

**DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM BAIXAS
TEMPERATURAS PELO MÉTODO FOTOACÚSTICO DA
DIFERENÇA DE FASE COM OBSERVAÇÃO DE
TRANSIÇÕES DE FASE**

MARIA PAULETE PEREIRA MARTINS JORGE

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Martha Marques Ferreira Vieira

São Paulo

1992

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM BAIXAS
TEMPERATURAS PELO MÉTODO FOTOACÚSTICO DA
DIFERENÇA DE FASE COM OBSERVAÇÃO DE
TRANSIÇÕES DE FASE**

MARIA PAULETE PEREIRA MARTINS JORGE

ORIENTADOR : MARTHA MARQUES FERREIRA VIEIRA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do grau de mestre
em tecnologia nuclear.



São Paulo

Í N D I C E

1. Introdução	1
2. Fundamentos Teóricos	3
2.1 Difusividade Térmica	3
2.1.1 Método "Flash"	6
2.1.2 Método da Diferença de Fase	7
2.2 Efeito Fotoacústico	7
2.2.1 Excitação da Amostra	9
2.2.2 Desexcitação da Amostra	10
2.2.3 Geração do Sinal Fotoacústico	11
2.2.3.1 Sólidos Óticamente Transparentes	19
a) Sólidos Termicamente Finos ($\mu_g \gg l$)	19
b) Sólidos Termicamente Finos ($\mu_g > l$)	20
c) Sólidos Termicamente Espessos	21
2.2.3.2 Sólidos Óticamente Opacos	22
a) Sólidos Termicamente Finos	22
b) Sólidos Termicamente Espessos ($\mu_g < l$)	23
c) Sólidos Termicamente Espessos ($\mu_g \ll l$)	23
2.2.4 Detecção e Processamento do Sinal Fotoacústico	24
2.3 Método Fotoacústico da Diferença de Fase.	26
3. Descrição Experimental	31
3.1 Arranjo Experimental	31

3.1.1 Célula Fotoacústica	31
3.1.2 Sistema de Excitação	36
3.1.3 Sistema de Detecção	38
3.1.4 Sistema de Controle da Temperatura	39
3.2 Experimentos	43
3.2.1 Experimento 1: Silício NTD	43
3.2.1.1 Revisão Bibliográfica	43
3.2.1.2 Resultados Experimentais	44
3.2.2 Experimento 2: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	46
3.2.2.1 Revisão Bibliográfica	46
3.2.2.2 Resultados Experimentais	52
3.2.3 Experimento 3: $LiKSO_4$	57
3.2.3.1 Revisão Bibliográfica	57
3.2.3.2 Resultados Experimentais	66
4. Conclusão	74
5. Referências Bibliográficas	75

"Ao meu querido filho Fauan"

AGRADECIMENTOS

A Dr^a Martha Marques Ferreira Vieira, por orientar o trabalho com amizade e dedicação.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Spero Penha Morato, por permitir a realização do mestrado e orientar inicialmente.

Ao Dr. Nilson Dias Vieira Junior, pela participação constante.

Ao Dr. Aderbal Carlos de Oliveira, pela célula fotoacústica.

Ao Dr. Walter Carvalho, da ABC XISTAL, por fornecer a fibra ótica.

A Heliodinâmica, pelas amostras de silício NTD.

Ao Marcos Tadeu D'Azere do Orlando, pelas amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e por toda colaboração no experimento com esse material.

Ao Dr. Josué Mendes Filho, por fornecer as amostras de $LiKSO_4$ e contribuir para a realização do experimento com esse material.

A Dr^a. Diva Glasser Leme e a Sciange, pelos filmes de alumínio.

Ao Joaquim, pela preparação das amostras.

A todos os bolsistas, Marcos, Evely, Birgit, Jean, Lília, Aninha, Fernando, Greg, Milton, Puig, Ricardo. Anderson, Luis e Nick por compartilhar os bons e maus momentos.

Ao Waldir, pela ajuda de todas as horas.

A todos do ME e do IPEN que em algum momento participaram deste trabalho.

À Dr^ª. Roseli Baumel, pelo carinho e dedicação deferidos.

À Prof^ª. Regina Toledo Damião, pelo prestativo trabalho de revisão do texto.

Ao Waldemar, pela compreensão e ajuda sempre presentes.

Ao meu pai e irmãos, pelo incentivo à minha formação.

À minha mãe, pelas muitas discussões e principalmente pela confiança em mim depositada.

" Antes de tornar um caso numa regra geral, experimenta duas ou três vezes, e vê se as experiências produzem os mesmos efeitos "

Leonardo da Vinci

**DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM BAIXAS
TEMPERATURAS PELO MÉTODO FOTOACÚSTICO DA
DIFERENÇA DE FASE COM OBSERVAÇÃO DE
TRANSIÇÕES DE FASE**

MARIA PAULETE PEREIRA MARTINS JORGE

RESUMO

Este estudo consiste da determinação da difusividade térmica, no intervalo de temperaturas de 77 K a 300 K, pelo método fotoacústico da diferença de fase. As medidas com o silício NTD (dopagem por transmutação de nêutrons), à temperatura ambiente, mostram que o processo de dopagem não afeta suas propriedades térmicas. No caso do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ é verificado que a densidade da amostra influi na difusividade térmica. Para avaliar a adequação do método experimental ao cristal $LiKSO_4$ é utilizado, à temperatura ambiente, a difusividade térmica de um cristal de LiF e de uma pastilha cerâmica de Y_2O_3 . O comportamento da difusividade térmica em função da temperatura para o cristal $LiKSO_4$ apresenta duas anomalias que correspondem às transições de fase desse cristal no intervalo de temperaturas estudado.

**DETERMINATION OF THERMAL DIFFUSIVITY AT LOW
TEMPERATURE USING THE TWO-BEAM PHASE-LAG
PHOTOACOUSTIC METHOD WITH OBSERVATION
OF PHASE-TRANSITIONS**

MARIA PAULETE PEREIRA MARTINS JORGE

ABSTRACT

This study consists of the determination of thermal diffusivity in the temperature range from 77 K to 300 K by the two-beam phase-lag photoacoustic method. Room temperature measurements of NTD (neutron transmutation doping) silicon suggest that the doping process doesn't affect its thermal proprierties. For the superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ it has been verified that the sample density affects its thermal diffusivity. The validity of the experimental method on the $LiKSO_4$ crystal has been examined by using the thermal diffusivity of a LiF crystal and an Y_2O_3 ceramic, at room temperature. The behavior of the thermal diffusivity as a function of the temperature for the $LiKSO_4$ crystal shows two anomalies which correspond at phase-transitions of this crystal in the studied temperature range.

1. INTRODUÇÃO

A difusividade térmica é o enfoque principal deste trabalho, tendo sido reservado à ela o início da apresentação. Este é um tema muito abordado pois está estabelecida sua importância na caracterização de materiais. Metais, semicondutores, polímeros, óxidos e cerâmicas são alguns exemplos onde há interesse na determinação da difusividade térmica.

Nos arranjos onde ocorrem grandes variações de temperatura e /ou trocas de calor, o conhecimento da difusividade térmica permite uma escolha adequada dos materiais envolvidos, diminuindo assim as perdas e otimizando o desempenho.

Na área nuclear, principalmente nos reatores, as variações de temperatura são intensas e as trocas de calor controladas, sendo a difusividade térmica um parâmetro importante a ser determinado inclusive para o combustível nuclear.

O objetivo deste trabalho é obter experimentalmente a difusividade térmica no intervalo de temperaturas de 77 K a 300 K, utilizando o método fotoacústico da diferença de fase. Para tal está implícita a integração deste método aos existentes no laboratório de fotoacústica do ME/IPEN.

O embasamento teórico necessário à utilização do método experimental é apresentado no decorrer do texto, com os detalhes exigidos para a sua compreensão, e vem seguido pela descrição do arranjo experimental indispensável à concretização dos resultados.

Na seqüência, a realização dos experimentos com o semicondutor silício NTD, com o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e com o cristal $LiKSO_4$, que precisa ser adaptado ao método, possui particular importância e cumpre o objetivo do trabalho.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Quando existe energia térmica concentrada em uma região de uma substância qualquer, esta energia propaga-se em todas as direções até distribuir-se totalmente. Esta propagação pode ocorrer por condução, convecção e radiação. Na condução, o calor (energia térmica) propaga-se pela substância sem alterá-la fisicamente; na convecção, propaga-se por meio do movimento relativo de partes da substância e na radiação, pela transferência direta entre partes distantes da substância por emissão de radiação eletromagnética. Nas substâncias sólidas o calor propaga-se ou flui principalmente por condução, logo, a convecção e a radiação podem ser desprezadas.

Nas condições estacionárias, independentes do tempo, o fluxo de calor unidimensional em um meio isotrópico é descrito pela lei de Fourier-Biot, isto é

$$\phi = - K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1)$$

onde,

ϕ é o fluxo de calor devido ao gradiente $\partial T / \partial x$.

A grandeza K (cal/cm s°C) denominada condutividade térmica é definida como a quantidade de calor transmitida na direção perpendicular a uma superfície unitária na unidade de tempo, devido a um gradiente de temperatura unitário sob condições estacionárias. O sinal negativo indica que o fluxo de calor é no sentido contrário ao gradiente de temperatura.

Nas condições não estacionárias, dependentes do tempo, a expressão que descreve a relação entre o fluxo de calor e a temperatura vem da lei da conservação de energia e está representada a baixo, segundo Carslaw, H.S. et al (1986)¹.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial \phi}{\partial x} + Q \quad (2)$$

onde,

ρ (g/cm³) é a densidade do material

c (cal/g°C) é o calor específico do material

Q (cal/s cm³) é a energia térmica produzida na unidade de volume por unidade de tempo, devido a qualquer tipo de fonte.

Substituindo a expressão (1) na (2) tem-se que:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x} + Q$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \quad (3)$$

Para o caso de não haverem fontes de calor, a equação (3) reduz-se a:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4)$$

ou

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

ou ainda

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5)$$

A expressão (5) é conhecida como equação de difusão térmica e a grandeza $\alpha = K / \rho c$ é denominada difusividade térmica, devido as suas unidades serem $[\text{comprimento}]^2 / [\text{tempo}]$.

No desenvolvimento acima as grandezas K , ρ e c foram consideradas independentes da temperatura e da posição dentro do material, o que não invalida a expressão (5). No entanto, em meios anisotrópicos e para grandes variações de temperatura esta modifica-se. Logo a expressão (5) é válida em meios isotrópicos e para pequenas variações de temperatura.

A importância da grandeza difusividade térmica está na sua relação com as grandezas K , ρ e c assim como na possibilidade de fornecer informações sobre a difusão de calor nas condições não estacionárias. Ela é uma grandeza própria de cada material, cuja determinação propicia o estudo das propriedades térmicas do mesmo. Por isso métodos experimentais capazes de manter as condições não estacionárias, com a temperatura ambiente constante, são utilizados na determinação da difusividade térmica. Uma boa revisão sobre difusividade térmica e métodos de medida encontra-se em Touloukian et al (1973)². Eles dividem-se em dois tipos de condições não estacionárias, isto é, em transientes e periódicas, destacando-se o método do "flash" para o caso transiente e o método da diferença de fase para o caso periódico.

2.1.1 MÉTODO "FLASH"

Neste método, uma amostra na forma de disco é mantida em uma temperatura constante em um forno ou em um criostato. Um fluxo de calor transiente é criado quando um "flash" de energia térmica, que pode ser de uma lâmpada de "xênon", de um "laser" ou de um feixe eletrônico, atinge uma das faces da amostra. É necessário que a duração do "flash" seja muito menor que a da propagação da energia térmica pelo material, o que pode ser obtido com feixes pulsados.

Para conseguir-se uma máxima absorção superficial é conveniente cobrir a amostra com uma camada absorvedora. Após a absorção do "flash" o calor propaga-se pelo material até atingir a face oposta da amostra. Nesta face existe um termopar que monitora a variação da temperatura, causada pelo fluxo de calor, em função do tempo.

A difusividade térmica é obtida pela expressão abaixo, segundo Touloukian et al (1973)².

$$\alpha = \frac{0,139 L^2}{t_{1/2}} \quad (6)$$

onde,

L é a espessura da amostra

$t_{1/2}$ é o tempo no qual a face oposta da amostra atinge uma temperatura que é metade do máximo valor atingido.

Para chegar-se a essa expressão assume-se que o fluxo de calor no disco é unidimensional, isto é, que o disco é bem fino; e também que as perdas de calor podem ser desprezadas, isto é, que a amostra está isolada termicamente.

2.1.2 MÉTODO DA DIFERENÇA DE FASE

Assim como no método "flash", a amostra apresenta-se na forma de um disco fino e é mantida sob condições estacionárias em um forno ou em um criostato. A fonte de energia térmica também pode ser uma lâmpada de "xenon", um "laser" ou um feixe de elétrons, só que neste caso modulada periodicamente. A difusividade térmica é relacionada com a diferença de fase entre a oscilação da energia térmica incidente na face anterior da amostra e a oscilação da temperatura na face posterior da amostra. A oscilação da temperatura pode ser medida diretamente por um termopar ou também indiretamente por um microfone, como no caso da detecção fotoacústica.

A detecção fotoacústica interessa particularmente ao presente estudo, porque sustenta o método utilizado na determinação da difusividade térmica.

2.2 EFEITO FOTOACÚSTICO

O efeito fotoacústico foi observado pela primeira vez nos experimentos de Alexander Graham Bell (1880)³. O então "photophone" consistia de um espelho ativador de voz, uma célula contendo selênio e um receptor elétrico de telefone. Um feixe de luz solar era modulado pelo espelho ativador e incidia na célula de selênio, a qual era acoplada ao circuito elétrico do telefone. Como a resistência elétrica do selênio varia com a inten-

sidade da luz, o telefone emitia um som na frequência de modulação da luz solar. Posteriormente, Bell observou que era possível ouvir-se o mesmo som se um tubo sonoro fosse acoplado diretamente à célula de selênio. Este efeito foi constatado também em outros materiais sólidos, líquidos ou gases. As conclusões obtidas foram que o efeito depende das propriedades do material em relação à absorção de luz e que a intensidade do som é diretamente proporcional à intensidade da luz absorvida.

De 1880 a 1973 o efeito fotoacústico ficou limitado somente ao estudo de gases, sendo retomado no estudo de sólidos com os trabalhos de Parker (1973)⁴ e Rosencwaig (1973)⁵. A partir deste ano o avanço do efeito fotoacústico ocorreu rapidamente. Inúmeras são as publicações, a respeito, mostrando a grande versatilidade e aplicabilidade do mesmo no estudo de materiais. Como obras de revisão podem ser citados os trabalhos de Pao, Y.H. (1977)⁶ Rosencwaig, A. (1980)⁷; West, G.A. et alii (1983)⁸; Tam, A.C. (1986)⁹ e Vargas, H. et al (1988)¹⁰.

O efeito fotoacústico consiste basicamente da conversão de energia luminosa em som. Esta conversão faz-se da seguinte maneira: Um feixe de luz modulado periodicamente incide na superfície de uma amostra que é mantida em uma célula fechada e preenchida com gás. A amostra absorve a luz a qual é parcial ou totalmente liberada, no meio, na forma de calor. Este calor propaga-se pela amostra e aquece o gás no interior da célula. O aquecimento periódico do gás cria ondas de pressão que são detectadas por um microfone acoplado à célula.

Um experimento utilizando o efeito fotoacústico pode então ser dividido em quatro etapas:

2.2.1 Excitação da amostra

2.2.2 Desexcitação da amostra

2.2.3 Geração do sinal fotoacústico

2.2.4 Detecção e processamento do sinal fotoacústico

A seguir essas etapas são discutidas com mais detalhes.

2.2.1 EXCITAÇÃO DA AMOSTRA

A excitação da amostra pode ser feita de duas maneiras: com fontes contínuas ou com fontes pulsadas.

As fontes contínuas mais comuns são as lâmpadas e os "lasers". As lâmpadas são associadas com monocromadores que selecionam comprimentos de onda desde o infra-vermelho até o ultra-violeta. Deste modo é possível estudar as propriedades dos materiais numa grande faixa do espectro eletromagnético. Uma limitação deste conjunto é a resolução, que é da ordem de 1nm. Já os "lasers" fornecem uma resolução muito maior, da ordem de 1Å, mas perdem na disponibilidade de comprimentos de onda. Nos "lasers" com comprimento de onda fixo, a disponibilidade é de 0,5 a 2µm, o que melhora nos "lasers" sintonizáveis, principalmente nos de centro de cor cuja disponibilidade é de 0,9 a 3,5µm.

As fontes contínuas precisam ser moduladas para que haja um sinal fotoacústico. A modulação pode ser feita tanto na amplitude como na frequência da luz. A modulação da amplitude pode ser mecânica, utilizando-se um "chopper"; elétrica, variando-se a descarga no tubo dos "lasers"; eletro-ótica, variando-se o plano de polarização de um cristal não linear (KDP, por exemplo) por meio de um campo elétrico modulado e acusto-ótica, difratando-se a luz por ondas sonoras, num cristal, as quais são moduladas em rádio-frequência. A modulação na frequência é feita geralmente com um sintonizador eletro-ótico em "dye lasers".

As fontes pulsadas são limitadas aos "lasers" pul

sados que podem ser sintonizáveis, como por exemplo Nd:YAG e N_2 bombeando "dye lasers", ou fixos, como por exemplo Nd:YAG, CO_2 e rubi.

2.2.2 D E S E X C I T A Ç Ã O D A A M O S T R A

A absorção da luz pelos átomos do material propicia estados excitados que relaxam posteriormente nas formas radiativa e/ou não radiativa.

Na desexcitação radiativa a transição do estado excitado é acompanhada pela emissão de fótons com energia dependente da separação entre os níveis envolvidos na transição. Neste caso diz-se que o sistema tem acoplamento com o campo eletromagnético da radiação.

Na desexcitação não radiativa não existe a emissão de fótons, e o acoplamento faz-se entre o átomo excitado e o meio (rede e átomos vizinhos). Este acoplamento ocorre com a produção imediata ou, possivelmente, posterior de calor.

A produção imediata de calor é decorrente de dois processos de desexcitação: conversão interna e tunelamento. Na conversão interna, a desexcitação ocorre entre os próprios níveis de energia do átomo excitado e no tunelamento entre o átomo excitado e outro átomo no estado fundamental. Em ambos os casos existe a participação da rede devido a uma forte interação elétron-fônon no material e a energia absorvida pelos fônons é convertida em calor.

A possível produção posterior de calor é decorrente de processos fotoquímicos com reações em cadeia, de processos fotoelétricos com recombinação dos portadores de carga e de

transferência de energia com colisões.

