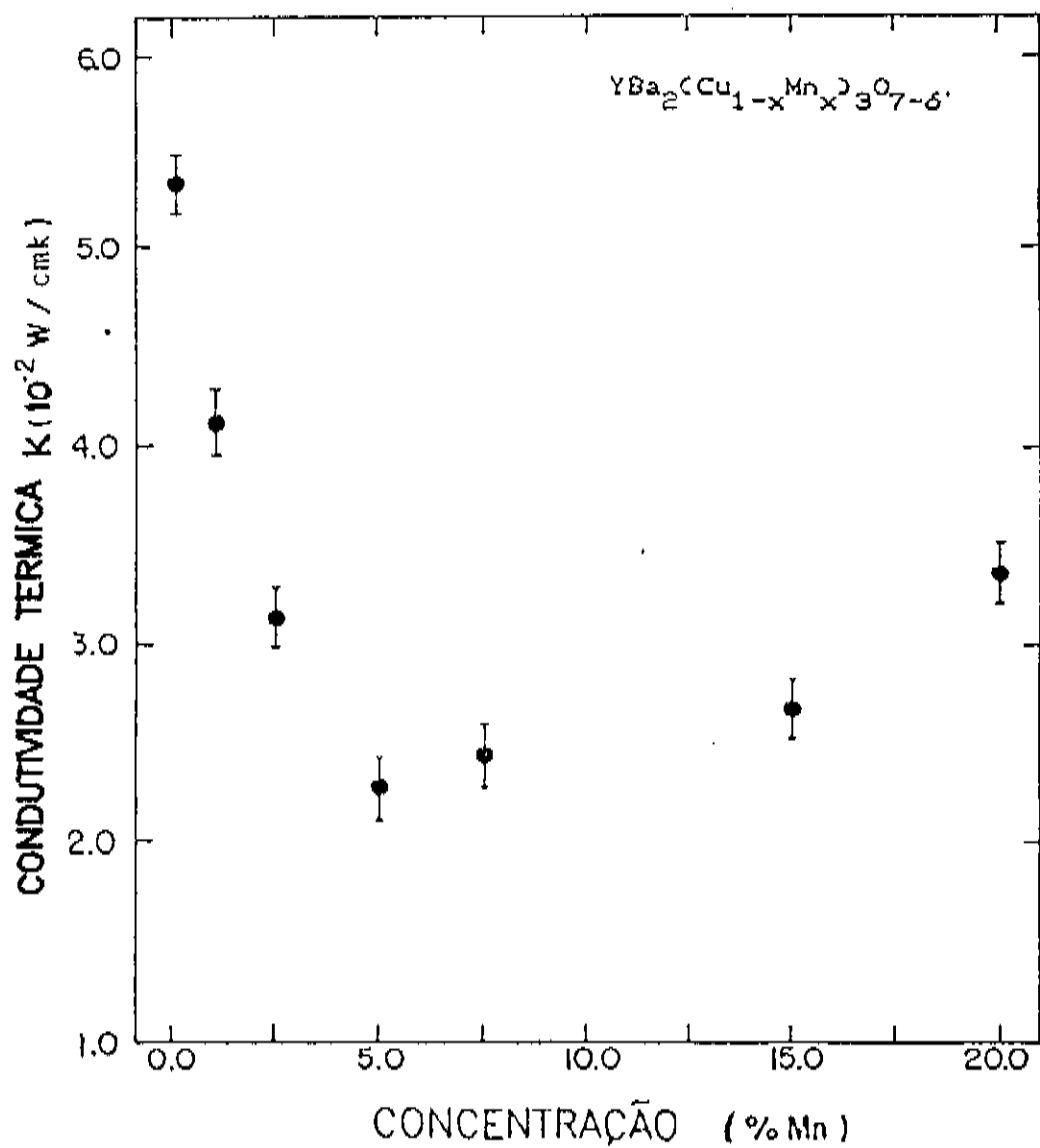


Figura 3.6: Condutividade Térmica em 300K. Método do Reservatório de Cu em Paralelo

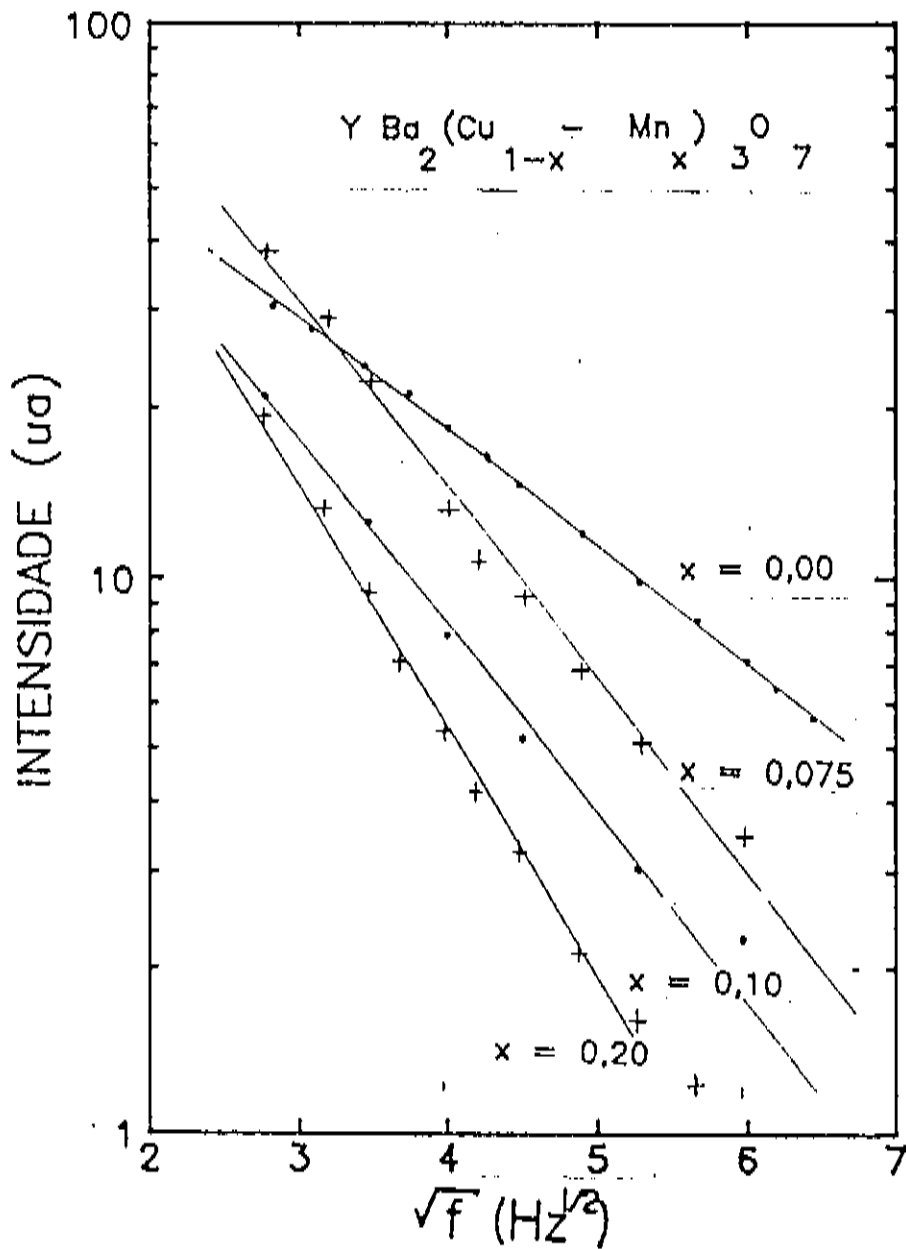


Figura 3.7: Método da Dependência do Sinal com  $\sqrt{f}$

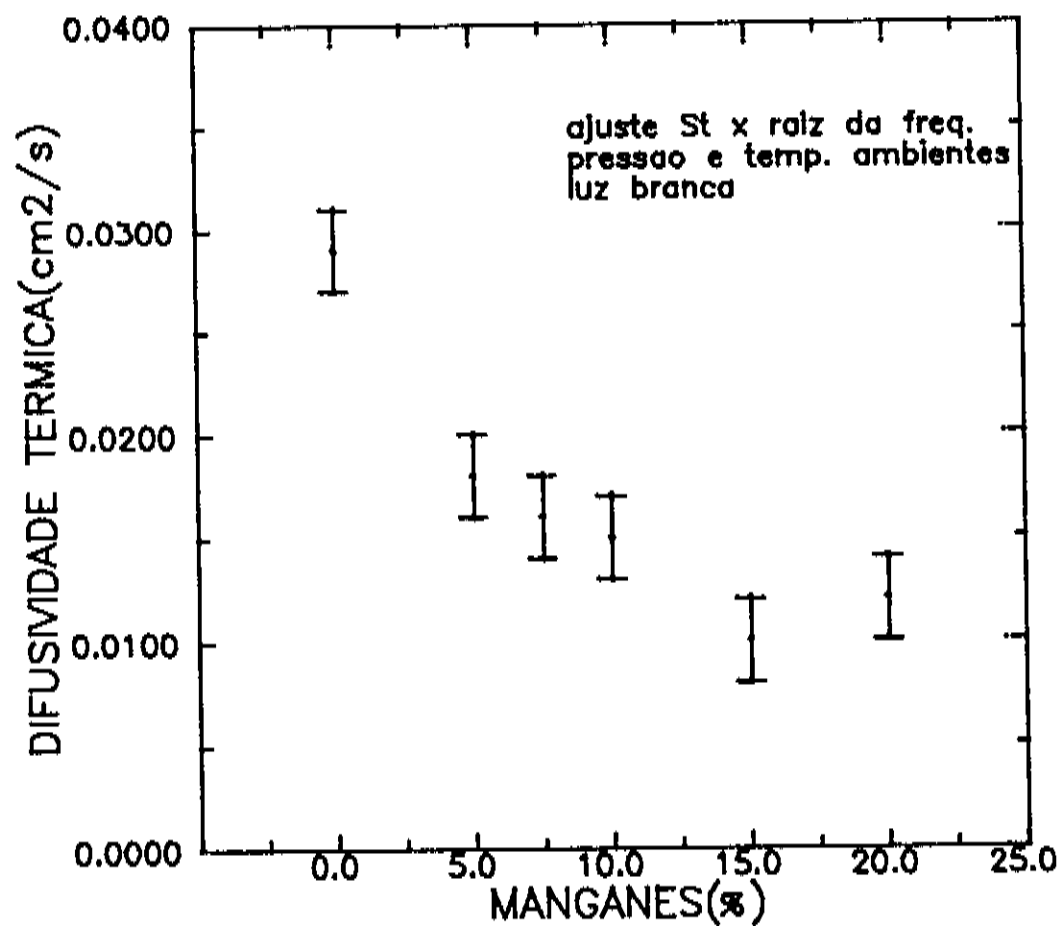


Figura 3.8: Dependência da Difusividade Térmica com a Concentração de Mn em  $T = 300K$

% Mn	d (g/cm <sup>3</sup> )	Forma de	tarugo	Forma de	Disco
		$\rho(300K)$ (10 <sup>-3</sup> Ωcm)	$k(300K)$ (10 <sup>-2</sup> W/cmK)	$l_s$ (μm)	$\alpha(300K)$ (10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> /s)
0	5,09	1,94	5,35	480	2,9
2,5	5,18	3,81	3,17		
5,0	5,51	4,20	2,25	840	1,8
7,5	5,66	6,2	2,4	500	1,6
10,0	5,47	6,79		570	1,4
15,0	5,04	10,98	2,66	650	1,0
20,0	5,03	29,20	3,39	640	1,1

Tabela 3.5: Valores experimentais da Resistividade Elétrica, Condutividade Térmica e Difusividade Térmica.

Uma correlação entre esses resultados e aqueles observados pela análise fotomicrográfica (veja sequência de fotos do item anterior), mostra que a anomalia observada até 5%Mn é devida ao aumento do tamanho do grão e do pior contato entre eles. Para concentrações maiores ocorre uma transição na forma do grão, que passa a ter a forma de agulhas. Isto se reflete na densidade, que decresce para  $x \geq 7,5\%Mn$  explicando o comportamento de  $k$  e  $\alpha$  nesta região.

Essencialmente, as medidas de difusividade térmica estão relacionadas à microestrutura, através do livre caminho médio dos portadores. Nestes materiais o transporte de calor é feito por fónons. Combinando  $\alpha = k/\rho C$  com  $k = Cv l/3$ , obtemos

$$l = 3\left(\frac{\alpha}{v_{som}}\right)$$

considerando a velocidade do som como  $v = 5 \times 10^5 \text{ cm/s}$  e usando a difusividade térmica do composto original, obtemos  $l \approx 0,1 \mu\text{m}$ . Este valor é um tanto exagerado para a temperatura ambiente e isto indica que o mecanismo de espalhamento dos fónons está associado a grandes defeitos estruturais. Isto é observado através do

contorno dos grãos, fases adicionais e porosidade, vistos pela análise fotomicrográfica.

Portanto, o processo de produção da cerâmica influencia na forma e tamanho do grão, e qualquer estudo das propriedades térmicas desses materiais deverá refletir particularidades sobre a sua microestrutura. É neste ponto que o estudo das propriedades térmicas jogam um papel importante, pois medidas de difusividade térmica são extremamente sensíveis às modificações da microestrutura.

# Bibliografia

- [1] Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley-Sons, Inc., 5<sup>a</sup>ed., New York(1976).
- [2] Ziegler, G.; Hasselman, D. P. H.; *Effect of Phase Composition and Microstructure on the Thermal Diffusivity of Silicon Nitride*; J. Mat.Sci. **16**,495(1981).
- [3] Florian, R.; Pelzl, J.; Rosemberg, M.; Vargas, H.; Wernhardt, R.; *Photoacoustic Detection of Phase Transitions*; Phys. Stat. Sol. **48**,K35(1978).
- [4] Adams, M. J.; Kirkbrigh, G. F.; *Analytical Photoacoustic Spectrometry, Part III-The Photoacoustic Effect and Thermal Diffusivity*; Analyst **102**,281(1977).
- [5] Swimm, R. T.; *Photoacoustic Determination of Thin-Film Thermal Properties*; Appl. Phys. Lett. **42**(11),955(1983).
- [6] Cesar, C. L.; Vargas, H.; Mendes Filho, J.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic Determination of Thermal Diffusivity of Solids: Applications to CdS*; Appl. Phys. Lett. **43**(6),555(1983).
- [7] Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity of Polymer Foils*; J. Appl. Phys. **61**(8), 3025(1987).
- [8] Touloukian, L. R.; Powell, R. W.; Ho, C. Y.; Nicolasu, M. C.; *Thermal Diffusivity*, vol.10, IFI/PLENUM, New York(1973).
- [9] Madhusoodanan, K. N.; Philip, J.; *Optical Energy Gap and Thermal Diffusivity of Ge-Se Semiconducting Glasses*; Phys. Stat. Sol(a) **108**,775(1988) e Phylos. Magaz.B **58**(1),123(1988).

