

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

# TERMO-REFLETÂNCIA TRANSIENTE: IMPLEMENTAÇÃO, MODELAMENTO E APLICAÇÃO A FILMES<sup>1</sup>

Carolina Abs da Cruz

Dissertação elaborada sob a orientação do Dr. Flavio Horowitz e co-orientação do Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, setembro de 2008.

---

<sup>1</sup>Trabalho parcialmente financiado pela CAPES e CNPq.

*Para o meu pai, que a cada  
dia comprovo seus  
ensimentos e meus irmãos  
que sempre me apoiaram.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao meu orientador Flavio Horowitz e co-orientador Ricardo Rego Bordalo Correia pelo inestimável apoio e dedicação;*

*Aos meus colegas de Laboratório pelas intermináveis discussões e questionamentos que muito me ajudaram a entender e prosseguir na elaboração desta dissertação;*

*Ao colega Roberto Paaz pela elaboração da simulação utilizada neste trabalho;*

*Ao Sr. Mauro Fin, do setor de eletrônica, pela ajuda nos circuitos eletrônicos.*

# Sumário

<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ÍNDICES</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>5</b>
<b>2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE FILMES</b>	<b>8</b>
2.1 Método <i>Laser-Flash</i> . . . . .	9
2.2 Método <i>Mirage</i> . . . . .	10
2.3 Método $3\omega$ . . . . .	13
2.4 Método da Termo-Refletância Transiente (TTR) . . . . .	16
<b>3 ASPECTOS FÍSICOS DA TERMO-REFLETÂNCIA TRANSIENTE</b>	<b>18</b>
3.1 Aquecimento de metais por pulsos curtos de laser . . . . .	18
3.2 Equacionamento da Propagação do Calor . . . . .	20
<b>4 TEORIA DA LINHA DE TRANSMISSÃO (TLT)</b>	<b>24</b>
4.1 Parâmetros das Linhas de Transmissão . . . . .	24
4.2 Equações das Linhas de Transmissão . . . . .	25
4.2.1 Impedância de entrada e coeficiente de reflexão . . . . .	29
4.3 Modelo da Linha de transmissão e a Equação do Calor . . . . .	31
4.3.1 Modelo da Linha de Transmissão Aplicado a um Sistema de duas Camadas . . . . .	34
<b>5 APARATO EXPERIMENTAL E MODELAMENTO</b>	<b>38</b>
5.1 Aparato experimental . . . . .	38
5.2 Função Aquecimento . . . . .	43
5.3 Testes da simulação . . . . .	44
<b>6 RESULTADOS E ANÁLISE TEÓRICO-EXPERIMENTAL</b>	<b>47</b>
6.1 Análise dos resultados obtidos para o filme de ouro . . . . .	47
6.2 Análise dos resultados obtidos para os filmes de cobre . . . . .	57
<b>7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>76</b>
<b>A MÉTODO STEHFEST</b>	<b>80</b>

## Resumo

Este trabalho apresenta uma revisão de técnicas para medir propriedades térmicas de filmes, seguida de enfoque na termo-refletância transiente (TTR). Dentre as tecnologias existentes para medir propriedades térmicas, métodos ópticos são preferidos devido à sua natureza não-destrutiva, potencial de alta resolução temporal e espacial e calibração independente de contato físico. A implementação experimental deste método é apresentada, assim como a teoria da linha de transmissão utilizada para tratamento por Transformada de Laplace da equação de Fourier unidimensional do calor. Para facilitar o cálculo de inversão desta Transformada, uma aproximação numérica, empregando o método Stehfest, foi usada. Experimentalmente, a evolução temporal da temperatura normalizada é mostrada para um filme de Au sobre Si e para filmes de Cu sobre substratos de vidro e Si, assim como foram utilizadas técnicas complementares de caracterização dos filmes (perfilometria, elipsometria, microscopia de força atômica, eletrônica de varredura e de transmissão). Para o filme de ouro com espessura de  $4.6\mu m$ , a teoria apresenta boa concordância com os resultados experimentais, já que o valor encontrado para a condutividade térmica do ouro está entre  $230W/m.K$  e  $280W/m.K$ , próximo e abaixo do valor da condutividade térmica do Au em volume ( $318W/m.K$ ), indicando a validade do método implementado. Para filmes de cobre, porém, os resultados iniciais não apresentam a mesma concordância, e possíveis causas são discutidas. Futuramente, a TTR implementada poderá ser utilizada para determinação da condutividade térmica de filmes finos dielétricos ou semicondutores, e possivelmente na caracterização da componente transversal em filmes anisotrópicos.

*Palavras-chave:* termo-refletância transiente, medida da condutividade térmica.

## Abstract

This work presents a review of techniques to measure thermal properties of films, followed by a focused attention to the transient thermo-reflectance (TTR). Amongst the existing technologies to measure thermal properties, optical methods are preferred due their non-destructive nature, high potential of spacial and temporal resolution, and independence from physical contact. The experimental implementation of this method is presented, as well as the theory of the transmission line theory used in the Laplace Transform treatment of the Fourier one-dimensional heat conduction equation. To facilitate the calculation of the Transform inversion, a numerical method, using the Stehfest method, was used. Experimentally, evolution of the normalized temperature is shown for a film of Au on Si and for films of Cu on glass and Si substrates, whereas complementary techniques were used for film characterization (profilometry, ellipsometry, atomic force microscopy, scanning and transmission electron microscopy). For the Au film  $4.6\mu m$  thick, the theory presents good agreement with the experimental results, and the value found for the thermal conductivity of the gold film is between  $230W/m.K$  and  $280W/m.K$ , near and below the bulk Au thermal conductivity ( $318W/m.K$ ), indicating the validity of the method implementation. For Cu films, however, the initial results do not present the same agreement, and possible causes are discussed. In the future, the implemented TTR could be used for determination of the thermal conductivity of dielectric or semiconductors thin films, and possibly in the characterization of the transversal component in anisotropic films.

*Keywords:* transient thermo-reflectance, thermal conductivity measurement.

# LISTA DE SÍMBOLOS E ÍNDICES

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\frac{1}{q}$ :	Profundidade de aquecimento térmico no método $3\omega(m)$
$b$ :	Metade da largura da linha metálica ( $m$ )
$c$ :	Calor específico ( $J.kg^{-1}K^{-1}$ )
$C$ :	Capacitância por unidade de comprimento ( $F.m^{-1}$ )
$d$ :	Espessura ( $m$ )
$e$ :	Efusividade ( $J.K^{-1}.m^{-2}.s^{-1/2}$ )
$E$ :	Campo elétrico ( $V/m$ )
$f$ :	Freqüência do feixe de bombeio do laser no método <i>Mirage</i> ( $Hz$ )
$g$ :	Profundidade térmica no método <i>Laser-Flash</i> ( $m$ )
$G$ :	Condutância por unidade de comprimento ( $S.m^{-1}$ )
$G_a$ :	Fator de acoplamento entre o elétron e o fônon ( $W.m^{-3}.K^{-1}$ )
$H$ :	Campo Magnético ( $Wb.m^2$ )
$I$ :	Corrente ( $A$ )
$K$ :	Constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ )
$K_o$ :	Função modificada de Bessel de ordem zero
$l$ :	Comprimento da linha metálica ( $m$ )
$L$ :	Indutância por unidade de comprimento ( $H.m^{-1}$ )
$Q$ :	Energia radiante do pulso do laser no método <i>Laser-Flash</i> ( $W.m^{-2}$ )
$Q_{ab}$ :	Fluxo de energia do laser de aquecimento da TTR ( $W.m^{-2}$ )

$m$ :	Massa efetiva dos elétrons ( $kg$ )
$n$ :	Índice de refração do gás do meio
$n_d$ :	Número de densidade ( $m^{-3}$ )
$n_0$ :	Índice de refração do gás a temperatura ambiente
$P$ :	Potência ( $W$ )
$R_l$ :	Resistência da linha metálica ( $\Omega$ )
$R$ :	Refletância
$R_b$ :	Resistência por unidade de comprimento ( $\Omega.m^{-1}$ )
$R_0$ :	Parte real de $Z$ ( $\Omega$ )
$R_T$ :	Resistência térmica ( $m^2K.W^{-1}$ )
$t$ :	Tempo ( $s$ )
$t_{1/2}$ :	Tempo para que a temperatura atinja metade do seu valor máximo ( $s$ )
$t_c$ :	Tempo de termalização ( $s$ )
$t_m$ :	Parâmetro 2 da função gaussiana ( $s$ )
$T$ :	Temperatura ( $K$ )
$v$ :	Valor obtido através do método dos mínimos quadrados
$v_m$ :	Valor medido normalizado
$v_s$ :	Valor simulado normalizado
$V$ :	Voltagem
$V_3$ :	Componente $3\omega$ da tensão ( $V$ )
$X_0$ :	Parte imaginária de $Z$ ( $\Omega$ )
$w$ :	Parâmetro 1 da função gaussiana ( $s$ )
$Y$ :	Admitância ( $\Omega^{-1}$ )
$Z$ :	Impedância ( $\Omega$ )
$\alpha$ :	Difusividade térmica ( $m^2.s^{-1}$ )

$\beta$ :	constante de fase ( $rad.m^{-1}$ )
$\gamma$ :	constante de propagação complexa ( $rad.m^{-1}$ )
$\delta$ :	Tempo de relaxação ( $s$ )
$\delta_p$ :	Profundidade de aquecimento térmica ( $m$ )
$\delta_\lambda$ :	Comprimento de penetração da luz do laser ( $m$ )
$\epsilon$ :	Ângulo de incidência das partículas no método GLAD ( $^\circ$ )
$\varepsilon$ :	Permissividade elétrica
$\theta$ :	Temperatura normalizada
$\bar{\theta}$ :	Temperatura no domínio da frequência espacial ?
$\kappa$ :	Condutividade térmica ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$\kappa_e$ :	Coefficiente de extinção do material
$\lambda$ :	Comprimento de onda do laser ( $m$ )
$\mu$ :	Permeabilidade magnética
$\nu$ :	Coefficiente de absorção do material ( $m^{-1}$ )
$\rho$ :	Densidade ( $kg.m^3$ )
$\sigma$ :	Condutividade elétrica do material ( $\Omega^{-1}m^{-1}$ )
$\tau$ :	Largura a meia altura do pulso do laser ( $s$ )
$\varphi$ :	Constante de atenuação ( $Np.m^{-1}$ )
$\omega$ :	Freqüência de modulação da corrente elétrica ( $Hz$ )
$\Gamma$ :	Coefficiente de reflexão da tensão
$\Phi$ :	Deflexão do feixe de prova ( $^\circ$ )

## ÍNDICES

<i>ct</i> :	Condutor
<i>C</i> :	Característica
<i>e</i> :	Elétron
<i>f</i> :	Filme
<i>i</i> :	Respectiva camada
<i>L</i> :	Leitura
<i>min</i> :	Mínimo
<i>max</i> :	Máximo
<i>n</i> :	Número de termos no método dos mínimos quadrados
<i>N</i> :	Número de camadas
<i>s</i> :	Forma fasorial
<i>st</i> :	Substrato
<i>v</i> :	Vácuo

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

A alta taxa de inovação nos campos da eletrônica e das telecomunicações tem aumentado expectativas pelo aumento da funcionalidade e performance [1]. Muitos avanços envolvem a introdução de novos materiais, como consequência a miniaturização tem forçado o desenvolvimento de materiais especiais. Esses materiais têm sido aplicados em dispositivos na microeletrônica, sistemas de refrigeração e coletores solares, por exemplo. O conhecimento das propriedades térmicas desses materiais é fundamental no seu desenvolvimento para a eletrônica e as telecomunicações, em que a performance depende significativamente das interações eletro-térmicas [2].

A redução nas dimensões dos materiais para filmes finos traz um complicador, já que suas propriedades passam a ser diferentes do material em volume [3]. É importante compreender a diferença entre o material em volume e um filme fino. Os termos material em volume e filme caracterizam as propriedades da amostra em termos da estrutura atômica do material e das dimensões da amostra. No material em volume, suas dimensões não afetam sua condutividade térmica. Porém, nos filmes finos isso ocorre, sua condutividade térmica é influenciada por suas dimensões. Como mostrado por Cahill [4], a espessura de um filme fino deve ser, no mínimo, dez vezes menor que o livre caminho médio dos portadores de energia. Isto é fundamental para análise térmica, pois o fenômeno de transferência de calor em filmes finos é influenciado pelos efeitos associados aos portadores de energia. Como consequência, uma análise mais complexa das equações é requerida comparada para o caso de materiais em volume [5, 6].

Desde 1980, vários trabalhos têm sido desenvolvidos para determinar propriedades

térmicas de materiais, um fator limitante das técnicas é o tipo de material que pode ser analisado, neste aspecto a técnica da TTR é promissora por não envolver contato com a amostra e poder ser aplicada para determinar as propriedades térmicas de materiais dielétricos, cerâmicos, semicondutores e até condutores. A TTR tem possibilidade de aplicação para determinação de materiais com anisotropia térmica que têm sido estudados principalmente para na microeletrônica em que é fundamental conhecer os processos de perda de calor dos dispositivos.

Neste trabalho, o objetivo é, com a implementação da TTR e do tratamento teórico dos dados obtidos, validá-los pela determinação da condutividade térmica para um filme de ouro obtido por PVD (*Physical Vapor Deposition*) e considerar a possibilidade futura de caracterização de configurações mais complexas, envolvendo metais não nobres como o cobre, também obtido por PVD. Para isso, foram pesquisadas diferentes possibilidades experimentais. Escolhida a técnica, utilizou-se uma simulação computacional para estudar a dinâmica da refletividade do filme e, assim, de determinar sua propriedade térmica.

No Capítulo 2, serão apresentadas as técnicas estudadas para determinação da difusividade e/ou condutividade térmica de filmes, comentários sobre cada uma e a justificativa da escolha da técnica da termo-refletância transiente para determinação da condutividade térmica de filmes de ouro e cobre.

No Capítulo 3, será apresentada a justificativa para escolha do modelo unidimensional, analisando os processos microscópicos entre radiação e os metais e os principais parâmetros relacionados.

Para resolver a Transformada de Laplace das equações do Capítulo 3, foi utilizada a teoria da linha de transmissão, detalhada no Capítulo 4. Na primeira parte do Capítulo 4, será apresentada uma abordagem geral da teoria e, na segunda parte, a analogia da teoria com a equação da condução do calor.

Obtida a solução analítica, um método numérico foi utilizado para resolver a inversa da Transformada de Laplace das equações do Capítulo 4. O método foi testado no Capítulo 5 e depois utilizado para determinar a condutividade térmica para filmes de ouro e cobre. No Capítulo 5, segue uma descrição do aparato experimental.

No Capítulo 6, serão mostrados os resultados obtidos para os filmes de ouro e cobre e a análise teórico-experimental desses resultados. No Capítulo 7, a conclusão do trabalho e as perspectivas futuras utilizando o experimento da termo-refletância transiente.

## Capítulo 2

# CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE FILMES

Neste capítulo, são analisadas algumas possibilidades para a determinação das propriedades térmicas de um filme sobre substrato, sendo duas linhas de parâmetros buscadas: condutividade térmica e/ou difusividade térmica. Serão a seguir, para os métodos abordados, elétricos ou ópticos, apresentadas suas vantagens, as quais são altamente dependentes do material a ser analisado. Dentre as tecnologias existentes para medir propriedades térmicas, métodos ópticos são preferidos devido à sua natureza não-destrutiva, potencial de alta resolução temporal e espacial e calibração independente de contato físico.

Graebner et al [7] fizeram uma revisão e comparação de diversas técnicas que medem a difusividade térmica, tanto no plano como perpendicular ao filme. Devido a sua importância tecnológica, a condutividade térmica de filmes tem sido amplamente analisada [8, 9, 10]. Cahill et al [3] fizeram uma revisão das propriedades térmicas de filmes, bem como das técnicas mais utilizadas para caracterização destas propriedades. Dentre os métodos pesquisados, os que foram analisados neste trabalho são: Laser-Flash, *Mirage*,  $3\omega$  e Termo-refletância transiente. Nas próximas seções, brevemente serão descritos cada um dos métodos, com comentários sobre vantagens e desvantagens de cada um.

## 2.1 Método *Laser-Flash*

O método *Laser-Flash* consiste em aquecer o filme a ser estudado com um laser pulsado e medir o transiente de temperatura atrás do filme para determinação da difusividade térmica, como mostra o diagrama esquemático na Figura 2.1:

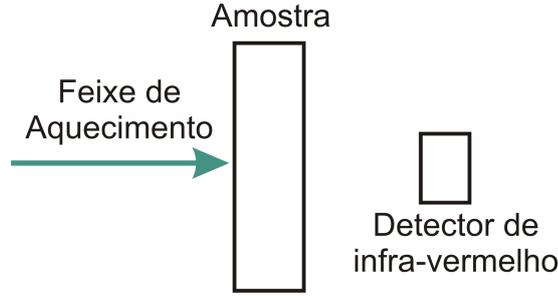


Figura 2.1: Esquema experimental do método *Laser-Flash*.

Se a temperatura inicial de um sólido aquecido com espessura uniforme  $d$  é  $T(x, 0)$ , a distribuição de temperatura em um tempo  $t$  é dada pela expressão apresentada por Carslaw e Jaeger [11]:

$$T(x, t) = \frac{1}{d} \int_0^d T(x, 0) dx + \frac{2}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{d^2}\right) \times \cos \frac{n \pi x}{d} \int_0^d T(x, 0) \cos \frac{n \pi x}{d} dx, \quad (2.1)$$

em que  $\alpha$  é a difusividade térmica. Se um pulso com energia radiante  $Q$  aquece uniformemente a amostra a uma profundidade térmica  $g$  na parte frontal da amostra, em  $x = 0$ , a distribuição de temperatura em um dado instante é:

$$T(x, 0) = Q/\rho c g, \quad 0 < x < g, \quad (2.2)$$

$$T(x, 0) = 0 \quad g < x < L, \quad (2.3)$$

sendo  $Q$  a energia absorvida por unidade de área,  $\rho$  a densidade,  $c$  o calor específico.

Utilizando as condições das Equações (2.2) e (2.3) na Equação (2.1), o aumento de temperatura atrás do filme pode ser descrito através da seguinte expressão [12]:

$$T(t) = \frac{Q}{\rho c L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right) \right]. \quad (2.4)$$

Como  $Q/(\rho cL)$  representa o máximo de temperatura, normalizando a Equação (2.4) chega-se a seguinte expressão

$$\theta = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right), \quad (2.5)$$

sendo  $\theta$  a temperatura normalizada.

A difusividade térmica é determinada através da fórmula:

$$\alpha = \frac{0,138L^2}{t_{1/2}}, \quad (2.6)$$

em que  $t_{1/2}$  é o tempo para que a temperatura atinja metade de seu valor máximo.

Na Figura 2.2, é apresentada uma medida [13] obtida para nanotubos de carbono:

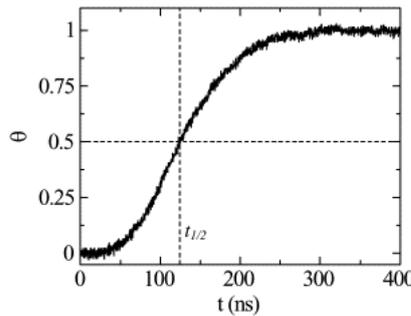


Figura 2.2: Variação da temperatura normalizada para um filme de nanotubos de carbono com espessura de  $20\mu m$  utilizando o Método *Laser Flash* [13].

A principal vantagem deste método é a medida não-destrutiva, que pode ser realizada em praticamente qualquer tipo de material, mas a dificuldade para implementar o método é que o transiente de temperatura está na faixa espectral do infravermelho longínquo e em um intervalo de tempo muito pequeno. Devido ao limite de sensibilidade, este método foi descartado.

## 2.2 Método *Mirage*

No método *Mirage* o aquecimento da amostra provoca mudanças no índice de refração do ar acima da superfície aquecida, fazendo com que um feixe de prova, incidindo de forma

rasante ao material, seja desviado. Como estas variações dependem das propriedades térmicas do material aquecido, pode ser determinada a difusividade térmica.

Algumas variações experimentais (Figura 2.3) têm sido empregadas para medir o sinal *mirage* e determinar a difusividade térmica [14, 15].