Cabe ainda dizer que mesmo as transições radiativas podem contribuir com a liberação de calor no material, desde que a radiação emitida seja armadilhada no próprio meio.

2.2.3 GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO

O calor liberado na amostra via transições não radiativas pode contribuir de três maneiras na geração do sinal fotoacústico:

-Difusão do calor-considerada no modelo teórico de Rosencwaig e Gersho (1976)¹¹.

-Dilatação térmica-importante principalmente no caso de materiais porosos, foi considerada no modelo teórico de Mc Donald e Wetzel (1978)¹² e de Charpentier, P. et alii(1982)¹³.

-Deformação termoelástica-ocorre devido a presença do gradiente térmico na direção de incidência da luz, principalmente em amostras muito finas, foi considerada no modelo teórico de Rousset, G. et alii(1983)¹⁴.

Além dos modelos acima citados, existem outros que foram propostos para explicar situações experimentais específicas, como por exemplo, a saturação do sinal fotoacústico por McClelland, J.F. et al (1976)¹⁵; amostras com filmes finos na superfície por Fernelius, N.C. (1980)¹⁶; amostras com estrutura em camadas por Fujii et alii(1981)¹⁷ e por Benedetto, G. et al (1988)¹⁸.

Outros desenvolvimentos teóricos foram feitos levando-se em consideração alguns efeitos secundários na geração do sinal fotoacústico, como por exemplo a influência da resistência

térmica de contato por César, C.L. et alii (1979)¹⁹ e Quimby, R.S. et al (1981)²⁰ ou de luz espalhada pela amostra, por Krueger, S. et alii (1987)²¹.

Como neste trabalho o modelo teórico que está envolvido no método experimental é o da difusão de calor de Rosencwaig e Gersho (1976)¹¹, modelo RG, este é discutido com mais detalhes a seguir.

O modelo RG assume que a principal fonte de geração do sinal fotoacústico é a difusão do calor pela amostra, e que tanto a dilatação térmica quanto a deformação termoelástica dão contribuições desprezíveis.

O esquema abaixo facilita a compreensão dos termos envolvidos na descrição deste modelo.

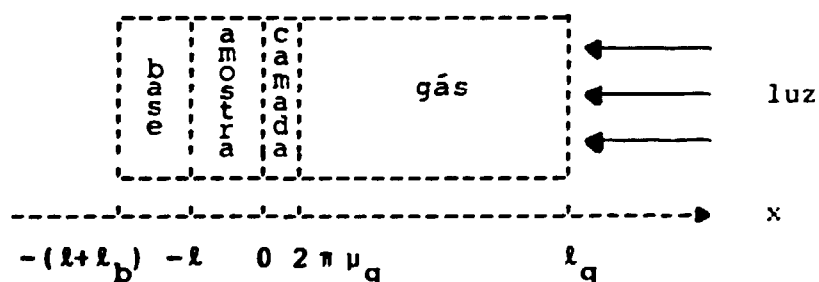


Figura 1: Corte transversal da célula fotoacústica utilizada no modelo RG, Rosencwaig, A. e Gersho, A. (1976)¹¹.

Uma vez que a fonte de excitação é modulada periodicamente, o calor liberado na amostra difunde-se até a superfície de contato entre o gás e a amostra, também periodicamente. Uma fina camada de gás responde às oscilações de calor da superfície da amostra com a criação de ondas de pressão no gás. Se a frequência de modulação estiver no intervalo acústico, obtém-se no gás uma onda acústica na frequência de modulação da luz que é detectada por um microfone acoplado à célula (não representado na figura 1).

A intensidade do sinal fotoacústico assim produzido depende diretamente da quantidade de calor que é liberada na amostra, e essa quantidade depende da intensidade da luz absorvida e da probabilidade de desexcitação não radiativa.

A célula fotoacústica da figura 1 é cilíndrica com diâmetro D , perpendicular a figura, e comprimento L . Suas dimensões são pequenas o suficiente para evitar-se fluxo de calor por convecção no gás. Assume-se que L é pequeno se comparado com o comprimento de onda da onda acústica (54m em 18Hz e 273K) e que o microfone detecta a pressão média da célula. A amostra apresenta-se na forma de um disco de diâmetro D e espessura l , e como l é muito menor que D o fluxo de calor é considerado unidimensional, na direção x . A amostra é colocada na célula com sua superfície da frente em contato com a coluna de gás, com comprimento $l_g = L - l - l_b$, onde l_b é a espessura da base, e sua superfície de trás em contato com a base. Considera-se que tanto o gás quanto a base não absorvem luz e que são maus condutores térmicos, logo não contribuem para a geração do sinal fotoacústico.

A fonte de luz com intensidade I_0 e comprimento de onda λ , após ser modulada, incide na superfície da amostra com intensidade:

$$I = \frac{I_0}{2} (1 + \cos wt) \quad (7)$$

onde,

$w = 2\pi f$ (rad/s) é a frequência de modulação da luz.

Definindo como β (cm^{-1}) o coeficiente de absorção ótica da amostra para o comprimento de onda λ , a densidade de calor produzida num ponto x da amostra devido a absorção da luz é:

$$Q = \beta e^{\beta x} \frac{I_0}{2} (1 + \cos \omega t) \quad (8)$$

Aplicando-se a equação de difusão térmica nas regiões envolvidas obtém-se que:

$$a) \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) - \frac{\eta \beta e^{\beta x} I_0 (1 + e^{i\omega t})}{2 K_a} \quad p/ \quad -l \leq x \leq 0 \quad (9)$$

onde,

o último termo dessa expressão é a energia liberada na amostra devido à absorção da luz

η é a probabilidade de conversão de energia luminosa em calor que neste caso é considerada máxima, isto é,

$$\eta = 1$$

α_a (cm²/s) é a difusividade térmica da amostra

K_a (cal/cm s°C) é a condutividade térmica da amostra

$$b) \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) \quad p/ \quad -l - l_b \leq x \leq -l \quad (10)$$

$$c) \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x,t) = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) \quad p/ \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (11)$$

onde,

α_b (cm²/s) é a difusividade térmica da base

α_g (cm²/s) é a difusividade térmica do gás

As expressões (10) e (11) não possuem o termo de fontes porque é considerado que a base e o gás não absorvem a luz.

As condições de continuidade para a temperatu-

ra e para o fluxo de calor nessas regiões são:

$$T_g(0,t) = T_a(0,t) \quad (12)$$

$$T_b(-l,t) = T_a(-l,t) \quad (13)$$

$$K_g \frac{\partial T_g}{\partial x}(0,t) = K_a \frac{\partial T_a}{\partial x}(0,t) \quad (14)$$

$$K_b \frac{\partial T_b}{\partial x}(-l,t) = K_a \frac{\partial T_a}{\partial x}(-l,t) \quad (15)$$

onde,

K_g (cal/cm s °C) é a condutividade térmica do gás

K_b (cal/cm s °C) é a condutividade térmica da base

Nas paredes da célula, a temperatura é considerada a ambiente.

Resolvendo-se as expressões (9) a (11) e utilizando-se as condições de contorno (12) a (15) obtém-se uma solução $T(x,t)$ cuja componente periódica em $x=0$, na amostra, é dada por:

$$= \frac{I_0 \beta}{2 K_a (\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (r+1)(b-1)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a l}} \right. \\ \left. \frac{e^{-\sigma_a l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{-(g-1)(b-1)e^{-\sigma_a l}} \right] \quad (16)$$

onde,

$$b = \frac{K_b a_b}{K_a a_a} \quad (17)$$

$$g = \frac{K_g a_g}{K_a a_a} \quad (18)$$

$$r = (1 - i) \frac{\beta}{2 a_a} \quad (19)$$

$$o_a = (1 + i) a_a \quad (20)$$

$$a_a = (w / 2 \alpha_a)^{1/2} \text{ é o coeficiente de difusão térmica da amostra} \quad (21)$$

$$a_b = (w / 2 \alpha_b)^{1/2} \text{ é o coeficiente de difusão térmica da base} \quad (22)$$

$$a_g = (w / 2 \alpha_g)^{1/2} \text{ é o coeficiente de difusão térmica do gás} \quad (23)$$

A temperatura real da amostra em $x=0$ é dada por:

$$T(0,t) = T_0 + \theta_0 + \theta_1 \cos wt - \theta_2 \sin wt \quad (24)$$

onde,

T_0 é a temperatura ambiente

θ_0 é a componente dc da solução $T(x,t)$ em $x=0$

$\theta_1 = \text{Re} [\theta]$

$\theta_2 = \text{Im} [\theta]$

A temperatura descrita pela expressão (24) é a responsável pelo aquecimento da camada de gás que responde às oscilações térmicas e que atua como um pistão acústico na coluna de gás.

O deslocamento deste pistão acústico é dado por:

$$\delta y(t) = 2 \pi \mu \frac{\bar{\phi}(t)}{\phi_0} \quad (25)$$

onde,

$2 \pi \mu_g$ é a espessura da camada de gás

$\mu_g = \frac{l}{a_g}$ é o comprimento de difusão térmica do gás

no qual a oscilação de temperatura cai à $1/e$ da sua amplitude máxima

$$\bar{\phi}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (26)$$

é a componente periódica média da solução $T(x,t)$ calculada em $0 \leq x \leq 2 \pi \mu_g$, no gás

$\phi_0 = T_0 + \theta_0$ é a soma da temperatura ambiente com a temperatura dc do gás que é considerada a mesma da amostra.

Se a coluna de gás responde adiabaticamente ao pistão, a pressão acústica na célula é calculada pela lei de Poisson-Laplace:

$$P V^\gamma = \text{constante} \quad (27)$$

onde,

P é a pressão na camada de gás

V é o volume da camada de gás

$\gamma = C_p / C_v$ é o expoente de Poisson

A variação na pressão é dada por:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad (28)$$

onde,

P_0 é a pressão ambiente

V_0 é o volume da célula que contém gás

Substituindo (25) em (28) obtem-se que:

$$\delta P(t) = z e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (29)$$

onde,

$$z = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g \phi_0} \quad (30)$$

A contribuição física da pressão é a parte real de $\delta P(t)$ dada por:

$$\delta P(t) = z_1 \cos(\omega t - \pi/4) - z_2 \sin(\omega t - \pi/4) \quad (31)$$

$$\text{ou } \Delta P(t) = z \cos(\omega t - \psi - \pi/4) \quad (32)$$

onde,

$$z_1 = \text{Re} [Z]$$

$$z_2 = \text{Im} [Z]$$

z é a amplitude de Z , isto é, do sinal fotoacústico

ψ é a fase de Z , isto é, do sinal fotoacústico

Substituindo (16) em (30) segue que:

$$z = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2 \sqrt{2} K_a l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_a^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a l}} - \frac{(r+1)(b-1)e^{-\sigma_a l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_a l}} \right] \quad (33)$$

Em temperaturas ambientes normais, a componente dc θ_0 , pode ser desprezada pois $T_0 \gg \theta_0$, logo $\phi_0 \approx T_0$.

A expressão (33) fornece a amplitude do sinal f_0

toacústico, detectado pelo microfone, que é analisada nos casos especiais abaixo.

2.2.3.1 SÓLIDOS OTICAMENTE TRANSPARENTES

Neste caso o comprimento de absorção ótica da amostra, $\mu_{\beta} = 1/\beta$, no qual a absorção da luz cai à $1/e$ de seu valor máximo, é maior que a espessura l da mesma, isto é $\mu_{\beta} > l$. Deste modo a luz é absorvida ao longo de toda a amostra.

a) SÓLIDOS TERMICAMENTE FINOS ($\mu_a \gg l$)

Neste caso o comprimento de difusão térmica da amostra, μ_a , no qual a oscilação de temperatura cai à $1/e$ de seu valor máximo, é muito maior que l e maior que μ_{β} , isto é, $\mu_a \gg l$ e $\mu_a > \mu_{\beta}$.

As aproximações que podem ser feitas são:

$$e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$$

$$e^{\pm \sigma_a l} \approx 1$$

$$|r| > 1$$

Com isso a expressão (33) assume a forma:

$$z = \frac{(1-i)\beta l}{2 a_g} \left(\frac{\mu_b}{K_b} \right) Y \quad (34)$$

onde,

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2 2 l_g T_0} \quad (35)$$

O sinal fotoacústico então obtido é proporcional a βl e a μ_b/a_g , mas como,

$$\frac{\mu_b}{a_g} = \frac{(w/2 \alpha_g)^{1/2}}{(w/2 \alpha_b)^{1/2}} = \frac{2(\alpha_b \alpha_g)^{1/2}}{w} \quad (36)$$

onde,

$\mu_b = 1/a_b$ é o comprimento de difusão térmica da base, no qual a oscilação de temperatura cai à $1/e$ de seu valor máximo

o sinal fotoacústico é proporcional a w^{-1} e depende das propriedades térmicas da base e do gás.

b) SÓLIDOS TERMICAMENTE FINOS ($\mu_a > l$)

Neste caso $\mu_a > l$ e $\mu_a < \mu_\beta$.

As aproximações são:

$$e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$$

$$e^{\pm \sigma_a l} \approx 1 \pm \sigma_a l$$

$$|r| < 1$$

O valor de Z reduz-se a:

$$Z = \frac{(1 - i) \beta l}{2 a_g} \left(\frac{\mu_b}{K_b} \right) Y \quad (37)$$

O sinal fotoacústico é então proporcional a βl , varia com ω^{-1} e depende das propriedades térmicas da base e do gás.

c) SÓLIDOS TERMICAMENTE ESPessos

Neste caso $\mu_a < l$ e $\mu_a \ll \mu_\beta$.

As aproximações são:

$$e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$$

$$e^{-\sigma_a l} \approx 0$$

$$|r| \ll 1$$

Com elas Z reduz-se a:

$$Z \approx -i \frac{\beta \mu_a}{2 a_g} \left(\frac{\mu_a}{K_a} \right) Y \quad (38)$$

Neste caso o sinal fotoacústico é propor

cional a $\beta \mu_a$, indicando que somente a luz absorvida no comprimento de difusão térmica da amostra está contribuindo para a geração do sinal, apesar da luz ser absorvida em toda a amostra. Como $\mu_a < l$, o sinal fotoacústico depende das propriedades térmicas da amostra e apresenta uma variação com $\omega^{-3/2}$.

2.2.3.2 SÓLIDOS OTICAMENTE OPACOS

Neste caso $\mu_B \ll l$, de modo que a luz é praticamente absorvida na superfície da amostra.

a) SÓLIDOS TERMICAMENTE FINOS

Neste caso $\mu_a \gg l$ e $\mu_a \gg \mu_B$.

As aproximações são:

$$e^{-\beta l} \approx 0$$

$$e^{\pm \sigma_a l} \approx 1$$

$$|r| \gg 1$$

A expressão para Z reduz-se a:

$$Z \approx \frac{(1-i)}{2 a_g} \left(\frac{\mu_b}{K_b} \right) \gamma \quad (39)$$

O sinal fotoacústico é muito mais forte pois não depende mais de β ; apresenta um comportamento com ω^{-1} e depende das propriedades térmicas da base e do gás.

**b) SÓLIDOS TERMICAMENTE
ESPessos ($\mu_a < 1$)**

Neste caso $\mu_a < 1$ e $\mu_a > \mu_b$.

As aproximações são:

$$e^{-\beta l} \approx 0$$

$$e^{-\alpha_a l} \approx 0$$

$$|r| > 1$$

A expressão para a amplitude Z torna-se:

$$Z \approx \frac{(1 - i)}{2 a_g} \left(\frac{\mu_a}{K_a} \right) Y \quad (40)$$

O sinal fotoacústico varia com ω^{-1} e depende das propriedades térmicas da amostra e do gás.

**c) SÓLIDOS TERMICAMENTE
ESPessos ($\mu_a \ll 1$)**

Neste caso $\mu_a \ll 1$ e $\mu_a < \mu_b$.

As aproximações são:

$$e^{-\beta l} = 0$$

$$e^{-\sigma_a l} = 0$$

$$|r| < 1$$

A amplitude Z do sinal fotoacústico é:

$$Z = - \frac{i \beta \mu_a}{2 a_g} \left(\frac{\mu_a}{K_a} \right) \quad (41)$$

Neste caso o sinal fotoacústico depende de $\beta \mu_a$, logo somente a luz absorvida no comprimento de difusão térmica da amostra está contribuindo na geração do sinal fotoacústico. Este sinal varia com $\omega^{-3/2}$ e depende das propriedades térmicas da amostra e do gás.

Esta análise da amplitude do sinal fotoacústico nos casos acima descritos, facilita a obtenção das propriedades térmicas, da amostra, base ou gás, simplesmente observando-se o comportamento do sinal com a frequência e verificando-se o caso correspondente.

2.2.4 DETECÇÃO E PROCESSAMENTO DO SINAL FOTOACÚSTICO

mente, por um microfone acoplado à célula fotoacústica. A forma de acoplamento define o tipo de célula fotoacústica e suas aplicações.

Se o microfone é conectado à célula por meio de um tubo de ressonância, esta é denominada célula ressonante e é muito utilizada em experimentos que envolvam variações de temperatura, como em Bechthold, P.S. et alii (1981)²². Uma aplicação muito habitual é no estudo de transições de fase, como por exemplo os trabalhos de Pichon, C. et alii (1979)²³, de Kuhnert, R. et al (1981)²⁴, de Fernández, J. et alii (1983)²⁵, de Madhusoodanan, K.N. et al (1989)²⁶ e de Bhownick, T. et al (1990)²⁷.

Se o microfone é conectado diretamente ao volume de gás da célula, esta é denominada não ressonante e é a mais comum em fotoacústica.

Se, por outro lado, o microfone é colocado diretamente sobre a amostra, tendo como volume da célula fotoacústica a câmara de ar existente entre a amostra e o diafragma, a célula é denominada célula aberta, por Perondi, L.F. et al (1987)²⁸. Esta produz um sinal fotoacústico mais intenso devido ao mínimo volume de gás e é muito utilizada no estudo de materiais biológicos "in vivo".

O microfone utilizado na célula fotoacústica pode ser capacitivo ou de eletreto. O microfone capacitivo produz um sinal elétrico que é devido à mudança na capacitância existente entre o diafragma e a posterior placa de metal após a incidência de uma onda acústica no diafragma. Esse tipo de microfone apresenta uma curva de resposta linear de 20Hz a 15KHz, não é tão sensível às vibrações mecânicas e responde a pulsos de pressão, o que permite a sua utilização em técnicas pulsadas. O microfone de eletreto produz um sinal elétrico que é devido a mudança na polarização da folha metalizada de eletreto após a incidência da onda sonora. Apresenta uma curva de resposta linear de 20Hz a 3KHz, pos

sui dimensões reduzidas e baixo custo.