- [10] Mansanares, A. M.; Baesso, M. L.; da Silva, E. C.; Gandra, F. C. G.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic and ESR Studies of Irons-Doped Soda-Lime Glasses: Thermal Diffusivity*; Phys. Rev.B **40**(11),7912(1989).
- [11] Mansanares, A. M.; Bento, A. C.; Vargas, H.; Leite, N. F.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic Measurements of the Thermal Properties of two-Layer Systems*; Phys. Rev.B **42**(7),4477(1990).
- [12] Iravani, M. V.; Nikoonahad, M.; *Photothermal Waves in Anisotropic Media*; J. Appl. Phys. **62**(10),4065(1987).
- [13] Changming, G.; Xiarong, Z.; *Investigation of Anisotropic Thermal Diffusivity Using Mirage Effect*; Photoac. Phototh. Phenom., ed P.Hess e J.Pelzl, Springer-Verlag, vol.58, Berlin(1988), pag.335.
- [14] Jardim, R. F.; *Tese de Doutorado*, apresentada no IFGW-UNICAMP, Campinas(1989).
- [15] Ilwang, N. M.; Park, Y. K.; Lee, H. K.; Ilahn, J. H.; Bahng, G. W.; Lee, K. W.; Moon, H. G.; Park, J. C.; J. Am. Ceram. Soc. **71**,C210(1988).
- [16] German, R. M.; *Liquid Phase Sintering*, cap.1, Plenum-Press, New York(1985).
- [17] Jardim, R. F.; Gamma, S.; *Enhanced Grain Growth in  $Y_1Ba_2(Cu_{1-x} - Mn_x)_3O_{7-\delta}$  Compounds*; Phys. C **159**,396(1989).



# Capítulo 4

## Utilização da Célula Aberta na Detecção de Raios-X

### Introdução

O efeito fototérmico é uma consequência da geração de calor em um material, que absorve radiação modulada. Não havendo restrições quanto à radiação, o efeito deve ocorrer também em materiais que absorvem raios-X.

A utilização de fontes de raios-X no estudo fototérmico de materiais, é muito recente [1]–[3]. Após a irradiação de um material com raios-X, vários efeitos podem ocorrer, em geral tem-se absorção, espalhamento, fluorescência ou emissão fotoelétrica.

Tão recente quanto o uso dos raios-X na espectroscopia fototérmica, é a explicação dada ao fenômeno térmico, decorrente de sua absorção. Uma teoria microscópica que explica a geração fotoacústica induzida por raios-X, foi recentemente divulgada por Garcia e colaboradores [4]. Segundo os autores, o sinal fotoacústico resulta da termalização dos elétrons Auger e Fotoelétrons excitados. É mostrado, ainda, que a variação do sinal fotoacústico com a energia do fóton e com o coeficiente

de absorção dos raios-X, concordam com resultados experimentais de Masujima [1].

Baseadas no efeito fototérmico, muitas técnicas foram desenvolvidas para o estudo espectroscópico de fenômenos térmicos [5]. Contudo, rapidamente foi sendo percebido que elas também poderiam ser utilizadas alternativamente, como detectores de radiação. O baixo custo de montagem e a simplicidade constituem fatores importantes para tal. Um dos primeiros a explorar essa possibilidade foi Kreuzer e colaboradores [6], que mediram níveis de poluentes na atmosfera, usando um detector fotoacústico com gás. Wetzel Jr. [7] utilizou um detector piezoelétrico para detectar radiação infravermelha. Baseando-se no efeito piroelétrico, de Paula e colaboradores [8] propuseram a utilização de um detector piroelétrico como dosímetro de radiação. Usando uma célula fotoacústica convencional, com câmara e microfone acoplados, Vargas e Mascarenhas [9] mostraram que era possível utilizá-la como detector de raios-X.

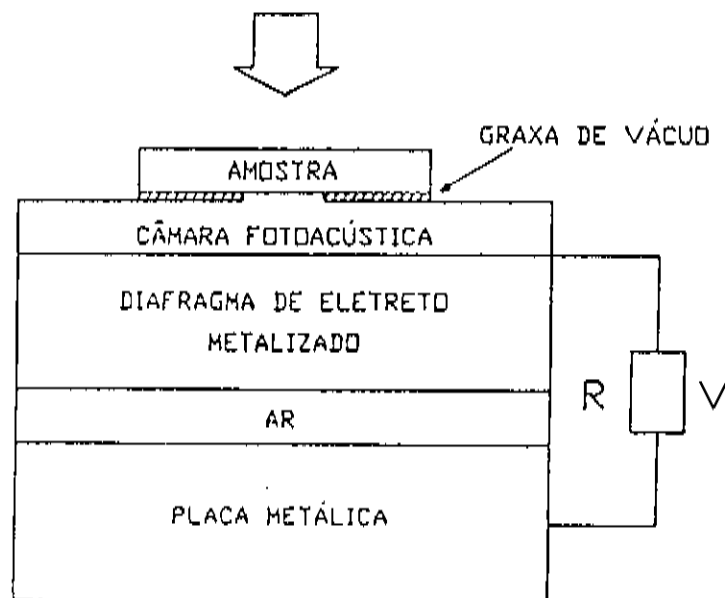
Neste Capítulo vamos apresentar uma nova célula que é utilizada como detector: A Célula Aberta. A sua utilização na detecção fotoacústica foi recentemente divulgada por da Silva e colaboradores [10].

## 4.1 A Célula Aberta.

### 4.1.1 Geometria e Voltagem Induzida:

A célula aberta é mostrada em corte esquemático na Figura 4.1. Ela consiste em uma montagem, onde um material absorvedor de radiação é afixado diretamente sobre um microfone de eletreto comercial [11]. Esse microfone é composto de um diafragma de Teflon de  $12 \mu\text{m}$  de espessura metalizado com uma camada entre 500-1000 Å, e uma placa metálica separada do diafragma por uma camada de ar de  $45 \mu\text{m}$ . Essa metalização está conectada à placa metálica por intermédio de um resistor R. No seu topo existe uma entrada de som constituída por um furo circular de  $\phi=3\text{mm}$ , que está interligado com a câmara de ar de 1mm de espessura. As dimensões externas do microfone utilizado são, aproximadamente, 10mm de diâmetro por 9mm de altura.

## Raios-X modulado

Figura 4.1: *Célula Aberta, Vista Esquemática.*

A oscilação térmica periódica, que vem do sólido absorvedor, provoca uma variação de pressão na câmara com a mesma frequência de modulação da radiação incidente. Isto causa deflexão no diafragma, induzindo uma voltagem  $V$  no resistor  $R$ . Esta voltagem é realimentada em um pré-amplificador FET, que já vem acoplado na cápsula do microfone.

A voltagem de saída do microfone está relacionada com as variações periódicas temporais da pressão na câmara, e é dada por

$$V = V_0 \frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} e^{j\omega t} \quad (4.1)$$

identificamos os termos dessa equação como sendo:

$$\omega = 2\pi f,$$

é a frequência angular da modulação;

$C$ ,                      é a capacitância total do microfone;  
 $P_0$ ,                      é a pressão ambiente;  
 $\gamma$ ,                        é a razão  $C_p/C_v$  do ar;  
 $V_0$ ,                        é a voltagem dependente dos constituintes do microfone dada por :

$$V_0 = \frac{l_h l_m \sigma_0}{l_h \epsilon + l_m \epsilon_0}$$

$\epsilon, \epsilon_0$ ,                são constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente;  
 $l_m, l_b$ ,                são espessuras da membrana e da camada de ar adjacente ao bloco metálico;  
 $\sigma_0$ ,                      é a densidade superficial de carga do eletreto.

### 4.1.2 Variação da Pressão da Célula

O modelo teórico para esta célula aberta segue o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho [12]. Para se determinar as flutuações periódicas da pressão na célula, resolve-se as equações de difusão térmica acopladas.

Assumindo-se que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, obtém-se

$$P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (4.2)$$

as grandezas relacionadas nesta expressão são as mesmas citadas no Capítulo 1. A condição de opacidade significa que toda a radiação incidente deve ser absorvida na região superficial da amostra. Como a equação 4.2 engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então podemos fazer simplificações relativas as suas propriedades térmicas.

Para amostras termicamente finas,  $l_s a_s \ll 1$ , temos:

$$P = \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_s \alpha_g^{1/2} e^{j(\omega t - 3\pi/4)}}{(2\pi)^{3/2} l_g l_s T_0 k_s} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (4.3)$$

ou seja, o sinal detectado deve apresentar uma variação que depende do inverso de  $f^{3/2}$ .

Para amostras termicamente grossas,  $l_s a_s \gg 1$ , temos :

$$P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s a_s)} \frac{e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}}}{f} \quad (4.4)$$

esta expressão indica que a amplitude do sinal fotoacústico deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação, assim:

$$S = V \propto \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}}, \quad \text{onde} \quad b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$$

### 4.1.3 Montagem Experimental

O feixe de raios-X é emitido por uma fonte *Rotaflex*, que utiliza alvo de Molibdênio. Esse feixe policromático era direcionado através de um colimador para a região de interesse. A modulação foi feita por um modulador mecânico *PAR 192*, sendo que as pás giratórias foram revestidas com uma lâmina de chumbo de 1mm de espessura. O detector usado foi um microfone comercial de eletreto, polarizado com 2.8V. O sinal detectado passava por um amplificador sintonizado *Lock-in PAR 124*.

Para testar o detector, utilizamos duas amostras absorvedoras de raios-X com 8mm de diâmetro cada: Chumbo de  $90\mu m$  de espessura e Polietileno de Alta Densidade de  $250\mu m$ .

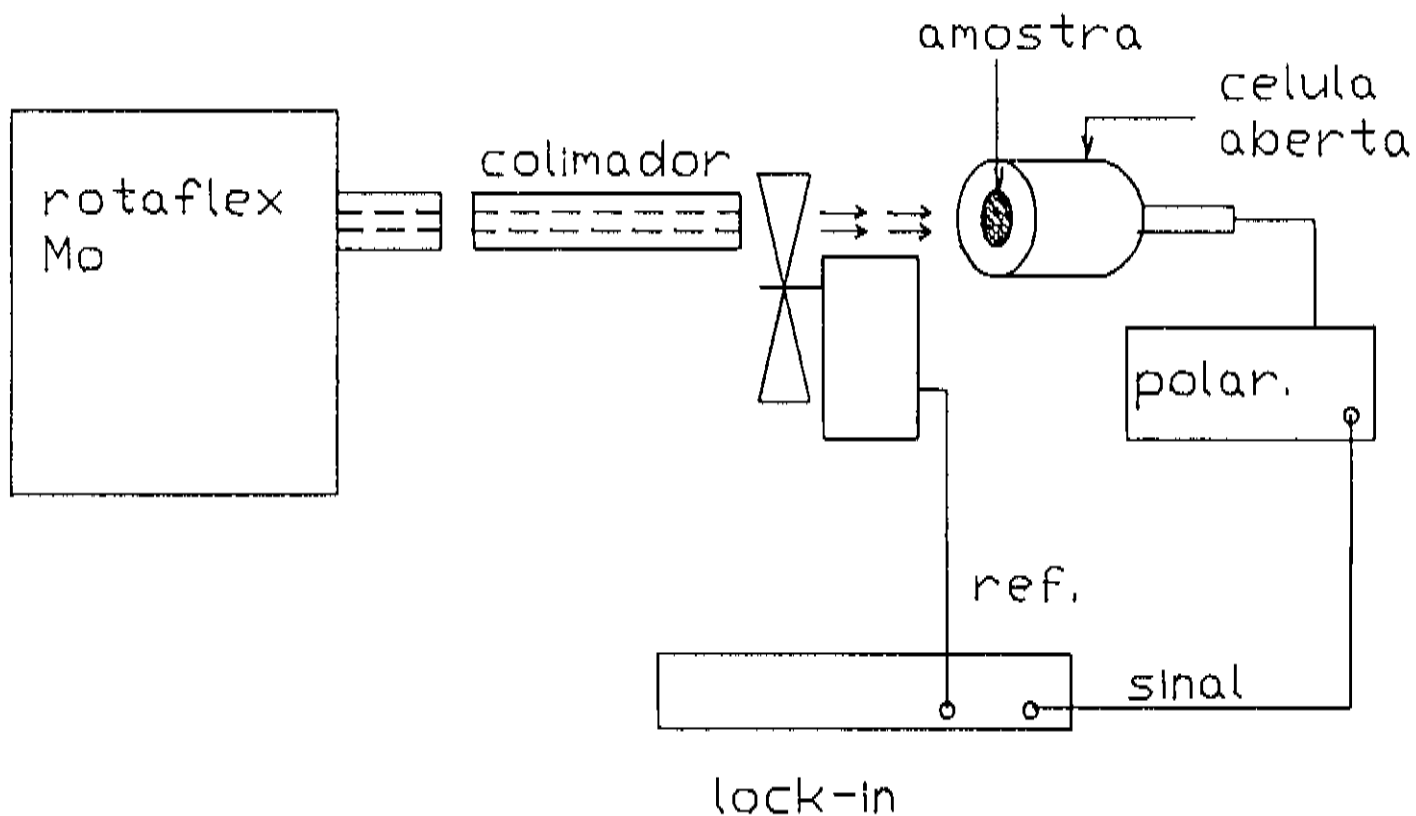


Figura 4.2: Arranjo Esquemático da Experiência com Célula Aberta.