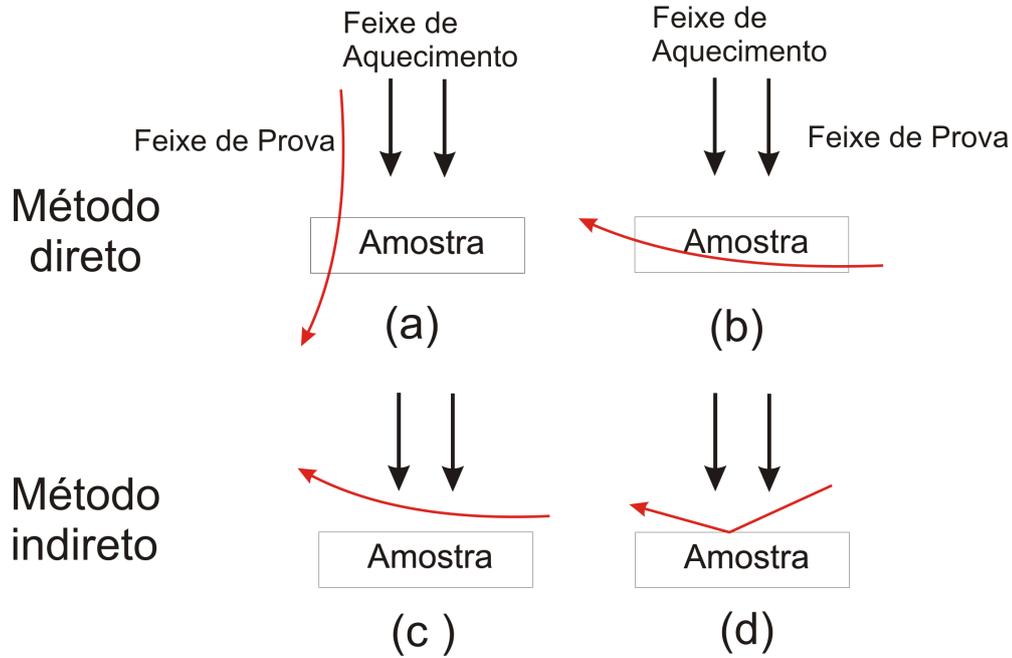


Figura 2.3: Método direto e indireto para detecção do sinal *Mirage*.

O método mais comum para medir a propriedade térmica é o método indireto em (c) da Figura 2.3 denominado *zero-crossing* [16], cujo sistema de coordenadas adotado está representado na Figura 2.4:

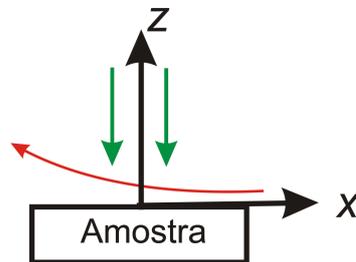


Figura 2.4: Referencial adotado no método *Mirage*.

A deflexão do feixe de prova,  $\Phi$ , é dada por:

$$\Phi = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{path} \nabla_{\perp} T(r, t) ds, \quad (2.7)$$

em que  $\nabla_{\perp}T(r, t)$  é o gradiente espacial do campo de temperatura  $T(r, t)$ , perpendicular ao caminho do feixe de prova,  $n$  é o índice de refração do gás do meio e  $n_0$  o da temperatura ambiente. Para filmes finos, apenas uma porção da potência do feixe de aquecimento pode penetrar o filme e aquecer o substrato.

De acordo com a geometria do sistema filme-substrato na Figura 2.4, o campo de temperatura na camada de ar  $T(x, y_0, z = z_0, t)$  é:

$$T(x, y_0, z = z_0, t) = T_f(x, y_0, z = z_0, t) + T_{st}(x, y_0, z = z_0, t), \quad (2.8)$$

As deflexões de ambos, do filme  $\Phi_f$  e do substrato  $\Phi_{st}$ , variam linearmente com a frequência de bombeio,  $f^{1/2}$ .

Das Equações (2.7) e (2.8), a deflecção do feixe de prova  $\Phi$  pode ser expressa como:

$$\Phi = \Phi_f + \Phi_{st}. \quad (2.9)$$

Da curva da Figura 2.5, do ponto de mínimo ( $f_{min}^{1/2}, p_{min}$ ) e do ponto de máximo ( $f_{min}^{1/2} + \Delta f, p_{max}$ ) podemos obter [16]:

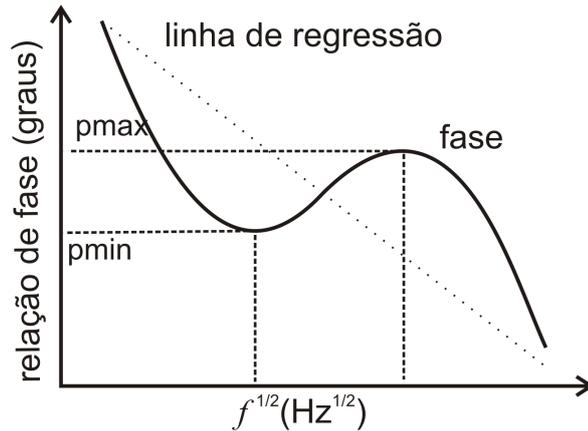


Figura 2.5: Relação de fase versus frequência.

$$\frac{\partial [fase(\Phi_f)]}{\partial (f^{1/2})} = \frac{-\pi + (p_{max} - p_{min})}{\Delta f^{1/2}}. \quad (2.10)$$

Através da Equação (2.10), sabendo que [16]:

$$\Delta \left[ \frac{\partial [fase(\Phi_f)]}{\partial (f^{1/2})} \right] = -\Delta y_o \left[ \frac{\pi}{\alpha} \right]^{1/2}, \quad (2.11)$$

combinando as Equações (2.10) e (2.11), pode ser obtida a difusividade do filme,  $\alpha$ .

A principal vantagem deste método é que a amostra não requer preparação, mas as medidas [14, 15, 16] estão muito próximas do seu limite de sensibilidade. Uma das desvantagens é que a medida é indireta e, dependendo da propagação de calor no ar ambiente (variável com suas condições de fluxo, convecção parasita, etc), ela é fortemente influenciada e, além disso, um modelo matemático complexo é requerido.

### 2.3 Método $3\omega$

O método  $3\omega$  tem sido utilizado amplamente [17, 18] para medida da condutividade térmica de filmes finos. Neste método, um fio condutor muito fino é depositado sobre a amostra, na qual se deseja medir a condutividade térmica, conforme Figura 2.6.

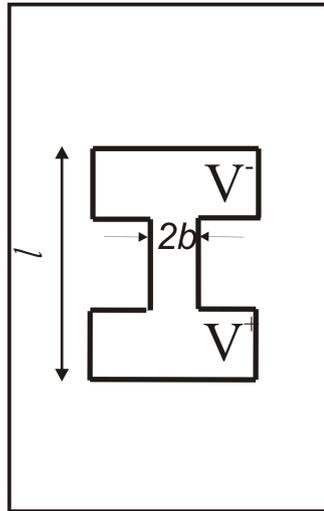


Figura 2.6: Esquema experimental para o método  $3\omega$ .

O fio funciona como um aquecedor e sensor de temperatura [17]. Uma corrente alternada com frequência de modulação angular  $\omega$  é aplicada através do fio, causando efeito Joule a uma frequência de  $2\omega$ . A onda térmica gerada se difunde sobre a amostra e o

comprimento de penetração térmica é determinado pela difusividade térmica do espécime e pela frequência da corrente. Desde que a resistência do aquecedor seja proporcional à temperatura, a resistência será modulada em  $2\omega$ . A voltagem através do fio que contém o terceiro harmônico, uma vez que depende do aumento da temperatura do aquecedor, é utilizada para determinar a condutividade térmica do material [18].

Uma vista lateral do experimento é mostrada na Figura 2.7.

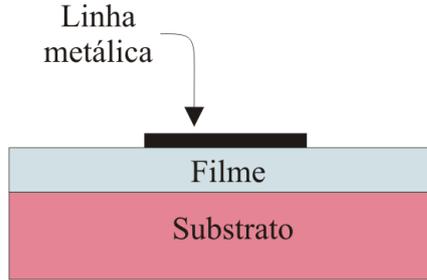


Figura 2.7: Visão lateral do aquecedor e amostra no método  $3\omega$ .

Utiliza-se a solução exata para oscilações de temperatura,  $\Delta T(r)$ , de uma fonte de aquecimento em forma de linha infinitamente estreita, a uma distância de  $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ , conforme Carslaw e Jaeger [19]:

$$\Delta T(r) = (P/l\pi\kappa) K_0(qr), \quad (2.12)$$

em que  $\kappa$  é a condutividade térmica do filme,  $P/l$  é a amplitude da potência por unidade de comprimento gerado a uma frequência  $2\omega$  na linha de aquecimento.  $K_0$  é a função modificada de Bessel de ordem zero.

Para que o modelo possa ser utilizado, é necessário que a condutividade térmica do filme seja menor que a condutividade térmica do substrato [18].

Resolvendo a Equação (2.12) obtém-se:

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\kappa} \int_0^\infty \frac{\sin^2(kb)}{(\kappa b)^2 (k^2 + q^2)^{1/2}} dk. \quad (2.13)$$

sendo  $2b$  a largura da linha metálica,  $P$  a potência por unidade por unidade de com-

primento na linha e  $1/q$  é a profundidade de aquecimento térmico. A profundidade de aquecimento térmico é definida por:

$$\left| \frac{1}{q} \right| = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi\rho c\omega}}. \quad (2.14)$$

Considerando o caso de um filme com condutividade térmica menor que a do substrato na ausência de resistência térmica entre a linha metálica e o filme, a variação da oscilação da temperatura devido ao filme  $\Delta T_f$  pode ser expressa em termos da resistência térmica [20]:

$$\Delta T_f = \frac{P d_f}{2b\kappa}, \quad (2.15)$$

sendo  $d_f$  a espessura do filme e  $\kappa$  sua condutividade térmica.

A equação é derivada supondo que o fluxo de calor ocorre ao longo do eixo transversal do filme somente. Neste caso, a condutividade térmica perpendicular ao plano do filme é medida através da componente  $3\omega$  da tensão.

A relação entre temperatura e tensão é calculada através da expressão [17]:

$$\Delta T = 2 \frac{dT}{dR_l} \frac{R_l}{V} V_3, \quad (2.16)$$

sendo  $R_l$  a resistência da linha e  $V_3$  a componente  $3\omega$  da tensão medida.

Esta componente  $3\omega$  deve ser medida para dois valores diferentes de frequência,  $f_1$  e  $f_2$ , obtendo-se :

$$\kappa = \frac{V^3 l n(\omega_2/\omega_1)}{4\pi l R_l^2 (V_{3,1} - V_{3,2})} \frac{dR_l}{dT}, \quad (2.17)$$

onde  $V_{3,1}$  e  $V_{3,2}$  são as componentes  $3\omega$  da tensão medidas nas frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , respectivamente.

A vantagem deste método é que a condutividade térmica pode ser determinada nas três dimensões cartesianas [20].

Para empregar o método é necessário depositar uma linha metálica sobre a amostra da qual se deseja medir a condutividade, cuja largura seja menor que  $100\mu m$  para poder aplicar o modelo unidimensional de propagação de calor. Além disso, devem ser inseridos

contatos elétricos para ligar essa linha a um circuito elétrico, tornando o contato problemático pela presença de mais um elemento na condução de calor. Outra condição para implementar o método  $3\omega$  é uniformidade da superfície para inserir a linha metálica.

Como o objetivo deste trabalho é determinar propriedades térmicas de filmes condutores, a condição de que a condutividade do filme seja maior que a do substrato, para aplicar o modelo físico descrito acima, acaba sendo o fator principal para desconsiderar a implementação desta técnica.

## 2.4 Método da Termo-Refletância Transiente (TTR)

No método TTR, as medidas de mudanças na refletância de filmes finos, aquecidos por um laser pulsado, estão relacionadas às mudanças correspondentes em variações de temperatura da superfície, através das quais pode ser determinada a difusividade térmica e, em consequência, a condutividade térmica [21]. Na Figura 2.8, é mostrado o princípio do método, em que um laser pulsado aquece a amostra que tem sua refletância alterada em decorrência da variação de temperatura.

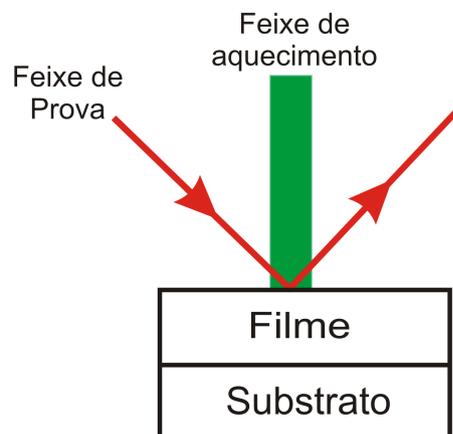


Figura 2.8: Esquema experimental do método TTR.

O método TTR apresenta algumas variações. Em uma delas, o laser pulsado é o de Ti-Sa, cuja largura do pulso é da ordem de *picosegundos* [22]. Apesar do laboratório possuir um laser de Ti-Sa, este gera vários pulsos consecutivos muito próximos temporalmente a uma frequência  $78MHz$ , o que tornaria difícil sua implementação, pois tornaria o modelo complexo. Em outra possibilidade experimental, o laser pulsado é substituído por uma

linha de aquecimento depositada sobre a amostra [23], a linha é aquecida a uma frequência  $\omega$ , gerando um aquecimento com frequência  $2\omega$ . Outra variação consiste em aquecer a amostra com um laser de Nd-YAG [23, 24], com largura à meia altura do pulso da ordem de nanossegundos escolhida para o método TTR desenvolvido neste trabalho. Este método será melhor detalhado no próximo capítulo.

## Capítulo 3

# ASPECTOS FÍSICOS DA TERMO-REFLETÂNCIA TRANSIENTE

### 3.1 Aquecimento de metais por pulsos curtos de laser

Do ponto de vista microscópico, deposição de energia térmica em materiais ocorre de diferentes formas, dependendo da natureza do método de aquecimento e da estrutura do material. Estes mecanismos de aquecimento se tornam importantes quando o tempo de escala de interesse é comparável com o tempo característico para diferentes portadores de energia se comunicarem uns com os outros. Neste caso, o transporte de energia por cada grupo e as interações entre eles precisam ser consideradas [26].

O aquecimento envolve, em geral, três passos [27]: a transferência da energia de radiação de aquecimento do laser nos elétrons, a troca de energia entre elétrons e a rede através das colisões e a propagação de energia através do meio. Existem duas características comuns para estes processos: o tempo de termalização e o tempo de relaxação.

O tempo de termalização,  $t_c$ , é o necessário para os elétrons e a rede atingirem o equilíbrio térmico (tempo para a temperatura do elétron ser igual à temperatura da rede),

este tempo representa o tempo requerido para converter energia de radiação em energia interna da rede e é definido por:

$$t_c \approx \frac{c_e}{G_a}, \quad (3.1)$$

sendo  $c_e$  o calor específico do elétron e  $G_a$  é o fator de acoplamento entre o elétron e o fônon, obtido experimentalmente [28].

O tempo de relaxação,  $\delta$ , é o tempo médio entre as colisões e é obtido pela seguinte expressão [26]:

$$\delta(\theta) = \frac{3m}{\pi^2 n_d k^2 T} \kappa(\theta), \quad (3.2)$$

sendo  $n_d$  e  $m$  o número de densidade e a massa efetiva dos elétrons, respectivamente,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $\kappa$  é condutividade térmica. Na Tabela 3.1, alguns valores de tempos de termalização e relaxação obtidos em [28]:

Metal	$\delta(ps)$	$t_c(ps)$
Cu	0.03	0.6
Au	0.04	0.6
Ag	0.003	0.8
Cr	0.01	0.1

Tabela 3.1: Valores de tempo de termalização e relaxação para alguns metais.

Durante um processo de aquecimento relativamente lento (da ordem de nanosegundos), a deposição de energia de radiação pode ser suposta instantânea e a propagação de energia pode ser tratada pelo modelo de condução de Fourier. Para pulsos muito curtos, este pressuposto está sujeito a outras considerações, pois modelos mais gerais e rigorosos são necessários para incluir efeitos de interações elétrons-rede e de transporte, não descritos pelo modelo de Fourier.

Os processos de aquecimento por laser fora do equilíbrio resultam em uma resposta térmica totalmente diferente da rede metálica, comparada com o que está descrito pelo modelo de condução convencional de Fourier. Quando a duração do pulso do laser é muito maior que o tempo de relaxação elétron-fônon, os elétrons aquecidos têm tempo suficiente para estabelecer equilíbrio térmico com a rede. Conseqüentemente, os elétrons e a rede

têm a mesma temperatura e, portanto, os efeitos das interações fóton-elétron e elétron-fônon são insignificantes. O aquecimento de metais é normalmente descrito pelo modelo de condução de Fourier, em que a energia de radiação é suposta ter sido convertida em energia da rede instantaneamente, e a energia transferida em sólidos é suposta como um processo de difusão. Este modelo é aplicado para processos de aquecimentos lentos, ou seja, aquecimentos da ordem de *nanossegundos*, como é o caso deste trabalho.

## 3.2 Equacionamento da Propagação do Calor

O comprimento de penetração da luz no material é determinado pelo comprimento de penetração da luz do laser,  $\delta_\lambda$ , e é dado por [6]:

$$\delta_\lambda = \frac{1}{\nu}, \quad (3.3)$$

sendo  $\nu$  o coeficiente de absorção do material que define a extensão na qual o material absorve energia, este coeficiente pode ser calculado através da expressão:

$$\nu = \frac{4\pi\kappa_e}{\lambda}, \quad (3.4)$$

sendo  $\kappa_e$  o coeficiente de extinção do material e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser de aquecimento. A profundidade do volume aquecido é determinada pela profundidade de aquecimento térmico,  $\delta_p$ , sendo função do comprimento de onda do laser e das propriedades da superfície do material. O comprimento de penetração térmica é definido por [6, 29]:

$$\delta_p = \sqrt{\alpha\tau}, \quad (3.5)$$

sendo  $\alpha$  a difusividade térmica e  $\tau$  a largura do pulso do laser de aquecimento.

Como o filme depositado sobre o substrato é metálico, é razoável supor que  $\delta_\lambda \ll \delta_p$  no regime de nanossegundos, em que metais são aquecidos por pulsos dessa grandeza, para o laser utilizado na atual configuração experimental.

O nível de aquecimento através do comprimento de penetração da luz,  $\delta_\lambda$ , obedece

a um decaimento exponencial. Depois que cada pulso é completado, a amostra começa a esfriar até atingir a temperatura inicial ambiente. Durante este processo, o laser de prova é refletido na superfície da amostra e é coletado em um fotodetector capaz de acompanhar neste regime o sinal proporcional ao valor instantâneo da refletância da superfície. A influência da irradiação do laser pulsado em um dado material depende tanto das propriedades ópticas do material, como da duração do pulso deste laser [30].

É importante definir duas situações, camada semi-infinita e finita [6], para caracterizar o comportamento das camadas de uma amostra no contexto do método TTR. Se o processo de penetração térmica,  $\delta_p$ , que ocorre durante um ciclo da medida, envolve parcialmente uma particular camada da amostra, esta pode ser considerada uma camada semi-infinita (Figura 3.1). De outra forma, se a energia térmica penetra inteiramente através da camada, é imperativo conhecer as propriedades térmicas do material abaixo da camada afetada e da resistência da interface entre esta camada e suas redondezas, sendo esta camada considerada finita.

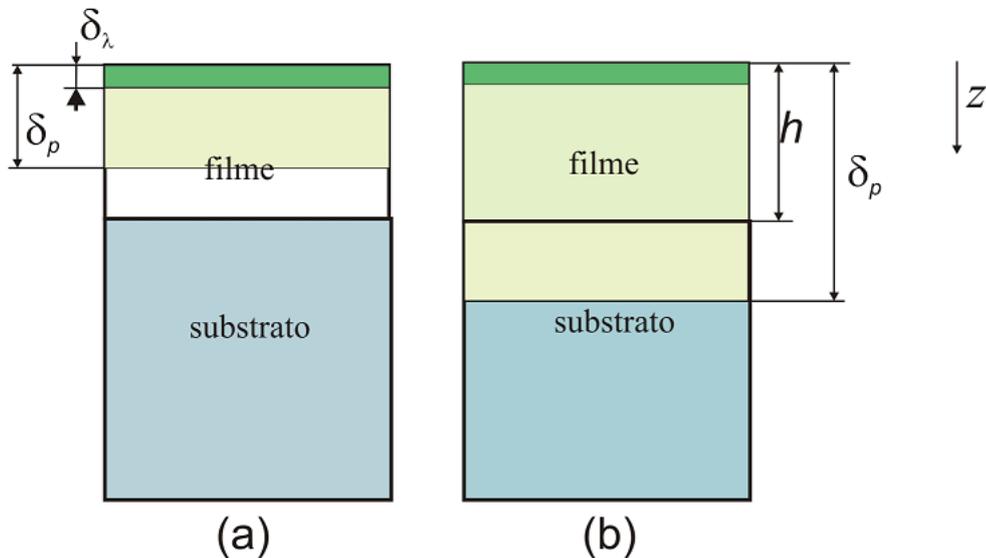


Figura 3.1: (a) camada semi-infinita;(b) camada finita.