Uma outra forma de detecção do sinal fotoacústico é por meio de um transdutor piezoelétrico. Este é um sensor de ondas elásticas de alta frequência que são produzidas em meios densos. Apresenta melhor casamento de impedância e pode ser utilizado em técnicas pulsadas.

Uma vez detectado, o sinal fotoacústico é filtrado, amplificado e processado em um amplificador "lock-in", no caso de técnicas moduladas, e em um "box-car", no caso de técnicas pulsadas.

A aplicação do efeito fotoacústico como técnica experimental abrange vários campos da ciência, entre eles a física, a química, a biologia e a medicina. Na física é utilizada, por exemplo em espectroscopia, em estudos de superfície em materiais, em processos de desexcitação e em processos térmicos.

Interessa ao presente estudo, a aplicação em processos térmicos, exatamente em medidas de difusividade térmica obtidas pelo método fotoacústico da diferença de fase descrito a seguir.

2.3 MÉTODO FOTOACÚSTICO DA DIFERENÇA DE FASE

Este método foi proposto por Pessoa Jr., O. et alii (1976)²⁹ como uma extensão do método de Yasa e Amer (1979)³⁰. Consiste em iluminar-se a amostra pela frente e por trás, não simultaneamente, e observar-se a diferença de fase entre os sinais produzidos. Possui validade quando a amostra é opticamente opaca e a base um gás,

e a vantagem de determinar-se a difusividade térmica da amostra em uma frequência de modulação fixa.

A relação que existe entre a diferença de fase dos sinais e a difusividade térmica é devido ao tempo finito da difusão do calor pelo material, e pode ser obtida com o desenvolvimento abaixo.

O ponto de partida são as expressões (29) e (30), isto é

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g \phi_0} e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (42)$$

O sinal fotoacústico detectado pelo microfone, $\delta P(t)$, é diretamente proporcional à oscilação de temperatura, θ , na face da amostra, de modo que sua fase é dada pela fase da oscilação de temperatura.

A fase do sinal fotoacústico obtido iluminando-se a amostra pela frente, ψ_F , é dada pela fase da componente periódica da temperatura em $x = 0$. A fase do sinal fotoacústico obtido iluminando-se a amostra por trás, ψ_T , é dada pela fase da componente periódica da temperatura também em $x = 0$.

A expressão teórica para a diferença de fase $\Delta\psi = \psi_F - \psi_T$ é obtida da seguinte forma:

Como a fase da componente periódica da temperatura em $x = 0$, iluminando-se pela frente é a mesma que em $x = -l$, iluminando-se por trás, devido à base também ser gás, a diferença de fase $\Delta\psi = \psi_F - \psi_T$ pode ser analisada no caso de iluminar-se a amostra por trás e medir-se a diferença de fase $\Delta\psi = \psi(-l) - \psi(0)$. Em ambos os casos obtém-se a diferença de fase devido ao tempo de difusão do calor pela amostra, uma vez que considera-se a absorção superficial da luz.

Sendo ω a oscilação de temperatura em $x = -l$ e 0 a os-

cilação de temperatura em $x=0$, ambos complexos, eles podem ser escritos nas formas:

$$W = w_1 + iw_2 = |W| \exp \psi(-l) \quad (43)$$

$$\theta = \theta_1 + i \theta_2 = |\theta| \exp \psi(0) \quad (44)$$

onde,

$$|W| = (w_1^2 + w_2^2)^{1/2} \quad (45)$$

$$|\theta| = (\theta_1^2 + \theta_2^2)^{1/2} \quad (46)$$

$$\psi(-l) = \text{arc tg}(w_2/w_1) \quad (47)$$

$$\psi(0) = \text{arc tg}(\theta_2/\theta_1) \quad (48)$$

$$w_1 = \text{Re } [W]$$

$$w_2 = \text{Im } [W]$$

$$\theta_1 = \text{Re } [\theta]$$

$$\theta_2 = \text{Im } [\theta]$$

Os valores de W e θ são obtidos resolvendo-se a equação de difusão térmica e utilizando-se as condições de contorno adequadas, assim como foi feito no desenvolvimento do modelo RG. Tomando-se as partes real e imaginária de ambos e substituindo-se nas expressões (47) e (48) obtém-se que:

$$\begin{aligned}
\psi(-l) = \text{arc tg} - \{ & (1 + gb) [\text{sh}(2l_a/\mu_a) [\text{ch}(2l_a/\mu_a) + \cos(2l_a/\mu_a)]^{-1} \\
& + \text{sen}(2l_a/\mu_a) [\text{ch}(2l_a/\mu_a) + \cos(2l_a/\mu_a)]^{-1} + b + g \} \\
& \{ (1 + gb) [\text{sh}(2l_a/\mu_a) [\text{ch}(2l_a/\mu_a) + \cos(2l_a/\mu_a)]^{-1} \\
& - \text{sen}(2l_a/\mu_a) [\text{ch}(2l_a/\mu_a) + \cos(2l_a/\mu_a)]^{-1} + b + g \}^{-1}
\end{aligned}
\tag{49}$$

$$\begin{aligned}
\psi(0) = \text{arc tg} - \{ & (1 + gb) [\text{sh}(l_a/\mu_a) \cos(l_a/\mu_a) + \text{ch}(l_a/\mu_a) \text{sen}(l_a/\mu_a) \\
& / \mu_a] + (g + b) [\text{ch}(l_a/\mu_a) \cos(l_a/\mu_a) + \text{sh}(l_a/\mu_a) \text{sen}(l_a/\mu_a) / \mu_a] \} \\
& \{ (1 + gb) [\text{sh}(l_a/\mu_a) \cos(l_a/\mu_a) - \text{ch}(l_a/\mu_a) \text{sen}(l_a/\mu_a) / \mu_a] \\
& + (g + b) [\text{ch}(l_a/\mu_a) \cos(l_a/\mu_a) - \text{sh}(l_a/\mu_a) \text{sen}(l_a/\mu_a) / \mu_a] \}^{-1}
\end{aligned}
\tag{50}$$

Essas expressões tornan-se muito mais simples quando a amostra está em contato com maus condutores térmicos, isto é, b e g menores que 10^{-2} , que é o caso da base (um gás) e do gás aqui assumidos.

Logo as expressões (49) e (50) reduzem-se a:

$$\psi(-l) = - \text{arc tg} \{ [\text{sh}(2l_a/\mu_a) + \text{sen}(2l_a/\mu_a)] [\text{sh}(2l_a/\mu_a) - \text{sen}(2l_a/\mu_a)]^{-1} \}
\tag{51}$$

$$\psi(0) = \psi(-l) - \text{arc tg} [\text{tg}(l_a/\mu_a) \text{th}(l_a/\mu_a)]
\tag{52}$$

A diferença de fase $\Delta\psi = \psi(-l) - \psi(0)$ é então:

$$\Delta\psi = \psi(-l) - \psi(0) = \text{arc tg}[\text{tg}(l_a/\mu_a)\text{th}(l_a/\mu_a)] \quad (53)$$

A diferença de fase, obtida experimentalmente, $\Delta\psi = \psi_F - \psi_T$ é também dada pela expressão (53), de modo que a partir do valor encontrado, determina-se μ_a , o comprimento de difusão térmica da amostra, uma vez que l_a , espessura da amostra, é conhecida.

Determinado μ_a , obtém-se α_a , a difusividade térmica da amostra, pela expressão:

$$\alpha_a = \frac{w \mu_a^2}{2} \quad (54)$$

O arranjo experimental envolvido na obtenção das medidas da difusividade térmica pelo método fotoacústico da diferença de fase é apresentado a seguir.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 ARRANJO EXPERIMENTAL

O arranjo experimental envolvido neste trabalho o qual permite realizar medidas de difusividade térmica pelo método fotoacústico da diferença de fase, pode ser separado em quatro unidades básicas:

3.1.1 Célula fotoacústica

3.1.2 Sistema de excitação

3.1.3 Sistema de detecção

3.1.4 Sistema de controle da temperatura

A separação exposta facilita a descrição de cada unidade básica e a posterior compreensão do conjunto.

3.1.1 CÉLULA FOTOACÚSTICA

A célula fotoacústica apresenta-se na forma de um ressonador de Helmholtz que possibilita variar-se a temperatura da amostra mantendo-se o microfone à temperatura ambiente.

A figura 2 permite visualizar todos os componentes da célula fotoacústica e acompanhar melhor a descrição.

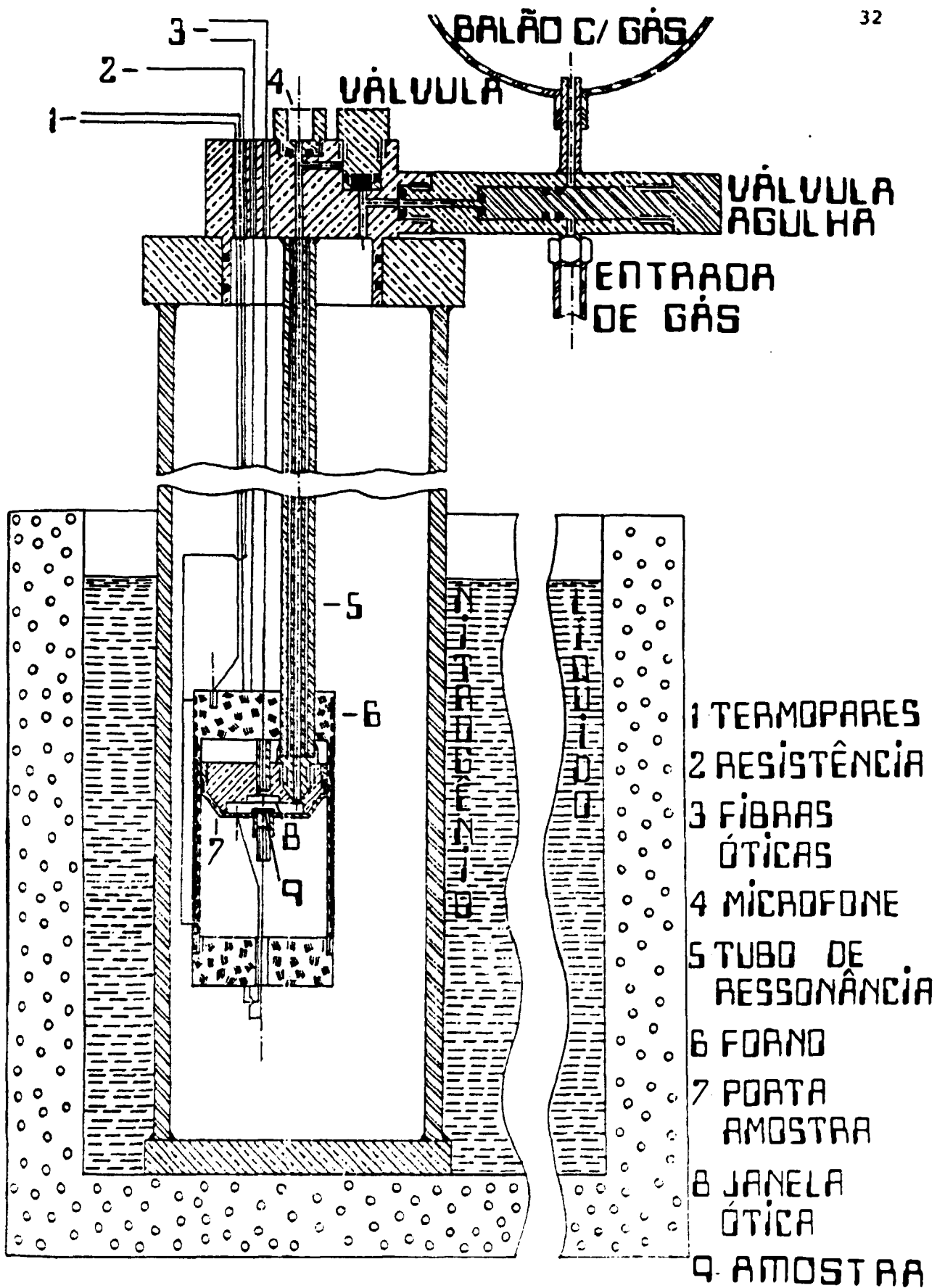


Figura 2: Corte longitudinal da célula fotoacústica utilizada na obtenção das medidas de difusividade térmica pelo método do fotoacústico da diferença de fase.

O porta-amostras e o compartimento do microfone são conectados por um tubo de aço inóx (nº 5, figura 2), com dimensões suficientes para a sustentação do porta-amostras. Este tubo possui em seu interior um tubo de "german silver" (ou "nickel silver") com 0,1 cm de diâmetro e 55 cm de comprimento, que é o tubo de ressonância de Helmholtz propriamente dito.

"German silver" é uma liga metálica com 5-33% de níquel, 50-70% de cobre e 13-35% de zinco. É um material com boas propriedades mecânicas as quais facilitam a construção de tubos com diâmetro pequeno, da ordem de milímetros. Suas propriedades térmicas, semelhantes às do aço inóx, permitem que as duas extremidades do tubo mantenham-se em temperaturas muito diferentes.

As dimensões do tubo são importantes na determinação da frequência de ressonância da célula, como pode ser visto na expressão (55), apresentada em Quimby, R.S. et alii (1977)³¹.

$$w_0 = c_0 (A / L V_r)^{1/2} \quad (55)$$

onde,

w_0 é a frequência de ressonância

c_0 é a velocidade do som

A é a área transversal do tubo

L é o comprimento do tubo

$$V_r = \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \quad (56)$$

V_1 é o volume do compartimento do microfone

V_2 é o volume do porta-amostras

A frequência de ressonância da célula fotoacústica da figura 2 foi obtida tanto experimental quanto teoricamente pela expressão (55). Para o caso da célula preenchida com ar e na temperatura ambiente, o valor encontrado foi de 296 Hz e preenchida com hélio foi de 860 Hz.

Tubos mais longos e/ou mais estreitos diminuem a frequência de ressonância, trazendo-a para dentro do intervalo fornecido pelos moduladores. Atenuam também os efeitos de luz espalhada incidente no microfone, isto é, sinais espúrios. Células fotoacústicas ressonantes que possuem o tubo de ressonância longo, da ordem de dezenas de centímetros, encaixam-se no modelo teórico do ressonador de Helmholtz estendido, por Norhaus, O. et al (1981)³², o qual explica melhor os resultados experimentais.

Uma célula fotoacústica ressonante além de proporcionar variações de temperatura, pode ser trabalhada na frequência de ressonância a fim de obter-se uma amplitude maior do sinal fotoacústico para o caso de materiais pouco absorvedores.

O porta-amostras (nº 7, figura 2) da célula fotoacústica é constituído de duas peças em latão que unem-se por meio de um anel de rosca. Este anel permite que o porta-amostras feche-se sem o movimento das duas peças em latão, evitando assim a torção e a danificação dos elementos que são presos nas duas peças. Na peça superior, que é rosqueada no tubo de ressonância, existe uma janela de quartzo (nº 8, figura 2) vedando um furo destinado a colocação de uma fibra ótica. Na peça inferior existe um furo para a colocação de outra fibra ótica, o qual garante que a base é gás (condição necessária para a validade do método), e um furo para a colocação de um termopar. Nesta peça o furo para a fibra ótica é vedado pela própria amostra (nº 9, figura 2) que é

assentada com graxa de vácuo. Tal fato atribui ao sistema uma fragilidade no sentido de que as condições ótimas de operação dependem da acomodação da amostra na graxa de vácuo, principalmente nos experimentos realizados abaixo de 200 K, onde alteraram-se as propriedades físicas da graxa.

Envolvendo o porta-amostras existe uma peça em pedra sabão, com tampa e corpo, na qual foram feitas ranhuras para a adaptação de um fio de níquel-cromo com resistividade de $10. \Omega \text{ m}$. Assim foi obtido um forno capaz de aquecer a amostra desde 77 K até 300 K. Neste forno (nº 6, figura 2) existe um furo para a colocação de um termopar de controle.

No outro extremo do tubo de ressonância, soldada com solda prata, existe uma peça cilíndrica em latão. Esta peça contém o compartimento do microfone (nº 4, figura 2); furos passantes que levam as fibras óticas (nº 3, figura 2), os termopares (nº 1, figura 2) e a resistência de níquel-cromo (nº 2, figura 2) até o forno e o porta-amostras; uma válvula que sela o volume compreendido pelo porta-amostras, tubo de ressonância e microfone e uma conexão composta de uma válvula agulha, um balão de borracha e uma entrada de gás, todos descritos na figura 2.

Os experimentos realizados em baixas temperaturas necessitam trabalhar com um gás que não seja o ar, para evitar-se a condensação de água no interior da célula e melhorar o acoplamento térmico entre o banho de nitrogênio líquido (ou hélio líquido), o forno e a amostra. No presente trabalho utilizou-se gás hélio que possui uma condutividade térmica de $34,3 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm s K}$ (em 273 K e 760 Torr), seis vezes maior que a do ar de $5,76 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm s K}$ (em 273 K e 760 Torr) e satisfaz as condições experimentais.

A entrada de gás hélio é associada uma ligação

com uma bomba de vácuo mecânica da WEG que proporciona a realização de uma evacuação rudimentar do sistema, a qual é suficiente para a retirada da umidade presente. Após esta evacuação o sistema é preenchido com gás hélio proveniente de um cilindro pressurizado.

O balão de borracha é um volume extra de gás no sistema utilizado para manter a pressão interior da célula constante durante as variações de temperatura.

A válvula agulha permite isolar a célula fotoacústica e conectar esta com o balão de borracha e com a entrada de gás quando necessário.

A válvula que separa o volume do porta-amostras, tubo de ressonância e microfone do restante da célula é mantida aberta durante a evacuação e o preenchimento do sistema com hélio, assim como nas variações de temperatura. Se ela estiver fechada e a temperatura subir muito rápido, o aumento súbito da pressão interna pode danificar a membrana do microfone. No entanto, após a estabilização da temperatura, ela deve ser fechada antes de iniciar-se as medidas, a fim de obter-se um volume mínimo e um sinal fotoacústico mais intenso.

A já citada peça cilíndrica em latão possui em sua base um gargalo, com dois "o'rings", que encaixa-se em um tubo de aço inóx e fecha a célula fotoacústica.