## 4.2 Resultados Experimentais e Discussão.

### 4.2.1 Resposta em Frequência

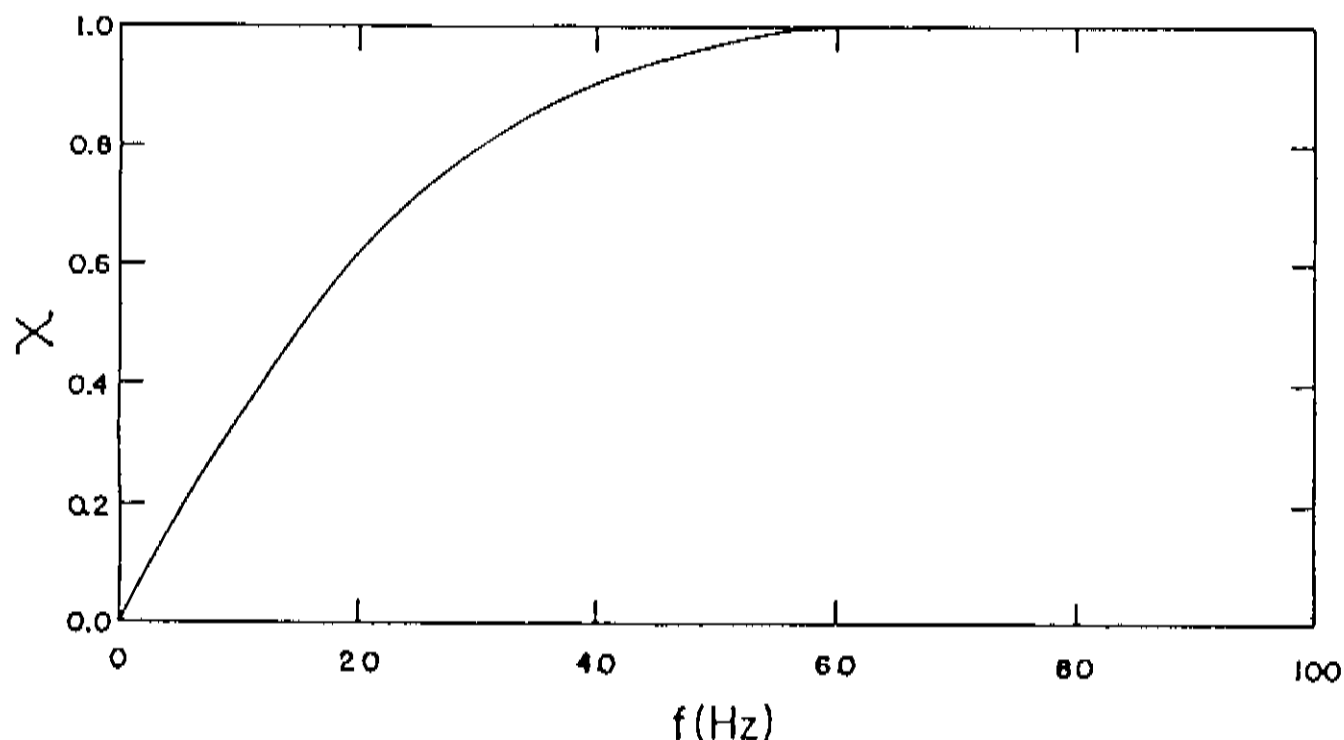


Figura 4.3: *Variação da Função Resposta Normalizada  $\chi$  com a Frequência de Modulação.*

Antes da exposição das amostras aos raios-X, foi tirada uma resposta em frequência para o microfone. Essa resposta é mostrada na Figura 4.3 e para obtê-la foi utilizado um feixe de HeNe de 2.15 mW, que era focalizado sobre uma lâmina de alumínio de  $20\mu m$ , pintada de preto. A difusividade térmica do alumínio [13] é  $0.92cm^2/s$  e com essa espessura, ele deve permanecer termicamente fino até perto de 70KHz. A função resposta  $\chi$  normalizada é obtida pelo ajuste dos dados medidos, usando a dependência

$$S = \frac{A}{f^{1.5}}$$

A função  $\chi$  é praticamente constante para frequências superiores a 60Hz, naturalmente é sempre possível obter este mesmo comportamento para baixas frequências, basta escolher um microfone que tenha uma frequência de corte menor.

### 4.2.2 Resultado para o Chumbo e Polietileno de Alta Densidade

Expondo a amostra de chumbo aos raios-X e corrigindo o sinal fotoacústico pela função  $\chi$ , encontramos

$$S_{Pb} \propto f^{-1.55}$$

esta dependência é mostrada na Figura 4.4 e concorda com aquela prevista teoricamente para o caso termicamente fino e opaco, ou seja  $f^{-1.5}$ . O comprimento de absorção do chumbo para a linha K do Molibdênio é da ordem de  $7\mu m$ , assim ele satisfaz a condição de opacidade, pois  $l_\beta \ll l_s$ . Além disso, usando o valor da difusividade térmica do chumbo [13],  $0.24cm^2/s$ , podemos facilmente verificar que uma espessura de  $90\mu m$  garante que a amostra permaneça termicamente fina até perto de 1KHz, ou seja  $l_s a_s \ll 1$ .

Por outro lado, a amostra de polietileno tem difusividade térmica Tabelada [13] em  $0.0022cm^2/s$ , e daí podemos verificar que  $250\mu m$  dessa amostra é termicamente grossa a partir de 1Hz, isto é,  $l_s a_s \gg 1$ . Assim, de acordo com a equação 4.4, o sinal fotoacústico deve ter um comportamento exponencial da forma

$$S \propto e^{-b\sqrt{f}}$$

de fato esse comportamento é observado em frequências menores do que 25Hz, como mostra a Figura 4.5a. Para frequências superiores, observa-se que o sinal varia da forma

$$S \propto f^{-1.18}$$

isto é mostrado na Figura 4.5b.

A dependência do sinal com o inverso da frequência já foi observada anteriormente em polímeros, por Leite e colaboradores [14], também no regime termicamente



MATERIAL ABSORVEDOR	PREVISÃO TEÓRICO	RESULTADO EXPERIMENTAL
Chumbo: Pb $\alpha = 0.24\text{cm}^2/\text{s}$ $l_s = 90\mu\text{m}$ $f_c = 943\text{Hz}$	Termicamente fino $S \propto f^{-1.5}$	$S \propto f^{-1.55}$
Polietileno: PEAD $\alpha = 0.0022\text{cm}^2/\text{s}$ $l_s = 250\mu\text{m}$ $f_c = 1\text{Hz}$	Termicamente grosso $S \propto \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}}$	Térmico $\ln(S) \propto -b\sqrt{f}$ Termoelástico $S \propto f^{-1.18}$ $\alpha = 0.0023\text{cm}^2/\text{s}$

Tabela 4.1: *Resumo das Previsões Teóricas e Comparação com Resultados Experimentais.*

grosso. Assim, o sinal fotoacústico passa a ser dominado por outro mecanismo, o efeito termoelástico. Tal efeito, já discutido no Capítulo 1, surge do gradiente de temperatura na espessura da amostra e depende da magnitude do coeficiente de expansão térmica. De fato, é esperado que tal efeito ocorra na região termicamente grossa, pois o coeficiente de expansão térmica de polímeros é da ordem de  $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ , enquanto que para metais é da ordem de  $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

A linha contínua da Figura 4.5a representa o ajuste dos dados experimentais e a difusividade térmica do polietileno é calculada pela sua inclinação. Usando o valor  $b=0.92$  encontramos  $\alpha = 0.0023\text{cm}^2/\text{s}$ , este valor concorda com o da literatura, que é de  $0.0022\text{cm}^2/\text{s}$ .

Na Tabela 4.1 resumimos os resultados experimentais e os comparamos com as previsões teóricas.

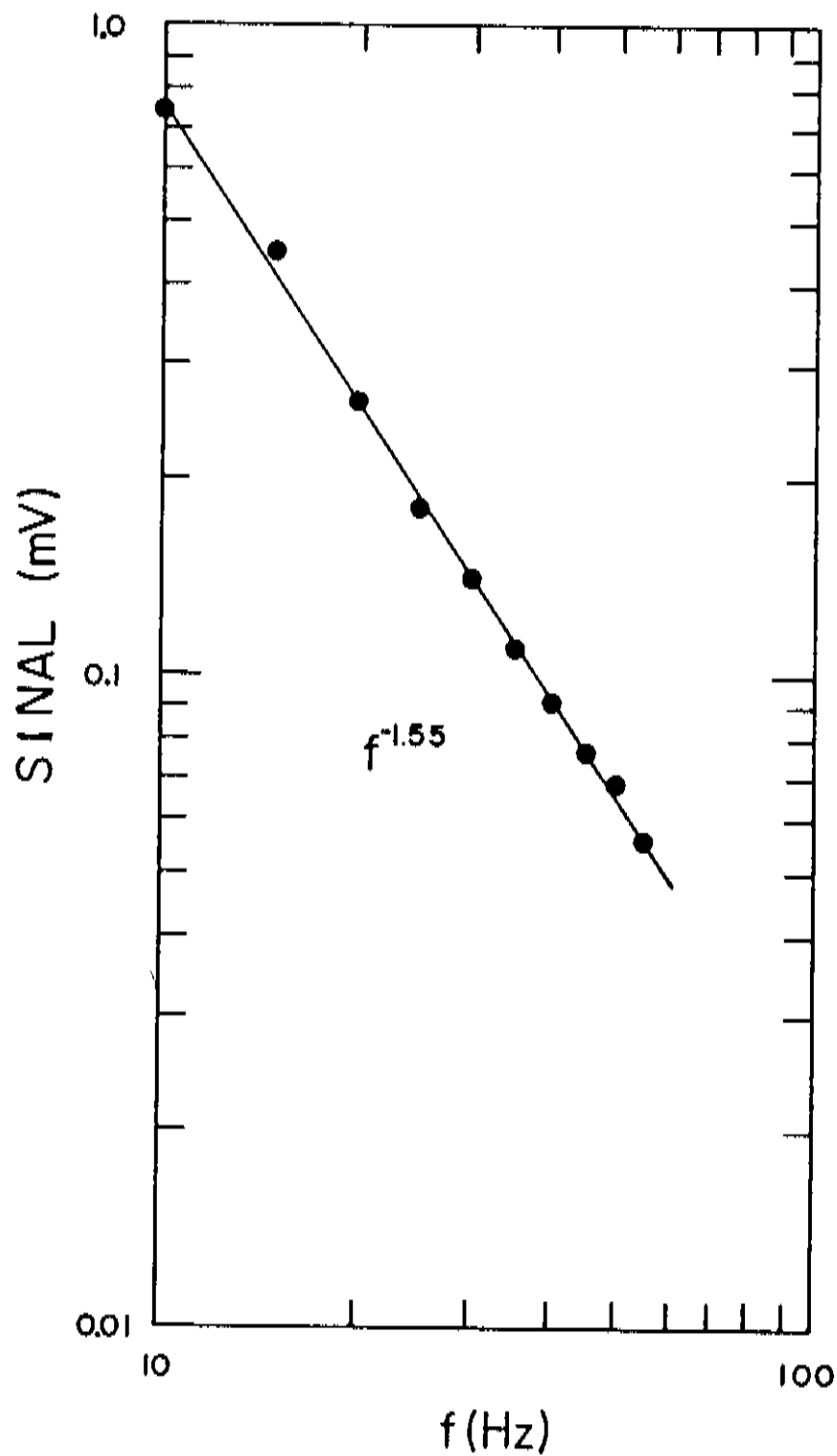


Figura 4.4: Dependência do Sinal Fotoacústico em Função da Frequência de Modulação: Chumbo  $90\mu\text{m}$ ,  $f_c \sim 1\text{KHz}$ . Rotaflex  $40\text{KV}$  e  $80\text{mA}$ .

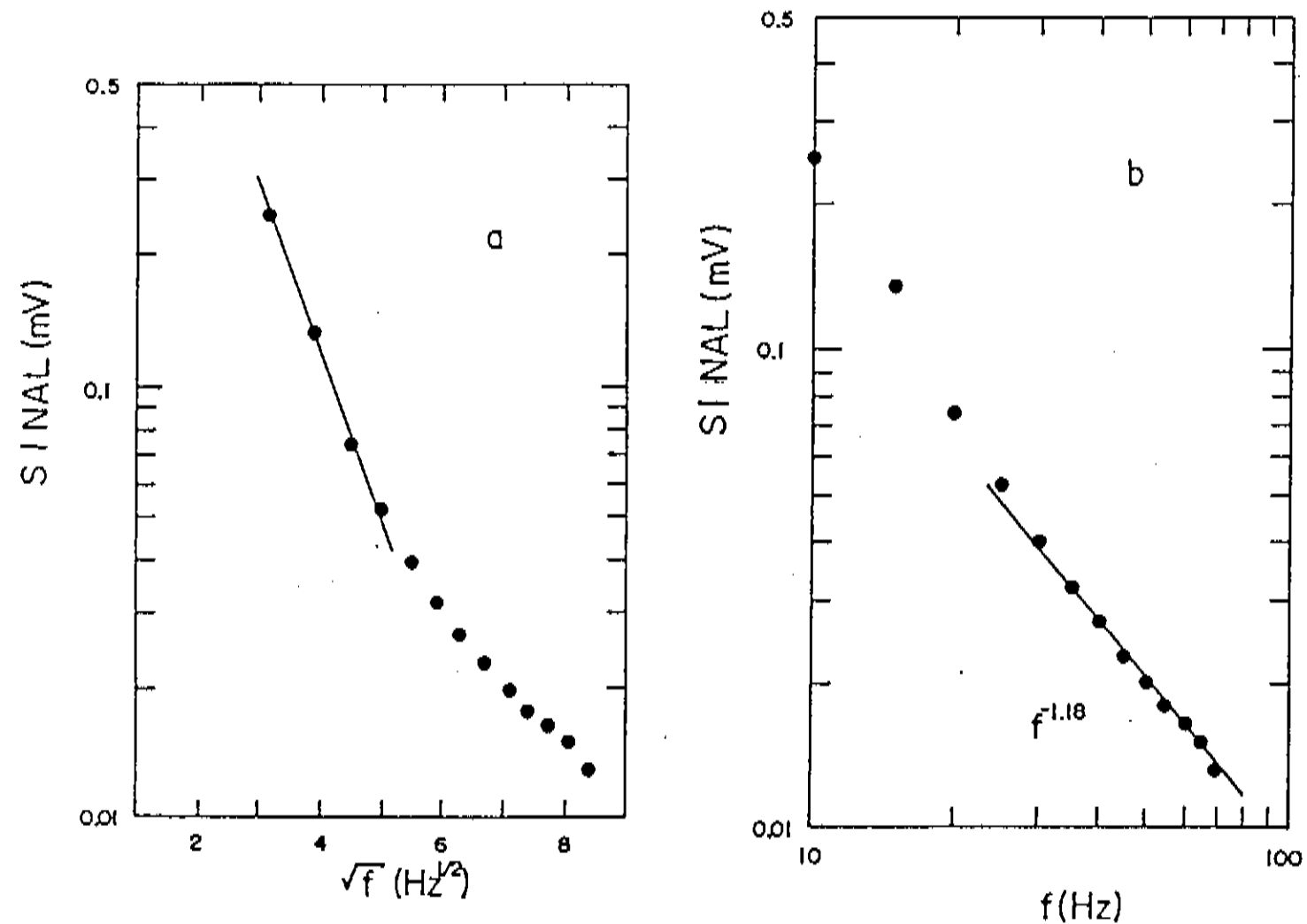


Figura 4.5: a) Dependência do Sinal com a Raiz da Frequência: contribuição térmica; b) Dependência do Sinal com a Frequência: contribuição termoelástica; Polietileno de Alta Densidade  $250\mu\text{m}$ ,  $f_c \sim 1\text{Hz}$ . Rotaflex 40KV e 80mA.