Considerando a difusividade do ouro e cobre (materiais a serem utilizados), o comprimento de profundidade térmica é de aproximadamente  $2,5\mu m$ , para largura à meia altura de pulso de aquecimento de  $\sim 40ns$  utilizado neste trabalho.

O problema de condução do calor pode ser simplificado para o caso unidimensional. Isto é razoável, pois o diâmetro do feixe do laser de prova ( $1mm$ ) é muito maior que o comprimento de difusão térmica  $2\sqrt{\alpha\tau_m} \sim 40\mu m$ , em que  $\tau_m$  é a janela temporal analisada [36]. Assim podemos negligenciar as perdas laterais por calor.

Dado que as dimensões características do local de aquecimento são muito maiores ( $\sim 3mm$ ) que o local de incidência do laser de prova ( $\sim 0.5mm$ ) e do comprimento de penetração térmica durante uma medida.

Dessa forma, é aceitável descrever o problema físico através da equação unidimensional do calor [6]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (3.6)$$

A equação diferencial parcial está sujeita às condições iniciais

$$T_i(z, 0) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.7)$$

sendo  $N$  o número de camadas.

$$Q_{ab}(z, t) = k_1 \frac{\partial}{\partial z} T_i(z, t), \quad (3.8)$$

sendo  $Q_{ab}$  o fluxo de energia proveniente do laser de aquecimento.

Supondo perfeito contato térmico temos as seguintes condições de contorno:

$$T_i(z, t) = T_{i+1}(z, t) \quad (3.9)$$

$$k \frac{\partial}{\partial z} T_i(z, t) = k \frac{\partial}{\partial z} T_{i+1}(z, t). \quad (3.10)$$

A refletância está relacionada com a temperatura através do coeficiente da TTR,  $C_{TR}$ , que pode ser encontrado através de uma medida de termomodulação [31], em que uma onda de temperatura é aplicada na amostra e a componente  $AC$  é medida. A variação de temperatura  $\Delta T$  e a variação de refletância  $\Delta R$  são diretamente proporcionais à amplitude de temperatura quando as mudanças de temperatura são relativamente pequenas [32]:

$$C_{TR} = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta R}{\Delta T} \right), \quad (3.11)$$

onde  $C_{TR}$  é o coeficiente da TTR que define a taxa de mudança na refletividade da superfície como função da mudança de temperatura da superfície. Para a maioria dos metais este coeficiente está em torno de  $10^{-4} - 10^{-5}$  por kelvin, para medidas de temperatura utilizando este método .

## Capítulo 4

# TEORIA DA LINHA DE TRANSMISSÃO (TLT)

Na primeira parte do capítulo, será mostrada uma abordagem geral da teoria das linhas de transmissão, após, sua associação com o modelo de condução de calor.

Linhas de transmissão são interconexões que transportam energia eletromagnética de um ponto para outro. Uma linha de transmissão pode ser um cabo coaxial, guias de onda uma linha planar ou de placas paralelas, entre outros [33].

Os problemas de linhas de transmissão são usualmente resolvidos utilizando a Teoria de Campos Eletromagnéticos e Teoria de Circuitos Elétricos, as duas principais teorias nas quais está baseada a engenharia elétrica.

### 4.1 Parâmetros das Linhas de Transmissão

As linhas de transmissão são analisadas em termos dos parâmetros de linha, a resistência por unidade de comprimento,  $R_b$ , a indutância por unidade de comprimento,  $L$ , a condutância por unidade de comprimento,  $G$ , e a capacitância por unidade de comprimento,  $C$  [34].

Algumas considerações com relação à TLT :

1. Os parâmetros de linha  $R_b$ ,  $L$ ,  $G$  e  $C$  não são parâmetros discretos, mas distribuídos ao longo de todo comprimento da linha.
2. Para cada linha, os condutores são caracterizados por  $\sigma_{ct}$  (condutividade elétrica do condutor),  $\mu_{ct}$  (permeabilidade magnética do material),  $\varepsilon_{ct} = \varepsilon_v$  (permissividade elétrica), e o dielétrico homogêneo que separa os condutores é caracterizado por  $\sigma$ ,  $\mu$  e  $\varepsilon$ .
3.  $R$  é a resistência por unidade de comprimento dos condutores utilizados na linha,  $G \neq 1/R_b$ , sendo  $G$  a condutância por unidade de comprimento, devido ao dielétrico que separa os condutores.

De acordo com a Lei de Ampère, um campo magnético  $\vec{H}$  circunda o condutor que conduz a corrente. O vetor de Poynting  $(\vec{E} \times \vec{H})$  aponta ao longo da linha de transmissão. Portanto, o fechamento do interruptor estabelece um campo eletromagnético, que aparece como uma onda eletromagnética (TEM) que se propaga ao longo da linha.

## 4.2 Equações das Linhas de Transmissão

Uma linha de transmissão a dois condutores suporta uma onda EM. Uma propriedade importante das ondas EM está relacionada com a tensão  $V$  e a corrente  $I$ , respectivamente:

$$V = - \int \vec{E} \cdot d\vec{l}, \quad I = \oint \vec{H} \cdot d\vec{l}. \quad (4.1)$$

Examinando uma porção incremental  $\Delta z$  de uma linha de transmissão de dois condutores, deseja-se encontrar o circuito equivalente e obter a equação da linha. Examinado o circuito da Figura 4.1, supomos que a onda se propaga no sentido  $z+$ , do gerador para a carga.

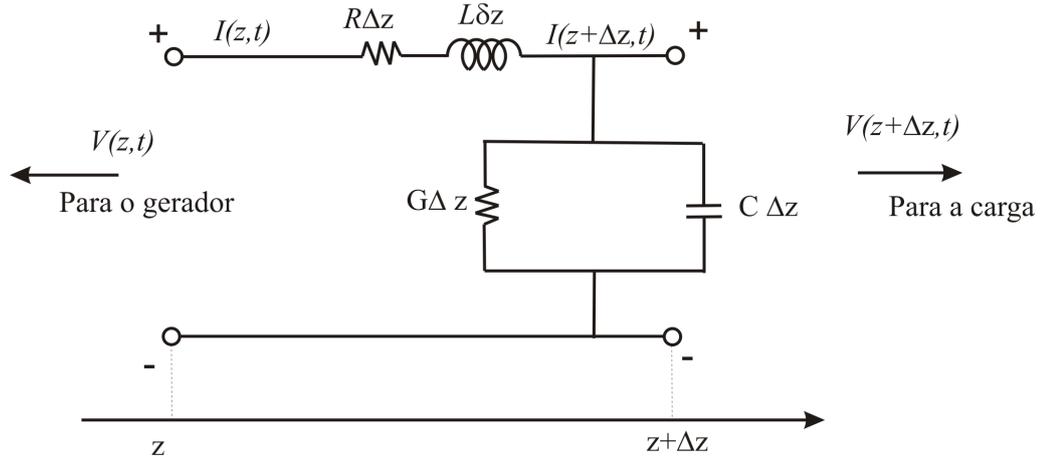


Figura 4.1: Circuito equivalente tipo  $L$  para um comprimento diferencial  $\Delta z$  de uma linha de transmissão a dois condutores.

Pela aplicação da Lei de Kirchhoff de tensão na malha externa do circuito na Figura 4.1, obtemos [34]:

$$V(z, t) = R_b \Delta z I(z, t) + L \Delta z \frac{\partial I(z, t)}{\partial t} + V(z + \Delta z, t) \quad (4.2)$$

ou

$$\frac{V(z + \Delta z, t) - V(z, t)}{\Delta z} = R_b I(z, t) + L \frac{\partial I(z, t)}{\partial t}. \quad (4.3)$$

Tomando o limite da Equação (4.3) conforme  $\Delta z \rightarrow 0$ , tem-se:

$$\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = R_b I(z, t) + L \frac{\partial I(z, t)}{\partial t}. \quad (4.4)$$

De forma análoga, aplica-se a Lei de Kirchhoff para as correntes e obtém-se:

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = G V(z, t) + C \frac{\partial V(z, t)}{\partial t}. \quad (4.5)$$

Supondo dependência temporal harmônica, de tal maneira que:

$$V(z, t) = \text{Re} [V_s(z) \exp(j\omega t)] \quad (4.6)$$

$$I(z, t) = \text{Re} [I_s(z) \exp(j\omega t)], \quad (4.7)$$

sendo  $Re$  a parte real,  $V_s(z)$  e  $I_s(z)$  são as formas fasoriais de  $V(z, t)$  e  $I(z, t)$ , respectivamente, as Equações (4.4) e (4.5) tornam-se:

$$\frac{dV_s}{dz} = (R_b + j\omega L) I_s \quad (4.8)$$

$$\frac{dI_s}{dz} = (G + j\omega C) V_s. \quad (4.9)$$

Para desacoplar  $V_s$  e  $I_s$  nas Equações (4.8) e (4.9), aplica-se a segunda derivada em (4.8) e utilizando (4.9) é obtida:

$$\frac{d^2V_s}{dz^2} - \gamma^2 V_s = 0. \quad (4.10)$$

Em que

$$\gamma = \varphi + j\beta = \sqrt{(R_b + j\omega L)(G + j\omega C)}, \quad (4.11)$$

sendo  $\gamma$  a constante de propagação (em radianos por metro),  $\varphi$  é a constante de atenuação (em neper por metro) e  $\beta$  é a constante de fase (em radianos por metro) [33]. De forma análoga obtemos a equação para a corrente:

$$\frac{d^2I_s}{dz^2} - \gamma^2 I_s = 0. \quad (4.12)$$

Resolvendo as Equações (4.10) e (4.12) obtém-se:

$$V_s(z) = V_o^+ \exp(-\gamma z) + V_o^- \exp(\gamma z) \quad (4.13)$$

$$I_s(z) = I_o^+ \exp(-\gamma z) + I_o^- \exp(\gamma z). \quad (4.14)$$

Os sinais  $+$  e  $-$  representam a onda se movendo ao longo de  $+z$  e  $-z$ , e  $V_o^+$ ,  $V_o^-$ ,  $I_o^+$  e  $I_o^-$  representam as amplitudes de onda. A partir disso, pode ser obtida uma equação para a voltagem instantânea:

$$V(z, t) = Re [V_s(z) \exp j\omega t]. \quad (4.15)$$

Pode-se, então, definir a impedância característica,  $Z_c$ , de uma linha, sendo a razão entre a onda de tensão e a onda de corrente, que se propagam no sentido positivo, em qualquer ponto da linha :

$$Z_c = \frac{V_o^+}{I_o^+} = -\frac{V_o^-}{I_o^-} = \frac{R_b + j\omega L}{\gamma} = \frac{\gamma}{G + j\omega C} \quad (4.16)$$

ou

$$Z_c = \sqrt{\frac{R + j\omega L}{G + j\omega C}} = R_o + jX_o, \quad (4.17)$$

sendo que  $R_o$  e  $X_o$  são partes real e imaginária de  $Z_c$ .  $R_o$  não deve ser confundido com  $R_b$ , pois  $R_b$  é dado em *ohms/m*,  $R_o$  é em *ohms*. Até agora, a linha considerada é a linha com perdas, sendo os condutores que a compõem imperfeitos e o dielétrico no qual estão inseridos com perdas. Existem dois casos especiais: a linha de transmissão sem perdas e a linha de transmissão sem distorção.

No caso para linhas sem perdas [34], os condutores da linha são perfeitos ( $\sigma_c \approx \infty$ ) e o meio dielétrico que os separa é sem perdas  $\sigma \simeq 0$ . Dessa forma,  $R_b = G = 0$ .

As Equações (4.11) e (4.17) tornam-se:

$$\varphi = 0, \quad \gamma = j\beta = j\omega\sqrt{LC} \quad (4.18)$$

$$X_o = 0, \quad Z_c = R_o = \sqrt{\frac{L}{C}}. \quad (4.19)$$

Em uma linha sem distorção, a constante de atenuação  $\varphi$  é independente da frequência, enquanto a constante de fase  $\beta$  é linearmente dependente da frequência. Os parâmetros da linha são:

$$\frac{R_b}{L} = \frac{G}{C}. \quad (4.20)$$

Dessa forma:

$$\gamma = \sqrt{R_b G} \left( 1 + \frac{j\omega C}{G} \right) = \varphi + j\beta \quad (4.21)$$

ou

$$\varphi = \sqrt{R_b G}, \quad \beta = \omega\sqrt{LC}. \quad (4.22)$$

Assim, a impedância de entrada fica:

$$Z_c = R_o + jX_o, \quad R_c = \sqrt{\frac{R_b}{G}}. \quad (4.23)$$

### 4.2.1 Impedância de entrada e coeficiente de reflexão

Considere uma linha de transmissão de comprimento  $l$ , caracterizada por  $\gamma$  e  $Z_c$ , conectada a uma resistência de leitura,  $Z_L$ , conforme Figura 4.2.

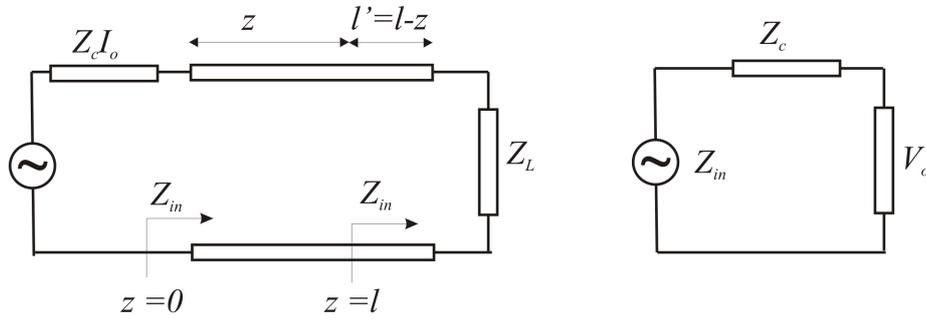


Figura 4.2: Impedância de entrada de uma linha de transmissão.

Para o gerador, a linha é vista como uma carga com impedância de entrada  $Z_{in}$ . Estendendo a linha de transmissão desde  $z = 0$  no gerador até  $z = l$ , na carga são necessárias as ondas de tensão e de corrente, dadas pelas Equações (4.24) e (4.25):

$$V_s(z) = V_o^+ \exp(-\gamma z) + V_o^- \exp(\gamma z), \quad (4.24)$$

$$I_s(z) = \frac{V_o^+}{Z_c} \exp(-\gamma z) + \frac{V_o^-}{Z_c} \exp(\gamma z). \quad (4.25)$$

Para encontrar  $V_o^+$  e  $V_o^-$ , as condições nos terminais devem ser dadas. Por exemplo, sendo as condições na entrada da linha:

$$V_o = V(z = 0), \quad I_o = I(z = 0). \quad (4.26)$$

Substituindo estas condições nas Equações (4.24) e (4.25), tem-se:

$$V_o^+ = \frac{1}{2} (V_o + Z_c I_o), \quad (4.27)$$

$$V_o^- = \frac{1}{2} (V_o - Z_c I_o). \quad (4.28)$$

Dadas as condições na resistência de leitura:

$$V_L = V(z = l), \quad I_L = I(z = l). \quad (4.29)$$

Substituindo estas condições nas Equações (4.24) e (4.25), obtém-se:

$$V_o^+ = \frac{1}{2} (V_L + Z_c I_L) \exp(\gamma l), \quad (4.30)$$

$$V_o^- = \frac{1}{2} (V_L - Z_c I_L) \exp(-\gamma l). \quad (4.31)$$

As Equações (4.24) e (4.25) levam a:

$$Z_{in} = \frac{V_s(z)}{I_s(z)} = \frac{Z_c (V_o^+ + V_o^-)}{V_o^+ - V_o^-}. \quad (4.32)$$

Substituindo a Equação (4.30) na Equação (4.32):

$$Z_{in} = Z_c \left[ \frac{Z_L + Z_c \tanh \gamma l}{Z_c + Z_L \tanh \gamma l} \right]. \quad (4.33)$$

O coeficiente de reflexão da tensão  $\Gamma$  é a razão entre a onda refletida e a incidente da tensão na carga, ou seja:

$$\Gamma = \frac{V_o^- \exp(\gamma l)}{V_o^+ \exp(-\gamma l)}. \quad (4.34)$$

Utilizando a Equação (4.30) na Equação (4.34), e sabendo que  $V_L = Z_L I_L$ , obtém-se:

$$\Gamma = \frac{Z_L - Z_c}{Z_L + Z_c}. \quad (4.35)$$

### 4.3 Modelo da Linha de transmissão e a Equação do Calor

Para resolver a equação de Fourier, utiliza-se uma analogia entre a condução elétrica e a térmica através da teoria da linha de transmissão proposta por Hui e Tan [35]. A solução no domínio da frequência para um sistema multicamada pode ser obtida através da solução no domínio do tempo, utilizando a inversa da Transformada de Laplace.

O sistema de referência está esquematizado na Figura 4.3.

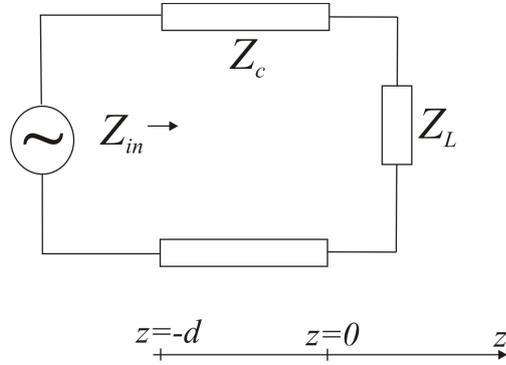


Figura 4.3: Linha de transmissão terminada em uma resistência de leitura  $Z_L$ .

Usando as Transformadas de Hankel e Laplace e as condições de contorno anteriormente definidas no Capítulo 3, obtém-se a Transformada de Laplace da função temperatura no domínio da frequência espacial  $\bar{\theta}(\beta, s)$  [36, 37]:

$$\frac{d^2}{dz^2} \bar{\theta}(\beta, z, s) - (\alpha^{-1}s + \beta^2) \bar{\theta}(\beta, z, s) = 0 \quad (4.36)$$

$$\bar{\theta}(\beta, z, s) = \bar{\theta}_{i+1}(\beta, z, s) \quad (4.37)$$

$$\kappa_i \frac{d}{dz} \bar{\theta}(\beta, z, s) = \kappa_{i+1} \frac{d}{dz} \bar{\theta}_{i+1}(\beta, z, s) \quad (4.38)$$

$$\kappa_i \frac{d}{dz} \bar{\theta}(\beta, z, s) = Q_{ab}(\beta, s) \quad (4.39)$$

$$\theta_{N+1}(\beta, z, s) = 0. \quad (4.40)$$

$$Q_{ab}(\beta, s) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{t_m}{w - ws} \right) \right) \right] \exp \left[ -t_m s + \frac{w^2 s^2}{2} \right], \quad (4.41)$$

sendo as constantes  $t_m$  e  $w$  determinadas no Capítulo 5.

A evolução da temperatura  $\bar{\varepsilon}(z, s)$ , a qual é a Transformada de Laplace no domínio do tempo,  $\bar{\varepsilon}(z, s)$ , é equivalente à voltagem  $V(z)$ , e o fluxo de calor  $\kappa \frac{d\varepsilon}{dz}$  à corrente  $I(z)$  na qual  $\kappa$  é condutividade térmica,  $t$  é o tempo e  $s$  é a freqüência:

$$\frac{dV}{dz} = -\frac{1}{\kappa} I(z), \quad (4.42)$$

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\rho c_p s V(s). \quad (4.43)$$

A Equação (4.42) é basicamente a definição de fluxo de calor e a Equação (4.43) é a equação do calor no domínio da freqüência. Se a Equação (4.42) for diferenciada com relação a  $z$  e então substituímos na expressão (4.43), a equação para voltagem será obtida. Da mesma forma, a equação da corrente pode ser obtida pela diferenciação da Equação (4.43) com relação a  $z$ , e a substituição da mesma na Equação (4.42):

$$\frac{dV^2}{dz^2} - \gamma^2 V(z) = 0 \quad (4.44)$$

$$\frac{dI^2(z)}{dz^2} - \gamma^2 I(z) = 0. \quad (4.45)$$

Sendo:

$$\gamma = \sqrt{\alpha^{-1}s + \beta^2}. \quad (4.46)$$

$\gamma$  é equivalente à constante de propagação complexa.