3.1.2 SISTEMA DE EXCITAÇÃO

Como fonte de excitação utilizou-se inicialmente um "laser" de He-Ne da Spectra Physics, modelo 125A, com 135 mW de potência e comprimento de onda de 6328 Å; posteriormente pas-

sou-se para um "laser" de Argônio, também da Spectra Physics, modelo 171-05 com 6W de potência disponível e comprimento de onda de 4880 Å. Com ambos os "lasers" a potência utilizada ficou restrita a 15 mW, porque acima dessa potência o feixe de luz aquecia a amostra e alterava as medidas experimentais. Nas várias potências escolhidas acima de 15 mW surgiam resultados diferentes para a difusividade térmica, os quais tornavam-se consistentes nas potências inferiores. No entanto, devido a baixa potência, havia maiores dificuldades na detecção do sinal fotoacústico, uma vez que a intensidade do sinal é diretamente proporcional à intensidade da luz, [expressão (33)].

O feixe do "laser" é focalizado por uma objetiva de 10x, com abertura numérica de 0,25 e distância focal de 7mm, da FUNBEC.

A objetiva focaliza o feixe do "laser" em duas fibras óticas cujas extremidades ficam apoiadas em um suporte próprio para fibras fixo em um translador XYZ, ambos da OPTRON. Dessa forma é possível focalizar-se, precisamente, o feixe do "laser" em uma fibra de cada vez. As fibras produzidas pela ABC XISTAL, são constituídas de um núcleo de sílica fundida com 50 µm de diâmetro e de uma camada externa em sílica com 125 µm, revestida com silicone para proteção. Fibras que possuem uma capa externa de nylon não podem ser utilizadas porque o nylon ao ser resfriado comprime a fibra criando microtensões que a deslocam no interior da capa. Esse deslocamento faz com que a fibra atinja as superfícies na sua frente e até se quebre, impedindo de prosseguir-se o experimento, como em Yutaka, K. et alii (1980)³³, Lagakos, N. et alii (1981)³⁴, Stuefloten, S. (1982)³⁵ e Shibata, N. et alii (1983)³⁶.

As fibras levam a luz até a amostra transmitindo aproximadamente 25% da potência produzida pelo "laser".

A outra extremidade das fibras é presa com fita

teflon em pequenos tubos de latão que encaixam-se nos furos do porta-amostras destinados a eles. Esses tubos, já no porta-amostras, são cobertos com uma camada de cola (araldite) que garante a fixação dos mesmos e a vedação completa do porta-amostras. As extremidades das fibras são clivadas com uma ponta de vidua e analisadas em um microscópio ótico. Após estarem fixas no porta-amostras, as fibras mantêm uma distância de aproximadamente 3 mm da superfície da amostra.

3.1.3 SISTEMA DE DETECÇÃO

Como a fonte de excitação utilizada foi um "laser" contínuo, utilizou-se um "chopper" mecânico da EG & G PAR, modelo 192, com frequência variável de 15 Hz a 6000 Hz, para modular a luz e conseqüentemente produzir o sinal fotoacústico. O sinal fotoacústico, então produzido, foi detectado por um microfone de eletreto, de três terminais, da Radio Shack com sensibilidade de $-65 \text{ dB} \pm 4 \text{ dB}$ (0 dB referência 1 V/μbar em 1 KHz). A curva de resposta do microfone apresenta comportamento linear de 50 Hz a 3000 Hz. A frequência escolhida neste trabalho foi 18 Hz, limite inferior do "chopper", com a intensão de aumentar a amplitude do sinal fotoacústico, que está comprometida pela necessidade de utilizar-se baixa intensidade do "laser". O fato de a frequência estar fora da faixa de resposta linear do microfone não é problemático porque todas as medidas são feitas nessa mesma frequência. Se o estudo fosse feito em várias frequências, observando o comportamento do sinal fotoacústico em relação a elas, então sim seria necessário estar-se dentro do intervalo de resposta linear do microfone.

A fonte de tensão para o microfone é uma bateria de 6 V que está acoplada a um filtro de frequências passa alta com frequência de corte em 7 Hz. Este filtro elimina do circuito os sinais espúrios com frequência menor que 7 Hz.

O sinal elétrico proveniente do microfone foi analisado em um amplificador "lock-in", que utiliza como sinal de referência uma onda quadrada com 5 V pico a pico, proveniente do "chopper". Durante todo o trabalho utilizou-se três modelos de "lock-in", 186A, 124A e 5209, todos da EG & G PAR. Tais amplificadores são capazes de medir sinais que estejam muito abaixo do nível de ruído, desde que o sinal medido possua frequência próxima da frequência do sinal de referência. O "lock-in" filtra do sinal do microfone somente o sinal que é síncrono com a referência, o qual é amplificado e analisado posteriormente. Além da amplitude do sinal, o "lock-in" também fornece a fase deste em relação a fase da referência, com uma precisão de $0,1^\circ$. Medindo-se a fase do sinal fotoacústico obtem-se a difusividade térmica a partir das expressões (53) e (54).

3.1.4 SISTEMA DE CONTROLE DA TEMPERATURA

O forno em pedra sabão, já descrito anteriormente, é revestido externamente com massa tipo durepox para proteger a resistência de níquel-cromo. As pontas da resistência foram cobertas com índio e parafusadas de um lado de uma conexão em latão. Do outro lado da mesma conexão, foram parafusados fios de cobre, também cobertos com índio, que são ligados em um controlador de temperaturas da Artronix, modelo 5301-E. Este tipo de conexão, foi-

ta com índio, foi a solução para evitar-se a perda de contato elétrico no resfriamento, decorrente de diferenças no coeficiente de expansão térmica dos metais em contato. As conexões feitas com solda de estanho e/ou prata perdem o contato elétrico em baixas temperaturas impedindo a passagem de corrente do controlador para o forno e o conseqüente aquecimento da amostra.

Como já foi dito na descrição do forno, existe nele um furo destinado à fixação de um termopar de referência para o controlador de temperatura. Este termopar é de ferro-constantan da Mit Exacta, possui uma sensibilidade de 0,021 mV/K e foi fixado no forno com tinta prata, um bom condutor térmico. Um outro termopar, também de ferro-constantan da Mit Exacta, é colado com tinta prata em um furo existente na peça inferior do porta-amostras, bem próximo da amostra. Este termopar é ligado a um multímetro digital da Keetley, modelo 172, que possui uma precisão de 0,5 K. A temperatura lida no multímetro fornece ao usuário do sistema um valor bem próximo da temperatura real da amostra. A temperatura fornecida ao controlador de temperatura pelo termopar de referência fica defasada da realidade devido ao tempo finito da propagação do calor em todo o conjunto, forno, porta-amostras e amostra e da resposta do termopar.

As junções dos termopares foram feitas com índio. Ambos termopares possuem a referência em um banho de água e gelo a 0°C, no qual as pontas dos termopares ficam separadas uma das outras em capilares de vidro contendo no interior óleo de bomba difusora.

Para atingir-se a temperatura de 77 K, a célula fotoacústica é introduzida em um tanque contendo nitrogênio líquido com uma profundidade capaz de envolver por completo o forno e o porta-amostras (vide figura 2).

As temperaturas intermediárias são conseguidas

com o auxílio do controlador de temperatura, o qual pode ser operado nos modos manual, proporcional e "full". A temperatura que se deseja atingir é marcada em um botão denominado "set point" e a temperatura em que encontra-se a amostra é informada pelo termopar de referência colado no forno. No modo manual a potência fornecida ao sistema é acionada manualmente em um botão denominado "power out". Para conseguir-se que a temperatura estabilize é necessário variar-se a potência até que as oscilações em torno da temperatura de "set point" anulem-se. Nos modos proporcional e "full", o controlador de temperatura trabalha parcial e completamente sozinho, respectivamente. O controlador fornece tensões de 0 a 2 V, 0 a 10 V e 0 a 50 V, correspondendo, respectivamente, às posições "low", "medium" e "high" do teclado existente no painel do aparelho. Para todas as tensões a corrente máxima de operação é de 2 A, a qual fica limitada pelo valor da resistência de níquel-cromo do forno. A precisão do controlador de temperatura é de 0,5 K.

O esquema do arranjo experimental pode ser visualizado claramente na figura 3 apresentada a seguir.

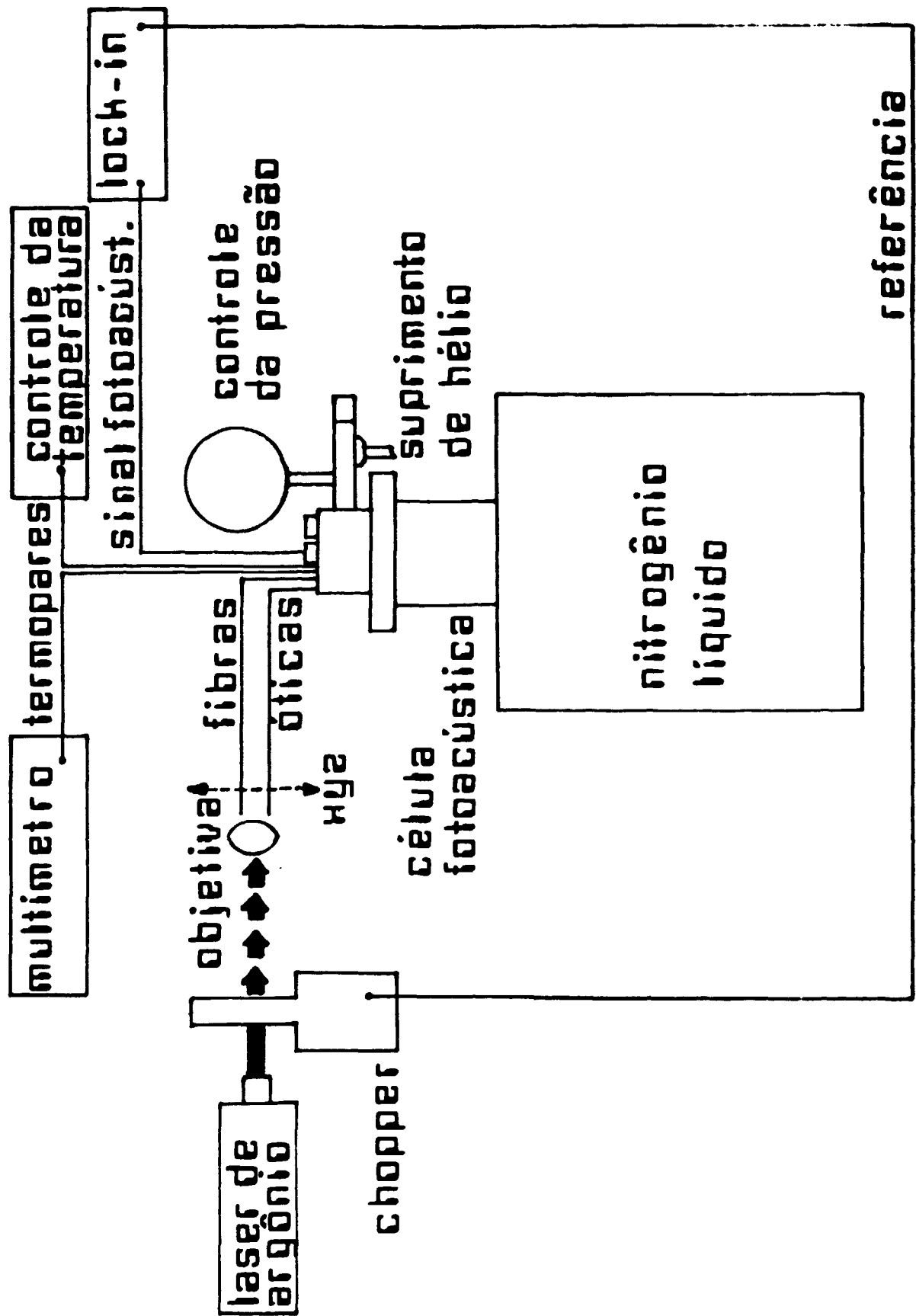


Figura 3: Diagrama esquemático do arranjo experimental.

3.2 EXPERIMENTOS

Nesta seção encontram-se os experimentos realizados neste trabalho, que são:

3.2.1 Experimento 1: Silício NTD

3.2.2 Experimento 2: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

3.2.3 Experimento 3: $LiKSO_4$

Eles consistem de uma prévia revisão bibliográfica sobre o material em questão, seguida dos resultados experimentais obtidos.

3.2.1 EXPERIMENTO 1: SILÍCIO NTD

3.2.1.1 REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

O silício é um material muito utilizado na indústria eletro-eletrônica, tanto em equipamentos de grande porte como tiristores de alta voltagem, quanto em circuitos integrados para computadores e microprocessadores. Para tal, é necessário que o silício seja dopado com outros elementos a fim de obter-se um grande intervalo de valores de resistividade. Os dopantes mais comuns são o fósforo, formando silício tipo n, e o boro, formando silício tipo p.

Como os dopantes são introduzidos na fase de crescimento do cristal, forma-se uma distribuição não homogênea que acarreta uma variação de até 30% na resistividade elétrica do cristal.

Nos equipamentos de grande porte como ti-

ristores e retificadores, o volume de silício utilizado é muito grande e a variação da resistividade mais acentuada, originando limitações de potência e possivelmente até a destruição do equipamento.

Uma nova técnica de dopagem consegue solucionar o problema, reduzindo a variação na resistividade para aproximadamente 5%. Essa técnica é denominada Dopagem por Transmutação de Nêutrons (NTD do inglês Neutron Transmutation Doping) e consiste em irradiar-se o silício com nêutrons em um reator nuclear.

Na natureza o silício apresenta-se na forma de três isótopos: ^{28}Si (92,2 %), ^{29}Si (4,7 %) e ^{30}Si (3,1 %). Na irradiação um átomo de ^{30}Si captura um nêutron térmico e transforma-se no isótopo instável ^{31}Si . Após 2,62 h, este isótopo instável decai no isótopo estável ^{31}P com a emissão de uma partícula β . Dessa forma, os átomos de fósforo, que atuam como doadores de elétrons, distribuem-se de uma maneira mais homogênea na rede cristalina do silício.

3.2.1.2 RESULTADOS

EXPERIMENTAIS

No IPEN o desenvolvimento do processo silício NTD teve início em 1987 com as irradiações feitas no reator IEA-R1, no canal tangencial B-H3, tendo sido as lâminas de silício fornecidas pela empresa nacional Heliodinâmica, a qual domina a produção de silício semicristalino para uso em células solares. As medidas de resistividade foram feitas do laboratório de microeletrônica da Escola Politécnica da USP.

Este trabalho acrescenta a essas pesquisas o valor da difusividade térmica do silício NTD, na temperatura ambiente. O objetivo é comparar este valor com o encontrado na literatura, o qual corresponde ao silício dopado por técnicas convencionais, e com isso verificar se o processo de dopagem influencia na difusividade térmica, tal qual na resistividade elétrica.

As amostras utilizadas também foram fornecidas pela Heliodinâmica e irradiadas no IPEN. As lâminas com espessura de 270 μm são de silício semicondutor do tipo n com orientação [111] e resistividade na faixa de 20 a 30 $\Omega \cdot \text{cm}$.

O resultado experimental e o encontrado na literatura são apresentados na tabela 1.

α experimental	α *
$0,84 \pm 0,03 \text{ cm}^2/\text{s}$	$0,88 \text{ cm}^2/\text{s}$

* Touloukian, L.R. et alii (1973)²

Tabela 1: Valores da difusividade térmica na temperatura ambiente do silício NTD e do silício da literatura.

O resultado experimental, se comparado ao valor da literatura (*), mostra que o processo de dopagem não influencia na difusão do calor pelo material, já que os resultados são bem próximos. Uma boa confirmação seria realizar as medidas de difusividade térmica em vários pontos da lâmina para avaliar qualquer variação radial e comparar com a variação radial que existe na resistividade elétrica.

3.2.2 EXPERIMENTO 2 : $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

3.2.2.1 REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

A supercondutividade vem passando por vários avanços desde a descoberta do supercondutor de alta temperatura de transição (Tc), $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, por Wu, M.K. et alii (1987)³⁷.

Para Tc acima da temperatura de ebulição do nitrogênio (77 K), muitas são as técnicas experimentais capazes de fornecer informações sobre as propriedades físicas desse composto e de explicar qual o mecanismo responsável pela alta temperatura de transição. Medidas de efeito Meissner, difração de raio-X, difração de nêutrons, EPR, resistividade elétrica, susceptibilidade magnética, calor específico e condutividade térmica são muito estudadas.

O composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, na forma policristalina, é preparado misturando-se as massas estequiométricas de Y_2O_3 (óxido de ítrio), $BaCO_3$ (carbonato de bário) e CuO (óxido de cobre). A mistura é calcinada a 970°C num fluxo de O_2 ultrapuro por um período de 14-20 h. Em seguida é feito um resfriamento lento de 20-50°C por hora. Para obter-se a forma compacta, o composto resultante é colocado numa prensa sob a pressão de 1,5 Torr/cm³. Em seguida é feita a sinterização a 970°C por 14-20 h com o posterior resfriamento lento de 20-50°C por hora.

A caracterização feita por difração de raio-X, por Cava, R.J. et alii (1987)³⁸, mostra que o material é formado de várias fases e que a porcentagem da fase supercondutora depende da quantidade de oxigênio no material, como em Qadri, S.B. et

alii (1987)³⁹. Nas medidas de EPR, Huaqin, W. et alii (1988)⁴⁰, observa-se que quanto maior a concentração de oxigênio, maior a porcentagem da fase supercondutora no material.

No composto analisado por Wu et alii (1988)³⁷, por exemplo, havia uma mistura da fase supercondutora, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($\sim 1/3$) e da fase semicondutora, fase verde, Y_2BaCuO_5 ($\sim 2/3$).

As medidas de difração de raio-X, de Huaqin, W. et alii (1988)⁴⁰, mostraram que o composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ possui estrutura ortorrômbica, formada por três perovskitas, pertencente ao grupo espacial Pmmm com constantes de rede $a = 3,821 \text{ \AA}$, $b = 3,892 \text{ \AA}$ e $c = 11,676 \text{ \AA}$.

Existem algumas proposições que tentam explicar os resultados experimentais obtidos com esse material. Entre elas está a interação elétron-fônon, base da teoria BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer), que é a mais provável explicação para o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura.