### 4.3 Comentário Final.

Concluindo, mostramos que a Célula Aberta pode ser usada como uma técnica fotoacústica para detecção de raios-X, desde que seja utilizado um absorvedor adequado. Enquanto células fotoacústicas convencionais exigem usinagem, janelas especiais de berílio ou ducto de gás, que piora a relação sinal/ruído, a célula aberta já tem uma câmara acoplada e não precisa de usinagem e nem de janelas, pois, a vedação é feita pela própria amostra.

Na prática, ela mostra-se eficiente para amostras opacas, ou seja, que absorvam os raios-X dentro dos limites de sua espessura. Por outro lado, quando a amostra é transparente a essa radiação, a absorção da membrana deve ser considerada. Neste caso, a resposta do microfone muda quando ele fica exposto durante um longo tempo aos raios-X. Isto reflete numa degradação da membrana em função do tempo de exposição [15] e sugere que a célula aberta também pode ser utilizada como dosímetro de radiação.

# Bibliografia

- [1] Masujima, T.; *Photoacoustic X-Ray Absorption Spectroscopy; Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, ed. P. Hess, J. Pelzl; Springer, Berlin, Heidelberg (1988), pag. 19.
- [2] Coufal, H.; Stohr, J.; Baberschke, K.; *X-Ray Absorption Spectroscopy of Thin Films with a Pyroelectric Thermal Wave Detector; Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, ed. P. Hess, J. Pelzl; Springer, Berlin, Heidelberg (1988), pag. 25.
- [3] Sugitani, Y.; Aoki, S.; Kato, K.; Kobaiashi, Y.; *Simultaneous Detection of Photoacoustic and Fluorescence Signals by X-Ray Excitation; Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, ed. P. Hess, J. Pelzl; Springer, Berlin, Heidelberg (1988), pag. 31.
- [4] Garcia, M. E.; Pastor, G. M.; Bennemann, K. H.; *Theory for The Photoacoustic Response to X-Ray Absorption; Phys. Rev. Lett.*, **61**(1), 121 (1988).
- [5] Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic and Related Photothermal Techniques; Phys. Rep.*, **161**(2), 43 (1988).
- [6] Kreuzer, L. B.; Kenyon, N. D.; Patel, C. K. N.; *An Pollution: Sensitive Detection of ten Pollutant Gases by Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Lasers; Science* **177**, 347 (1972).
- [7] Wetzel Jr., G. C.; *Photoacoustic Effect in Piezoelectric Ceramics; J. Opt. Soc. Am.* **70**(5), 471 (1980).

- [8] de Paula, M. H.; Carvalho, A. A.; Mascarenhas, S.; Zimmerman, R. L.; *A New Radiation Dosimeter Using a Pyroelectric Detector*; Med. Phys. **11**(6),866(1984).
- [9] Mascarenhas, S.; Vargas, H.; Cesar, C. L.; *Photoacoustic Radiation Dosimeter*; Med. Phys. **11**(1),73(1984).
- [10] da Silva, M. D.; Bandeira, I. N.; Miranda, L. C. M.; *Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector*; J. Phys. E: Sci. Instrum. **20**,1476(1987).
- [11] Sessler, G. M.; *Electrostatic Microphones with Electret Foil*; J. Acoust. Soc. Am. **35**(9),1354(1963).
- [12] Rosencwaig, A.; Gersho, A.; *Theory of Photoacoustic Effect with Solids*; J. Appl. Phys. **47**(1),64(1976).
- [13] Touloukian, L. R.; Powell, R. W.; Ho, C. Y.; Nicolasu, M. C.; *Thermal Diffusivity*; vol.10, IFI/Plenum, New York(1973).
- [14] Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Photoacoustic Measurements of Thermal Diffusivity of Polymer Foils*; J. Appl. Phys. **61**(8),3025(1987).
- [15] Clark, G. L.; *The Encyclopedia of X-Rays and Gamma Rays*; Chapman and Hall, London(1963), pag.305.

# Capítulo 5

## Propriedades Térmicas, Elétricas e Mecânicas do Paládio Hidrogenado.

### 5.1 Introdução

A utilização de técnicas fotoacústicas não espectroscópicas, para o estudo de materiais, tem se difundido muito ao longo do tempo. Dentro deste contexto, procuramos estudar aspectos físicos sobre os efeitos do hidrogênio gasoso em metais.

Aqui, discutiremos o problema do ponto de vista da literatura, com alguns comentários pertinentes ao sistema Metal-Hidrogênio. Após isto, serão apresentadas algumas observações experimentais, que dizem respeito ao processo de hidrogenação e às medidas de propriedades físicas do sistema Paládio-Hidrogênio. Os pontos principais que serão abordados estão relacionados com os efeitos mecânicos, térmicos e elétricos induzidos na amostra e observados no calor específico, difusividade térmica e resistividade elétrica.

Os efeitos provocados pelo hidrogênio no paládio foram verificados através de

três técnicas independentes, que permitiram a obtenção de novos resultados sobre as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas desse sistema, em temperatura ambiente.

### 5.1.1 Hidrogênio em Metais: Paládio.

O sistema Metal-Hidrogênio constitui um sistema muito pesquisado devido ao seu grande interesse tecnológico. Embora tal sistema seja conhecido há muito tempo, o seu interesse sempre se renova, através do desenvolvimento de novas técnicas de preparação de amostras, que possibilitam a obtenção de dados de difusão, solubilidade e transição de fase, bem mais reproduzíveis. As aplicações tecnológicas dos hidretos são variadas e tais sistemas podem ser empregados como purificadores ou filtros de hidrogênio, como moderadores, refletores ou escudos em reatores nucleares e, além disso, como armazenadores de energia para propulsão.

Ao longo do tempo, muitos trabalhos científicos têm sido divulgados em artigos ou livros. Dentre eles destacamos Lewis [3] e Alefeld e Völkl [4]. O sistema Metal-Hidrogênio primeiramente estudado foi o Paládio-Hidrogênio. O grande interesse nesse sistema decorre da alta solubilidade e alta mobilidade do hidrogênio na rede fcc do Paládio.

O hidreto de paládio é visto como um bom modelo no estudo de metais hidrogenados. Muito conhecimento científico e várias técnicas têm surgido das pesquisas desse hidreto. Contudo, existem ainda muitas controvérsias sobre os mecanismos de difusão do hidrogênio e no comportamento dos estados eletrônicos, que não foram completamente estudados. Um exemplo disso, foi a descoberta da supercondutividade em 1972 e, mais recentemente, a polêmica fusão a frio divulgada em 1988, que tem sido mais contestada do que aceita.

### 5.1.2 Dispositivos para Hidrogenação com Gás

Algumas técnicas de hidrogenação de metais ou ligas metálicas são apresentadas por Alefeld e Völkl [4]. Dentre elas, escolhemos duas que dizem respeito à



hidrogenação com gás, uma para alta e outra para baixa pressão.

Os primeiros experimentos de hidrogenação com altas pressões ( $p \sim 1000atm$ ) são datados de 1952. Essas experiências eram limitadas pela compressibilidade do gás em torno de  $3000atm$  e pela temperatura na faixa de até  $200^{\circ}C$ . A fase hidreto do paládio é caracterizada por concentrações acima de 0.6 na razão atômica  $\eta_H/\eta_{Pd}$ . Estudos da solubilidade do hidrogênio nessas amostras, sob pressões de até  $1700atm$  e temperaturas desde  $-78$  até  $100^{\circ}C$ , mostram um comportamento linear entre a concentração molar e o logaritmo da pressão de equilíbrio [3]. A máxima solubilidade encontrada na literatura [4] é  $0,92H/Pd$ , contrariando o suposto valor de  $0,6H/Pd$ .

Outras experiências de hidrogenação com baixas pressões ( $p \sim 3atm$ ) encontram algumas dificuldades. A faixa útil de temperatura nessas experiências está entre  $400^{\circ}C$  e  $550^{\circ}C$  e pressões abaixo de  $3atm$ . A principal limitação se deve à temperatura, pois a taxa de permeação do hidrogênio através da superfície decresce drasticamente para temperaturas inferiores a  $400^{\circ}C$  [4].

Em nossos experimentos, utilizamos um sistema para baixas pressões de hidrogênio. O reator utilizado na hidrogenação de amostras foi construído no Laboratório de Metais e Ligas do IFGW-UNICAMP. O esquema experimental é mostrado na Figura 5.2. O sistema foi construído em aço inox e está todo automatizado. Um microcomputador interfaceado controla a abertura e fechamento das válvulas solenóides e outras variáveis de temperatura e pressão, em função do tempo. O volume do reator é de  $11ml$  e está acoplado a outras partes do sistema, cujos volumes são também calibrados (veja a Figura 5.1). Os testes de pressão nominal, a vazio, mostraram que ele pode operar na faixa de 1 até  $100atm$  e em temperaturas entre 25 e  $600^{\circ}C$ .

### 5.1.3 Propriedades Gerais

As vacâncias encontradas na rede metálicas são muito pequenas, e por isso, o hidrogênio não pode ocupá-las na forma molecular. Devido a isto, condições de equilíbrio termodinâmico entre o hidrogênio gasoso e um sólido metálico, são dadas

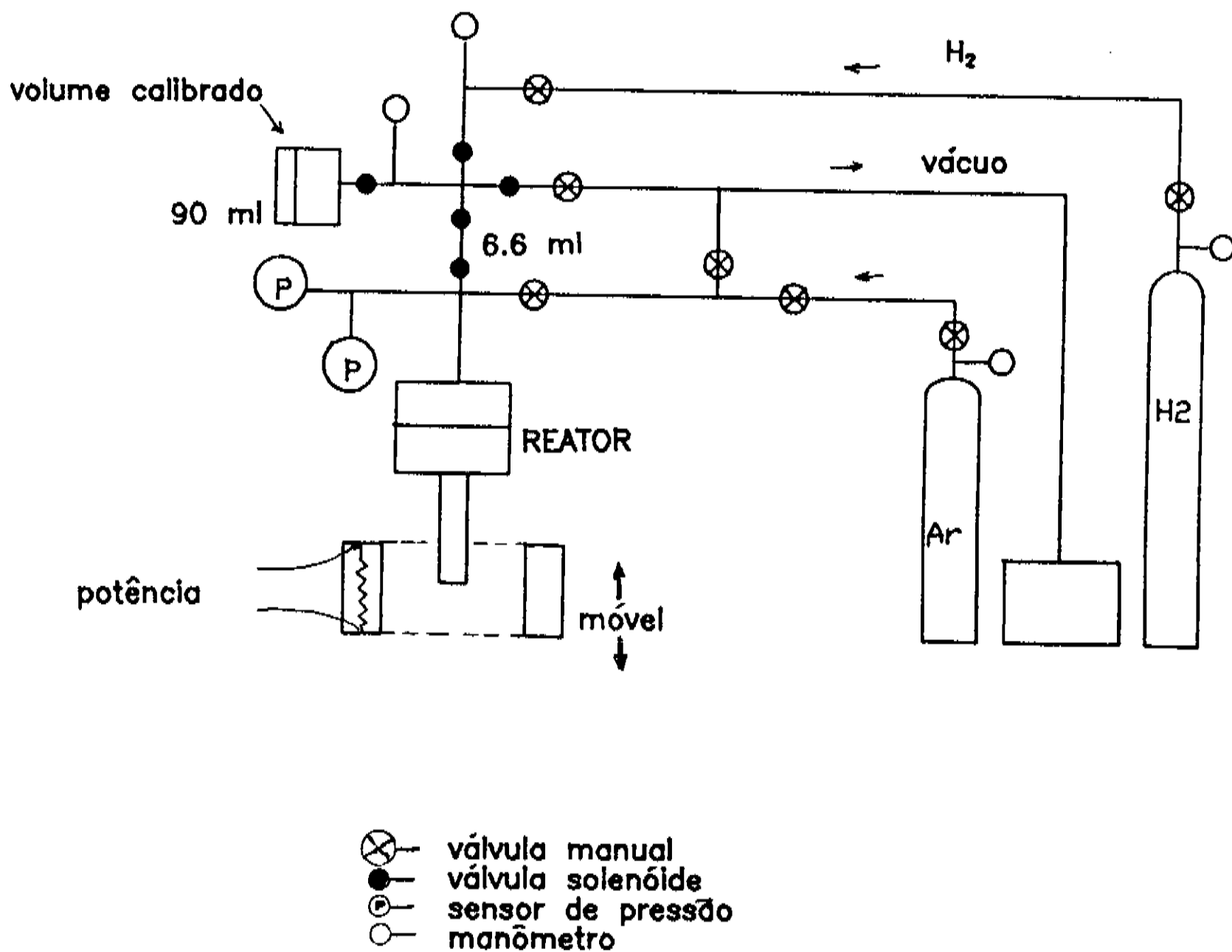


Figura 5.1: Detalhe do Sistema Automatizado para Hidrogenação com Gás.

em termos do hidrogênio atômico. É bem conhecido que sob altas temperaturas ou muito baixas pressões, os átomos de hidrogênio em condições de equilíbrio se recombinaem em hidrogênio molecular. No entanto, o grande interesse termodinâmico, tanto em baixas quanto em altas pressões, é a identificação da atividade do hidrogênio na fase metálica. O paládio apresenta um comportamento singular para a atividade do hidrogênio. Esta componente tem sido monitorada através de medidas elétricas, e mudanças de até 10 ordens de magnitude podem ser resolvidas [5].