As soluções das Equações (4.44) e (4.45) são:

$$V(z) = V_o^+ \exp(-\gamma z) + V_o^- \exp(\gamma z) \quad (4.47)$$

$$I(z) = I_o^+ \exp(-\gamma z) + I_o^- \exp(\gamma z), \quad (4.48)$$

onde a  $\exp(-\gamma z)$  representa a propagação da onda incidente na direção positiva com amplitudes complexas  $V_o^+$  e  $I_o^+$  para a dependência do tempo. O termo  $\exp(\gamma z)$  representa as ondas refletidas na direção negativa de  $z$  com amplitudes complexas  $V_o^-$  e  $I_o^-$ .

Substituindo a Equação (4.42) na Equação (4.43), temos a corrente da linha:

$$I(z) = \kappa\gamma [V_o^+ \exp(-\gamma z) + V_o^- \exp(\gamma z)] \quad (4.49)$$

$$Z_c = \frac{1}{Y_c} = \frac{1}{\kappa\gamma}. \quad (4.50)$$

Para relacionar a voltagem e a corrente de linha:

$$\frac{V_o^+}{I_o^+} = Z_c = \frac{1}{Y_c} = -\frac{V_o^-}{I_o^-}. \quad (4.51)$$

Se a linha termina em uma impedância arbitrária de leitura  $Z_L \neq Z_c$  em  $z = 0$  como mostrado na Figura 4.3, a razão da voltagem e corrente de leitura deve ser  $Z_L$ . Das Equações (4.47) e (4.49) temos:

$$Z_L = \frac{V_o}{I_o} = \frac{V_o^+ + V_o^-}{V_o^+ - V_o^-} Z_c. \quad (4.52)$$

Define-se o coeficiente de reflexão como a amplitude da onda de voltagem refletida normalizada para a amplitude de onda incidente. Desta definição determina-se o coeficiente de voltagem de reflexão  $\Gamma$  em  $z = 0$ , dado por:

$$\Gamma_o = \frac{V_o^-}{V_o^+} = \frac{Z_L - Z_c}{Z_L + Z_c} = \frac{\bar{z}_L - 1}{\bar{z}_L + 1}, \quad (4.53)$$

onde  $\bar{z}_L = Z_c^{-1}Z_L$  é a impedância de leitura normalizada com relação a impedância característica da linha. Então, para  $z < 0$ , a voltagem total e a corrente de linha podem ser escritas:

$$V(z) = V_o^+ [\exp(-\gamma z) + \Gamma \exp(\gamma z)] \quad (4.54)$$

$$I(z) = Y_c V^+ [\exp(-\gamma z) - \Gamma \exp(\gamma z)]. \quad (4.55)$$

O coeficiente de reflexão  $\Gamma$  em  $z = -d$  da leitura é dado por:

$$\Gamma(d) = \frac{V_o^- \exp(-\gamma d)}{V_o^+ \exp(\gamma d)} = \Gamma_o \exp(-2\gamma d). \quad (4.56)$$

A correspondente impedância de entrada é:

$$Z_{in}(d) = \frac{1 + \Gamma(d)}{1 - \Gamma(d)} = Z_c \frac{Z_L + Z_c \tanh \gamma d}{Z_c + Z_L \tanh \gamma d}. \quad (4.57)$$

A impedância de entrada é obtida:

$$\bar{z}_{in}(d) = \frac{\bar{z}_L + \tanh \gamma d}{1 + \bar{z}_L \tanh \gamma d}. \quad (4.58)$$

Assim, poderemos obter as fórmulas para admitância:

$$Y_{in}(d) = Y_c \frac{Y_L + Y_c \tanh \gamma d}{Y_c + Y_L \tanh \gamma d} \quad (4.59)$$

$$\bar{y}_{in}(d) = \frac{\bar{y}_L + \tanh \gamma d}{1 + \bar{y}_L \tanh \gamma d}. \quad (4.60)$$

A temperatura na superfície do filme ou voltagem em  $z = -d$  é dada por:

$$V(-d) = Q_{ab}(s) Z_{in}(-d), \quad (4.61)$$

em que  $V(-d)$  corresponde à evolução da temperatura no domínio da frequência,  $\bar{\theta}(z, s)$ .

Para encontrar esta evolução no domínio do tempo  $T(z, t)$  aplica-se a inversa da Transformada de Laplace:

$$T(-d, t) = \frac{1}{2\pi j} \int \bar{\theta}(z, s) \exp(s, t) ds. \quad (4.62)$$

### 4.3.1 Modelo da Linha de Transmissão Aplicado a um Sistema de duas Camadas

Para um sistema de duas camadas, isto é equivalente ao modelo de linha de transmissão em duas componentes (Figura 4.4). A impedância de entrada  $Z_{in}(-d_1 - d_2)$  no topo da amostra compósita é [36]:

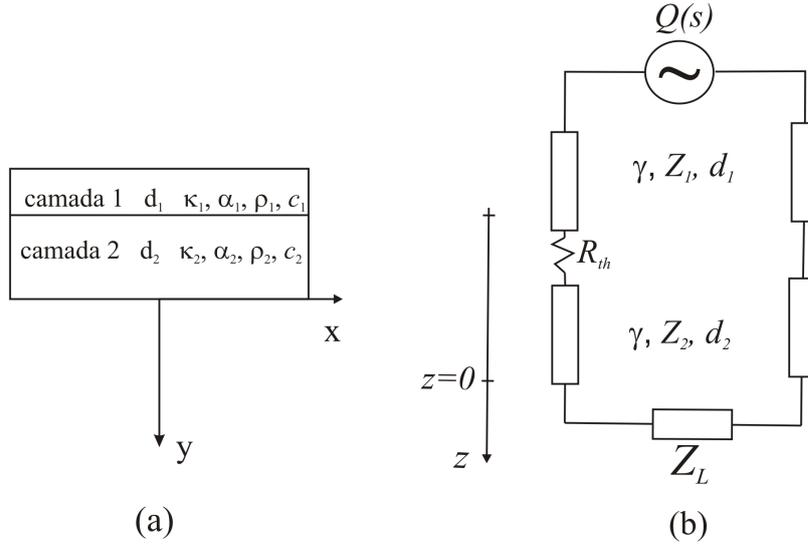


Figura 4.4: (a) Meio composto com duas camadas e com resistência térmica entre elas. (b) Seu equivalente na representação em linha de transmissão.

$$Z_{in}(-d_1 - d_2) = Z_{1c} \left( \frac{Z_{2c}(Z_L + Z_{2c} \tanh \gamma_2 d_2) + Z_{1c}(Z_{2c} + Z_L \tanh \gamma_2 d_2) \tanh \gamma_1 d_1}{Z_{1c}(Z_{2c} + Z_L \tanh \gamma_2 d_2) + Z_{2c}(Z_L + Z_{2c} \tanh \gamma_2 d_2) \tanh \gamma_1 d_1} \right), \quad (4.63)$$

onde  $Z_{1c} = 1/\kappa_1 \gamma_1$  e  $Z_{2c} = 1/\kappa_2 \gamma_2$  são as impedâncias da camada 1 e 2, respectivamente.

A existência de resistência térmica entre as duas camadas pode ser modelada como um elemento extra  $R_T$ , em série entre as duas componentes na linha de transmissão. Com a inclusão de  $R_T$ , a impedância de entrada fica

$$Z_{in}(-d_1 - d_2) = Z_{1c} \left( \frac{Z_{2c}(Z_L + Z_{2c} \tanh \gamma_2 d_2) + (Z_{2c} + Z_L \tanh \gamma_2 d_2)(Z_{1c} \tanh \gamma_1 d_1 + R_T)}{(Z_{1c} + R_{TH} \tanh \gamma_1 d_1)(Z_{2c} + Z_L \tanh \gamma_2 d_2) + Z_{2c}(Z_L + Z_{2c} \tanh \gamma_2 d_2) \tanh \gamma_1 d_1} \right). \quad (4.64)$$

No caso em que o contato entre as duas camadas é perfeito,  $R_T = 0$  e a Equação (4.64) se reduz à Equação (4.63) .

**Condição Adiabática,**  $\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial z}(z = 0) = 0$

A condição adiabática em  $z = 0$  corresponde a um circuito aberto,  $Z_L = \infty$ . Para

este caso, a Equação (4.64) se reduz para:

$$Z_{in}(-d_1 - d_2) = Z_{1c} \left( \frac{Z_{2c} + Z_{1c} \tanh \gamma_1 d_1 \tanh \gamma_2 d_2 + R_T \tanh \gamma_2 d_2}{Z_{1c} \tanh \gamma_2 d_2 + Z_{2c} \tanh \gamma_1 d_1 + R_T \tanh \gamma_1 d_1 \tanh \gamma_2 d_2} \right). \quad (4.65)$$

Substituindo a expressão  $Z_{1c}=1/\kappa_1\gamma_1$  e  $Z_{2c}=1/\kappa_2\gamma_2$  e utilizando a definição de efusividade,  $e_i = \kappa_i/\sqrt{\alpha_i}$ ,  $e_{21} = e_2/e_1$  e  $\eta = d_i/\sqrt{\alpha_i}$ , com  $i = 1, 2$ , a impedância de entrada pode ser expressa:

$$Z_{in}(-d_1 - d_2)_{adiab} = \frac{1}{e_1\sqrt{s}} \left( \frac{\cosh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s} + e_{21} \sinh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s} + R_T \cosh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s}}{\sinh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s} + e_{21} \cosh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s} + R_T e_2 \sinh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s}} \right), \quad (4.66)$$

que está de acordo com a solução obtida por Balageas [29].

### Condição Isotérmica, $\bar{\theta}(z = 0, s)$

A condição isotérmica em  $z = 0$  corresponde a uma situação de curto circuito,  $Z_L = 0$ .

A Equação (4.64) se reduz a:

$$Z_{in}(-d_1 - d_2) = Z_{1c} \left( \frac{Z_{1c} \tanh \gamma_1 d_1 + R_T + Z_{2c} \tanh \gamma_2 d_2}{Z_{1c} + Z_{2c} \tanh \gamma_1 d_1 \tanh \gamma_2 d_2 + R_T \tanh \gamma_1 d_1} \right). \quad (4.67)$$

Novamente, substituindo a expressão  $Z_{1c}=1/\kappa_1\gamma_1$  e  $Z_{2c}=1/\kappa_2\gamma_2$  na Equação (4.67) e expressando  $Z_{in}(-d_1 - d_2)$  em termos de  $e_i$  e  $\eta_i$  temos:

$$Z_{in}(-d_1 - d_2)_{isot} = \frac{1}{e_1\sqrt{s}} \left( \frac{\cosh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s} + e_{21} \sinh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s} + R_T \cosh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s}}{\sinh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s} + e_{21} \cosh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s} + R_T e_2 \sinh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s}} \right). \quad (4.68)$$

No caso em que a espessura da segunda camada tende ao infinito,  $d_2 \rightarrow \infty$ ,  $\eta_2 \rightarrow \infty$ , então ambas as expressões adiabáticas e isotérmica se reduzem para a mesma expressão:

$$Z_{in}(-d_1 - d_2)_{isot} =$$

$$\frac{1}{e_1\sqrt{s}} \left( \frac{\cosh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s} + e_{21} \sinh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s} + R_T \cosh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s}}{\sinh \eta_1\sqrt{s} \cosh \eta_2\sqrt{s} + e_{21} \cosh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s} + R_T e_2 \sinh \eta_1\sqrt{s} \sinh \eta_2\sqrt{s}} \right). \quad (4.69)$$

No caso as duas condições de contorno levam à mesma expressão. A partir dessa expressão, obtemos  $Z_{in}$  para substituir em (4.61) e obter a Transformada de Laplace da variação da temperatura. Para realizar a inversa da Transformada de Laplace, será utilizado um método numérico descrito no próximo capítulo.

# Capítulo 5

## APARATO EXPERIMENTAL E MODELAMENTO

Na primeira parte do capítulo, tem-se o esquema do arranjo experimental, desde a elaboração dos circuitos até as precauções necessárias para a aplicação das condições de contorno requeridas da equação unidimensional para condução do calor de Fourier. É determinada a função gaussiana que melhor se ajusta à função aquecimento. Na segunda parte é mostrado o modelamento, em que testes foram realizados antes da sua comparação com as medidas mostradas no Capítulo 6, realizando a simulação com valores já conhecidos da literatura.

### 5.1 Aparato experimental

O princípio básico do método TTR é aquecer a amostra por um laser pulsado, enquanto o laser de prova tem sua refletância alterada devido ao aquecimento do material. Como mostrado na Figura 5.1, o laser de aquecimento é, normalmente, um laser pulsado de curta duração. No caso, a amostra é aquecida com um laser de Nd-YAG com  $20Hz$  de taxa de repetição, com largura à meia altura de  $\sim 40ns$  e diâmetro de  $\sim 3mm$ , o laser de prova é de He-Ne e o diâmetro menor que  $0.5mm$ .

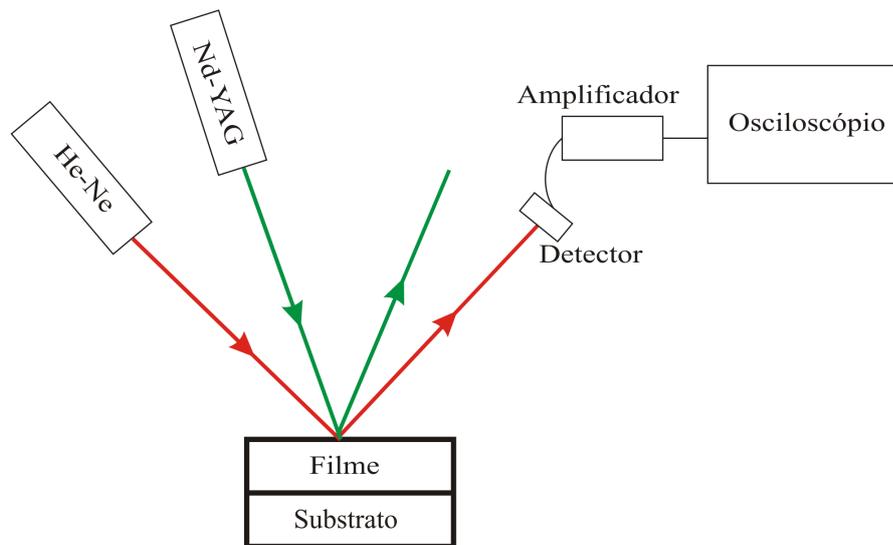


Figura 5.1: Esquema experimental da TTR.

Durante cada pulso, um dado volume abaixo da amostra irradiada aquece devido à energia da luz absorvida. Depois de cada pulso, a amostra esfria até atingir a temperatura ambiente. Durante este processo, um laser de prova de He-Ne ( $30mW$  de potência) é refletido da superfície da amostra e sua refletância medida em um fotodetector.

Uma das partes mais desafiadoras do trabalho é detectar o sinal, pois o transiente de temperatura é da ordem de nanossegundos. Para isso, um fotodetector PIN (SGD-040/EG&G) foi utilizado, cujo circuito é mostrado na Figura 5.2, onde  $A$  é o cátodo de área ativa,  $G$  é o cátodo do tipo anel de guarda, e  $C$  é a resistência de leitura, sendo a área de detecção é de aproximadamente  $1mm^2$ . O anel de guarda é um fino anel que circunda a área ativa e serve para diminuir o ruído do sinal adquirido. A voltagem reversa utilizada foi de  $108V$  o que corresponde a uma resposta de  $3ns$ .

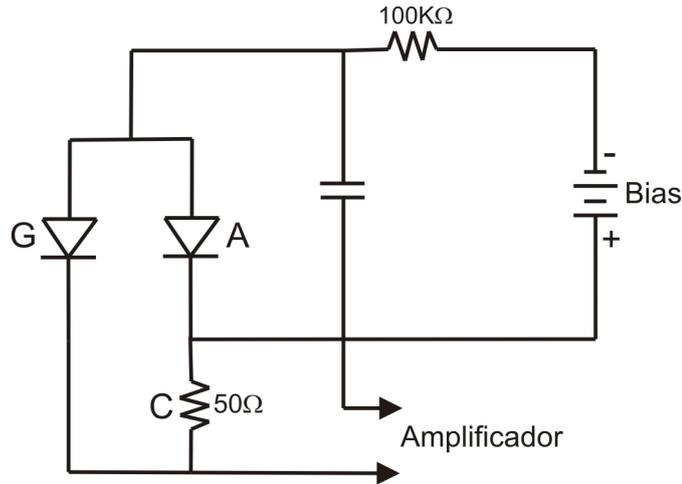
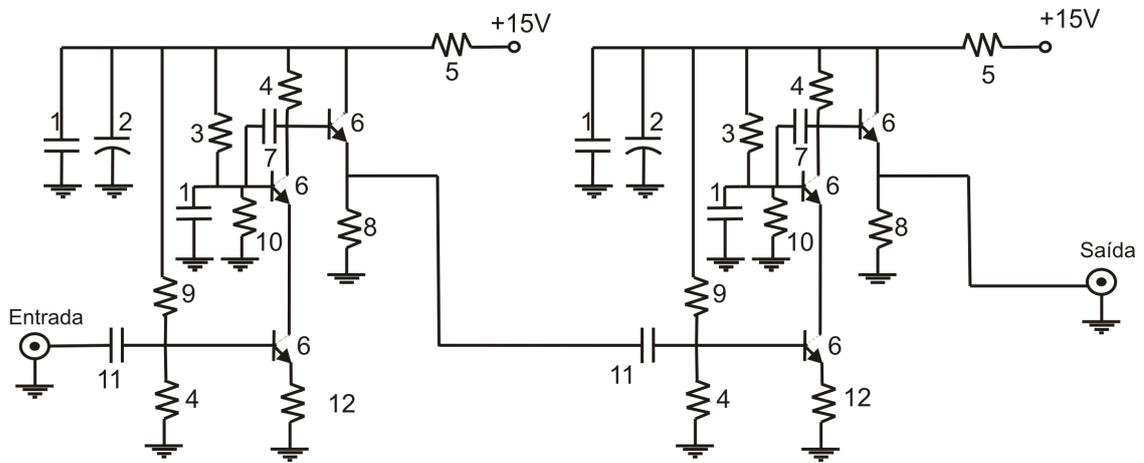


Figura 5.2: Esquema experimental do detector PIN SGD-040/EG&G.

Mas, sem amplificação, não foi possível detectar a variação da refletância. Por isso, um amplificador com ganho de  $(10 \times 10)$  vezes e faixa de frequência de  $20MHz$  foi desenvolvido no setor de eletrônica na UFRGS, cujo circuito é mostrado na Figura 5.3.



- |                      |                     |                       |
|----------------------|---------------------|-----------------------|
| 1 Capacitor de 100nF | 5 Resistor de 10Ω   | 9 Resistor de 4,7kΩ   |
| 2 Capacitor de 100μF | 6 Transistor 2N2369 | 10 Resistor de 1,8kΩ  |
| 3 Resistor de 3kΩ    | 7 Capacitor de 22pF | 11 Capacitor de 220nF |
| 4 Resistor de 390Ω   | 8 Resistor de 1kΩ   | 12 Capacitor de 100nF |

Figura 5.3: Circuito do amplificador.

O amplificador foi testado através do sinal do laser de Nd-YAG (Figura 5.4) e comparado com sinal sem amplificação (Figura 5.5), para verificar se o amplificador não

distorcia o sinal original. Observa-se que as duas curvas são semelhantes.

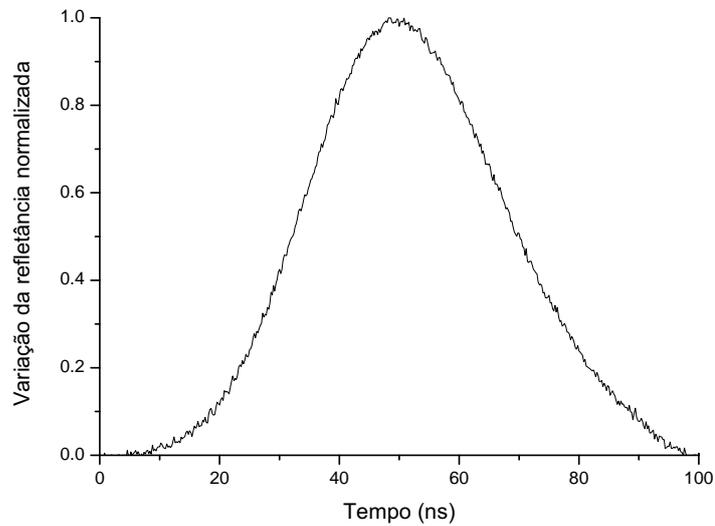


Figura 5.4: Variação da refletância normalizada do laser de aquecimento no amplificador com o detector SGD-040 e tensão reversa de 108V.