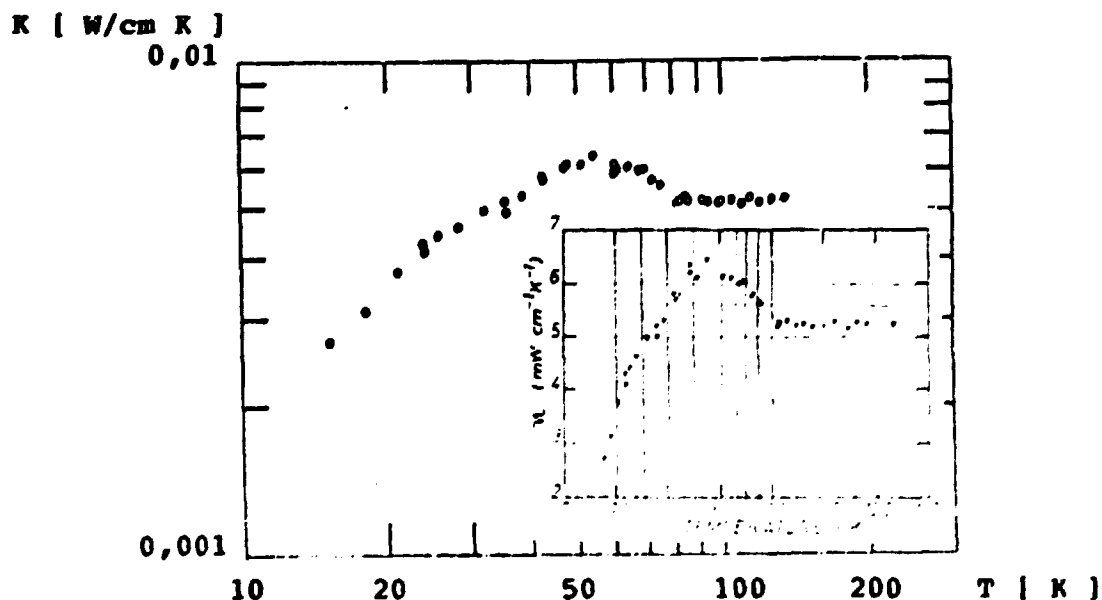


Figura 4 : Variação da condutividade térmica em função da temperatura para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, (Morelli, D.T. et alii (1987)⁴¹)

O que se observa, confirmado por um grande número de publicações, é que a condutividade térmica aumenta lentamente com a diminuição da temperatura até aproximadamente 90 K, quando apresenta uma mudança brusca, aumentando mais rapidamente com a diminuição da temperatura até aproximadamente 55 K. A partir daí então, passa a diminuir fortemente com a diminuição da temperatura.

Partindo-se do pressuposto que o calor é conduzido pelos fônons e pelos portadores de carga, é correto afirmar que a condutividade térmica é a soma das contribuições eletrônica e da rede. Um limite superior para a contribuição eletrônica, na temperatura ambiente, é obtido a partir das medidas de resistividade elétrica e da lei de Wiedemann-Franz-Lorenz

$$K_e \rho = L_0 T$$

onde,

$L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ é o valor de Sommerfeld, utilizado no caso de espalhamento elástico entre elétrons e fônons.

O valor obtido deste modo é somente 10% do valor experimental, o que leva a crer que 90% da condutividade térmica é devido a condução de calor pelos fônons. A interação elétron-fônon que limita esta contribuição, explica o aumento da condutividade térmica para temperaturas menores que T_c , pois no estado supercondutor os elétrons ligam-se aos pares de cobre e deixam de atuar como espalhadores de fônons. Com o congelamento dos elétrons nos pares de cobre, a contribuição eletrônica da condutividade térmica deve diminuir, mas este fato fica encoberto pelo comportamento da contribuição da rede.

Outro fator que limita a condutividade

térmica é o espalhamento dos fônons por defeitos, imperfeições e superfícies dos grãos, que é dominante em temperaturas muito baixas e explica a diminuição da condutividade térmica abaixo de 50 K, como em Bayot, V. et alii (1987)⁴². Este efeito é confirmado em um estudo feito em amostras irradiadas por nêutrons rápidos, por Uher C. et al (1989)⁴³. Observa-se que quanto maior o fluxo de nêutrons, maior é a atenuação na condutividade térmica e menor a descontinuidade na transição. Existe uma formação de defeitos, pela radiação, que atuam como centros espalhadores de fônons e atenuam a condução de calor pelo material.

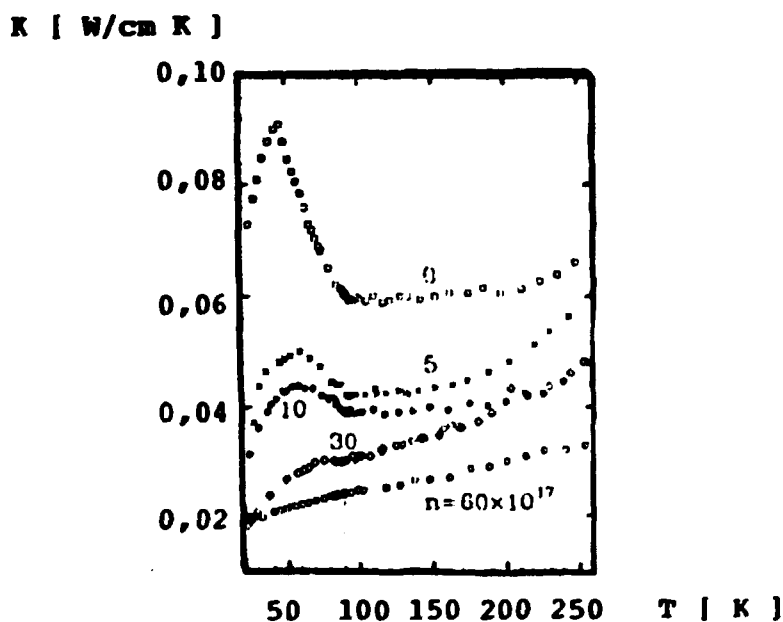


Figura 5: Comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para diferentes irradiações com nêutrons rápidos em $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Uher, C. et al (1989)⁴³.

O espalhamento de fônons pelos poros do material é mais um componente atenuador da condutividade térmica, que foi observado por Freeman, J.J. et alii (1987)⁴⁴, no intervalo de temperaturas de 0,1 a 7 K. Em uma amostra com densidade de 4430 g/cm^3 , 70% do valor do monocristal (6310 g/cm^3), o raio do poro é da ordem de $2 \mu\text{m}$ e o livre caminho médio de um fônon é da ordem de $4 \mu\text{m}$, isto é, da ordem do poro.

A curva apresentada a seguir mostra o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para amostras com densidades diferentes.

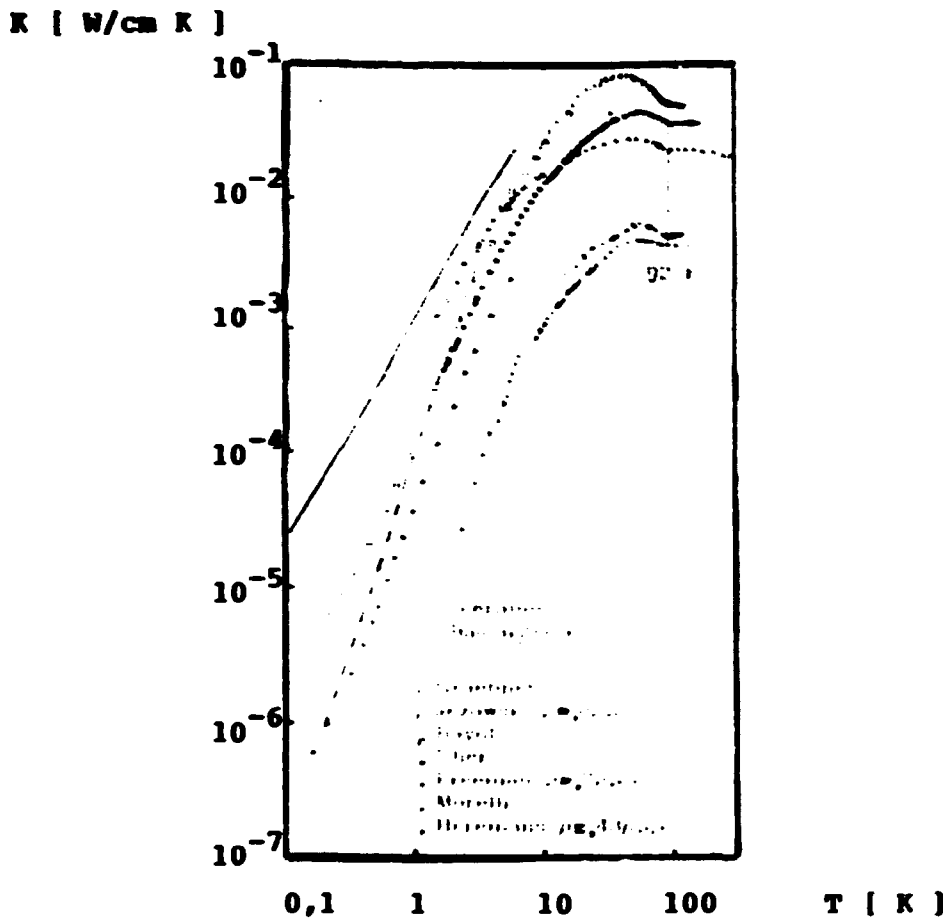


Figura 6: Condutividade térmica em função da temperatura para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com densidades diferentes. A linha cheia corresponde aos valores do monocristal, Comments Cond. Mat. Phys. (1988).⁴⁵

Os poros além de serem centros espalhadores de fônons, excluem uma porção do volume da amostra para o fluxo de calor e também para o fluxo de cargas, diminuindo a condutividade térmica e aumentando a resistividade elétrica, como está representado na curva a seguir.

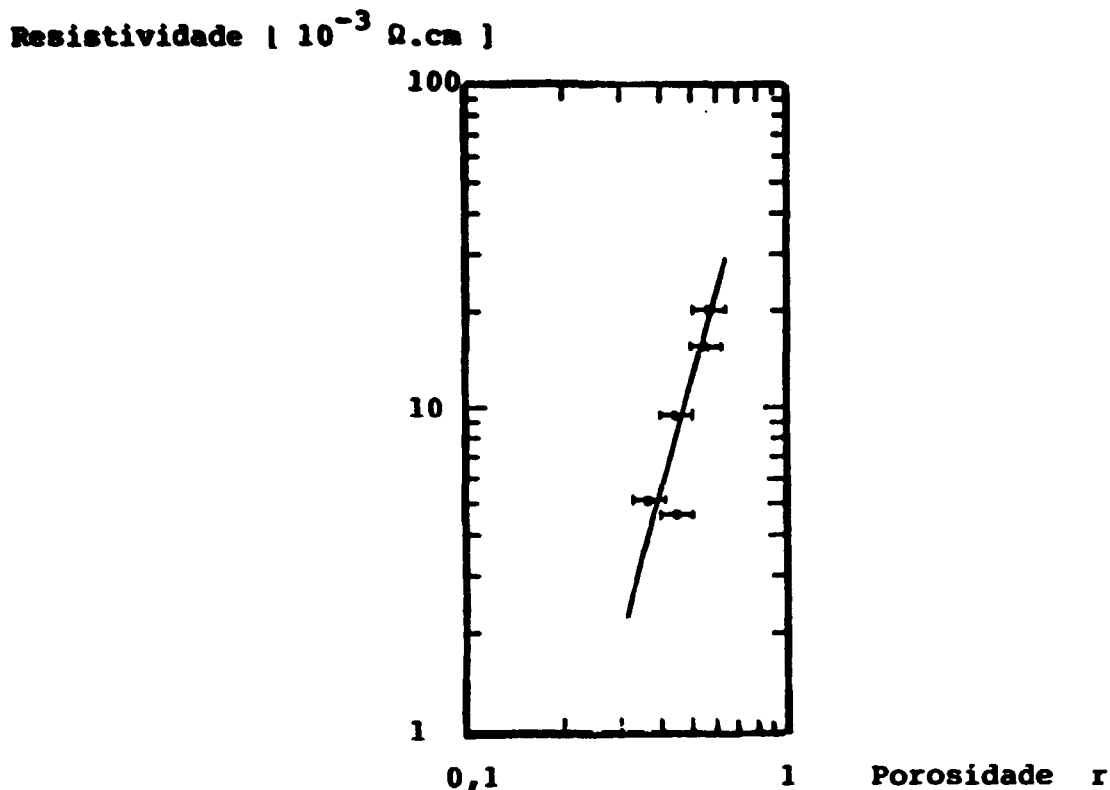


Figura 7: Comportamento da resistividade em função da porosidade do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Heremans, J. et alii (1988).⁴⁶

As primeiras medidas de difusividade térmica do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ foram realizadas por Gomes, L. et alii (1988)⁴⁷ pelos métodos fotoacústico da diferença de fase e "flash".

A figura 8, a seguir, apresenta essas medidas, com as amostras B7 e B8 pelo método "flash" e a B15 pelo método fotoacústico da diferença de fase.

A amostra B7 possui uma densidade de 3250 g/cm^3 e a B8 de 3520 g/cm^3 . A densidade da amostra B15 não é conhecida, mas sabe-se que é da mesma ordem das outras duas, pois são todas de um mesmo lote.

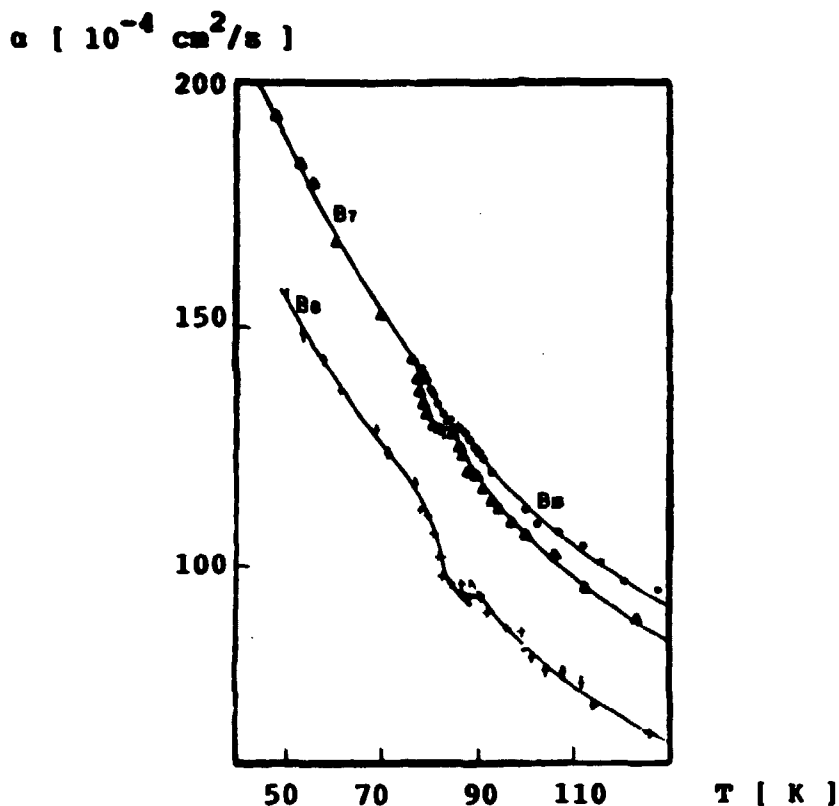


Figura 8: Comportamento da difusividade térmica em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Medidas pelo método "flash", amostras B7 e B8, e pelo método fotoacústico da diferença de fase, amostra B15.⁴⁷

A detecção fotoacústica também foi utilizada, por Song, Y.S. et alii (1989),⁴⁸ para detectar a transição de fase tanto no sentido crescente da temperatura quanto no decrescente. Observa-se que a transição não possui histerese térmica, concluindo-se então que não existe calor latente na transição e que esta é de segunda ordem.

3.2.2.2 RESULTADOS

EXPERIMENTAIS

A contribuição do trabalho em relação ao supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ são as medidas de difusividade térmica. A amostra utilizada foi produzida no próprio IPEN e possui uma densidade de $4,650 \text{ g/cm}^3$. O objetivo deste estudo é comparar os resultados experimentais com aqueles obtidos anteriormente em amostras com densidades menores.

A amostra foi analisada inicialmente, por difração de raio-X, apresentando os picos característicos da fase supercondutora, conforme apresentado na figura 9.

Intensidade [u.a.]

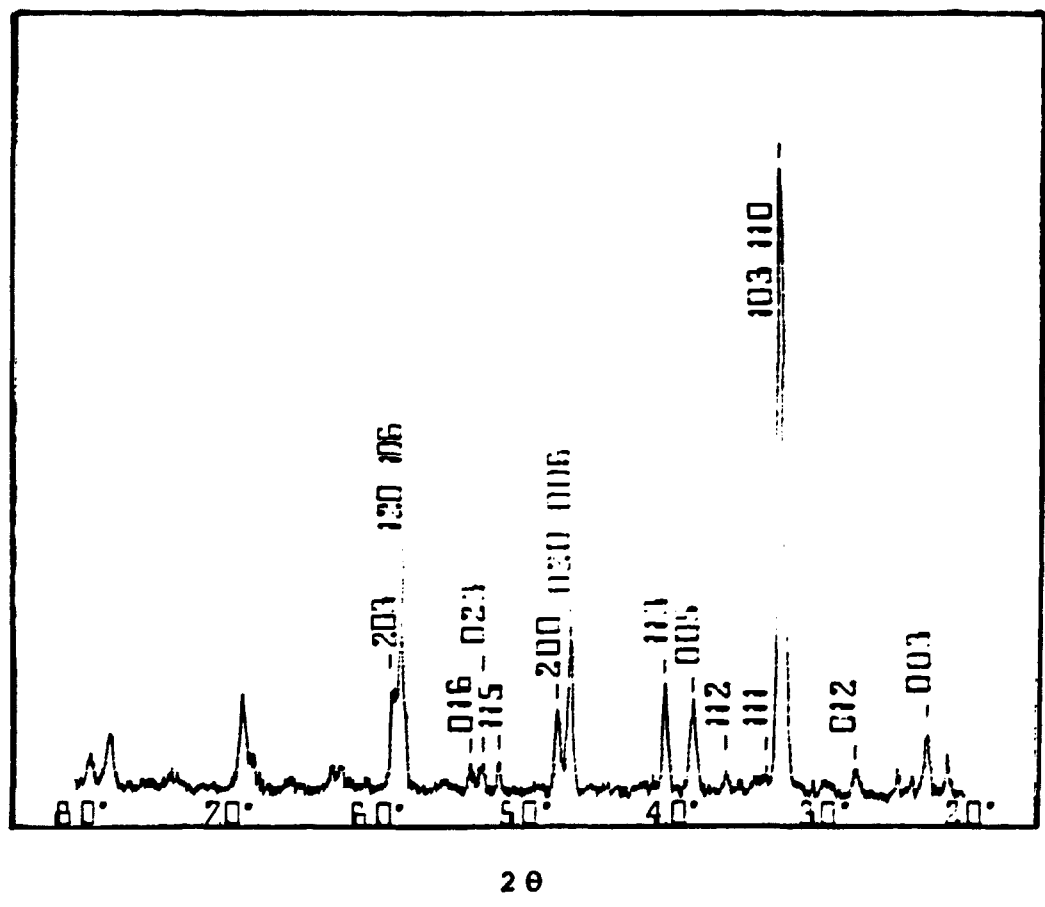


Figura 9: Difração de raio-X da amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ utilizada neste trabalho.