Do ponto de vista estrutural, o hidrogênio pode ocupar posições intersticiais na rede fcc do paládio. Em baixas temperaturas somente sítios tetraedrais são ocupados, isto para concentrações entre 0 e 0,6H/Pd, onde o preenchimento da banda-d é máximo. Em altas temperaturas, na mesma faixa de concentração, somente sítios octaedrais são preenchidos. Por outro lado, para concentrações que excedem o preenchimento máximo da banda-d, onde a fase hidreto é pura, as duas possibilidades coexistem, e são independentes da temperatura. Esta verificação é feita pela técnica de Difração de Neutrons e já tem sido divulgada [6].

É sabido que a resistividade elétrica do paládio se modifica com a introdução do hidrogênio. Novos centros espalhadores são criados e isto implica no aumento da resistividade residual, mesmo em temperatura ambiente. Em muitos casos, esta é a principal contribuição dentre outras alterações que possam ser observadas. Medidas das propriedades eletrônicas, estruturais e de transporte oferecem informações sobre a criação de fissuras, formação de cristalites ou defeitos mecânicos. Tais efeitos podem ocorrer durante uma transição de fase, quando a rede está sendo reconstruída. Um dos problemas apontados na literatura, que surgem do estudo desses efeitos, é que eles não são reproduzíveis.

Quanto às propriedades térmicas, nenhum dado sobre condutividade térmica ou difusividade térmica tem sido divulgado para o paládio hidrogenado. Isto faz com que nossa contribuição tenha um importante papel na pesquisa deste sistema. Os resultados que apresentaremos para a difusividade térmica, calor específico e resistividade elétrica, mostram um comportamento singular, ainda não observado na literatura.

## 5.2 Resultados Experimentais I: Efeito da Ciclagem Sobre a Difusividade Térmica.

### 5.2.1 Sistemática Adotada na Hidrogenação

Uma análise cuidadosa dos artigos publicados sobre este tema, revela-nos que em quase todos, a amostra de paládio era submetida a repetidas hidrogenações. O processo de Absorção e Dessorção é referido como ciclagem e ocorria involuntariamente. O alto preço do paládio inviabilizava a utilização de muitas amostras, pois uma grande massa era consumida para uma amostra, visando garantir a precisão nas medidas de concentração. Por outro lado, a comparação entre os resultados divulgados fica prejudicada, devido à diversificação dos métodos utilizados na preparação de amostras.

As primeiras medidas da difusividade térmica, obtidas pelo método fotoacústico denominado T2F, descrito no Capítulo 2, revelou-nos que esta propriedade física é muito sensível aos efeitos de ciclagem da amostra. As grandes deformações mecânicas observadas não são consideradas na literatura e, por isso, não existe um padrão estabelecido no preparo de amostras. Tendo em vista os efeitos de ciclagem, adotamos uma sistemática:

”Preparamos várias amostras sob as mesmas condições iniciais”, de acordo com a descrição dada no Capítulo 2. Isto implica na utilização de massas pequenas, sendo que, cada amostra sofre apenas uma carga de hidrogênio. As cargas utilizadas, bem como a atribuição feita em cada caso, são dadas na Tabela 5.1.

Os lotes de lâminas de aproximadamente  $700\text{mg}$  foram hidrogenados no sistema mostrado na Figura 5.1. Inicialmente a pressão utilizada ficou em torno de 60 psi ( $\sim 4\text{atm}$ ) para o lote2, subindo para os demais, até atingir 100 psi ( $\sim 6.9\text{atm}$ ) para o lote11. A temperatura de hidrogenação foi mantida em  $100^\circ\text{C}$ . Antes da hidrogenação, era feita uma limpeza na superfície das lâminas com Argônio. Essa limpeza era repetida pelo menos três vezes, fazendo vácuo no reator e introduzindo Argônio, sempre em  $100^\circ\text{C}$ . O tempo médio de hidrogenação ficou entre 100 e 300s.

LOTES Nº	CONCENTRAÇÃO $X(H/Pd)$	LOTES Nº	CONCENTRAÇÃO $X(H/Pd)$
1	0	6	0.4
2	0.1	7	0.45
3	0.2	8	0.50
4	0.3	9	0.52
5	0.4	10	0.60
		11	0.66

Tabela 5.1: *Lotes de Amostras Utilizadas.*

Quando a concentração desejada era atingida, o computador diminuía a pressão interna do reator para 1atm, acionando as válvulas solenóides. Neste momento, o forno era retirado e o reator esfriado até a temperatura ambiente. A concentração nominal, absorvida pela amostra, era obtida pela queda de pressão no reator e verificada em balança analítica, através do aumento de massa. Outra verificação era feita pela dessorção, após as medidas experimentais, onde a amostra era degasada com o reator evacuado e mantido à temperatura de 300°C.

### 5.2.2 Medida da Difusividade Térmica em Função da Ciclagem.

Para mostrar a existência de efeitos de envelhecimento no paládio, devido à ciclagem, tomamos o lote3 como exemplo. O efeito da ciclagem é bastante pronunciado e pode ser visto na Figura 5.2. Nesta figura, o que mais atrai a atenção, é o decréscimo abrupto da difusividade térmica da amostra carregada. Isto é visto após cinco ciclos de hidrogenação e caminha para uma saturação quando o número de ciclos é grande. Se assumirmos uma cinética de primeira ordem, para a dependência da difusividade térmica para  $n$  ciclos, podemos fazer um ajuste dos dados na condição  $X = 0.2$ . O ajuste é obtido partindo da expressão

$$\alpha = \alpha_1 e^{-n/\alpha_2} + \alpha_3$$

os parâmetros ajustados são

$$\alpha_1 = 0.133 \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\alpha_2 = 4.99, \quad \text{e}$$

$$\alpha_3 = 0.101 \text{ cm}^2/\text{s},$$

isto significa que a difusividade tende a saturar no valor  $\alpha_3 = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$  e que para isto ocorrer são necessários cinco ciclos. Por outro lado, nada é observado na amostra com  $X = 0$ . As linhas contínuas na Figura 5.2 correspondem ao valor médio para  $X = 0$  e ao melhor ajuste de  $\alpha$  para  $X = 0.20$ , respectivamente.

No final de cada ciclo ( $X = 0$ ), uma minúscula porção era retirada do lote para ser analisada por Microscopia Eletrônica. Isto foi feito no CTI-Campinas, e observamos que aumentou o número de pequenos orifícios na superfície próxima ao contorno do grão.

Embora esses efeitos mecânicos pudessem influenciar outras propriedades físicas, nada foi observado para a resistividade elétrica, calor específico e densidade. Isto é mostrado nas Figuras 5.3, 5.4, 5.5, respectivamente. Os dados experimentais, utilizados para construir essas figuras, são apresentados na Tabela 5.2.

Os parâmetros físicos do paládio puro tabelados para a temperatura ambiente são [7],[8].

$$\alpha = 0,24 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\rho = 10,53 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$$

$$C_p = 0,24 \text{ J/gK}$$

$$k = 0,718 \text{ W/cmK}$$

$$d = 12,0 \text{ g/cm}^3$$

e estão de acordo com aqueles da Tabela 5.2 para  $X = 0$  no ciclo  $n = 0$ .

Os dados representam um valor médio entre várias medidas, os desvios dessas médias são

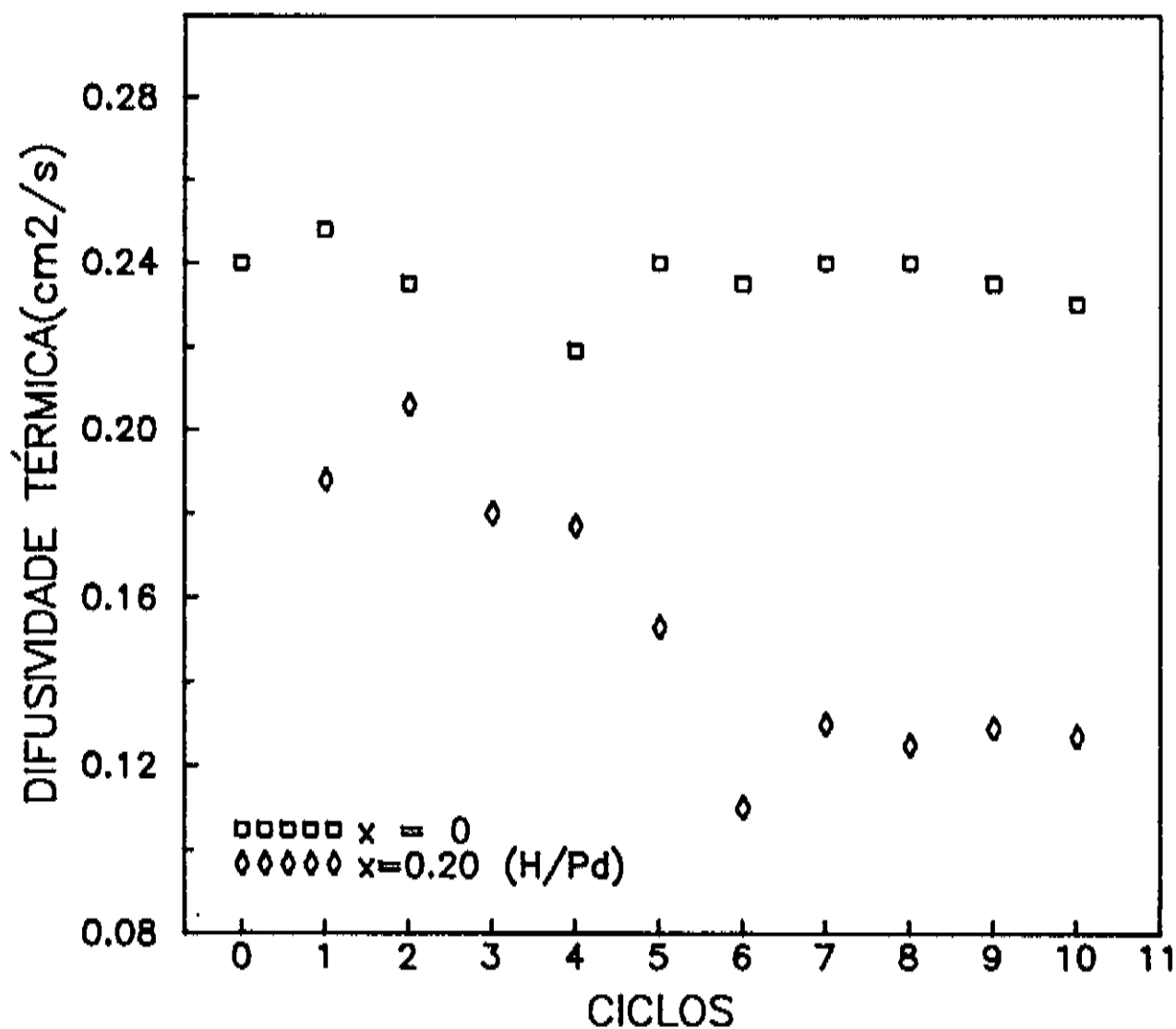


Figura 5.2: Efeito da Ciclagem na Difusividade Térmica do Paládio Hidrogenado, obtido pela T2F para o caso opaco e termicamente grosso,  $f_c = 190\text{Hz}$ . Medidas entre 250 – 450Hz e com luz branca.

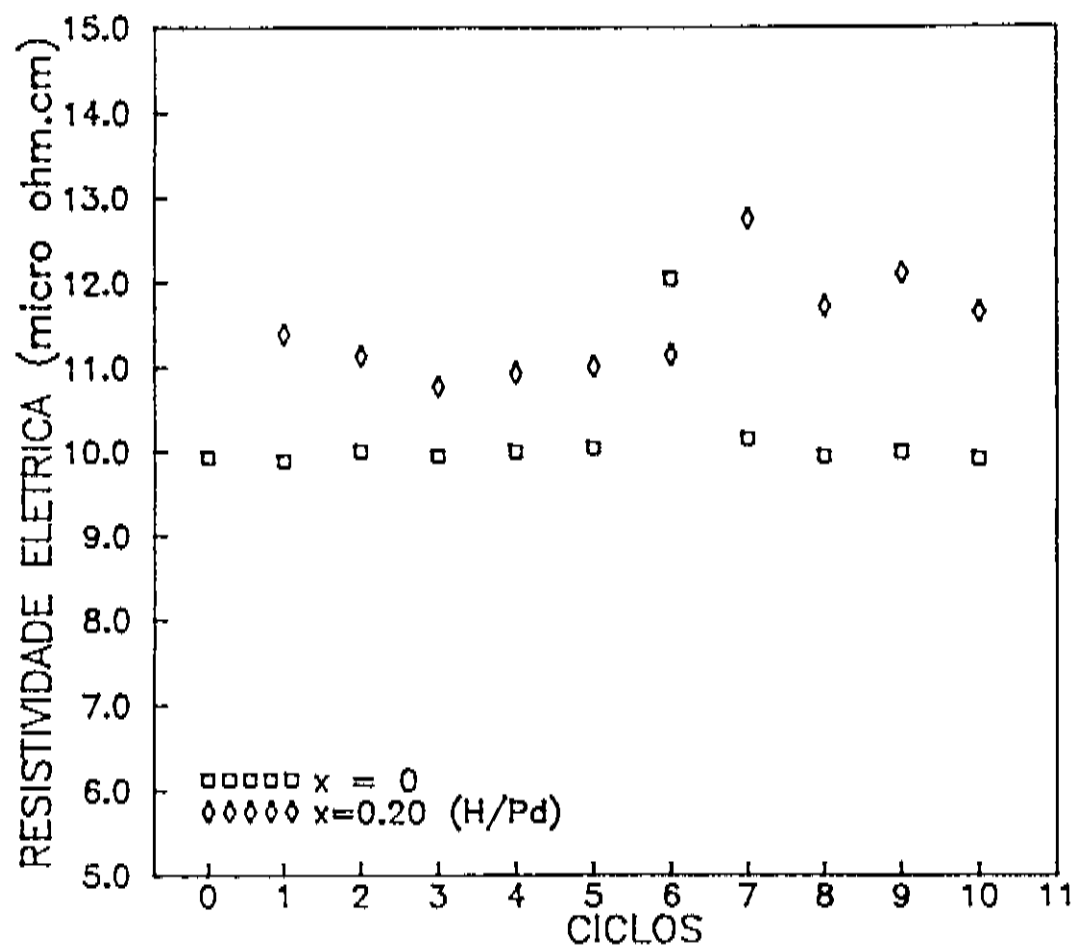


Figura 5.3: Resistividade elétrica em função da ciclagem obtida pelo método das quatro pontas. Corrente aplicada  $i \sim 20mA$