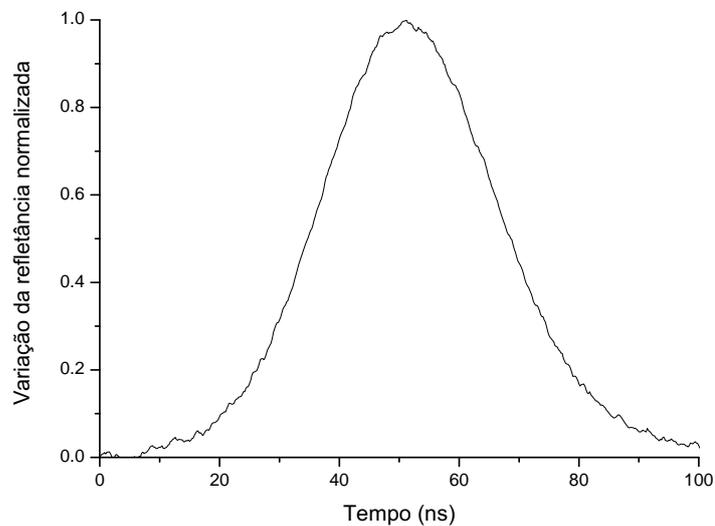


Figura 5.5: Variação da refletância normalizada do laser de aquecimento sobre o detector SGD-040 sob tensão reversa de 108V, sem o amplificador.

Para garantir a aplicabilidade do modelo unidimensional para condução do calor, em que o diâmetro do feixe de prova deve ser bem menor que o diâmetro do feixe de aquecimento, foi utilizada uma lente convergente de foco  $5\text{cm}$  para o laser de prova, antes que este fosse refletido pela amostra. Como a área de incidência sobre o detector era da ordem

de  $mm^2$ , uma outra lente convergente de foco  $\sim 2cm$  foi colocada na posição focal para garantir que todo sinal refletido chegasse no detector.

Para aquecer a amostra uma lente convergente de  $20cm$  de foco foi utilizada para direcionar o feixe de aquecimento que possui diâmetro aproximado de  $\sim 7mm$ . A posição exata da lente com relação à amostra dependia da espessura da camada sobre a qual incidia o feixe de aquecimento, cujo objetivo era maximizar a resposta, mas não aplicar uma potência com relação à área que danificasse a amostra analisada. Uma outra preocupação, foi a de garantir a aplicabilidade do modelo unidimensional de condução do calor fazendo com que o diâmetro do feixe de aquecimento fosse maior que o diâmetro do feixe de prova. Em nenhuma situação o filme a ser analisado ficou exatamente na posição focal, pois ocorria a ablação. Por isso, a lente foi posicionada de forma que a amostra ficasse alguns centímetros ( $\sim 4cm$ ) além da distância focal.

Outro cuidado com o aparato experimental está relacionado com a saturação do sinal no detector. No caso de filmes de cobre evaporados por PVD, foi necessário utilizar um atenuador no feixe de prova antes de sua incidência sobre a amostra, já que este estava saturando o detector e deturpando o sinal. No caso da medida para filmes mais porosos como, por exemplo, os filmes de cobre obtidos por GLAD (Glancing Angle Deposition) e comentados no último capítulo, não foi necessário utilizar o atenuador, já que sua superfície espalhou uma boa parte do laser de prova.

Um filtro para bloquear o infravermelho foi colocado antes do laser de Nd-YAG passar pela lente, já que o sinal de  $532nm$  continha o primeiro harmônico em  $1064nm$  e que estava aquecendo a amostra. Porém, apesar do aquecimento pelo infravermelho ter sido evitado, sinais espúrios estavam chegando no detector. Por isso, mais um atenuador de infravermelho foi posicionado antes do detector.

Como o feixe de aquecimento era muito intenso e observou-se seu espalhamento, foi colocado, junto ao detector, um filtro para bloquear o comprimento de onda de  $532nm$ , para evitar que este influenciasse na medida de variação da refletância da amostra.

Com o sinal detectado do Nd-YAG, foi feito um ajuste para determinar a função gaussiana que melhor se adaptava ao sinal, com o objetivo de determinar a Transformada

de Laplace da função de aquecimento, necessária para a Equação (4.61).

## 5.2 Função Aquecimento

O sinal do laser de aquecimento foi obtido por um detector AR-S1 (Figura 5.6) , que também possui resposta rápida, e comparado com o sinal obtido pelo SGD-040 (Figura 5.5) para verificar o bom funcionamento do detector .

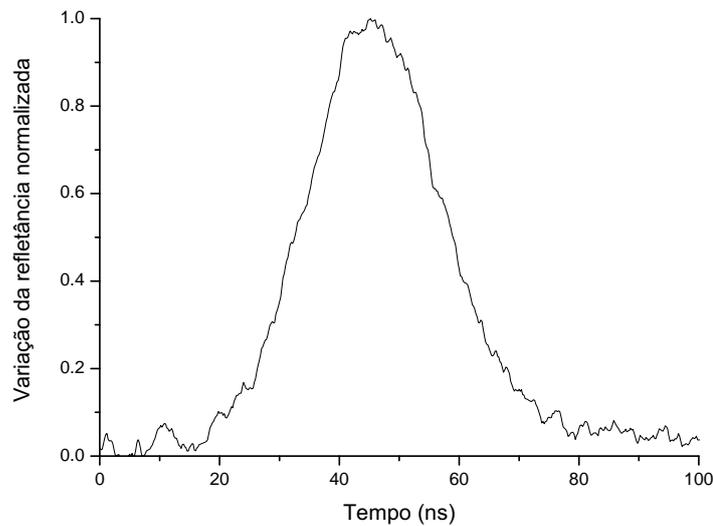


Figura 5.6: Variação da refletância normalizada do sinal do laser de aquecimento no detector AR-S1.

Foi realizado o ajuste de uma gaussiana, como mostrado na Figura 5.7, cuja função é descrita a seguir:

$$f = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -2 \left( \frac{t - t_m}{w} \right)^2 \right], \quad (5.1)$$

e cujos parâmetros correspondem aos seguintes valores:  $w = 1,444 \times 10^{-8}s$  e  $t_m = 8,11 \times 10^{-7}s$ .

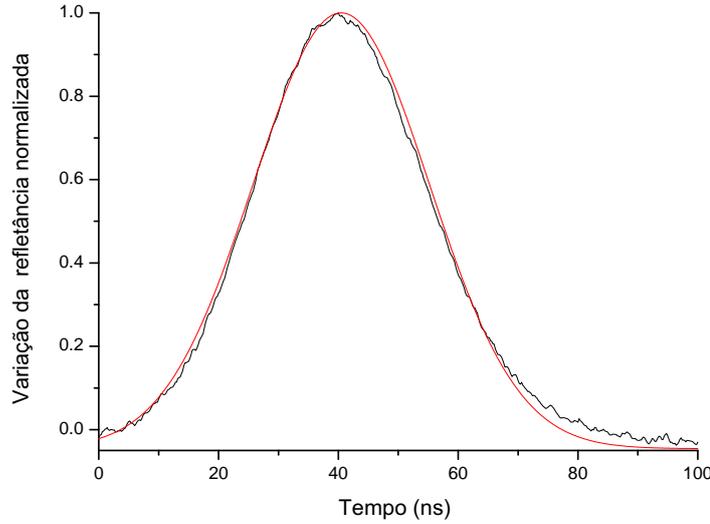


Figura 5.7: Gaussiana para ajuste da função de aquecimento.

A Transformada de Laplace para a Equação 5.1, utilizada como função de aquecimento, pode ser escrita:

$$Q_{ab} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{t_m}{w - ws} \right) \right) \right] \exp \left[ -t_m s + \frac{w^2 s^2}{2} \right], \quad (5.2)$$

cuja Transformada será utilizada na simulação.

Substituindo a Equação (4.69) e (5.2) em (4.61), obtemos a Transformada da função de temperatura para um sistema de duas camadas. Para realizar a inversa da Transformada de Laplace, utilizou-se o Método Stehfest.

### 5.3 Testes da simulação

Antes de utilizar o método Stehfest nas medidas realizadas nos filmes de cobre, a simulação foi testada com as funções presentes na referência [38]. A simulação foi elaborada através do software DEV-C 4.9.9-2 e seu esquema está presente no Apêndice A.

Na tabela a seguir, segue um comparativo dos valores obtidos pelo artigo e pelo programa elaborado para a dissertação, sendo: VT os valores obtidos diretamente da  $F(t)$ , substituindo os valores de tempo diretamente, V1 os valores obtidos por Stehfest utilizando o mesmo método numérico para resolução da inversa da transformada de Laplace

e V2 os valores obtidos pela presente simulação.

	$F(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}}$	$F(s) = \frac{1}{\sqrt{s}}$		$F(t) = \exp^{-t}$	$F(s) = \frac{1}{(s+1)}$	
	VT	V1	V2	VT	V1	V2
1	0,56419	0,56555	0,56419	0,36788	0,36798	0,36788
2	0,39894	0,39912	0,39894	0,13534	0,13534	0,13534
3	0,32574	0,32655	0,32573	0,04979	0,05043	0,04979
4	0,28209	0,28278	0,28210	0,01832	0,01849	0,01831
5	0,25231	0,25174	0,25231	0,00674	0,00640	0,00674
6	0,23333	0,22989	0,23033	0,00248	0,00195	0,00248
7	0,21321	0,21322	0,21324	0,00091	0,00036	9,15285E-4
8	0,19947	0,19956	0,19947	0,00034	-0,00006	3,41266E-4
9	0,18806	0,18806	0,18806	0,00012	-0,00047	1,29615E-4
10	0,17841	0,17841	0,17841	0,00005	-0,00020	4,99785E-5

Tabela 5.1: VT os valores obtidos diretamente da  $F(t)$ , V1 os valores obtidos por Stehfest [38] e V2 os valores obtidos pela presente simulação.

Observa-se na tabela, que o programa desenvolvido para o presente trabalho se aproxima mais do valor VT que V1. Isto pode ter ocorrido, pois a precisão das variáveis utilizadas no software são do tipo dupla, estas possuem precisão de 16 casas decimais e já na referência [38] a precisão utilizada foi de 8 casas decimais.

Após verificado o programa, foi realizada a inversa da Transformada de Laplace da Equação para duas camadas, utilizando os dados utilizados no artigo por Chen e Hui [36], para verificar se a função normalizada de temperatura poderia ser reproduzida pela simulação.

Na Figura 5.8, observa-se a variação da refletância normalizada obtida pelos autores em uma amostra constituída de uma camada de ouro, com espessura de  $1,5\mu m$ , sobre uma camada de  $80nm$  TAC (carbono amorfo tetraédrico), ambos depositados em um substrato de silício. Para o gráfico obtido, utilizou-se uma função gaussiana de aquecimento, a condutividade térmica do ouro ( $228W/m.K$ ), a condutividade térmica do silício

( $148\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) e resistência térmica  $R_T$  de  $4,14 \times 10^{-8} \text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ .

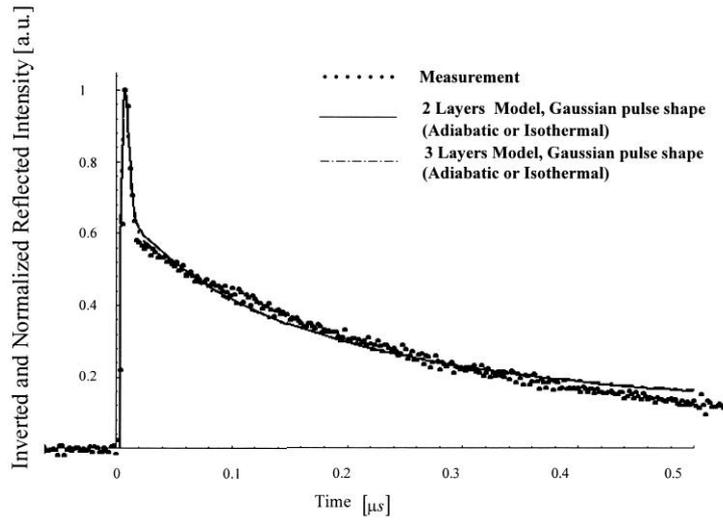


Figura 5.8: Transiente de temperatura de Au/TAC/Si, usando um pulso gaussiano de aquecimento [36].

A Figura 5.9 mostra o gráfico obtido com os mesmos parâmetros de Chen and Hui, onde pode-se notar que a simulação reproduziu os resultados obtidos pelos autores.

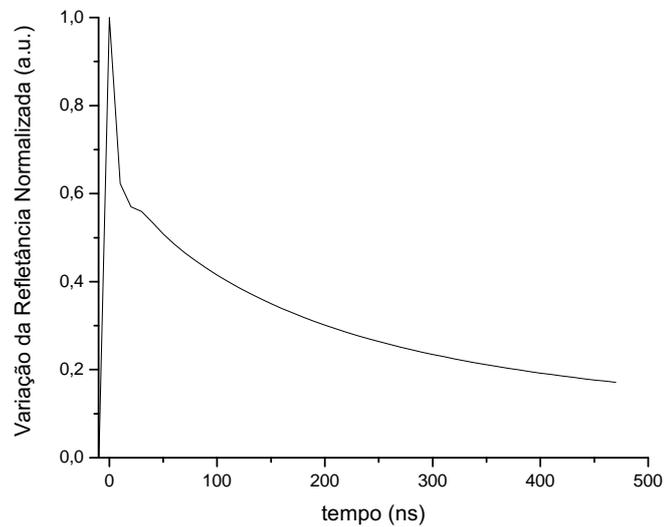


Figura 5.9: Teste do programa utilizando dados da Referência [36].

O próximo passo foi verificar a condutividade térmica para filmes de cobre.

## Capítulo 6

# RESULTADOS E ANÁLISE

# TEÓRICO-EXPERIMENTAL

Na primeira parte desse capítulo, são mostrados os resultados obtidos para o filme de ouro, o método empregado para determinar o valor da sua condutividade térmica e a tentativa de determinação da condutividade térmica do substrato de silício. A influência da camada de sílica que se forma sobre o silício também foi analisada. Na segunda parte, são mostrados os resultados para filmes de cobre e discutidas causas possíveis da discrepância entre as medidas e os resultados iniciais obtidos através da simulação.

### 6.1 Análise dos resultados obtidos para o filme de ouro

Na Figura 6.1, tem-se a temperatura normalizada para um filme de ouro com  $4.6 \pm 0.1 \mu m$  de espessura sobre substrato de silício. O filme de ouro foi produzido por PVD (*physical vapor deposition*) térmico resistivo (Figura 6.2), em que um fluxo de partículas evapora até atingir o substrato devido ao efeito Joule. A espessura foi medida por perfilometria (perfilômetro XP-2 Ambios Technology).

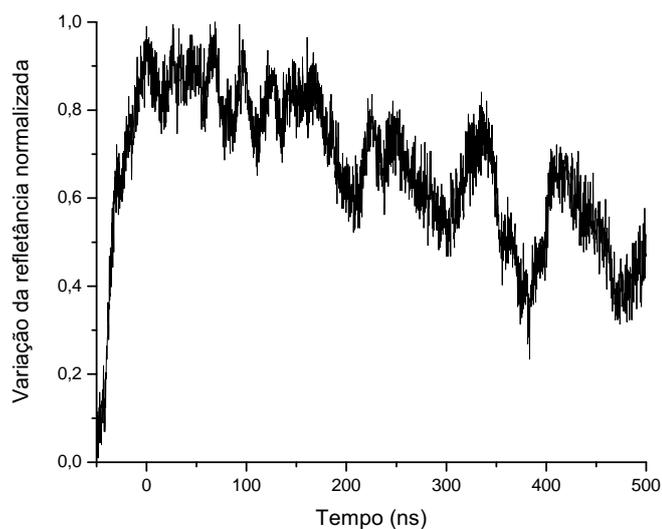


Figura 6.1: Variação da refletância normalizada para um filme de ouro com  $4.6\mu m$  de espessura sobre substrato de silício.

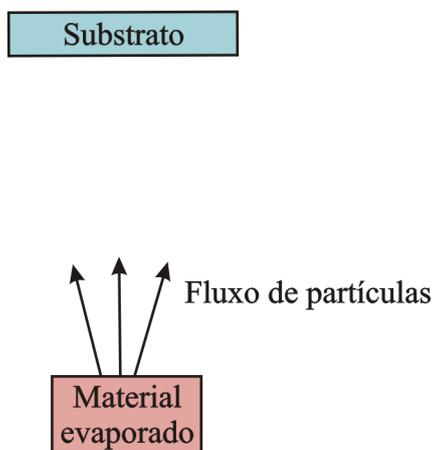


Figura 6.2: Princípio do processo de obtenção dos filmes por PVD térmico resistivo.

Antes de determinar a condutividade térmica do filme de ouro, foi medida a variação da refletância para o substrato de silício como mostra a Figura 6.3. O objetivo era determinar a condutividade térmica do substrato. Porém, como o resultado da simulação não variava sensivelmente com variações no valor do parâmetro da condutividade, não foi possível determinar a condutividade térmica do substrato.

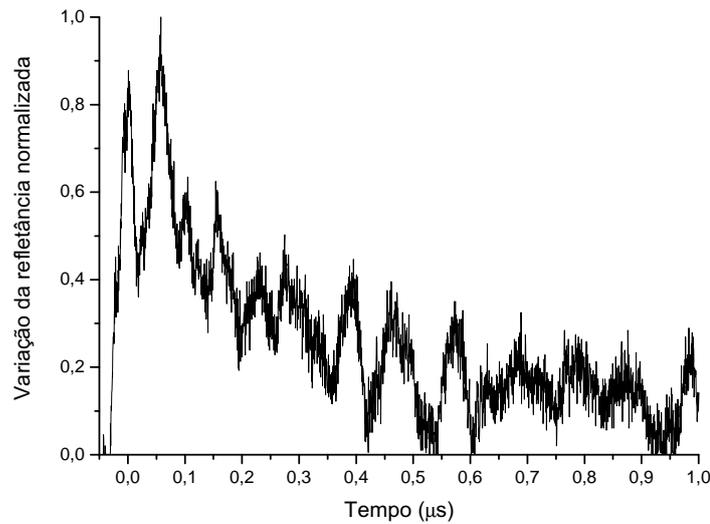


Figura 6.3: Variação da refletância normalizada do silício.

Em todas as medidas de variação da refletância, teve-se a influência de um ruído eletrônico proveniente da eletrônica do laser de aquecimento. Tentou-se utilizar um filtro de Fourier para melhorar a relação sinal/ruído, mas como a frequência do ruído tinha valor semelhante ao do sinal da variação da refletância, a filtragem acarretou na deformação da medida. Por isso, os gráficos permaneceram na sua forma original.

Na Figura 6.4, observa-se o ruído eletrônico após a amplificação, ele tem amplitude, aproximadamente, 10 vezes maior que a da variação da refletância nos filmes. Para tornar viável a análise das medidas, o ruído eletrônico foi salvo como referência e, após, realizada a medida da variação da refletância para os filmes, esta foi subtraída da referência. Isto tornou possível a análise, mas, mesmo assim, o ruído não foi completamente eliminado devido a flutuações que surgiram fora de fase, o que dificultou a determinação da condutividade térmica dos filmes.

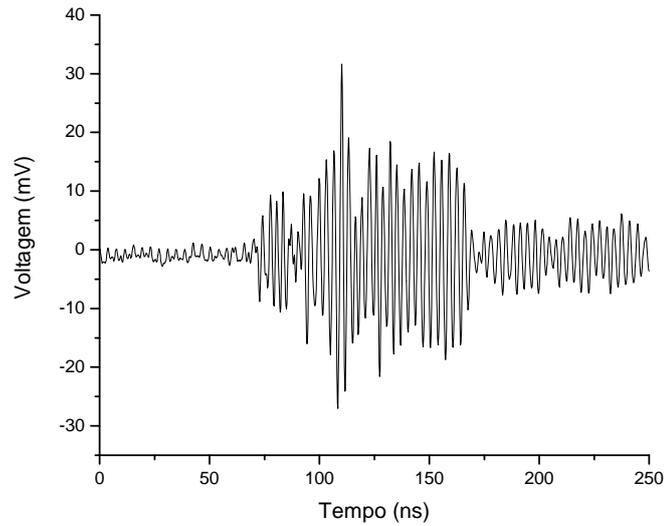


Figura 6.4: Ruído eletrônico após amplificação, salvo como referência para posterior subtração do sinal com a variação da refletância dos filmes.