A transição para a fase supercondutora foi observada nas medidas de susceptibilidade magnética por volta de 90 K, como pode ser visto na figura 10.

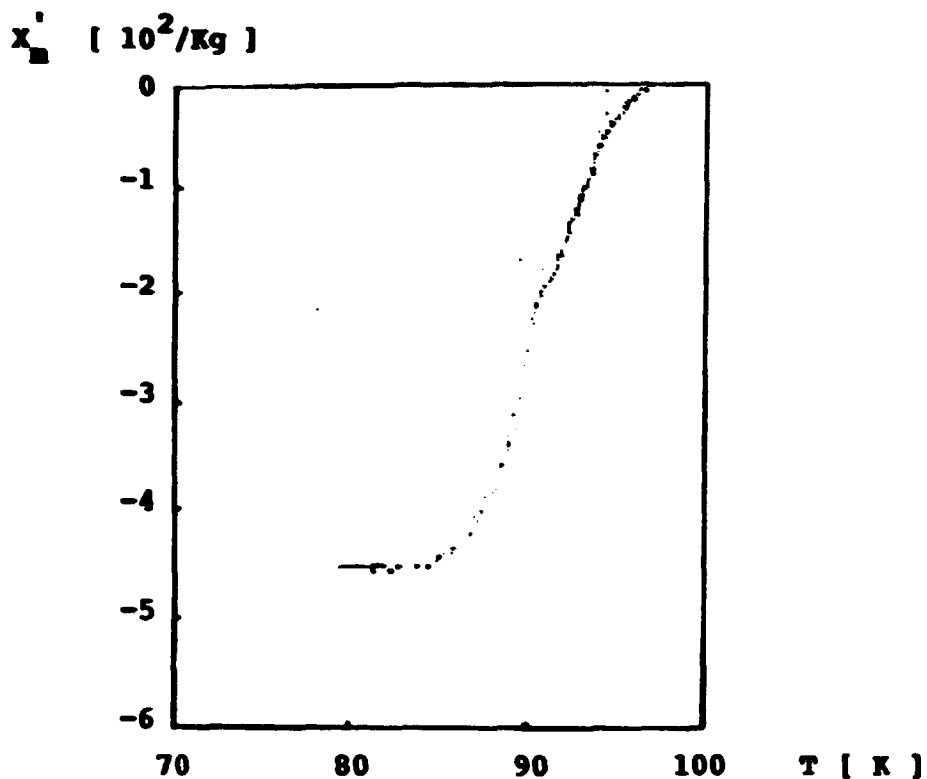


Figura 10: Medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deste trabalho.

As medidas experimentais da difusividade de térmica em função da temperatura encontram-se na figura 11 e mostram a transição para a fase supercondutora por volta de 90 K de comum acordo com as medidas de susceptibilidade magnética.

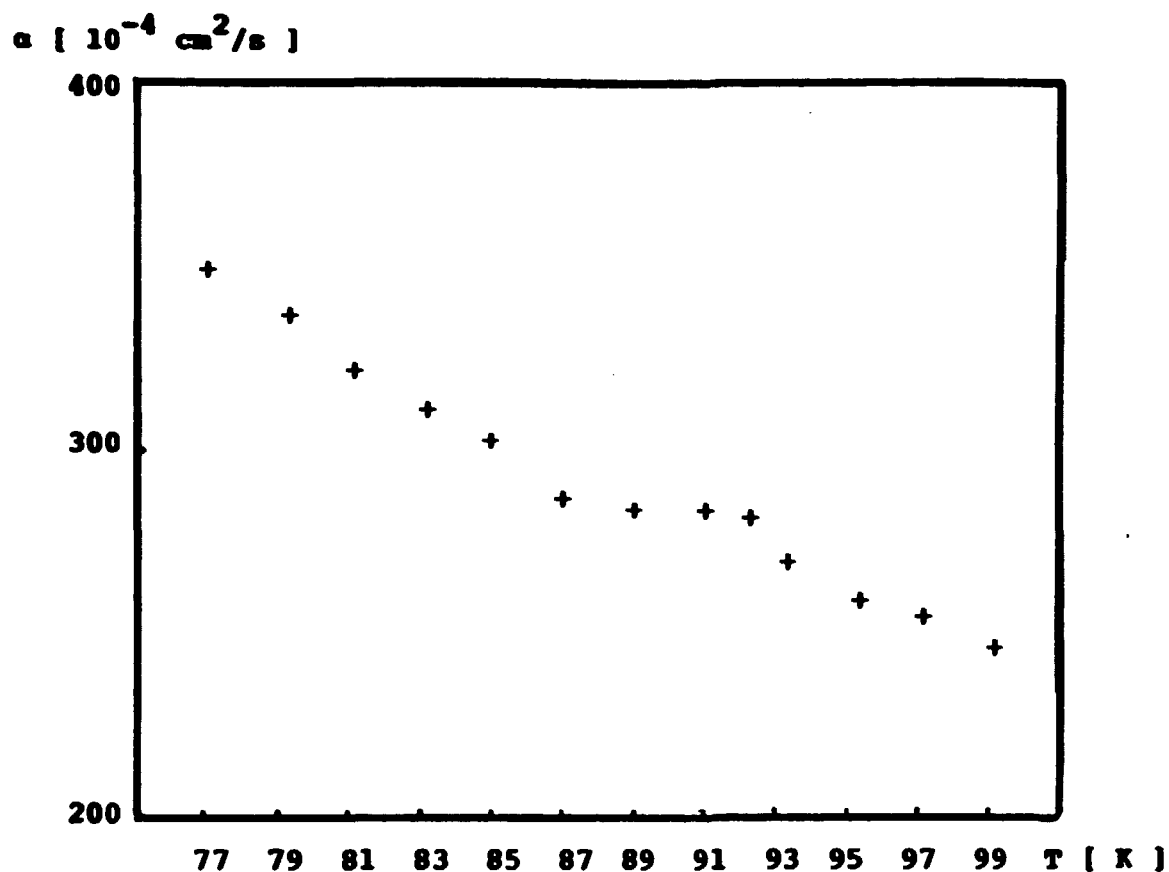


Figura 11: Comportamento da difusividade térmica em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Dados obtidos na própria experimentação.

Do trabalho de Freeman, J.J et alii (1987)⁴⁴ com uma amostra com densidade de $4,430 \text{ g/cm}^3$, é possível calcular os valores da difusividade térmica a partir das medidas de condutividade térmica e do calor específico. Tais valores encontram-se na figura 12 junto com os resultados experimentais deste trabalho (figura 11).

α [10^{-4} cm²/s]

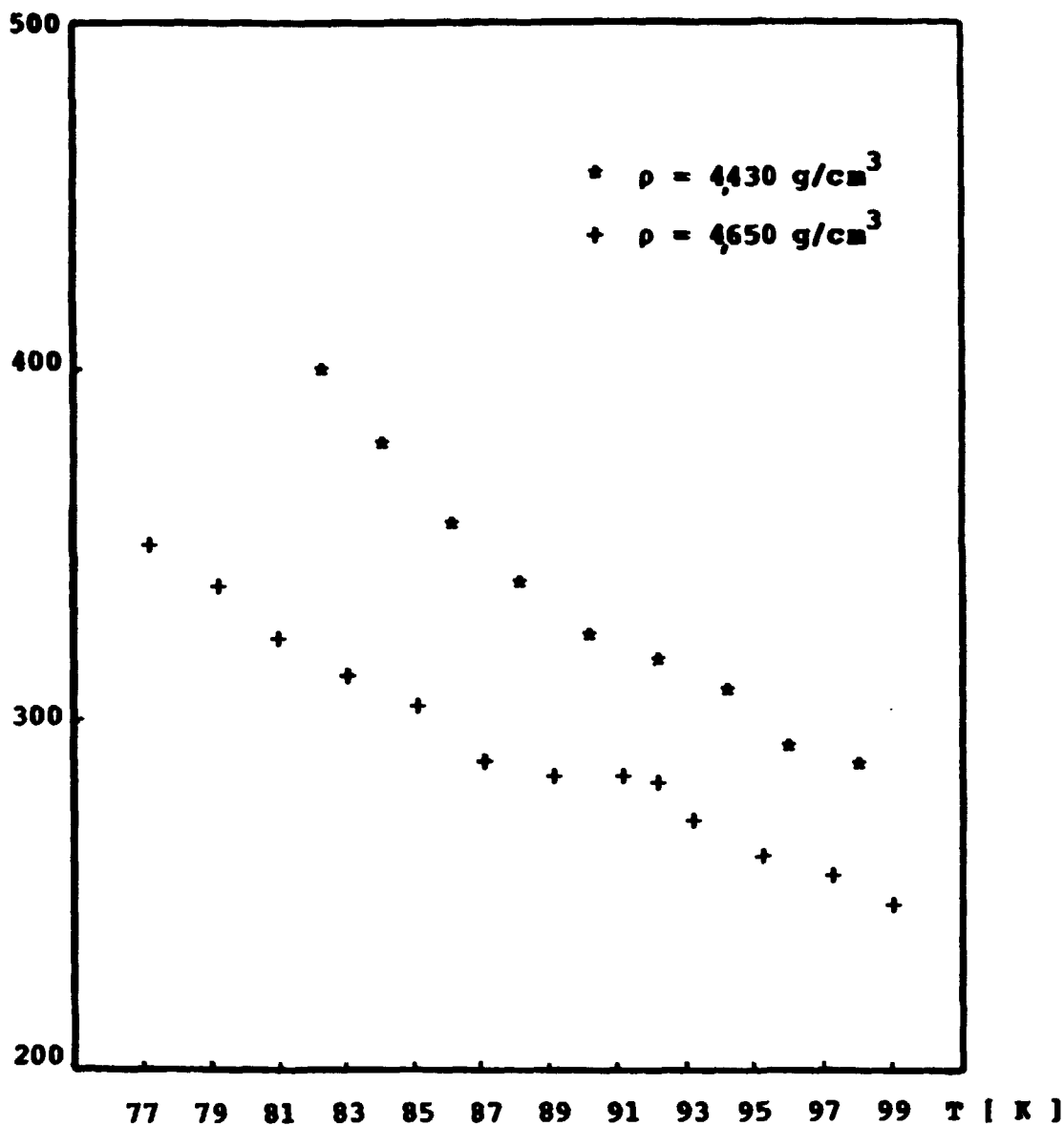


Figura 12: Comportamento da difusividade térmica em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, para os resultados experimentais (+) e para os valores da amostra de Freeman (*).

Comparando-se as figuras (8) e (12), observa-se que para pequenas variações de densidade a difusividade

térmica é maior para amostras com densidades menores. No entanto, para grandes variações de densidade, a difusividade térmica é maior para amostras com densidades maiores (figura 12) e menor para amostras com densidades menores (figura 8).

Este fato pode ser explicado pela influência da densidade na condutividade térmica do material (figura 6). Logo, pode-se concluir, que para pequenas variações de densidade, a difusividade térmica depende diretamente dessas variações e que para grandes variações de densidade, predomina o comportamento da condutividade térmica em função da densidade, uma vez que

$$\alpha = K / \rho c .$$

3.2.3 EXPERIMENTO 3 : LiKSO_4

3.2.3.1 REVISÃO

BIBLIOGRÁFICA

Uma pesquisa bibliográfica, que não pretende ser completa, mas sim um relato sobre os estudos existentes em relação ao cristal LiKSO_4 , é necessária e indispensável para o desenvolvimento deste experimento.

O LiKSO_4 é um cristal com uma rica sequência de transições de fase desde 998 K (fusão) até 20 K. Ele é crescido a partir de solução aquosa com iguais concentrações estequiométricas de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e K_2SO_4 , por evaporação lenta e sob condições controladas a 303 K. As transições de fase foram apresentadas em várias publicações, com as mais diferentes técnicas experimentais e existe um esforço mútuo para entender-se quais são

os mecanismos envolvidos nessas transições.

O esquema abaixo apresenta cada fase e cada transição já observada de 998 K até 20 K.

FUSÃO-998K-FASE I-948K-FASE II-711K-FASE III-245K-FASE IV-
190K-FASE V-83K-FASE VI-65K-FASE VII-38K-FASE VIII

Essas fases e transições de fase são descritas, a seguir, na seqüência acima enumerada.

A transição de fase em 948 K foi observada em análise térmica diferencial, por Lepeshkov, I.N. et alii (1961)⁴⁹ e em medidas de birrefringência linear, por Klemann, W. et alii (1987)⁵⁰, que mostraram ser a transição de primeira ordem.

As fases I e II, estáveis acima e abaixo de 948 K, foram consideradas com simetria hexagonal e ortorrômbica, respectivamente, por Teeters, D. et al (1982)⁵¹. A estrutura da fase II foi analisada por Schulz, H. et alii (1985)⁵², dando maior atenção ao movimento térmico dos íons de lítio e de oxigênio.

A transição da fase II para a fase III em 711 K, foi detectada por Wyrouboff, G. (1890)⁵³, sendo esta a primeira publicação sobre o cristal; e também em medidas de índice de refração, por Blittersdorf, H.F. et al (1929)⁵⁴; constante de rede, por Fischmeister, H.F. et al (1960)⁵⁵; análise térmica diferencial, por Lepeshkov, I.N. et alii (1961)⁴⁹; constante dielétrica, corrente piroelétrica, resistividade DC e coeficiente de expansão térmica, por Ando, R. (1962)⁵⁶; difração de raio-X, por Prasad, T.R. et alii (1978)⁵⁷; coeficiente de expansão térmica, por Sharma, D. P. (1979)⁵⁸; espalhamento Raman, por Bansal, M.L. et alii (1983)⁵⁹ e em birrefringência linear, por Klemann, W. et alii (1987)⁵⁰. Esta tran-

sição possui um calor latente de $1,6 \pm 0,2$ Kcal/mol e uma histerese térmica de 15 K que estabelece ser a transição de primeira ordem. Provavelmente esta transição está relacionada com a configuração orientacional dos íons SO_4^{--} e com a desordem posicional dos íons Li^+ .

A estrutura da fase III (temperatura ambiente) foi determinada por difração de raio-X, por Bradley, A. J. (1925)⁶⁰, como hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3(C_6^6)$, e com duas moléculas por célula unitária. Outros estudos da fase III foram feitos com espectroscopia Raman, por Ando, R. (1962)⁵⁶; Raman polarizado, por Hiraishi, J. et alii (1976)⁶¹; espalhamento Raman, por Bansal, M.L. et alii (1980)⁶²; difração de raio-X, por Sandomirskii, P.A. et alii (1983)⁶³; espalhamento Raman e difração de nêutrons, por Chaplot, S.L. et alii (1984)⁶⁴; difração de raio-X, por Schulz, H. et al (1985)⁵²; difração de raio-X e piroeletricidade, por Klapper, H. et alii (1987)⁶⁵ e por espectroscopia Raman e constante dielétrica, por Oliveira, A.J. et alii (1988)⁶⁶.

A transição da fase III para a fase IV foi observada pela primeira vez por Bansal, M.L. et alii (1980)⁶², em espalhamento Raman, tendo sido considerada de primeira ordem. A temperatura de transição foi em 242 K no aquecimento e em 201 K no resfriamento da amostra, apresentando uma histerese de 41K. Bansal sugeriu que esta transição é devido a rotação dos íons SO_4^{--} de 60° ao redor do eixo c do cristal, sem alteração nas posições dos outros íons. Com isso o cristal LiKSO_4 passa da simetria C_6^6 (fase III) para a simetria C_{3v}^4 (fase IV).

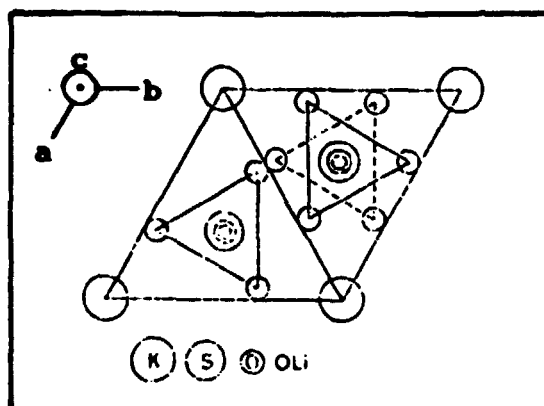


Figura 13: Projeção da célula unitária do LiKSO_4 no plano a-b da fase III. A ligação S-O fica ao longo do eixo c e a projeção dos tetraedros é mostrada como triângulos equiláteros com o S no centro. Os dois íons SO_4^{--} são deslocados de $c/2$ ao longo do eixo c da célula unitária. Os triângulos sólidos representam a orientação na fase III, C_6^6 , e o triângulo pontilhado a orientação na fase IV, C_{3v}^4 , Bansal, M.L. et alii (1980).⁶²

Essa transição também foi observada por Holuj, F. et al em EPR⁶⁷ na temperatura de 253 K e a fase IV foi considerada incomensurável. A partir de estudos de expansão térmica e difração de raio-X, realizados por Tomaszewski, P.E. et al (1982),⁶⁸ a transição foi observada em 216 K, no resfriamento da amostra, com a proposição de que a fase IV possui estrutura hexagonal pertencente ao grupo C_{6v}^4 , o que contradiz a estrutura C_{3v}^4 proposta por Bansal. Tomaszewski sugere que nesta transição os tetraedros SO_4^{--} realizam uma rotação de 27° ao redor do eixo c e que o oxigênio do topo do tetraedro ocupa, aleatoriamente, três posições ao redor do eixo 6_3 . Essa configuração aleatória ocorre em ambas as fases III e IV, como pode ser visto na figura 14, a seguir.

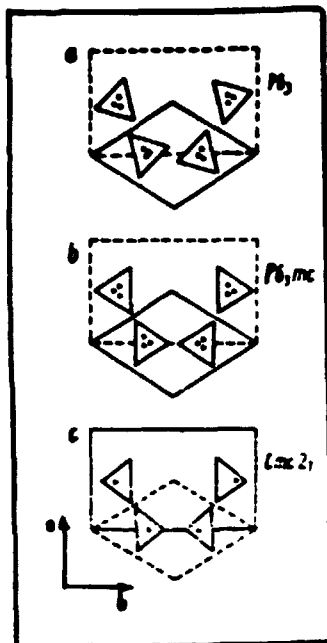


Figura 14: Estrutura do LiKSO_4 nas fases III (a), IV (b) e V (c).