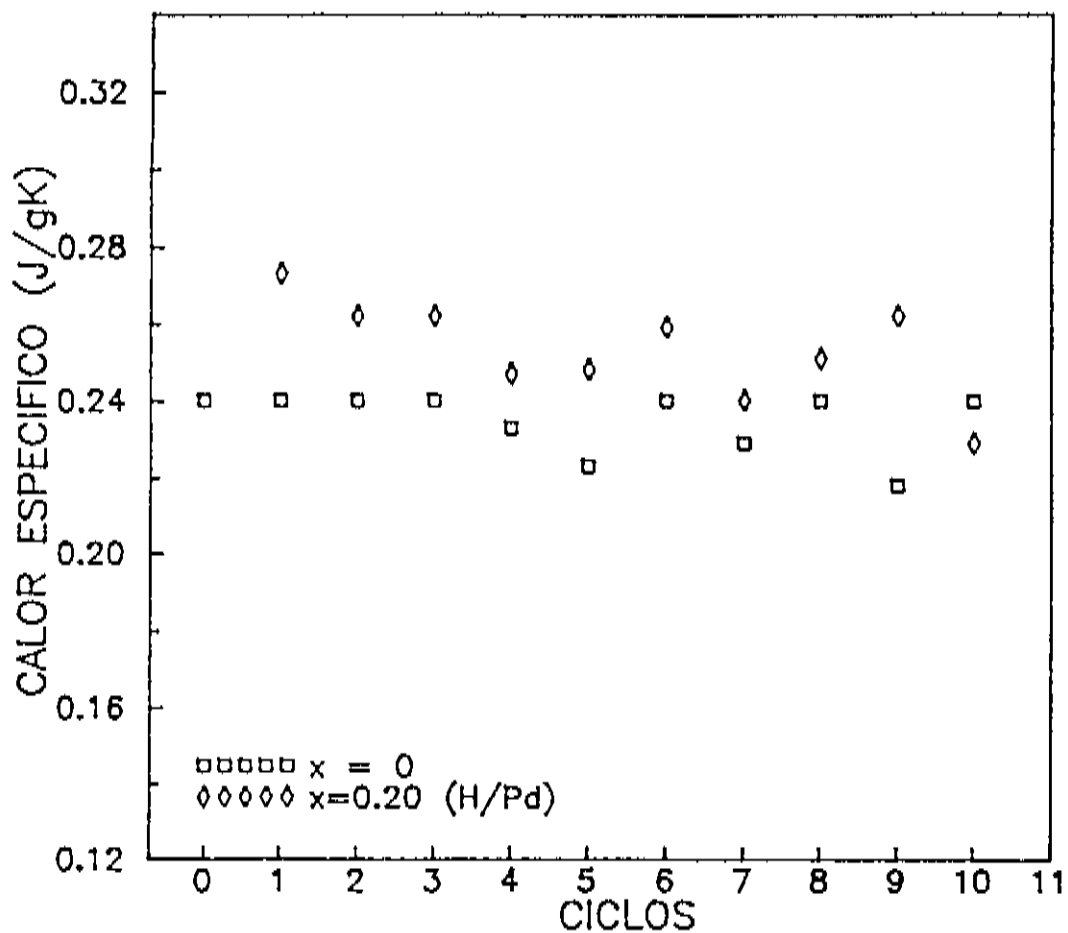


Figura 5.4: *Calor Específico em Função da Ciclagem, obtido pelo Método de Subida da Temperatura sob Iluminação Contínua, usando luz branca, lâmina com tinta preta,  $\Delta T \approx 15^\circ\text{C}$  e  $\tau \approx 50\text{s}$ .*

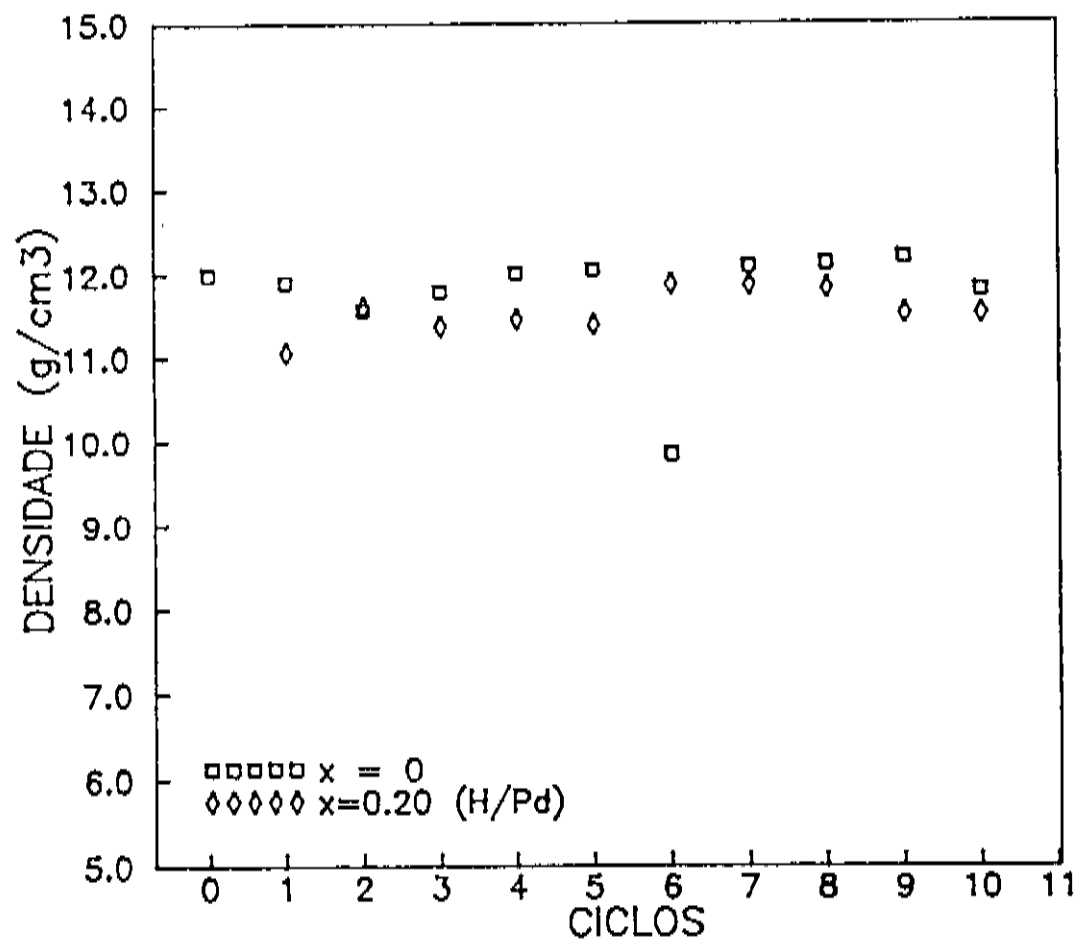


Figura 5.5: Densidade em Função da Ciclagem, obtida pelo Método de Picnometria, usando picnômetro de 2ml com água destilada.

Ciclo n	$\alpha$		$\rho$		$C_p$	$(J/gk)$	$d$	
	x = 0	( $cm^2/s$ ) x = 0.2	x = 0	( $10^{-6}\Omega cm$ ) x = 0.2			x = 0	( $g/cm^2$ )
0	0.240		10.00		0.24		12.0	
1	0.248	0.188	9.88	11.38	0.24	0.273	11.9	11.1
2	0.235	0.206	10.00	11.38	0.24	0.262	11.6	11.6
3		0.180	9.94	10.77	0.24	0.262	11.8	11.4
4	0.219	0.177	10.00	10.93	0.23	0.247	12.0	11.4
5	0.240	0.153	10.00	11.00	0.22	0.248	12.0	11.4
6	0.235	0.110	12.00	11.14	0.24	0.259	9.8	11.9
7	0.240	0.130	10.15	12.74	0.23	0.240	12.0	11.9
8	0.240	0.125	9.94	11.71	0.24	0.251	12.0	11.8
9	0.235	0.129	9.99	12.10	0.22	0.262	12.2	11.5
10	0.230	0.127	9.91	11.64	0.24	0.229	11.8	11.5

Tabela 5.2: *Resumo dos dados experimentais de  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $C_p$  e  $d$  em função da Ciclagem. Lote3 ciclado em  $X = 0.2H/Pd$  espessura,  $220\mu m$ .*

$$\delta\alpha \approx 0.01 \quad \text{ou} \quad 4.2\%$$

$$\delta C_p \approx 0.01 \quad \text{ou} \quad 4.2\%$$

$$\delta d \approx 0.3 \quad \text{ou} \quad 2.5\%$$

$$\delta\rho \approx 0.5 \quad \text{ou} \quad 5\%$$

### 5.2.3 Comentários

A separação do efeito da ciclagem, por medidas fotoacústicas da difusividade térmica, sugere que deve ser tomado muito cuidado quanto à utilização de amostras anteriormente hidrogenadas. Tais amostras trazem consigo o efeito de envelhecimento devido à ciclagem, e por isso, o número de vezes que elas estiveram sujeitas à hidrogenação deve ser bem controlado.

Acreditamos que a falta de um padrão no preparo de amostras, bem como diferentes procedimentos experimentais, têm se refletido na grande variedade de resultados não coincidentes, encontrados na literatura.

### 5.3 Resultados Experimentais II: Efeito da Concentração nas Propriedades Térmicas e Elétricas, obtidas por três técnicas independentes.

Neste ítem apresentamos resultados para medidas de propriedades físicas do paládio no primeiro ciclo de hidrogenação. Os vários lotes sofreram cargas diferentes neste ciclo e a difusividade térmica, calor específico e resistividade elétrica foram monitorados. A variação desses parâmetros com a concentração e a relação entre eles será discutida.

#### 5.3.1 Correlação Entre $\alpha$ , $\rho$ , $C_p$ .

A difusividade é definida por

$$\alpha = \frac{k}{dc_p}$$

sendo  $K$ ,  $d$ ,  $c_p$  a condutividade térmica, a densidade e o calor específico respectivamente. Em metais puros, a maior parte do calor é transportada por elétrons e a relação entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica, é dada pela lei de *Wiedemann-Franz*.

$$\frac{k}{\sigma} = N_L T$$

sendo  $\sigma$ ,  $N_L$  e  $T$ , a condutividade elétrica, o número de Lorentz e a temperatura, respectivamente.

Usando a relação  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ , onde  $\rho$  é a resistividade elétrica, obtemos a relação final para  $\alpha$

$$\alpha = \frac{N_L T}{d\rho C_p}$$

X	Espessura $l_s(\mu m)$	$\alpha(cm^2/s)$ lâmina de	$C_p(J/gk)$ $(7.5 \times 8.0)mm$	$\rho(10^{-6}\Omega cm)$ $(10 \times 2)mm$
0	200	0.24	0.24	10.7
0.1	210	0.22	0.26	12.2
0.2	220	0.18	0.26	12.3
0.3	220	0.18	0.26	13.0
0.4	185	0.19	0.25	12.9
0.4	210	0.17	0.26	12.8
0.45	220	0.17	0.26	12.3
0.50	210	0.12	0.29	16.7
0.52	200	0.13	0.31	15.6
0.60	200	0.13	0.31	19.3
0.66	200	0.11	0.32	18.5

Tabela 5.3: *Resumo dos Resultados Experimentais de  $\alpha$ ,  $\rho$  e  $C_p$ , em função da Concentração de Hidrogênio em 1 Ciclo.*

$$\text{sendo } N_L = 2.44 \times 10^{-8} W \Omega / K^2$$

Igualmente relações para  $C_p$  e  $\rho$  podem ser tiradas, daí

$$\rho = \frac{N_L T}{d\alpha C_p}, \quad C_p = \frac{N_L T}{d\rho \alpha}$$

Essas relações entre  $\alpha$ ,  $\rho$  e  $C_p$ , verificadas experimentalmente, são apresentadas na Tabela 5.3. A densidade também foi medida, porém sua variação ficou mascarada pelo erro na medida.

### 5.3.2 Medida da Difusividade Térmica $\alpha$ .

Essas medidas foram obtidas pela técnica da diferença de fase dos dois feixes, descrita no Capítulo 2. A condição de opacidade óptica exigida neste método, é plenamente satisfeita no caso do paládio. As medidas foram feitas no regime termicamente grosso,  $l_s a_s \gg 1$ , e no intervalo de frequências entre 250 e 450 Hz.