Feita a normalização, apenas para facilitar o uso da simulação, a temperatura máxima correspondia ao tempo inicial.

Na Figura 6.5, observa-se a variação da temperatura normalizada para um filme de ouro sobre substrato de silício, cuja condutividade térmica é de  $148W/m.K$  e difusividade térmica de  $81.26 \times 10^{-6}m^2/s$  utilizados em [36], e o resultado da simulação para diferentes valores de condutividade do ouro. Os valores utilizados para densidade e calor específico do ouro são:  $19300kg/m^3$  e  $129J/kg.K$ , respectivamente [36].

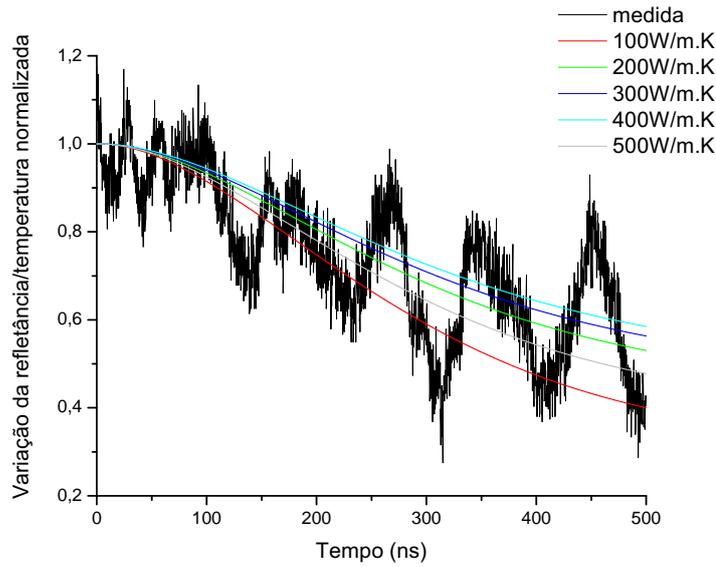


Figura 6.5: Variação da refletância normalizada para um filme de ouro com  $4.6\mu m$  sobre silício e variação da temperatura normalizada, resultado da simulação para diferentes valores da condutividade do ouro. Neste caso a condutividade do substrato de silício é de  $148W/m.K$ .

O gráfico de refletância normalizada obtido experimentalmente foi comparado com os gráficos de temperatura normalizada obtidos pela simulação, já que o coeficiente de termo-refletância não é conhecido para os filmes de ouro. Fazendo esta normalização, sabemos que o comportamento temporal é o mesmo devido à relação linear para ambos casos (Equação (3.11)). Desta forma podemos comparar os gráficos de variação da refletância e temperatura a fim de obter a condutividade térmica após normalização.

Para determinar o ponto inicial em que a simulação seria comparada com a medida, foi feita uma média dos pontos iniciais em que a derivada primeira fosse nula. Na Figura 6.6, observa-se que o ruído eletrônico tem uma oscilação completa nos primeiros  $30ns$ , este intervalo, então, foi escolhido para ser realizada a média. Quanto mais distante do valor inicial, maior a incerteza do ponto inicial, pois ocorre o decaimento devido ao resfriamento. Os valores de variação da temperatura normalizada foram divididos pela média desses pontos extrapolando a normalização. Isso foi necessário devido ao ruído eletrônico, que fez com que a normalização dos pontos mascarasse o valor máximo obtido experimentalmente.

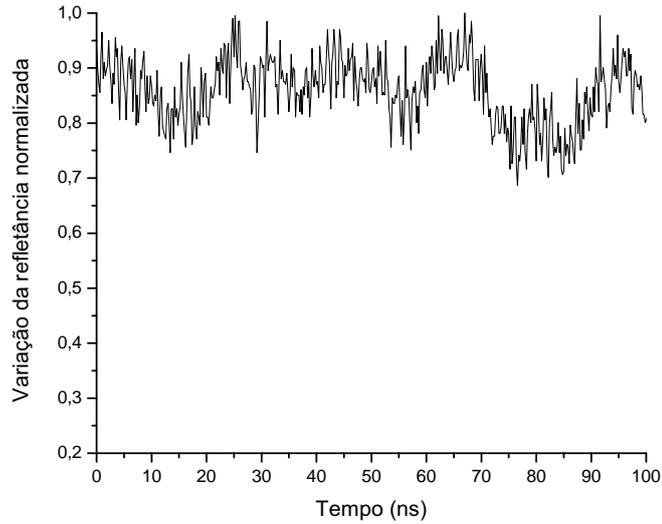


Figura 6.6: Variação da refletância normalizada para os primeiros  $100ns$  de decaimento temporal a partir do máximo da refletância para um filme de ouro de  $4.6\mu m$  de espessura sobre silício.

A fim de determinar o valor da condutividade térmica do ouro foi utilizado o método dos mínimos quadrados. Os dados obtidos na simulação foram comparados com os dados medidos em uma janela temporal de  $0.5\mu s$  entre o valor máximo da temperatura e posterior decaimento, através da seguinte expressão:

$$v = \sum_{i=1}^n (v_m - v_s)^2, \quad (6.1)$$

sendo  $v$  o valor obtido através do método dos mínimos quadrados,  $v_m$  o valor medido,  $v_s$  o valor simulado e  $n$  o número de termos.

Supondo a condutividade térmica do substrato de silício de  $148W/m.K$ , na Figura 6.5, observa-se o resultado da simulação utilizando os valores de  $100W/m.K$ ,  $200W/m.K$ ,  $300W/m.K$ ,  $400W/m.K$  e  $500W/m.K$  para condutividade do ouro e os os valores,  $v$ , obtidos pelo método dos mínimos quadrados, conforme a Equação (6.1), são: 0.01878, 0.01365, 0.01293, 0.01375 e 0.01486, respectivamente.

Na faixa de menor valor de  $v$ , repetindo a simulação para valores de condutividade térmica do ouro de  $260W/m.K$ ,  $270W/m.K$ ,  $280W/m.K$  e  $290W/m.K$ , cujos valores dos mínimos quadrados são: 0.01292, 0.0129, 0.01287 e 0.01291, estes sugerem que o valor

para a condutividade térmica do ouro seja  $280 \pm 10 W/m.K$ , próximo do valor do material em volume,  $318 W/m.K$  [36] e menor do que este, como esperado, devido a presença de poros na microestrutura do filme ocasionada pelo processo de deposição [36].

O substrato utilizado foi altamente dopado com antimônio, *Sb*. Por isso, a influência da dopagem na condutividade térmica foi investigada na literatura. A condutividade térmica para substratos de silício dopados com impurezas do tipo *p* e do tipo *n* foi medida em [39, 40], onde foi observado um decaimento de  $\sim 20\%$  na condutividade do substrato com o aumento da dopagem. Uma possível explicação seria o fato de acrescentar impurezas dificulte o movimento dos fônons na rede. Apesar do substrato medido em [39] ser dopado com fósforo, este valor de condutividade foi testado e comparado com a condutividade térmica do substrato de silício utilizado em [36] coberto com o filme de ouro.

Na Figura 6.7, a variação da temperatura normalizada para um filme com  $4.6 \mu m$  de ouro sobre silício e o resultado da simulação para o substrato de silício com condutividade térmica de  $120 W/m.K$  e diferentes valores de condutividade térmica do ouro.

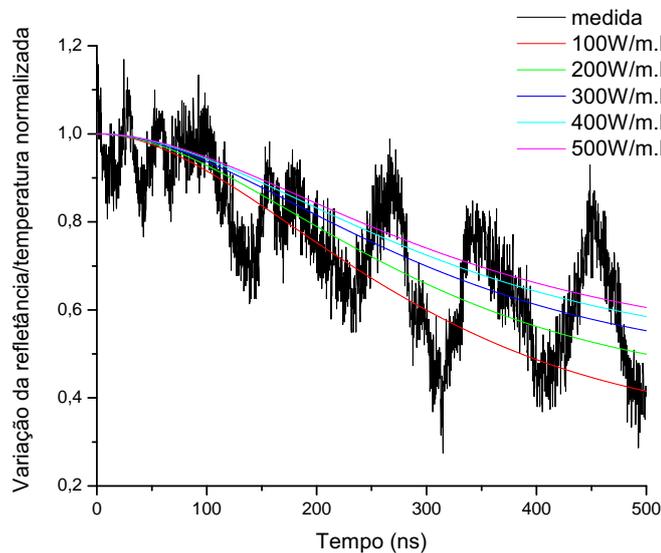


Figura 6.7: Variação da refletância normalizada para um filme de ouro com  $4.6 \mu m$  sobre silício e variação da temperatura normalizada, resultado da simulação para diferentes valores da condutividade do ouro. Neste caso a condutividade do substrato de silício é de  $120 W/m.K$ .

Utilizando este valor de condutividade térmica para o silício ( $120 W/m.K$ ), o resultado

da simulação utilizando os valores de  $100W/m.K$ ,  $200W/m.K$ ,  $300W/m.K$ ,  $400W/m.K$  e  $500W/m.K$  para condutividade do ouro e os valores,  $v$ , obtidos pelo método dos mínimos quadrados, conforme a Equação (6.1), são: 0.01747, 0.01306, 0.01331, 0.01472 e 0.01611, respectivamente.

Na faixa de menor valor de  $v$ , repetindo a simulação para valores de condutividade térmica do ouro de  $220W/m.K$ ,  $230W/m.K$ ,  $235W/m.K$ ,  $240W/m.K$  e  $250W/m.K$ , cujos valores dos mínimos quadrados são: 0.0129, 0.01285, 0.01285, 0.01286 e 0.0129, estes sugerem que o valor para a condutividade térmica do ouro seja  $235 \pm 5W/m.K$ , próximo do valor encontrado de  $228W/m.K$  por [36] para um filme de ouro com  $1.5\mu m$  de espessura.

Como a propriedade térmica do substrato não é conhecida com exatidão, pode-se dizer que a condutividade térmica do filme de ouro está entre  $230W/m.K$  e  $290W/m.K$ , o que é razoavelmente menor que o valor do material em volume, mas previsível, já que o processo de evaporação gera poros na microestrutura do filme [36].

Para verificar a reprodutibilidade do resultado, uma outra medida de variação da refletância foi utilizada para obter o valor da condutividade térmica. Na Figura 6.8, observa-se os primeiros  $100ns$  da variação da refletância do mesmo filme de ouro medido anteriormente, sobre silício. Nota-se que o ruído eletrônico nessa medida é maior, para fazer a média e renormalizar o gráfico, foi utilizada metade de uma oscilação completa ruído eletrônico, para diminuir a incerteza do ponto inicial já que que ocorre o decaimento do máximo.

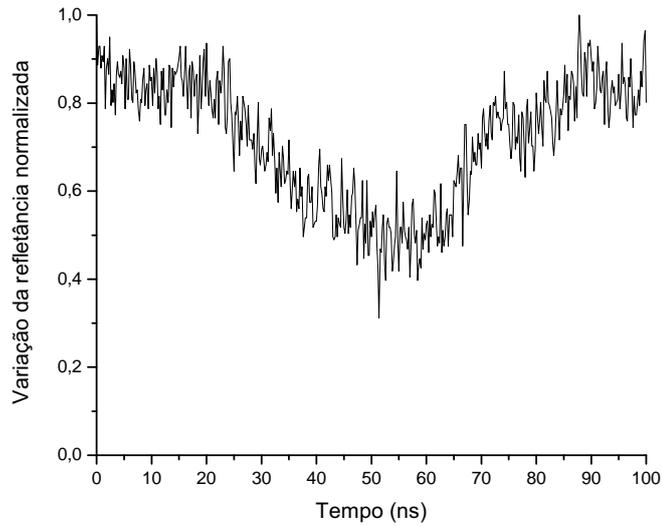


Figura 6.8: Variação da refletância normalizada para os primeiros  $100ns$  do mesmo filme de ouro medido anteriormente.

Então, utilizando o mesmo processo descrito anteriormente foi obtida a condutividade térmica do ouro. Na Figura o resultado da simulação para diferentes valores de condutividade do ouro sobre substrato de silício com condutividade térmica de  $148W/m.K$ .

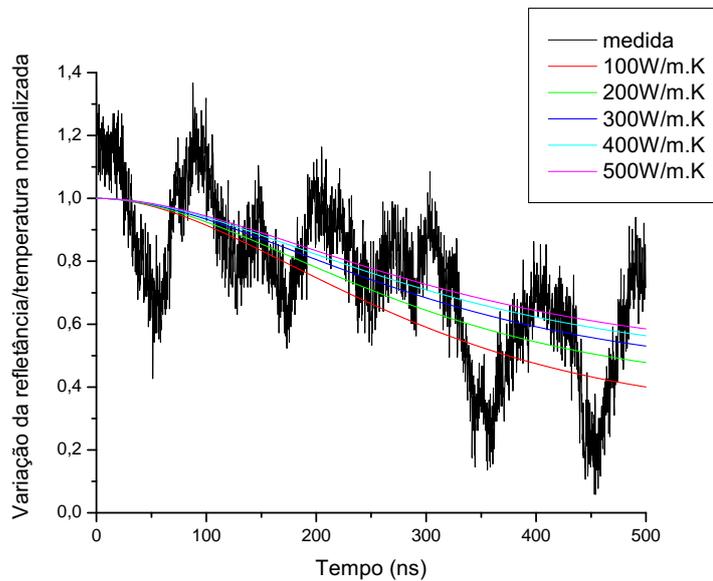


Figura 6.9: Outra medida de variação da refletância normalizada para um filme de ouro de  $4.6\mu m$  de espessura sobre substrato de silício e variação da temperatura normalizada obtidos através da simulação para diferentes valores de condutividade do ouro sobre substrato de silício com condutividade térmica de  $148W/m.K$ .

Para este caso o melhor valor de condutividade térmica obtido através do método dos mínimos quadrados é de  $260 \pm 10W/m.K$ , este valor é diferente do valor obtido para a outra medida ( $280W/m.K$ ). Apesar disso, o resultado está coerente com a previsão teórica, já que o valor da condutividade térmica do material em volume é de  $318W/m.K$ .

O que impede a determinação com maior precisão da condutividade térmica do filme de ouro é o ruído eletrônico, mesmo sendo realizada a média dos primeiros pontos no menor intervalo de tempo possível, isso gera uma incerteza no resultado. Mesmo assim, foi possível estimar a condutividade térmica do filme de ouro e conciliar os resultados experimentais com o previsto pela simulação.

Outra condição que foi testada tanto para o substrato de silício com condutividade térmica de  $120W/m.K$  e  $148W/m.K$  é o fato de existir uma camada de sílica entre o ouro e o silício. A espessura da camada de sílica medida por elipsometria foi de  $3.13 \pm 0.12nm$ . Na Figura 6.10, o resultado da simulação para uma camada de sílica sobre substrato de silício.

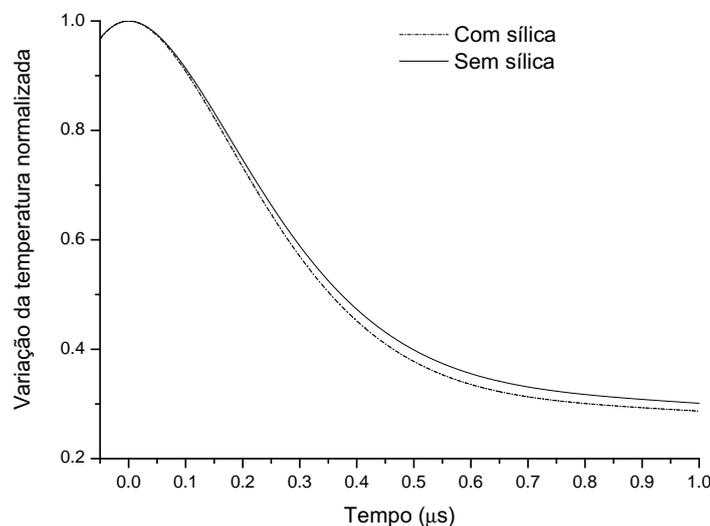


Figura 6.10: Variação da temperatura normalizada resultado da simulação para uma camada de sílica sobre substrato de silício.

Para comparar os resultados, a camada de sílica foi retirada do substrato de silício após um rápido mergulho do mesmo em ácido fluorídrico. Na Figura 6.11, observa-se a variação da refletância normalizada para o substrato de silício sem a camada de sílica.

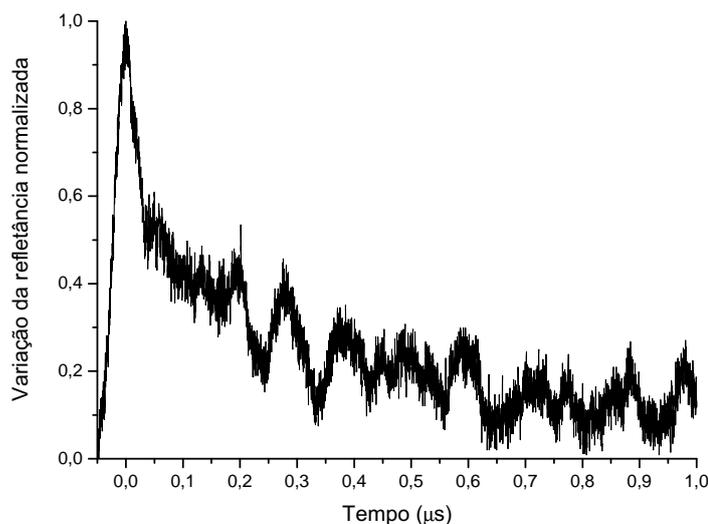


Figura 6.11: Variação da refletância normalizada para o silício sem a camada de sílica.

A comparação foi dificultada pelo ruído eletrônico presente. Não há diferença significativa.

Como a camada de sílica representa uma resistência térmica entre o filme de cobre e o substrato, esta foi estimada utilizando a definição de resistência térmica [41],  $R_T$ :

$$R_T = \frac{d}{\kappa}, \quad (6.2)$$

sendo  $d$  a espessura do elemento resistivo e  $\kappa$  sua condutividade térmica.

Utilizando o valor da condutividade térmica para o material em volume de sílica, a resistência térmica foi estimada em  $2.24 \times 10^{-9} m^2.K/W$ . Substituindo este valor na simulação para ouro e silício, verificou-se que não ocorreram variações significativas para condutividade do filme de ouro.

## 6.2 Análise dos resultados obtidos para os filmes de cobre

Tentou-se determinar a condutividade térmica para filmes de cobre. A Figura 6.12 mostra a temperatura normalizada para a amostra de cobre, com espessura de  $1.0 \pm 0.05 \mu m$  em

um substrato de vidro. Na Figura 6.13, a diferença é o substrato de silício. Nas duas situações, o filme de cobre foi depositado por PVD térmico resistivo. Podemos observar que o substrato influencia no processo de aquecimento e resfriamento, como previsto por Fourier. O substrato de vidro que possui condutividade térmica menor que a do substrato de silício

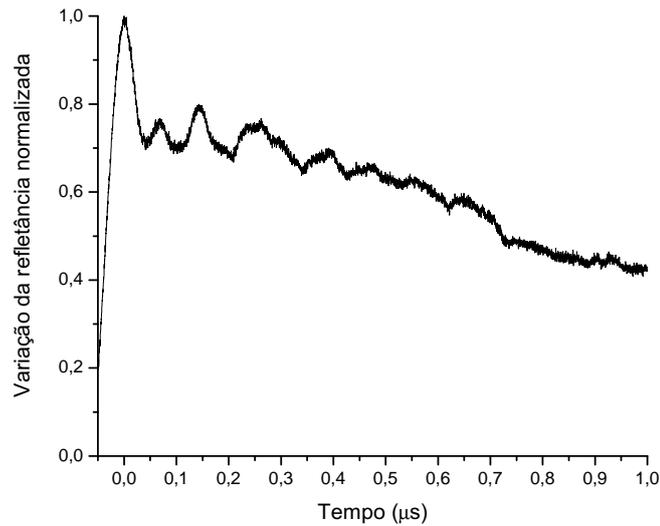


Figura 6.12: Variação da refletância normalizada para um filme de cobre com  $1\mu m$  de espessura sobre vidro.