Os triângulos representam as projeções dos íons SO_4^{2-} e os três pontos as posições aleatórias do oxigênio do topo, segundo Tomaszewski, P.E. et al (1982)⁶⁸.

As medidas de EPR, de Fonseca, C.H.A., et alii (1983)⁶⁹, mostraram a transição em 226 K e a fase IV foi considerada incomensurável, como proposto por Holuj⁶⁷. Nos estudos de dinâmica de rede, de Chaplot, S.L. et alii (1984)⁶³, foi sugerida a simetria C_{3v}^4 , em concordância com Bansal⁶². Medidas de permissividade dielétrica e atividade ótica realizadas após diferentes tratamentos térmicos, mostraram a transição em 245 K acompanhada da formação de paredes de domínio os quais variam de acordo com o ciclo térmico, Cach, R. et alii (1984)⁷⁰. Nas medidas de calor específico, de Iskornev, I.M. et alii (1984)⁷¹, a transição foi observada em 247 K no aquecimento da amostra. Mais uma vez a fase IV foi considerada incomensurável a partir de medidas de constante dielétrica e espectroscopia Raman, por Mendes Filho, J. et alii (1986)⁷². Nessas medidas, a transição foi observada em 240 K, no resfriamento, sendo sugerido que a dificuldade na determi

nação da estrutura da fase IV é devido ao fato desta ser incomensurável. A simetria C_{3v} , proposta por Bansal,⁶² é confirmada novamente por espectroscopia Raman em Kihal, B. et alii (1987),⁷³ mas as simetrias mais baixas não foram desprezadas. Medidas de birrefringência linear, realizadas por Klemann, W. et alii ((1987),⁵⁰ mostraram que a transição ocorre em 200 K no resfriamento e em 250K no aquecimento, apresentando uma histerese de 50 K. Amostras com história térmica diferente apresentam diferentes temperaturas de transição. Por exemplo, uma amostra que possui a transição em 215K no resfriamento e em 270 K no aquecimento, após 1,5 h de tratamento térmico, a transição desloca-se para 222 K no resfriamento. Essas variações mostram que a temperatura de transição depende das características de cada amostra e do procedimento experimental utilizado, o que justifica as diferenças encontradas nas publicações. Uma sugestão para agrupar as possíveis simetrias da fase IV foi feita por Oliveira, A.J. et alii a partir de espectroscopia Raman e constante dielétrica. A transição é observada em 201 K no resfriamento e em 253 K no aquecimento, sendo que o mecanismo da transição pode ser a reorientação de qualquer um dos dois tetraedros SO_4^{--} na célula unitária. Com isso formam-se dois tipos de célula unitária, igualmente populadas, que podem satisfazer as considerações propostas por Bansal (Raman)⁶² e Tomaszewski (raio-X).⁶⁸

A transição da fase IV para a fase V, foi observada pela primeira vez nas medidas de coeficiente de expansão térmica, realizadas por Sharma, D.P. (1979),⁵⁸ ao longo dos eixos c e a do cristal. Uma súbita descontinuidade em 178 K mostra que a transição é de primeira ordem. Nos estudos de EPR de Holuj, F. et al (1981),⁶⁷ esta transição foi observada em 183 K. Nas medidas de raio-X e coeficiente de expansão térmica de Tomaszewski, P.E. et al (1982),⁶⁸ foi observada uma aguda anomalia em 190 K, no resfriamento, relacionada com a transição para a fase V. É propos-

to que o oxigênio do topo do tetraedro SO_4^{--} congela em uma das três posições aleatórias da fase IV. Com isso o tetraedro assume uma inclinação em relação ao eixo 6_3 e a estrutura torna-se ortorrômbica Cmc21 (figura 14-c). Esta inclinação explica a elongação que ocorre na direção do eixo a e o encurtamento na direção do eixo b do cristal. Nas medidas de EPR de Fonseca, C.H.A. et alii (1983)⁶⁹, esta transição foi observada em 181 K, no resfriamento. Duas anomalias foram constatadas no comportamento do calor específico em função da temperatura, por Iskornev, I.M. et alii (1974)⁷¹, uma em 184 K e outra em 192 K, no aquecimento da amostra. Esta transição também foi observada em uma pronunciada anomalia por volta de 190 K nas medidas dielétricas de Cach, R. et alii (1984)⁷⁰. Um modelo microscópico baseado na teoria de Landau e proposto por Zeks, B. et alii⁷⁴, afirma que a transição de 190 K é ferroelástica hexagonal-ortorrômbica, baseada no congelamento do oxigênio do topo do tetraedro SO_4^{--} em uma das três posições aleatórias existentes nas fases superiores, de comum acordo com Tomaszewski. A formação de três domínios nesta fase pode ser explicada pela formação de três tipos de células unitárias, cada uma delas com o oxigênio do topo fixo em uma das três posições possíveis. Balagurov, A.M. et alii (1986)⁷⁵ a partir de experimentos com difração de nêutrons, concluiu inicialmente que a estrutura da fase V é monoclínica, no entanto estudos posteriores mostraram que esta fase é ortorrômbica. No trabalho de Mendes Filho, J. et alii (1986)⁷² esta transição foi observada em 192 K, tendo sido sugerido que o oxigênio do topo continua oscilando ao redor do eixo 6_3 na fase V, de acordo com os resultados de EPR de Fonseca e em contradição com a hipótese de Tomaszewski.⁶⁸ Os três domínios ferroelásticos da fase V também foram observados por espectroscopia Raman em Kihal, B. et alii (1987)⁷³ e considerados como devido a distorção da estrutura ortorrômbica. Experimentos de birrefringência li

near, de Klemann, W. et alii (1987)⁵⁰, mostraram que também esta transição depende das características térmicas da amostra, com a temperatura de transição deslocando-se de 183 K para 185 K, no resfriamento, e de 186 K para 190 K, no aquecimento, quando a amostra passa por algum tratamento térmico. Nas medidas de constante dielétrica e espectroscopia Raman, de Oliveira, A.J. et alii (1988)⁶⁶, esta transição foi observada em 180 K, tendo sido proposto para a fase V uma estrutura média ortorrômbica, pertencente ao grupo C_{2v}^{12} . Como as modificações estruturais ocorrem lentamente nesta transição, com início em 180 K e término em 150 K, a estrutura é ortorrômbica quando o oxigênio do topo está oscilando entre as três posições possíveis e é monoclinica quando este congela-se em uma dessas posições.

A transição da fase V para a fase VI, em 83 K, foi observada por Fonseca, C.H.A. et alii (1983)⁶⁹, em EPR, no entanto, uma fase intermediária entre 174 K e 83 K foi apresentada e considerada com características incomensuráveis. Para a fase VI não foi possível discriminar entre os grupos C_6^6 e C_{3v}^4 . O grupo espacial C_3^1 , que é um subgrupo de ambos C_6^6 e C_{3v}^4 , foi sugerido como uma possível simetria para a fase VI. Nas medidas de calor específico, de Iskornev, I.M. et alii (1984)⁷¹, a transição da fase V para a fase VI foi observada em 67 K mas não foi muito investigada.

Nas medidas de constante dielétrica, de Cach, R. et alii (1984)⁷⁰, surgiram anomalias em 74 K, 53 K e 38 K que estão relacionadas com as transições V-VI, VI-VII e VII-VIII, respectivamente; não sendo apresentada qualquer sugestão a respeito da simetria dessas fases. No espalhamento Raman e constante dielétrica de Mendes Filho, J. et alii (1986)⁷², foi observado somente uma transição em 20 K no resfriamento e em 30 K no aquecimento, sendo sugerido que é nesta transição que o oxigênio do topo con-

gela-se em uma das três posições aleatórias em torno do eixo 6_3 , sem, no entanto, propor uma estrutura para a fase abaixo de 30 K. Em birrefringência linear, de Klemann, W. et alii (1987)⁵⁰ foram observadas transições em 64 K e 37 K, mas sem informação sobre a estrutura das fases intermediárias. A mesma transição observada por Mendes Filho (1986)⁷², também foi detectada em espectroscopia Raman e medidas de constante dielétrica, de Oliveira, A.J. et alii (1988)⁶⁶ em 20 K, no resfriamento, e em 30 K, no aquecimento, sugerindo que esta é devido ao rearranjo dos íons SO_4^{--} .

Alguns estudos sobre as transições de fase do $LiKSO_4$ também foram feitos em função da pressão. As transições III-IV, em 245 K na pressão atmosférica, e IV-V, em 190 K na pressão atmosférica, ocorrem em temperaturas mais elevadas quando o cristal é submetido a pressões mais altas, como em Fujimoto, S. et alii (1984)⁷⁶. Observando-se o comportamento da permissividade em função da temperatura, nota-se que as duas anomalias relativas às transições vão aproximando-se com o aumento da pressão, até que unem-se em 4,3 Kbar e 287 K. A partir desse ponto, o cristal passa diretamente da fase III para a fase V. Conclui-se que a fase IV possui uma estabilidade que diminui com o aumento da pressão, e que o diagrama de fase pressão-temperatura para o $LiKSO_4$ possui o ponto triplo em 4,3 Kbar e 287 K. Medidas posteriores das propriedades dielétricas do cristal mostraram que o ponto triplo do diagrama de fase ocorre em 2,1 Kbar e 213 K no resfriamento. Essa diferença nos pontos triplos é uma característica nova entre os cristais ferroelétricos que não foi explicada completamente. Um estudo dos espectros Raman na temperatura ambiente e no intervalo de pressão de 1 Kbar a 100 Kbar, de Melo, F.E.A. et alii (1987)⁷⁷ mostrou transições de fase na seqüência descrita a seguir.

α (normal) - 9 Kbar - β (incomensurável) - 30 Kbar - γ ("lock-in") - 67 Kbar - δ

A fase β (9 Kbar < P < 30 Kbar) foi considerada incomensurável, provavelmente devido as mudanças orientacionais dos íons SO_4^{--} , porém não foi descartada a possibilidade de ser uma mistura das fase α e γ .

3.2.3.2 RESULTADOS

EXPERIMENTAIS

A seguir é apresentada a contribuição deste trabalho no estudo do LiKSO_4 , que consiste na determinação dos valores da difusividade térmica no intervalo de temperatura de 77 K a 300 K. Estes resultados são importantes na caracterização do material e na determinação da condutividade térmica, uma vez que o calor específico é conhecido neste intervalo de temperatura, por Iskornev, I.M. et alii (1984)⁷¹.

Os cristais estudados foram fornecidos pelo professor Josué Mendes Filho da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram cortadas em lâminas de 0,03 cm de espessura e 1 cm² de área, no laboratório de polimento do ME/IPEN, estando o eixo c, do cristal, paralelo às faces da lâmina. Logo, as medidas de difusividade térmica foram feitas com o fluxo de calor na direção perpendicular ao eixo c do cristal.

Para realizar-se as medidas de difusividade térmica, foi depositado um filme de alumínio nas faces do cristal, com o intuito de torná-lo opaco, exigência do método experimental utilizado. O filme foi depositado no laboratório de filmes finos do ME/IPEN.

O mesmo procedimento foi feito em um cristal de Li F, fluoreto de lítio, e em uma pastilha cerâmica de $Y_2 O_3$, óxido de ítrio, ambos com difusividade térmica conhecida, para avaliar-se a influência do filme de alumínio nas medidas experimentais.

Os resultados foram obtidos à temperatura ambiente e comparados com os valores da literatura, conforme a tabela 2.

	α experimental	α^*
Li F	$0,039 \pm 0,001 \text{ cm}^2/\text{s}$	$0,038 \text{ cm}^2/\text{s}$
$Y_2 O_3$	$0,031 \pm 0,001 \text{ cm}^2/\text{s}$	$0,056 \text{ cm}^2/\text{s}$

* Touloukian, L.R. et alii (1973)²

Tabela 2 : Valores experimental e da literatura para a difusividade térmica do Li F e do $Y_2 O_3$, na temperatura ambiente.

Observa-se que os resultados experimentais estão de acordo com a literatura (*). Para o óxido de ítrio já era esperado um valor menor que o da literatura, porque este refere-se ao monocristal e não à uma pastilha policristalina.

A seguir é apresentado um estudo que mostra se o filme de alumínio está afetando os dados experimentais.

Para um sistema com duas camadas, como é o caso do $Li K SO_4$ com filme de alumínio, as medidas da fase do sinal fotoacústico fornecem a difusividade do $Li K SO_4$ quando a frequência de modulação da luz, f , é maior que a frequência crítica,

f_c , do sistema de duas camadas, isto é, $f > f_c$.

Freqüência crítica de um material é aquela na qual o comprimento de difusão térmica μ é igual a espessura l , Tominaga, T. et al (1988)⁷⁸, isto é,

$$f_c = \frac{\alpha}{\pi l} \quad (55)$$

onde,

α é a difusividade térmica do material

l é a espessura do material

A freqüência crítica do sistema Li K SO_4 e filme de alumínio é dada por:

$$\frac{1}{\sqrt{f_c}} = \frac{1}{\sqrt{f_{cAl}}} + \frac{1}{\sqrt{f_{cLiKSO_4}}} \quad (56)$$

onde,

f_{cAl} é a freqüência crítica do filme de alumínio

f_{cLiKSO_4} é a freqüência crítica da amostra de Li K SO_4

Outra condição necessária para obter -
-se a difusividade térmica do Li K SO_4 é que:

$$f_{cAl} \gg f_{cLiKSO_4} \quad (57)$$

As freqüências f_{cAl} e f_{cLiKSO_4} são calculadas a seguir, utilizando-se os valores da difusividade térmica da literatura para o alumínio e da própria experimentação pa

ra o LiKSO_4 , ambos referentes à temperatura ambiente.

$$f_{c\text{Al}} = \frac{\alpha_{\text{Al}}^*}{\tau_{\text{Al}}^2} = \frac{0,968 \text{ cm}^2/\text{s}}{(1.10^{-4} \text{ cm})^2} = 3.10^7 \text{ Hz} \quad (58)$$

* Touloukian, L.R. et alii (1973)²

A espessura do filme de alumínio não é um valor medido, mas sim estimado.

$$f_{c\text{LiKSO}_4} = \frac{\alpha_{\text{LiKSO}_4}}{\tau_{\text{LiKSO}_4}^2} = \frac{6,4.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}}{(0,03 \text{ cm})^2} = 0,23 \text{ Hz} \quad (59)$$

Comparando as expressões (58) e (59), observa-se que:

$$f_{c\text{Al}} \gg f_{c\text{LiKSO}_4} \quad (60)$$

Substituindo a expressão (60) na (56), tem-se que:

$$f_c = f_{c\text{LiKSO}_4} \quad (61)$$

$$\text{logo, } f_c = 0,23 \text{ Hz} \quad (62)$$

A frequência de modulação utilizada neste trabalho foi $f = 18 \text{ Hz}$, valor que satisfaz perfeitamente a condição $f > f_c$ e garante que o filme de alumínio não influi nas medidas experimentais.

O mesmo cálculo pode ser feito para a

temperatura de 77 K, que é o outro extremo do intervalo de trabalho. Novamente, os valores da difusividade térmica são da literatura para o alumínio, Touloukian, L.R. et alii (1973)² e da própria experimentação para o Li K SO_4 .

$$f_{c_{\text{Al}}} = \frac{3,94 \text{ cm}^2/\text{s}}{(1.10^{-4} \text{ cm})^2} = 1,3.10^8 \text{ Hz} \quad (63)$$

$$f_{c_{\text{Li K SO}_4}} = \frac{14,1.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}}{(0,03 \text{ cm})^2} \quad (64)$$

Como $f_{c_{\text{Al}}} \gg f_{c_{\text{Li K SO}_4}}$ as condições continuam válidas.

A seguir encontram-se as curvas de difusividade térmica em função da temperatura, construídas com os dados experimentais, tanto no sentido crescente como no sentido decrescente da temperatura, para o cristal Li K SO_4 .

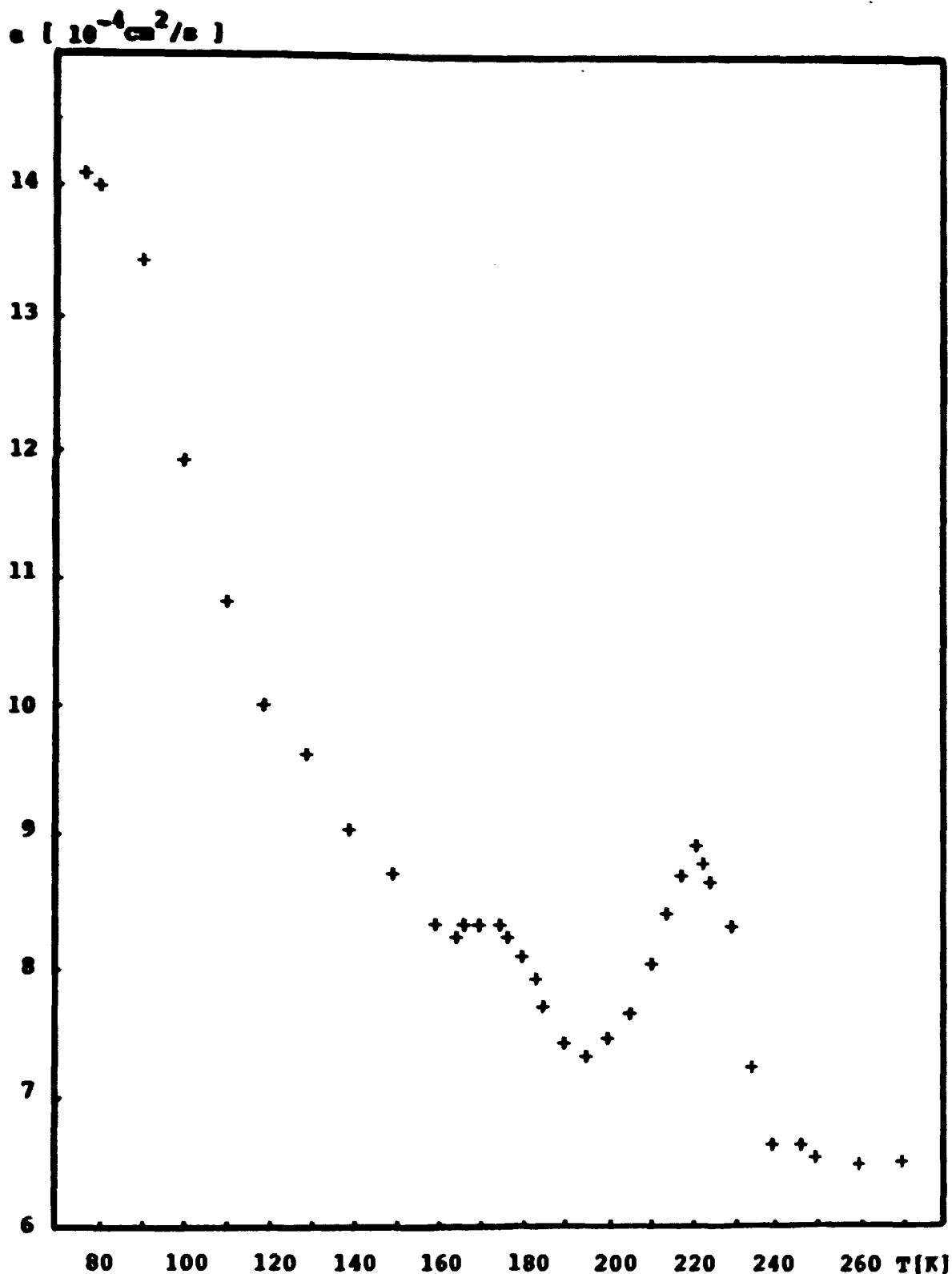


Figura 15 : Comportamento da difusividade térmica no sentido crescente da temperatura, para o cristal LiKSO_4 . Valores obtidos neste trabalho, com o fluxo de calor na direção perpendicular ao eixo c do cristal.