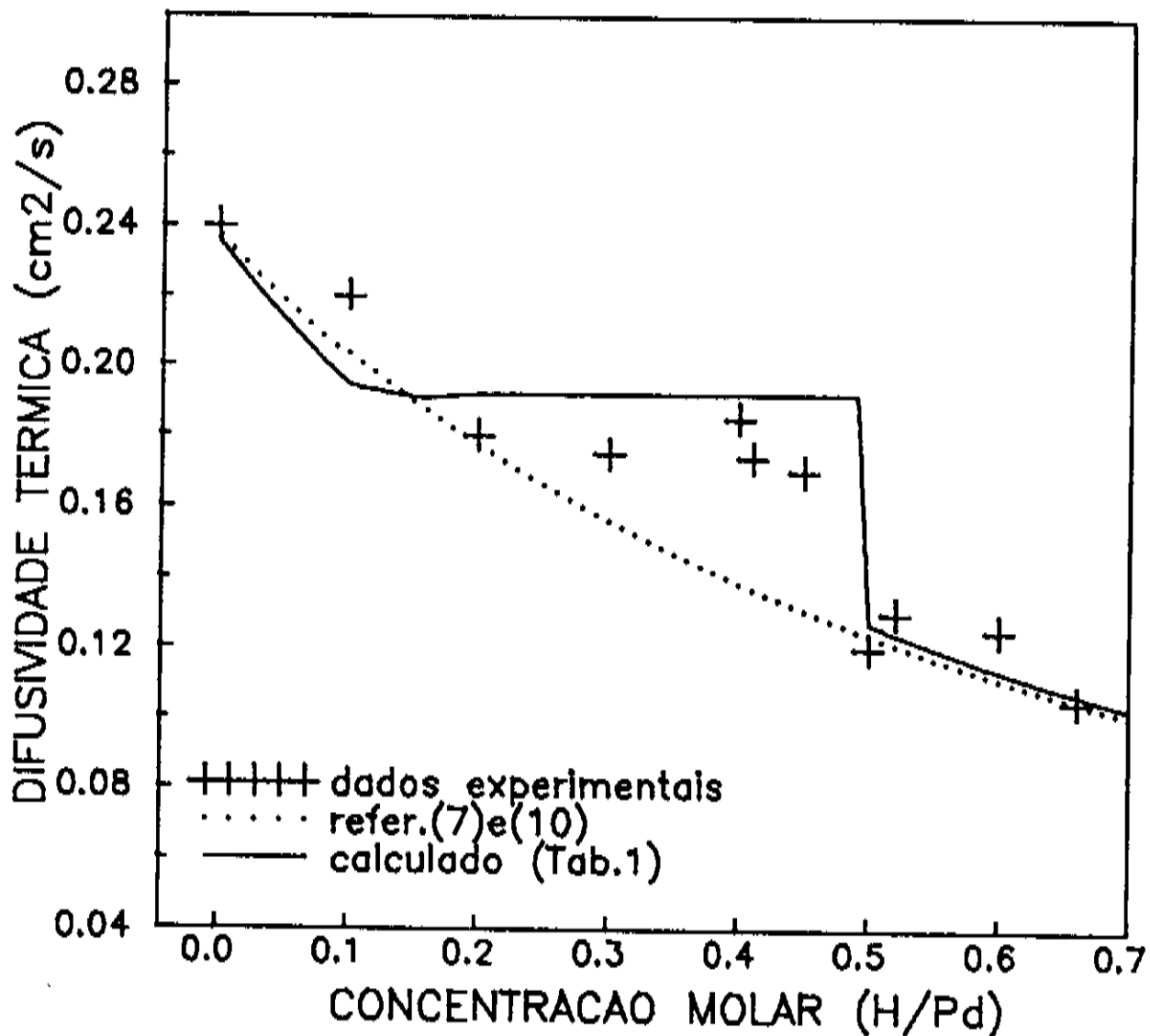


Figura 5.6: *Difusividade Térmica em Função da Concentração  $X(H/Pd)$  no Ciclo 1, usando T2F.*

dois feixes, descrita no Capítulo 2. A condição de opacidade óptica exigida neste método, é plenamente satisfeita no caso do paládio. As medidas foram feitas no regime termicamente grosso,  $l_s a_s \gg 1$ , e no intervalo de frequências entre 250 e 450 Hz.

Utilizando os dados da Tabela 5.3, construímos a Figura 5.6. Para concentrações até  $X \approx 0.2$ , a difusividade térmica decresce desde de  $0.24 \text{ cm}^2/\text{s}$  até  $0.185 \text{ cm}^2/\text{s}$ , permanecendo neste valor de patamar até  $X \approx 0.5$ . A partir dessa concentração, temos um salto de  $0.185 \text{ cm}^2/\text{s}$  para  $0.13 \text{ cm}^2/\text{s}$ ; e acima dessa concentração há um decréscimo suave de  $0.13 \text{ cm}^2/\text{s}$  para  $0.10 \text{ cm}^2/\text{s}$ , em  $X \approx 0,66 H/Pd$ .

### 5.3.3 Medida da Resistividade Elétrica $\rho$ .

São apresentados na Figura 5.7 os resultados para a medida da resistividade elétrica  $\rho$ . Esses valores foram obtidos pelo Método das Quatro Pontas, utilizando lâminas de 10x2mm e corrente elétrica da ordem de 20mA.

Na Figura 5.7 é observado que a resistividade elétrica aumenta com a concentração, partindo de  $10,7 \times 10^{-6} \Omega cm$  até  $12,0 \times 10^{-6} \Omega cm$ , em  $X \approx 0.2$ . Um valor constante é observado na faixa de  $x \approx 0,2$  até  $X \approx 0.5H/Pd$ , quando ocorre um salto abrupto de  $12,0 \times 10^{-6} \Omega cm$  para  $16,0 \times 10^{-6} \Omega cm$  em  $X = 0,5$ . A partir dessa concentração há um aumento suave de  $16,0 \times 10^{-6} \Omega cm$  para  $18,0 \times 10^{-6} \Omega cm$  em  $X \approx 0,66H/Pd$ .

### 5.3.4 Medida do Calor Específico $C_p$ .

Após a medida da difusividade térmica, a lâmina foi coberta com uma fina camada de tinta preta para medidas de  $C_p$ . Os valores do calor específico foram obtidos pelo ajuste de dados da Subida e Descida de Temperatura em Função do Tempo, conforme descrito no Capítulo 2.

O comportamento do calor específico em função da concentração é descrito na Figura 5.8. A absorção do hidrogênio provoca o aumento de  $0.24J/gK$  para  $0.26J/gK$  em  $X \approx 0.2H/Pd$ . Um patamar é observado entre 0.2 e  $0.5H/Pd$  e o valor permanece constante em  $0.26J/gK$ . Para  $x \approx 0.5$  ocorre um salto para  $0.295J/gK$  e um aumento suave até  $0,310J/gK$  em  $X \approx 0,66H/Pd$ .

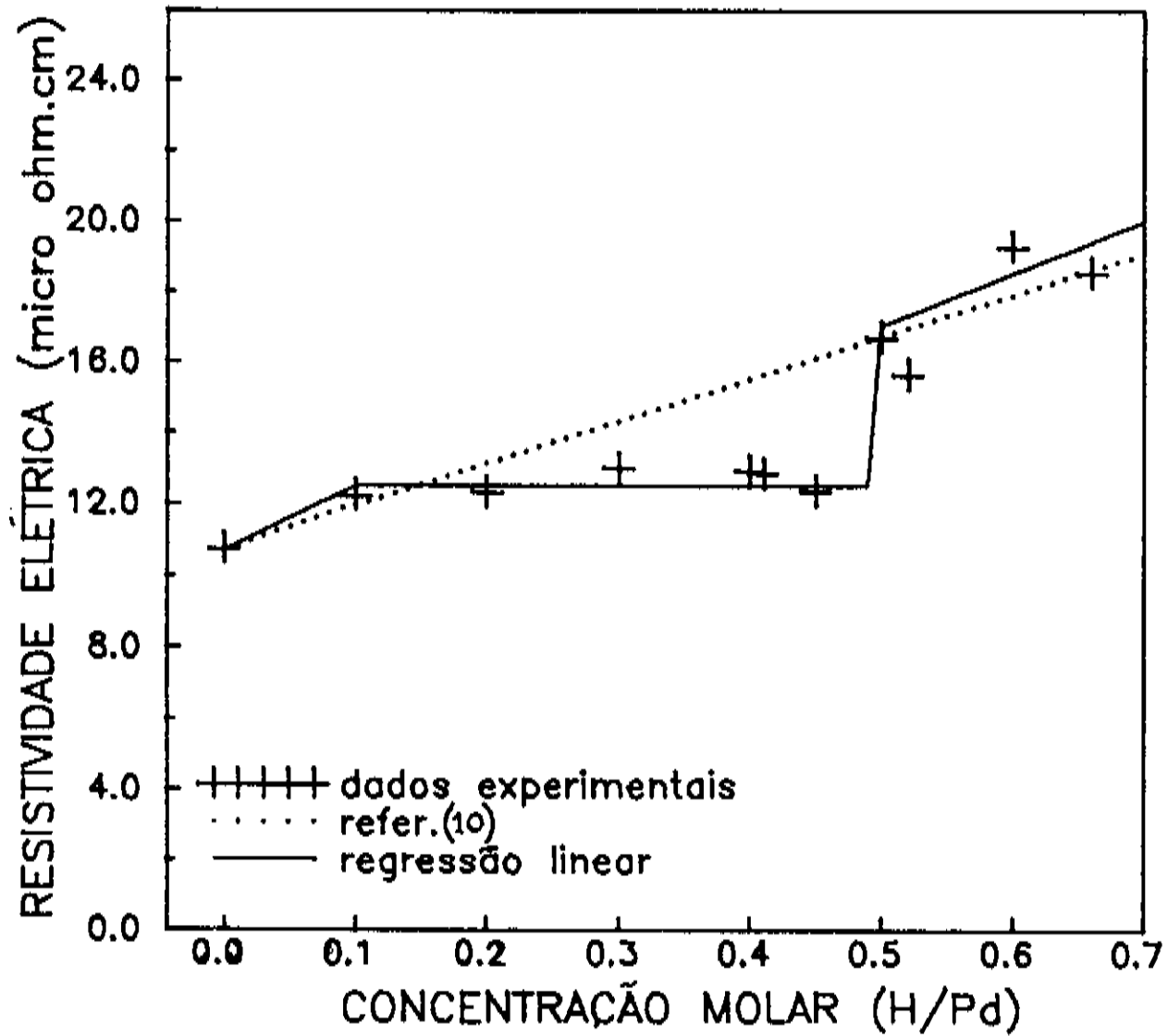


Figura 5.7: Resistividade Elétrica em Função da Concentração  $X(H/Pd)$ , usando o Método das Quatro Pontas.



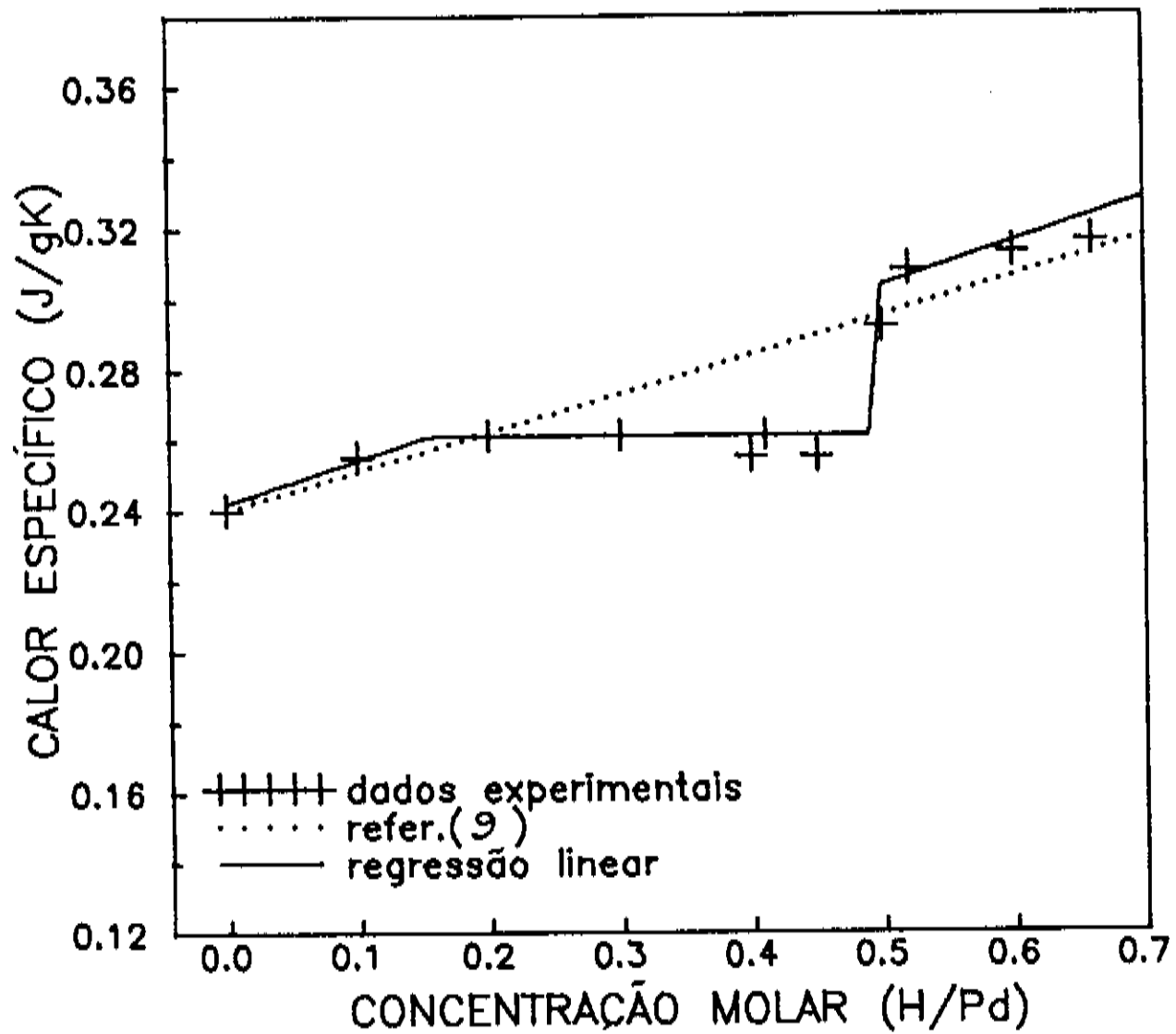


Figura 5.8: Calor Específico em Função da Concentração  $X(H/Pd)$ .

### 5.3.5 Discussão

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam nitidamente uma região em comum, é caracterizada pelo patamar entre as concentrações  $0.1 < X < 0.5$ . Enquanto a Difusividade Térmica diminui, a Resistividade Elétrica e o Calor Específico aumentam, fora deste intervalo.

O comportamento do  $C_p$  em função da concentração, Figura 5.8, fora da região de patamar, é essencialmente linear. De fato estes dados concordam com os de Mitacek e Aston [9] extrapolados até temperatura ambiente. Esses dados permitem-nos escrever  $C_p(X)$  na temperatura ambiente como

$$C_p(X) = 0.24 + 0.11X$$

Esta função é representada pela linha pontilhada na Figura 5.8. A linha contínua representa a regressão linear em cada região característica, dada por

$$C_p(J/gk) = \begin{cases} 0.24 + 0.14X & X < 0.2 \\ 0.26 & 0.2 \leq X < 0.5 \\ 0.24 + 0.14X & X \geq 0.5 \end{cases}$$

Semelhante ao  $C_p$ , o comportamento da Resistividade Elétrica, fora da região de patamar, é também linear. Comparando com dados de Flanagan e Lewis [10], que obtiveram

$$\rho(X) = 10.7 + 11.9X$$

observamos a concordância com nossos dados nessa região. Esta função é representada pela linha pontilhada na Figura 5.7. Fizemos um ajuste linear para cada faixa de concentração e obtivemos

$$\rho(X10^{-6}\Omega cm) = \begin{cases} 10.7 + 13X & X < 0.2 \\ 12.5 & 0.2 \leq X < 0.5 \\ 9.5 + 15X & X \geq 0.5 \end{cases}$$

este ajuste é dado pela linha contínua da Figura 5.7.