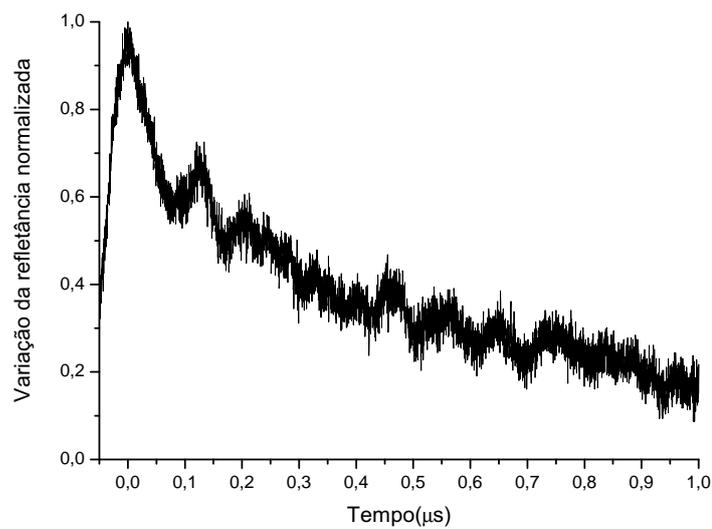


Figura 6.13: Variação da refletância normalizada para um filme de cobre com  $1\mu m$  de espessura sobre silício.

Os valores utilizados para condutividade térmica, densidade e calor específico para o vidro são:  $0.937W/m.K$ ,  $2530kg/m^3$  e  $880J/kg.K$ , respectivamente [42].

Para o substrato de vidro, as curvas de temperaturas obtidas através da simulação (Figuras 6.14 e 6.15), para um filme de cobre com condutividades térmicas em torno do valor conhecido para o em volume ( $400W/mk$ ) tem comportamento temporal similar à obtida experimentalmente.

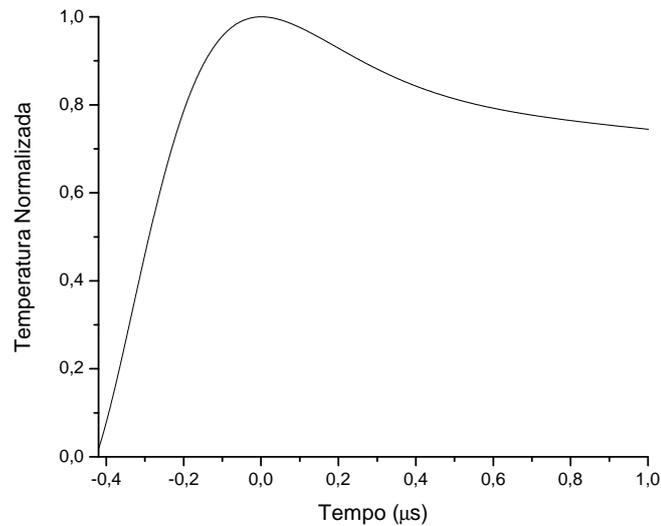


Figura 6.14: Variação da temperatura normalizada para um filme de cobre com condutividade térmica de  $250W/mK$  sobre vidro, obtida por simulação.

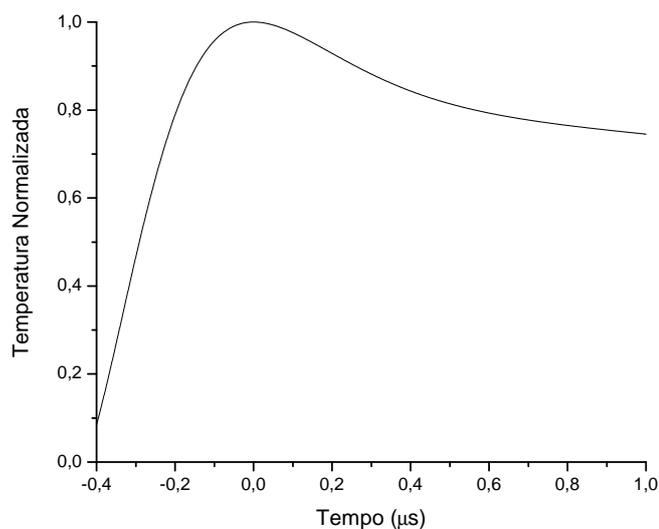


Figura 6.15: Variação da temperatura normalizada para um filme de cobre com condutividade térmica de  $350W/mK$  sobre vidro, obtida por simulação.

Não foi possível determinar a condutividade térmica para o filme de cobre com  $1\mu m$  de espessura sobre vidro e silício, apesar do comportamento temporal obtido através da simulação ter se aproximado do resultado experimental (Figuras 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17), uma vez que a simulação era pouco sensível às variações de condutividade térmica do filme. Isto pode ter acontecido, pois a largura à meia altura do pulso de aquecimento ( $\sim 40ns$ ) influencia fortemente a profundidade de aquecimento térmica ( $\sim 2,5\mu m$ ), o que causaria uma distribuição temporal semelhante para filmes de cobre com diferentes valores de condutividade. Além disso, a aproximação de uma camada finita para semi-infinita pode não ter sido apropriada neste caso já que a espessura do filme é menor que o comprimento de profundidade térmica neste caso.

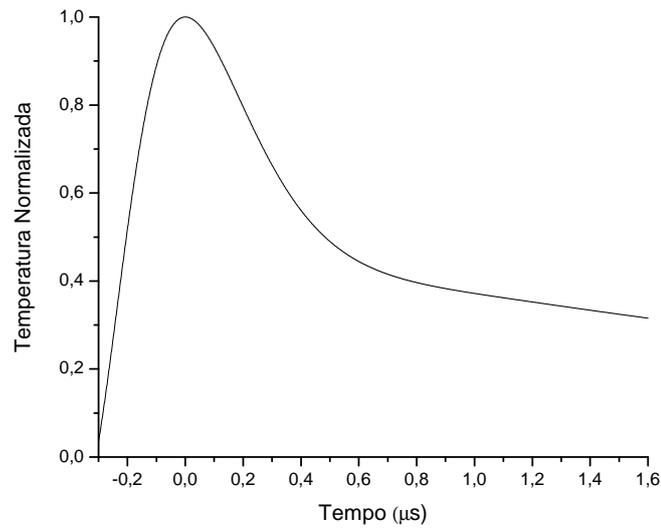


Figura 6.16: Variação da temperatura normalizada para um filme de cobre com condutividade térmica de  $250 \text{ W/m.K}$  sobre silício, obtida por simulação.

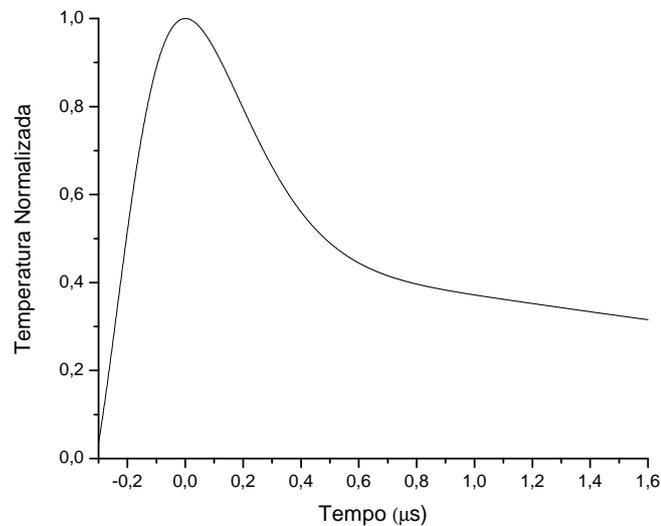


Figura 6.17: Variação da temperatura normalizada para um filme de cobre com condutividade térmica de  $350 \text{ W/m.K}$  sobre silício, obtida por simulação.

Uma alternativa, para tentar contornar o problema, é aumentar a espessura do filme. Assim, o modelo teórico estaria apropriado e a simulação mais sensível às variações de condutividade da camada metálica. Na Figura 6.18, tem-se a variação da temperatura normalizada para um filme de cobre com  $4.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$  de espessura sobre silício.

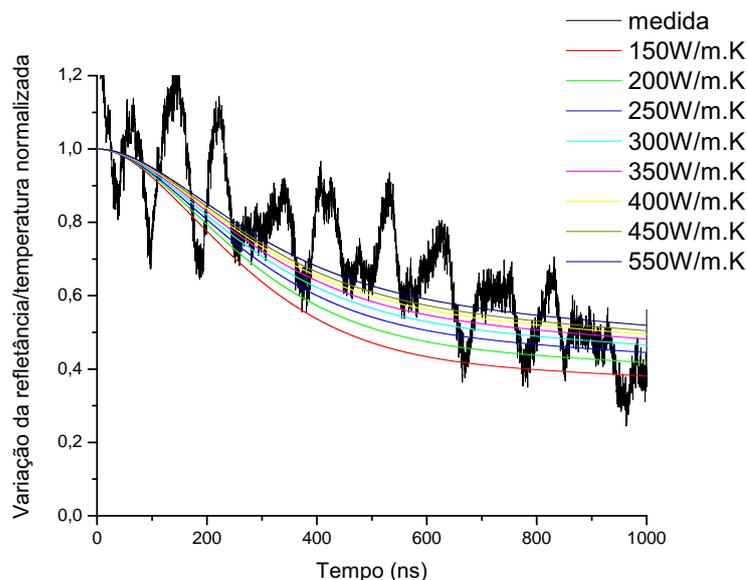


Figura 6.18: Variação da temperatura normalizada para um filme de  $4\mu m$  de cobre sobre silício, medida e simulação que foram utilizadas para a previsão da condutividade térmica.

Ainda na Figura 6.18, tem-se os resultados da simulação para diferentes valores de condutividade do cobre. Para determinar a condutividade térmica do filme de cobre, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, utilizando o valor de  $148W/mK$  para condutividade térmica do silício.

Os valores de  $v$ , obtidos para  $150W/m.K$ ,  $200W/m.K$ ,  $250W/m.K$ ,  $300W/m.K$ ,  $350W/m.K$ ,  $400W/m.K$ ,  $450W/m.K$  e  $550W/m.K$  foram: 0.03659, 0.02775, 0.02259, 0.01932, 0.01729, 0.01607, 0.01528, 0.01448, respectivamente.

A condutividade do filme de cobre prevista pela simulação é maior que o valor da condutividade térmica do material em volume ( $400W/m.K$ ), de aproximadamente 80%, o que não era esperado. Outros fatores que podem ter influenciado na medida e na simulação foram investigados.

A reprodutibilidade das medidas também foi testada para o filme de cobre, em diferentes regiões da amostra e em diferentes dias. Na Figura 6.19, três medidas realizadas para o filme de cobre com espessura de  $4\mu m$  sobre silício. O ruído eletrônico dificulta a comparação, mas pode-se notar que o decaimento temporal se repete para as diferentes medidas. Para todos os filmes analisados as medidas foram repetidas até obter um sinal

com o mínimo de ruído eletrônico possível.

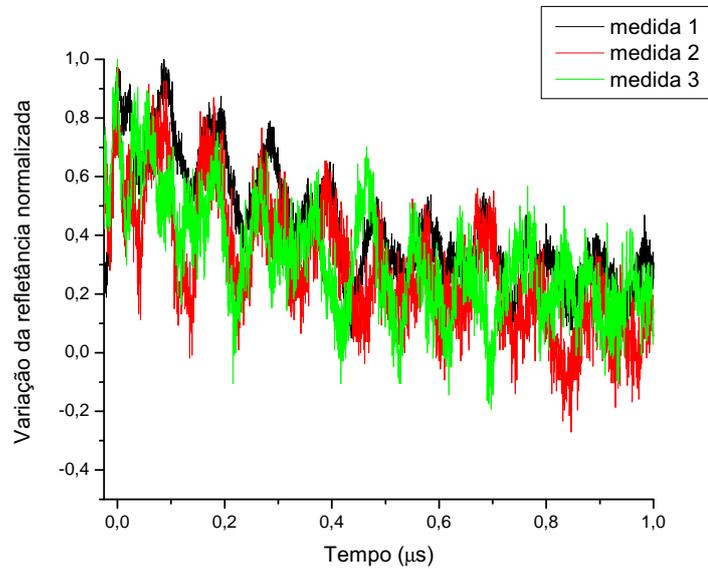


Figura 6.19: Medidas realizadas para o mesmo filme de cobre de  $4\mu m$  de espessura sobre silício em diferentes condições.

Na Figura 6.20, é mostrada uma imagem obtida por microscopia de força atômica no Laboratório de Magnetismo/UFRGS, para o filme de cobre sobre silício. Pode-se notar que o filme é formado por grãos de  $\sim 50nm$  e rugosidades de  $\sim 20nm$ . Esta estrutura granular pode ter influenciado já que as propriedades térmicas do material estão fortemente relacionadas com sua estrutura. Outro fator a ser considerado é a densidade, mas a imagem indica um baixo nível de porosidade se considerarmos a espessura de  $\sim 3\mu m$ , o que pode ter influenciado no valor da densidade e calor específico do filme de cobre.

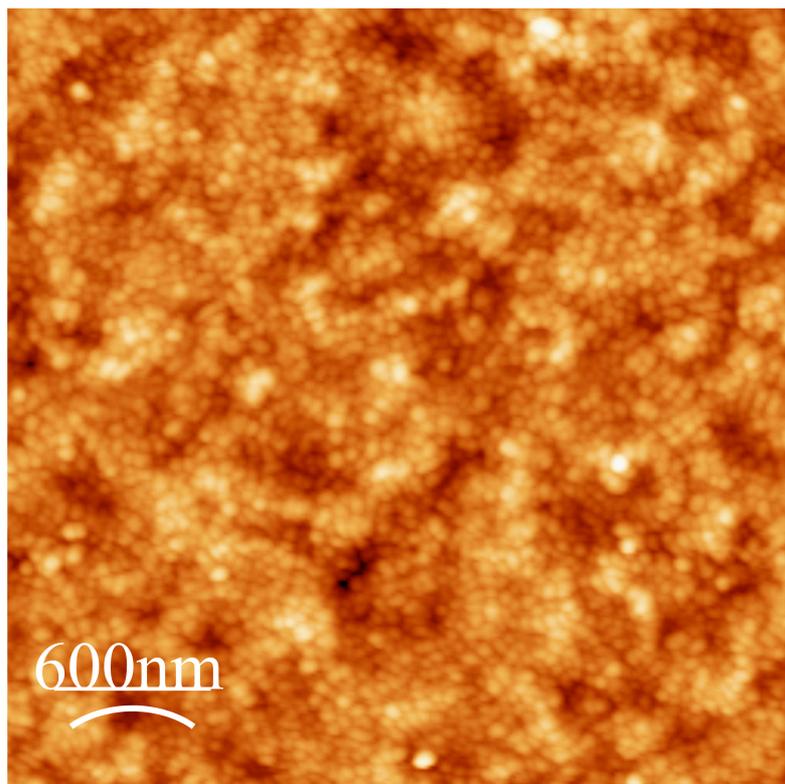


Figura 6.20: Imagem obtida por AFM para um filme de cobre sobre silício.

Um filme de cobre com espessura de  $3.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$  sobre vidro foi obtido por PVD e, apesar das perdas por convecção terem sido desprezadas, pois a variação na refletância é relativamente rápida, esta condição foi testada para este filme, utilizando um nível primário para vácuo. Uma câmara para a amostra foi construída e uma bomba de vácuo primária conectada a esta. Na Figura 6.21, pode-se visualizar a variação da refletância normalizada para a amostra de cobre. Pode-se notar que praticamente não há diferença entre os gráficos, mas a visualização é dificultada pelo nível de ruído eletrônico.

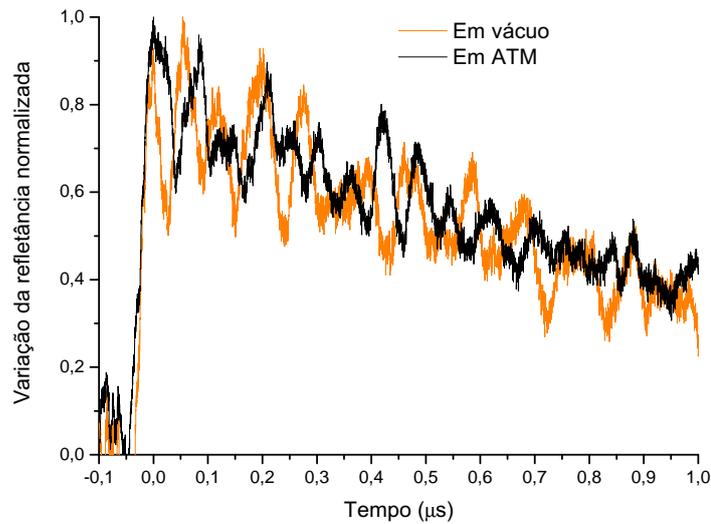


Figura 6.21: Variação da refletância normalizada para um filme de cobre de  $3.5\mu m$  de espessura de cobre sobre vidro. Em laranja, observa-se a temperatura normalizada para a amostra em vácuo e, em preto, para a mesma amostra sem vácuo.

Desejando-se testar a unidimensionalidade do modelo, em que o diâmetro do feixe de aquecimento deve ser maior que o diâmetro do feixe de prova, uma íris foi colocada antes da incidência do laser de prova sobre a amostra para diminuir o diâmetro do feixe e aumentar a razão entre o feixe de aquecimento e o feixe de prova. Na Figura 6.22, tem-se a variação da refletância normalizada para um filme de cobre de  $3.5\mu m$  de espessura sobre vidro. Não há diferença significativa entre os gráficos.

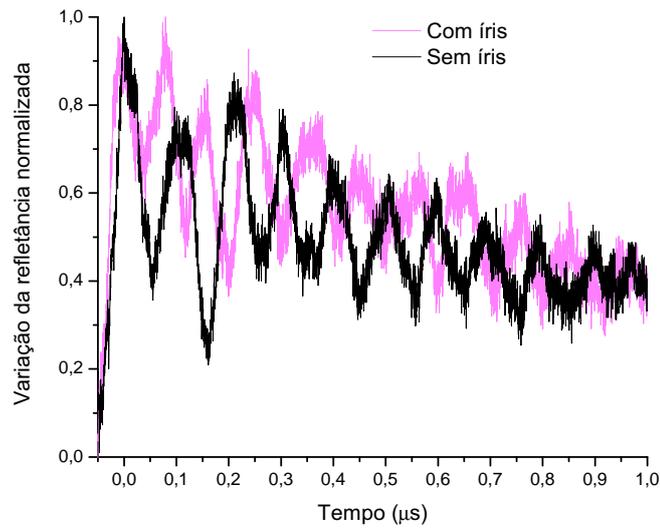


Figura 6.22: Variação da refletância normalizada para um filme de  $3.5\mu m$  de cobre sobre vidro, utilizando uma íris para testar se o arranjo experimental permite aplicar a unidimensionalidade do problema.

A simulação foi testada para o filme de cobre de  $3.5\mu m$  sobre vidro para determinar sua condutividade térmica. Na Figura 6.23, observa-se a variação da temperatura normalizada e dois valores de condutividade utilizadas na simulação, da mesma forma que para o filme de cobre sobre silício. Neste caso, o valor previsto pela simulação produziria um valor muito menor que o do cobre em volume, o que não deveria ocorrer.

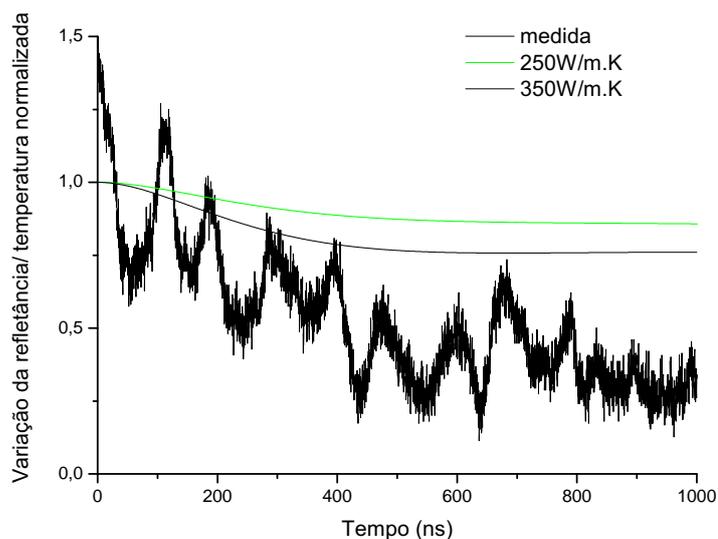


Figura 6.23: Variação da temperatura normalizada para um filme de cobre sobre vidro e dois valores de condutividade térmica simulados.