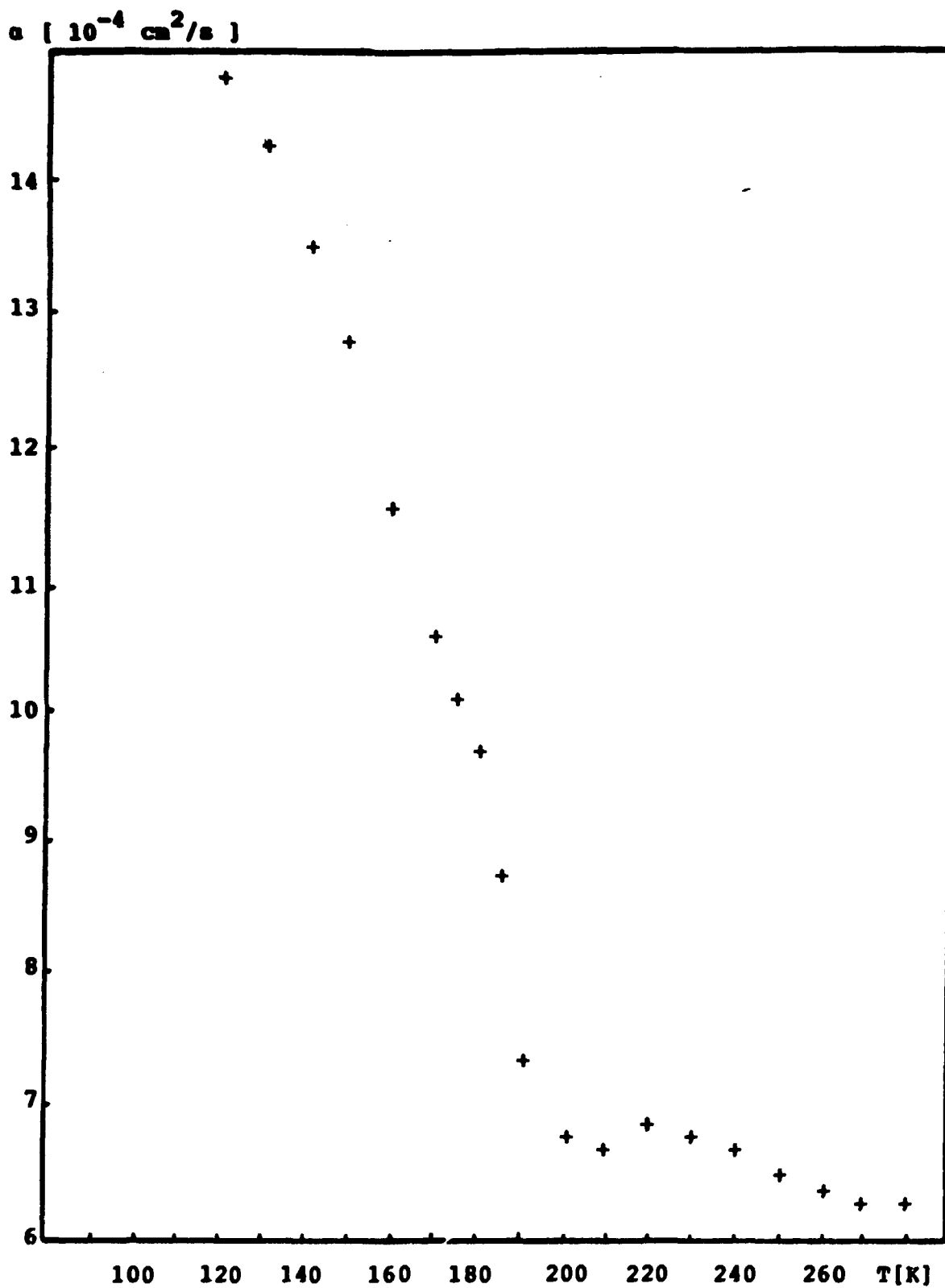


Figura 16 : Comportamento da difusividade térmica no sentido decrescente da temperatura, para o cristal LiKSO_4 . Valores obtidos neste trabalho, com o fluxo de calor na direção perpendicular ao eixo c do cristal.

Como pode ser visto na figura 15, existem duas anomalias no comportamento da difusividade térmica no sentido crescente da temperatura. Uma em 195 K e outra em 240 K, as quais correspondem às transições da fase V para a fase IV e desta para a fase III, respectivamente.

No sentido decrescente da temperatura, figura 16, existe uma anomalia em 210 K que corresponde à transição da fase III para a fase IV, acompanhada de forte histerese térmica de 30 K. A anomalia correspondente à transição da fase IV para a fase V, não foi observada. Como as medidas de difusividade térmica são realizadas na direção perpendicular ao eixo c , e a transição IV-V ocorre devido ao congelamento do oxigênio do topo do tetraedro SO_4^{--} , isto é, devido a variações estruturais na direção paralela ao eixo c , é possível que nesta configuração o método experimental seja menos eficiente. A realização de um outro experimento, no qual as medidas de difusividade térmica são na direção paralela ao eixo c , talvez esclareça essa questão.

A transição que ocorre em 83 K, correspondente à transição IV-V, não foi observada nos dois sentidos de variação da temperatura, fato também registrado por outras técnicas experimentais.

Da revisão bibliográfica apresentada anteriormente, pode-se concluir que as medidas de difusividade térmica do cristal $LiKSO_4$ representam uma contribuição nova para a caracterização desse cristal, e que o método utilizado é mais uma forma de observação de suas transições de fase.

4. CONCLUSÃO

Todo trabalho experimental está sujeito a possíveis obstáculos inerentes a esta área de pesquisa, no entanto permite ao pesquisador atuar diretamente com a realidade buscando sempre cumprir as etapas e atingir os objetivos finais.

A célula fotoacústica utilizada neste trabalho passou por alterações, incluídas na versão apresentada, que facilitaram o decorrer dos experimentos e a obtenção dos resultados.

A título de informação merece ser dito que o material MoS_2 pertenceu ao corpo do trabalho até ficar comprovado que devido à sua estrutura lamelar, este não satisfaz as exigências do método utilizado.

Dos resultados obtidos com o silício NTD, com o $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e com o $LiKSO_4$, algumas conclusões merecem ser destacadas:

-O processo de dopagem não influi nas propriedades térmicas do silício NTD.

-A densidade do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ apresenta importância particular na difusividade térmica, sendo este resultado extensivo as cerâmicas em geral, com aplicação ao combustível nuclear-

-As medidas de difusividade térmica do cristal $LiKSO_4$ representam mais uma forma de observação de suas transições de fase e uma nova grandeza caracterizada em relação a este cristal.

Finalmente vale ressaltar que a complementação deste trabalho permite realizar-se experimentos futuros em outros materiais .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1-Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C.

Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press-Oxford (1986).

2-Touloukian, L.R., Powell, R.W., Ho, C.V. and Nicolasu, M.C.

Thermal Diffusivity, IFI/Plenum, New York, (1973).

3-Bell, A.G.

Am. Jour. Sci., Third Series, vol. XX, (118), 305, (1880).

4-Parker, J.G.

Appl. Opt. 12, 2974, (1973).

5-Rosencwaig, A.

Opt. Com. 7, 305, (1973).

Sci. 181, 657, (1973).

6-Pao, Y.H.

Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Academic Press, N.Y.

(1977).

7-Rosencwaig, A.

Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy, Wiley-Intersc.

Publication (1980).

- 8-West, G.A., Barret, J.J., Siebert, D.R. and Reddy, K.V.
Rev. Sci. Instrum. 54, (7), 797, (1983).
- 9-Tam, A.C.
Rev. of Mod. Phys. 58, (2), 381, (1986).
- 10-Vargas, H. and Miranda, L.C.M.
Phys. Rep. (rev. Sec. of Phys. Lett.) 161, (2), 43, (1988).
- 11-Rosencwaig, A. and Gersho, A.
Jour. of Appl. Phys. 47, (1), 64, (1976).
- 12-Mc Donald, F.A. and Wetsel Jr., G.C.
J. Appl. Phys. 49, (4), 2313, (1978).
- 13-Charpentier, P., Lepoutre, F. and Bertrand, L.
J. Appl. Phys. 53, (1), 608, (1982).
- 14-Rousset, G., Lepoutre, F. and Bertrand, L.
Jour. of Appl. Phys 54, (5), 2383, (1983).
- 15-Mc Clelland, J.F. and Kniseley, N.
Appl. Phys. Lett. 28, (8), 467, (1976).
- 16-Fernelius, N.C.
J. Appl. Phys. 51, (1), 650, (1980).
- 17-Fujii, Y., Moritani, A. and Nakai, J.
Jap. Jour. of Appl. Phys. 20, (2), 361, (1981).
- 18-Benedetto, G. and Spagnolo, R.

- Appl. Phys. A 46,169,(1988).
- 19-Cesar,C.L.,Vargas,H.,Meyer,J.A. and Miranda,L.C.M.
Phys. Rev. Lett. 42, (23),1570,(1979).
- 20-Quimby,R.S. and Yen,W.M.
J. Appl. Phys. 52, (1),500,(1981).
- 21-Krueger,S.,Kordecki,R.,Pelzl,J. and Bein,B.K.
J. Appl. Phys. 62, (1),55,(1987).
- 22-Bechthold,P.S.,Campagna,M. and Chatzipetros,J.
Opt. Com. 36, (5), (1981).
- 23-Pichon,C.,Le Liboux,M.,Fournier,D. and Boccara,A.C.
Appl. Phys. Lett. 35, (6),435,(1979).
- 24-Kuhnert,R. and Helbig,R.
Appl. Opt. 20, (24),4149,(1981).
- 25-Fernández,J.,Elxeharria,J.,Tello,M.J. and Echani,A.L.
J. Phys. D: Appl. Phys. 16,269,(1983).
- 26-Madhusoodanan,K.N. and Philip,J.
Pramanā,J. Phys. 32, (6),821,(1989).
- 27-Bhowmick,T. and Pattanayak,S.
Cryogenics 30,116,(1990).
- 28-Perondi,L.F. and Miranda,L.C.M. (1987).
-

- 29-Pessoa Jr., O., Cesar, C.L., Patel, N.A., Vargas, H., Guizoni, C.C.
and Miranda, L.C.M.
J. Appl. Phys. 59, (4), 1316, (1986).
- 30-Yasa, Z. and Amer, N.
in Topical Meeting on Acoustic Spectroscopy, Ames, Iowa,
(1979), paper WA5-1 (unpublished).
- 31-Quimby, R.S., Selzer, P.M. and Yen, W.M.
Appl. Opt. 16, (10), 2630, (1977).
- 32-Norhaus, O. and Pelzl, J.
J. Appl. Phys. 25, 221, (1981).
- 33-Yutaka, K., Mitsunaga, Y., Ishida, Y. and Ishihara, K.
Appl. Opt. 19, (24), 4200, (1980).
- 34-Lagakos, N., Bucaro, J.A. and Jarzynski, J.
Appl. Opt. 20, (13), 2305, (1981).
- 35-Stueflotten, S.
Appl. Opt. 21, (23), 4300, (1982).
- 36-Shibata, N., Katsuwama, Y., Mitsunaga, Y., Tateda, M. and Seikai, S.
Appl. Opt. 22, (7), 979, (1983).
- 37-Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.T., Wang, P.H. and Chu, C.W.
Phys. Rev. Lett. 58, 908, (1987).
- 38-Cava, R.J., Batlogg, B., van Dover, R.B., Murphy, D.W., Sunshine, S.,
Siequist, T., Remeika, J.P., Rietman, E.A., Zahurak, S. and Espino-

sa, G.P.

Phys. Rev. Lett. 58, (16), 1676, (1987).

39-Qadri, S.B., Toth, L.E., Osofsky, M., Lawrence, S., Gubser, D.U. and Wolf, S.A.

Phys. Rev. B 35, (13), 7235, (1987).

40-Huaqin, W., Shiyuan, Z., Tongzheng, J., Sheijing, H., Dirong, Q., Hao W. and Ningsheng, Z., (1988).

41-Morelli, D.T., Heremans, J. and Swets, D.E.

Phys. Rev. B 36, (7), 3917, (1987).

42-Bayot, V., Delannay, C., Dewitte, C., Erauw, J-P, Gonze, X., Issi, J-P Jonas, A., Kenany-Alaoni, M., Michenaud, J-P, Minet, J-P and Piroux, L.

Sol. Stat. Com. 63, (11), 983, (1987).

43-Uher, C. and Huang, W-N.

Phys. Rev. B 40, (4), 2694, (1989).

44-Freeman, J.J., Friedman, T.A., Ginsberg, D.M., Chen, J. and Zangvil, A.

Phys. Rev. B 36, (16), 8786, (1987).

45-Comments Cond. Mat. Phys. 14, (2), 65, (1988).

46-Heremans, J., Morelli, D.T., Smith, G.W. and Strite III, S.C.

Phys. Rev. B 37, (4), 1604, (1988).

47-Gomes, L., Vieira, M.M.F., Baldochi, S.L., Lima, N.B., Novak, M.A.,

Vieira Jr., N.D., Morato, S.P., Braga, A.J.P., Cesar, C.L., Penna, A.F.S. and Mendes F0, J.

J. Appl. Phys. 63, (10), 5044, (1988).

48-Song, Y.S., Lee, H.K. and Chung, N.S.

J. Appl. Phys. 65, (6), 2568, (1989).

49-Lepeshkov, I.N., Bodaleva, N.V. and Kotova, L.T.

Russ. J. Inorg. Chem. 6, 864, (1961).

50-Klemann, W., Schäfer, F.J. and Chaves, A.S.

Sol. Stat. Com. 64, (7), 1001, (1987).

51-Teeters, D. and French, R.

Phys. Rev. B 26, 5897, (1982).

52-Schulz, H., Zucker, U. and Frech, R.

Acta Cryst. B41, 21, (1985).

53-Wyrouboff, G.

Bull. Soc. Fr. Miner. 13, 215, (1890).

54-Blittersdorf, H.F. and Rönquist, A.

Z. Kristal. 71, 141, (1929).

55-Fischmeister, H.F. and Rönquist, A.

Ark. Kemi. 15, 393, (1960).

56-Ando, R.

J. Phys. Soc. Japan. 17, 937, (1962).

- 57-Prasad, T.R., Venudhar, Y.C., Iyengar, L. and Rao, K.V.K.
Pramanā 11, 81, (1978).
- 58-Sharma, D.P.
Pramanā 13, (3), 223, (1979).
- 59-Bansal, M.L., Deb, S.K., Proy, A.P. and Sahni, V.C.
Pramanā 20, (3), 183, (1983).
- 60-Bradley, A.J.
Phil. Mag. 49, 1225, (1925).
- 61-Hiraishi, J., Taniguchi, N. and Takahashi, H.
The Jour. of Chem. Phys. 65, (10), 3821, (1976).
- 62-Bansal, M.L., Deb, S.K., Proy, A.P. and Sahni, V.C.
Sol. Stat. Com. 36, 1047, (1980).
- 63-Sandomirskii, P.A., Meshalkin, S.S. and Rozhdestvenskaya, I.V.
Kryst. 28, 67, (1983).
- 64-Chaplot, S.L., Rao, K.R. and Roy, A.P.
Phys. Rev. B 29, (8), 4747, (1984).
- 65-Klapper, H., Hahn, Th. and Chung, S.J.
Acta Cryst. B43, 147, (1987).
- 66-Oliveira, A.J., Germano, F.A., Mendes Fº, J., Melo, F.E.A. and Mo-
reira, J.E.
Phys. Rev. B 38, (17), 12633, (1988).

67-Holuj, F. and Drozdowski

Ferroel. 36, 379, (1981).

68-Tomaszewski, P.E. and Lucaszewiks, K.

Phys. Stat. Sol. (a) 71, K53, (1982).

69-Fonseca, C.H.A., Ribeiro, G.M., Gazzinelli, R. and Chaves, A.S.

Sol. Stat. Com. 46, (3), 221, (1983).

70-Cach, R., Tomaszewski, P.E. and Bornarel, J.

Jour. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 18, 915, (1984).

71-Iskornev, I.M., Flerov, I.N., Gorev, M.V., Kot, L.A. and Grankina
V.A.

Sov. Phys. Sol. Stat. 26, (10), 1926, (1984).

72-Mendes Fº, J., Moreira, J.E., Melo, F.E.A., Germano, F.A. and Som
bra, A.S.B.

Sol. Stat. Com. 60, (3), 189, (1986).

73-Kihal, B., Dugantier, C. and Farhi, R.

Sol. Stat. Com. 62, (5), 373, (1987).

74-Zeks, B., Lavrencic, B.B. and Blinc, R.

Phys. Stat. Sol. (b) 122, 399, (1984).

75-Balagurov, A.M., Popa, N.C. and Savenko, B.N.

Phys. Stat. Sol. (b) 134, 457, (1986).

Phys. Stat. Sol. 96, 25, (1986).

76-Fujimoto, S., Yasuda, N. and Nakai, J.

Phys. Lett. 104A, (1), 42, (1984).

77-Melo, F.E.A., Lemos, V., Cerdeira, F. and Mendes F^o, J.

Phys. Rev. B 35, (7), 3633, (1987).

78-Tominaga, T. and Ito, K.

Jap. Jour. of Appl. Phys. 27, (12), 2392, (1988).