Fazendo a correlação entre as funções  $C_p(X)$  [9],  $\rho(X)$  [10] e considerando a densidade constante em  $12g/cm^3$ , calculamos o valor de  $\alpha(X)$ . A linha pontilhada da Figura 5.6 representa esse cálculo. A linha contínua é obtida também pela correlação entre os ajustes lineares por região, dados acima para  $C_p$  e  $\rho$ .

Associamos a existência do salto, visto pelas três medidas independentes para  $\alpha$ ,  $\rho$  e  $C_p$ , a uma transição de fase entre o  $(Pd-H)_\alpha$  e o  $(Pd-H)_\beta$ . Dados de raios-X e difração de neutrons indicam que a oclusão do hidrogênio produz duas diferentes fases na rede do paládio [6,11], a fase- $\alpha$  e a fase- $\beta$ , com dois parâmetros de rede. A distribuição dessas fases é discutida por Nelin [6], que mostra a dependência com a temperatura e pressão no gás, usadas na hidrogenação. A Figura 5.9 ilustra a distribuição de fases para isothermas específicas. De acordo com essa figura, acima de  $310^\circ C$ , só existe fase- $\alpha$ . Abaixo desta temperatura, somente para concentrações muito baixas, esta fase é observada, enquanto que para altas concentrações, só existirá a fase- $\beta$ . No intervalo intermediário, existem duas fases.

A única informação sobre o salto, que é observado para concentrações próximas de  $0.5H/Pd$ , é dada por Mitacek e Aston [9]. Na Figura 5.10, mostramos a resistividade elétrica em função da temperatura, para três diferentes concentrações de hidrogênio. Pode-se observar claramente, na faixa de temperatura ambiente, que existe um salto entre  $0.48$  e  $0.54H/Pd$ . Como o objetivo era observar a anomalia do  $C_p$  e  $\rho$ , em baixa temperatura, este efeito não foi percebido pelos autores.

Observa-se que o comportamento global da difusividade térmica, mostrado na Figura 5.6, está refletindo uma transição da fase- $\alpha$  para a fase- $\beta$ . Até  $0.2H/Pd$ , a difusividade térmica diminui em consequência do aumento da resistividade elétrica e do calor específico. Na região entre  $0.2$  e  $0.5H/Pd$ , o sistema apresenta uma transição de fase, onde as duas fases ( $\alpha + \beta$ ), coexistem. Acima de  $0.45H/Pd$ , todo o sistema está na fase- $\beta$ , e a difusividade continua a decrescer em consequência do aumento de  $\rho$  e  $C_p$ .

Mostramos que as medidas fotoacústicas da Difusividade Térmica, acompanhadas de medidas complementares do calor específico e resistividade elétrica, são

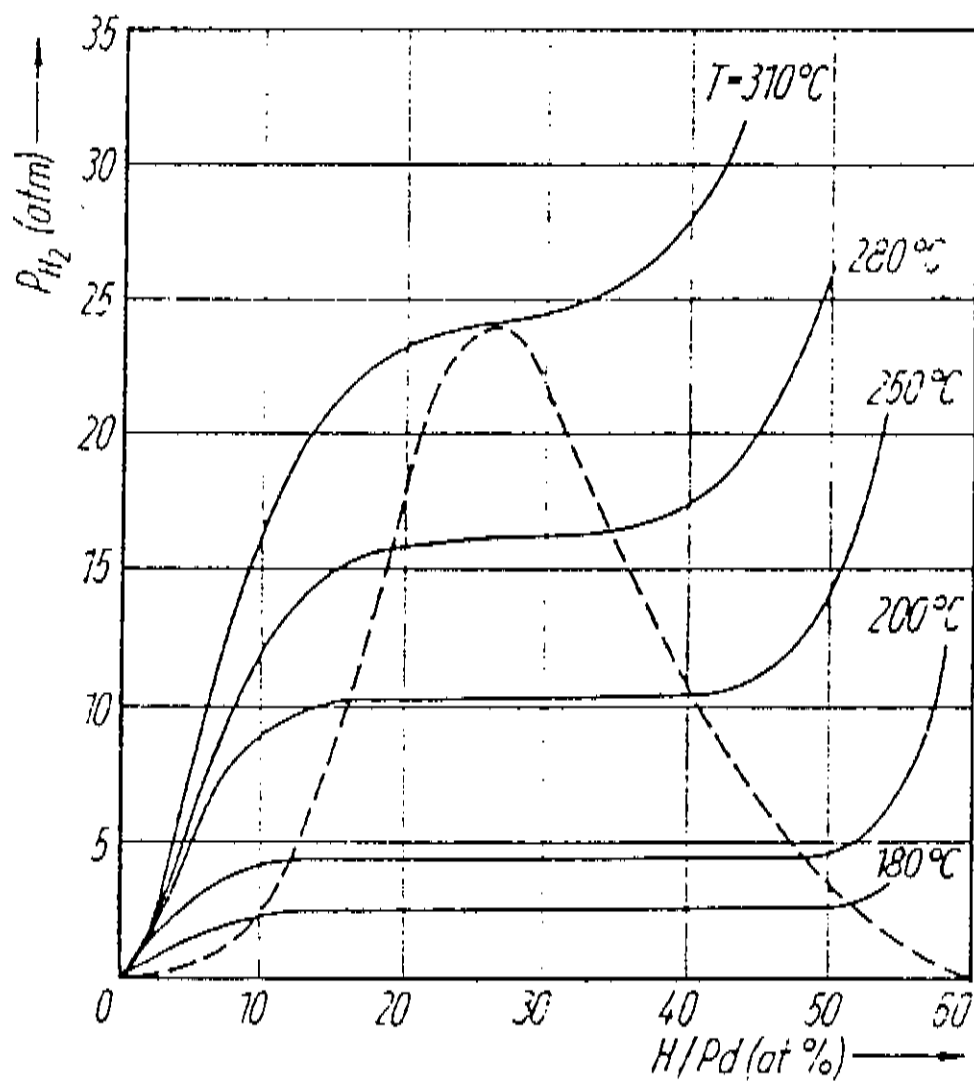


Figura 5.9: Diagrama  $P-x-T$  do Sistema Pd-Hx. Retirado da Referência [6].

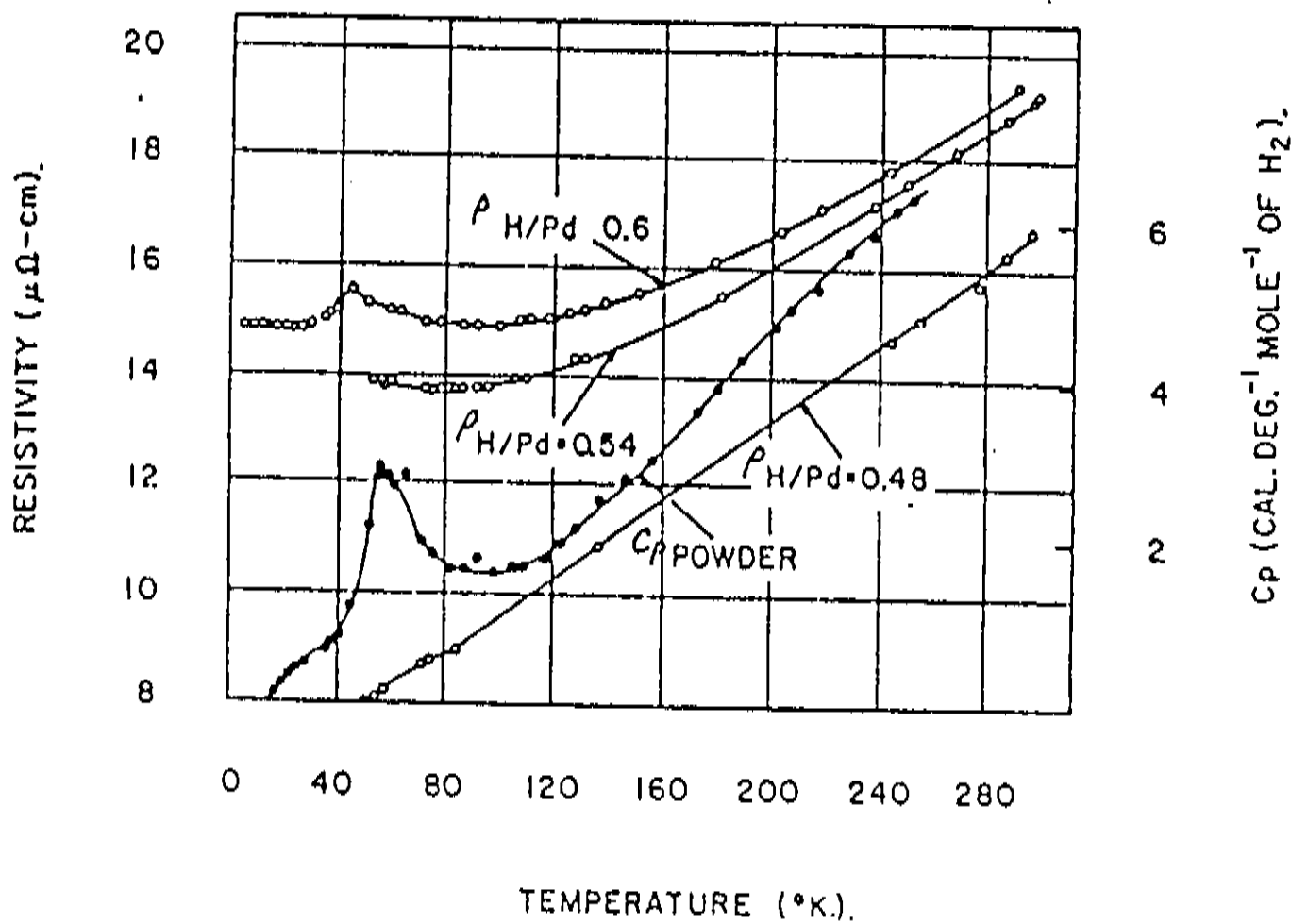


Figura 5.10: Calor Específico e Resistividade Elétrica em Função da Temperatura para o (Pd - H<sub>x</sub>) . Retirado da Referência [9].

poderosas na detecção dos efeitos produzidos pelo hidrogênio no Paládio. Em particular, mostramos que as amostras devem ser hidrogenadas com um só ciclo, pois os efeitos de envelhecimento mascaram os resultados. Enquanto deformações mecânicas já foram mencionadas anteriormente [3], a sua influência sobre a difusividade térmica nunca foi observada. Isto mostra a importância e a sensibilidade das medidas de propriedades térmicas para a análise de impurezas em metais.

# Bibliografia

- [1] Azuma, K.; Yamada, T.; *Photoacoustic Study of Metal-Film/Metal-Foil System*; J. Phys. Coll. C6, **44**(10),301(1983).
- [2] Rosencwaig, A.; *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, ed. Y. H. Pao, Academic Press, New York(1977), cap.8.
- [3] Lewis, F. A.; *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, New York(1967).
- [4] Alefeld, G.; Völkl, J.; *Hydrogen in Metals*, vol.I e II, Springer-Verlag, Berlin(1978).
- [5] Szafranski, A. W.; Baranowski, B.; *The Electrical Resistance of the Pd-Ag-H System at 25°C in a Wide Range of Hydrogen Pressure*; Phys. Stat. Sol.(a) **9**,435(1972).
- [6] Nelin, G.; *A Neutron Diffraction Study of Palladium Hidride*; Phys. Stat. Sol.(b) **45**,527(1971).
- [7] Touloukian, L. R.; Powell, R. W.; Ho, C. Y.; Nicolasu, M. C.; vol.1 a **10**, IFI/Plenum, New York(1973).
- [8] Sargent-Welch Scientific Company, Tabela Referência S-18806(1979).
- [9] Mitacek Jr., P.; Aston, J.; *The Thermodynamic Properties of the Palladium and Its Alloys with Hydrogen between*; J. Am. Soc. **85**,137(1983).

- [10] Flanagan, T. B.; Lewis, F. A.; *Relationships Between Electrical Resistance and Hydrogen Content of Palladium*; Z. Phys. Chem. N. F. **27**,104(1961).
- [11] Worsham Jr., J. E.; Wilkson, M. K.; Shull, C. G.; *Neutron-Diffraction Observation on the Palladium-Hydrogen and Palladium-Deuterium Systems*; J. Phys. Chem. Solids **3**,303(1957).



# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho mostramos que a técnica fotoacústica pode ser aplicada em materiais diversos para a obtenção e monitoramento de suas propriedades ópticas e térmicas. Sensibilidade e versatilidade nas mais variadas situações experimentais são características marcantes do método.

No estudo de materiais transparentes, mostramos que as medidas de difusividade térmica são muito sensíveis ao grau de cristalinidade. Isto foi mostrado para os quartzos naturais e ametista, onde a grande quantidade de defeitos ou anisotropias foram perfeitamente demonstradas.

A sensibilidade das medidas da fase do sinal fotoacústico foi demonstrada para a indicação e obtenção dos limites de solubilidade do óxido de cobalto em uma matriz de vidro soda - lime. Medidas da difusividade térmica foram capazes de distinguir concentrações de 0.1% de  $CoO$  nesta matriz.

Para materiais opacos, mostramos que a difusividade térmica constitui um parâmetro muito importante no estudo do processo de preparação de cerâmicas supercondutoras. Foi demonstrado que este parâmetro é sensível à microestrutura, induzida neste processo, e os resultados para a difusividade térmica refletem, essencialmente, uma medida do livre caminho médio dos portadores de calor.

Apresentamos uma nova técnica fotoacústica para a detecção de raios - X,

onde uma simples configuração de célula aberta, foi utilizada. Mostramos, ainda, que a geração do sinal fotoacústico nesta célula, é descrita pelo modelo da difusão térmica.

No estudo das propriedades térmicas e elétricas de lâminas de paládio hidrogenadas, mostramos que as lâminas são influenciadas pelo efeito da ciclagem. Demonstramos a importância da sistemática adotada na hidrogenação, através das medidas das propriedades térmicas e elétricas desse sistema, para um único ciclo de hidrogenação. Os resultados obtidos para a difusividade térmica, resistividade elétrica e calor específico, medidos independentemente, refletem uma transição da fase -  $\alpha$  para a fase -  $\beta$  do paládio, quando a concentração de hidrogênio aumenta.

Com este trabalho, acreditamos que ficam evidenciadas as enormes perspectivas que o método fotoacústico oferece para o estudo e caracterização de novos materiais, em particular, para o controle de qualidade e otimização dos mesmos.