Outro fator de discrepância, no caso do filme de cobre sobre silício, é o fato da condutividade térmica do substrato de silício não ser conhecida. Na Figura 6.24, a simulação foi testada com o valor de condutividade do substrato de  $120W/m.K$ . O valor da condutividade térmica para o filme de cobre ainda é maior que a do material em volume ( $\sim 40\%$ ). No caso de filmes de cobre, essa variação afeta mais significativamente as variações de temperatura, se comparado aos filmes de ouro.

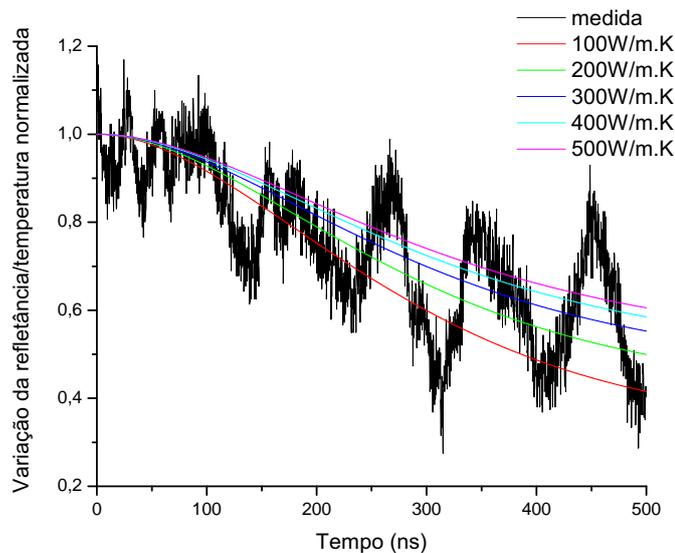


Figura 6.24: Variação da refletância normalizada para um filme de cobre com  $4\mu m$  de espessura sobre silício ( $120W/mK$ ) e variação da temperatura normalizada, resultado da simulação para diferentes valores da condutividade do filme de cobre.

Há ainda outras propriedades desconhecidas como o calor específico do filme de cobre e o calor específico do substrato de silício (ainda não existem estudos conclusivos que apontem a dopagem como fator para mudança no valor do calor específico do silício [39]).

Knorr e Tracy [43] fizeram uma revisão sobre diferentes técnicas de deposição do cobre e sua microestrutura. Um fator crucial na produção de filmes de cobre é sua oxidação. Esta oxidação pode ser gerada no próprio processo de deposição do filme e ser intensificada após a exposição ao ambiente do filme. Essa oxidação pode ter mascarado a obtenção da condutividade térmica do filme de cobre através da simulação e impedido sua determinação. O filme de cobre não foi considerado um bom material para ser utilizado

no experimento da termo-refletância transiente.

## Capítulo 7

# CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, após revisão das técnicas de caracterização térmica de filmes disponíveis na literatura, foi mostrada a implementação da técnica de TTR, modelamento através do método numérico de Stehfest para resolver a inversa da Transformada de Laplace para a equação unidimensional para condução do calor de Fourier, primeiros resultados experimentais e sua comparação às revisões teóricas. Antes de comparar as medidas com a simulação, esta foi testada com funções conhecidas [38] e também validada com a função de variação de temperatura utilizada neste trabalho, através de valores já conhecidos na literatura, para um caso em que esta equação foi aplicada por [36].

Para o filme de ouro com  $4.6\mu m$  de espessura sobre silício, foi obtido um resultado de condutividade térmica na faixa de  $230W/mK$  e  $290W/m.K$ , próximo e abaixo do valor da condutividade térmica do bulk ( $318W/m.K$ ). Este valor era esperado, já que filmes depositados por PVD apresentam alteração na densidade devido ao grau de porosidade gerado no processo de deposição [36]. O valor da condutividade do filme de ouro não foi determinado com uma incerteza menor, pois as propriedades térmicas do substrato de silício não eram bem definidas, e estudos apontam que o nível de dopagem influencia o valor da condutividade térmica do silício [39, 40]. Mesmo levando em conta a incerteza do valor da condutividade térmica do substrato (entre  $120W/m.K$  e  $148W/m.K$ ) na simulação, o valor obtido para o ouro é compatível com o obtido na literatura [36]. Isso indica a validação do experimento implementado, e que o tratamento de dados pela técnica

de Stehfest com modelo teórico existente, foi atingido.

O ruído eletrônico impede a obtenção do valor com maior precisão já que é necessário fazer uma média de pontos iniciais para renormalizar o gráfico, mas para o ouro os resultados experimentais foram coerentes com a teoria utilizando duas medidas. Isso também mostra que a evolução temporal da variação da refletância é reproduzível mesmo com o ruído eletrônico existente, tornando viável estimar o valor da condutividade térmica de um material.

Porém, para os filmes de cobre com  $1\mu m$ , não foi possível determinar o valor da sua condutividade, já que variações no valor da condutividade térmica do cobre na simulação não causavam variação significativa na previsão do transiente de temperatura. Aumentando a espessura do filme de cobre para  $4\mu m$ , os resultados experimentais não foram compatíveis com a previsão teórica, baseada em um modelo inicial do sistema. Não foram encontrados artigos que utilizassem o cobre no método TTR para determinação da condutividade térmica, apenas trabalhos com filmes de ouro quando o laser de prova era de He-Ne [25, 36, 37, 39].

Outros fatores foram testados, a fim de verificar a incerteza dos resultados como, por exemplo, a resistência térmica da camada de sílica gerada no substrato, a condição de contorno em que são negligenciadas perdas por convecção e a condição de unidimensionalidade para aplicação da equação de Fourier. Por isso, a resistência térmica da sílica foi incluída na simulação e não gerou variação significativa no transiente de temperatura. Uma câmara para vácuo primário foi desenvolvida e a variação da refletância permaneceu a mesma com e sem ar em torno da amostra. Por último, reduzindo o diâmetro do feixe de prova ao máximo, não ocorreram mudanças na variação da refletância dos filmes, descartando a possibilidade de um comportamento bidimensional no transiente de temperatura da medida.

No sentido de maximizar a performance das medidas de TTR, a medida pode ser aprimorada ajustando alguns parâmetros. Os parâmetros mais importantes são: a largura à meia altura do laser de aquecimento e o comprimento de onda de ambos, o laser de aquecimento e de prova [40].

Usualmente, os laser de Nd-YAG apresentam largura a meia altura de  $\sim 10ns$ , o que reduz a profundidade de aquecimento térmica para  $1\mu m$  em filmes de cobre. Utilizando uma largura a meia altura de  $\sim 10ns$ , a simulação foi testada para um substrato de silício e um filme de cobre com espessura de  $1\mu m$ , cuja condutividade térmica tentou-se medir no Capítulo 2, mas com uma largura à meia altura do pulso de  $\sim 40ns$ . No Capítulo 2, observou-se que não havia variação significativa no transiente de temperatura para determinar a condutividade. Porém, na Figura 7.1, podemos observar que um pulso mais curto torna o transiente bem mais sensível às variações de condutividade.

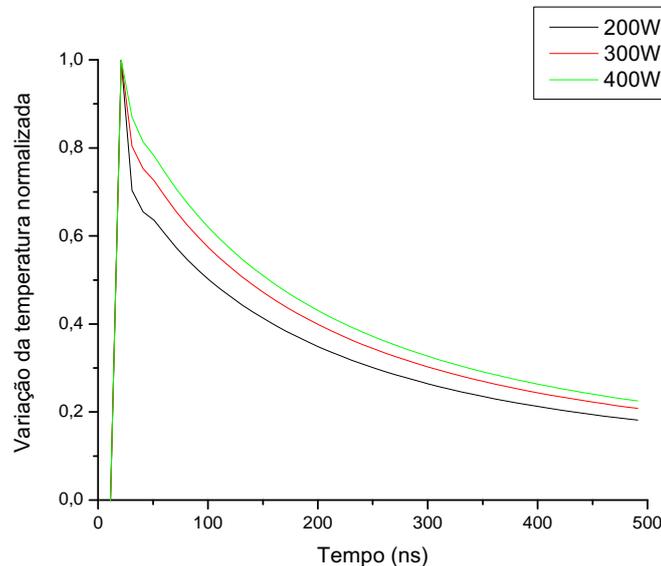


Figura 7.1: Simulação da temperatura normalizada para um filme de  $1\mu m$  de cobre sobre silício, submetido a laser Nd:YAG com largura à meia altura de  $\sim 10ns$ .

Pretende-se melhorar as condições experimentais reduzindo a largura do pulso de aquecimento, o que não é possível no momento, mas poderá ser realizado com um novo cristal amplificador no interior do sistema do laser de Nd:YAG.

Outra possível continuação do trabalho seria a elaboração de um modelo teórico para determinação da resposta térmica de filmes obtidos por deposição por ângulo rasante (*glancing angle deposition* - GLAD). Este tipo de filme pode ser utilizado para sistemas em que seja necessária anisotropia térmica como, por exemplo, para sistemas de refrigeração.

O processo GLAD [44] é um processo PVD (*physical vapor deposition*) no qual as

partículas chegam no substrato com um ângulo oblíquo,  $\epsilon$ , medido com relação à normal (Figura 7.2).

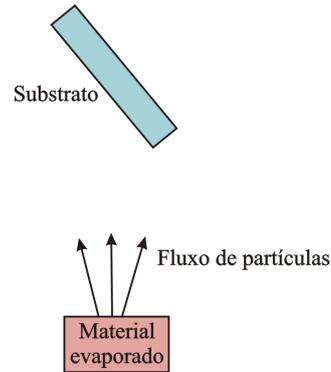


Figura 7.2: Geometria para obter filmes por GLAD através do processo PVD por evaporação.

Devido ao regime de deposição, o sombreamento atômico ou molecular de ilhas vizinhas e *clusters* sobre o substrato ocasiona um filme poroso, de crescimento colunar.

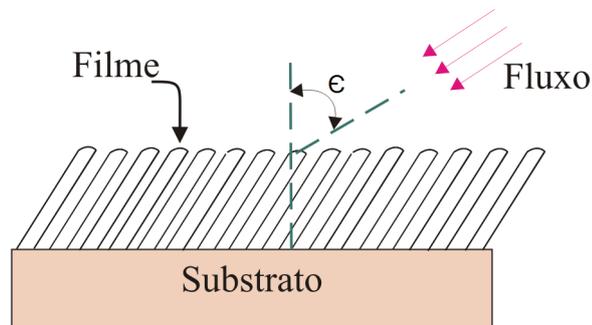


Figura 7.3: Geometria para obtenção de filmes por GLAD.

Na Figura 7.4, observa-se a variação da refletância normalizada para um filme obtido por GLAD de cobre com  $1\mu\text{m}$  de espessura e ângulo de deposição,  $\epsilon$ , de 85, obtida por TTR e a variação da refletância normalizada para um filme de cobre com ângulo de deposição,  $\epsilon$ , de 0. Não foi possível determinar o valor da condutividade térmica para os filmes de cobre, mas pode-se notar que a medida varia sensivelmente com a mudança de estrutura do filme.

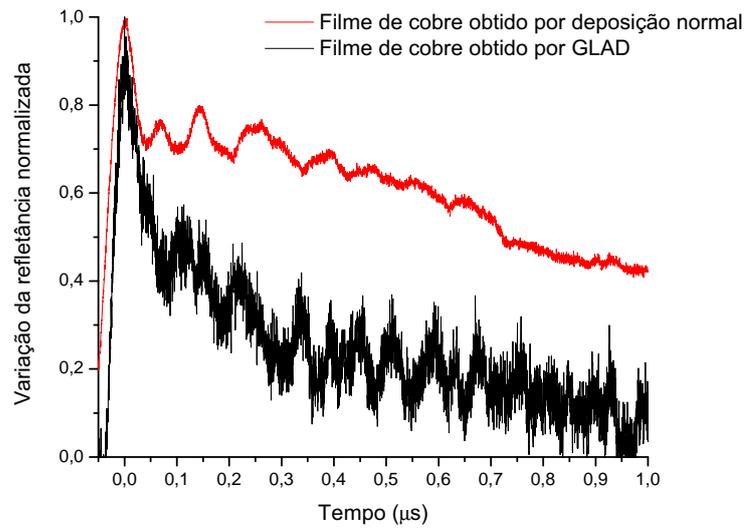


Figura 7.4: Em vermelho a variação da refletância normalizada para um filme de cobre de  $1\mu m$  de espessura sobre vidro obtido por PVD e em preto a variação de refletância normalizada para um filme de cobre obtido por PVD e GLAD.

Na Figura 7.5, tem-se uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtida em perfil no Centro de Microscopia Eletrônica CME/UFRGS. Na Figura 7.6, tem-se uma imagem obtida no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução.

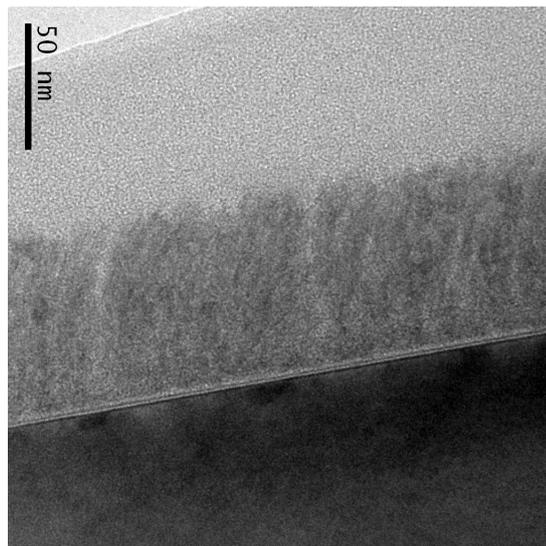


Figura 7.5: Imagem obtida por microscopia de transmissão no CME/UFRGS para um filme de  $1\mu m$  cobre obtido por GLAD.

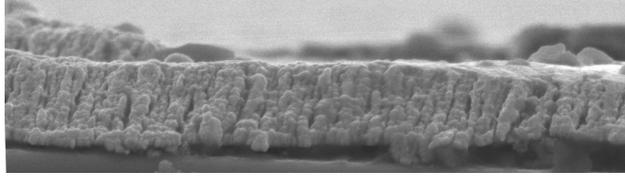


Figura 7.6: Imagem obtida no LNLS por MEV de um filme de cobre obtido por GLAD.

O desafio futuro, seria, então, aperfeiçoar o modelo teórico para o caso de um filme nanocolunar e adaptar a simulação para análise dos dados experimentais, como os da curva aqui mostrada.

Outra possibilidade no método da TTR é depositar, entre a camada metálica e o substrato, um outro material do qual se deseje conhecer as propriedades térmicas, possibilitando determinar a difusividade térmica de filmes para diversos materiais, inclusive dielétricos ou semicondutores [41]. Neste caso a equação de Fourier deve ser resolvida para duas camadas, considerando uma resistência térmica entre a camada metálica e o substrato.

Conhecendo a propriedade térmica da camada metálica depositada sobre o filme, pode-se determinar a resistência térmica do sistema,  $R_T$ , composta pelas seguintes componentes:

$$R_T = R_{I1} + R_f + R_{I2}, \quad (7.1)$$

sendo  $R_{I1}$  a resistência térmica entre a camada do filme de propriedade térmica desconhecida e a camada de ouro,  $R_{I2}$  a resistência térmica entre a camada do filme de propriedade térmica desconhecida e o substrato, e  $R_f$  a resistência térmica do filme (Figura 7.7).

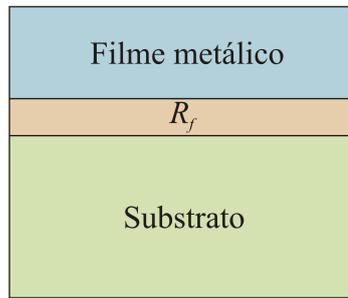


Figura 7.7: Sistema com duas camadas com resistência térmica,  $R_T$ , sendo  $R_f$  a resistência térmica do filme.

Podemos simplificar a Equação (7.1) para:

$$R_T = R_f + R_I, \quad (7.2)$$

sendo  $R_I = R_{I1} + R_{I2}$ , a contribuição das interfaces. Conhecendo a espessura do filme de propriedade térmica desconhecida,  $d_f$ , e sabendo que:

$$R_f = \frac{d_f}{\kappa_f}, \quad (7.3)$$

a Equação (7.2) sugere uma relação linear entre  $R_T$  e a espessura do filme,  $d_f$ , em que a inclinação da reta determina a condutividade térmica do filme de propriedade desconhecida [41].

Dessa forma é possível analisar a condutividade de diversos tipos de materiais desde polímeros, semicondutores e compósitos com aplicações tecnológicas, fazendo da técnica TTR promissora fonte de resultados.

# Referências Bibliográficas

- [1] ZHANG, Y et al. Characterization of heat transfer along a silicon nanowire using thermorefectance technique. *IEEE transaction on nanotechnology*, v. 5, n. 1, p. 67-74, Jan 2006.
- [2] WILSON, J. S.; RAAD, P. E. A transient self-adaptive technique for modeling thermal problems with large variation in physical scales. *International Journal of heat and Mass Transfer*, v. 47, n. 17-18, p. 3707-3720, Aug 2004.
- [3] CAHILL, D. G. et al; Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 2, p. 793-818, Jan 2003.
- [4] CAHILL, D. G. Heat transport in dielectric thin films and at solid-solid surfaces. *Microscale Thermophysical Engineering*, v. 1, n. 2, p. 85-109, Apr-Jun 1997.
- [5] CHANTRENNE, P; BARRAT, J. L.; BLASE, X.; GALE, J. D. An analytical model for the thermal conductivity of silicon nanostructures. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10, 104318, Part 1, May 2005.
- [6] KOMAROV, K. L.; RAAD, P. E. Performance analysis of the transient thermorefectance method for measuring the thermal conductivity of single layer materials. *International Journal of heat and Mass Transfer*, v. 47, n. 14-16, p. 3233-3244, July 2004.
- [7] GRAEBNER, J. E. et al. Report on a second round robin measurement of the thermal conductivity of cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, v. 7, n. 11-12, p. 1589-1604, Dec 1998.
- [8] GÓMEZ, S. et al. Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 21, p. 6677-6683, Nov 2007.
- [9] BATTAGLIA, J. L. et al. Thermal diffusivity and effusivity of thin layers using time-domain thermorefectance. *Physical Review B*, v. 76, n. , 184110, Nov 2007.

- [10] BALZARETTI, N. M. et al. Growth-rate dependence of the thermal conductivity of chemical vapor-deposited diamond films. *Journal of Materials Research*, v. 14, n. 9, p. 3720-3724, Sep 1999.
- [11] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. Conduction of Heat in Solids. [S.l.]: Editora da Universidade de Oxford, 1959, 2nd ed., p. 101.
- [12] PARKER, W. J. et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, v. 32, n. 9, p. 1679-1685, Sep 1961.
- [13] XIE, H.; CAI, A.; WANG, X. Thermal diffusivity and conductivity of multiwalled carbon nanotube arrays. *Physics Letters A*, v. 369, n. 1-2, p. 120-133, Sep 2007.
- [14] BOCCARA, A. C.; FOURNIER, D.; BADOZ, J. Thermo optical spectroscopy - detection by mirage effect. *Applied Physics Letters*, v. 36, n. 2, p. 130-132, Jan 1980.
- [15] SÁNCHEZ-LAVEGA, A.; Thermal diffusivity measurements in opaque solids by the mirage technique in the temperature range from 300 to 1000K. *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 3, p. 1462-1468, Aug 1994.
- [16] WONG, P. K.; FUNG, C. W.; TAM, H. L. Low thermal diffusivity measurements of thin films using the mirage technique. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 12, p. 6623-6628, Dec 1998.
- [17] CAHILL, D. G. Thermal conductivity measurement from 30 to 750K: the  $3\omega$  method. *Review of Scientific Instruments*, v. 61, n. 2, p. 802-809, Feb 1990.
- [18] BORCA-TASCIUC, T.; KUMAR, A. R.; CHEN, G. Data reduction in 3 omega method for thin-film thermal conductivity determination. *Review of Scientific Instruments*, v. 72, n. 4, p. 2139-2148, Apr 2001.
- [19] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. Conduction of Heat in Solids. [S.l.]: Editora da Universidade de Oxford, 1959, 2nd ed., p. 193.
- [20] KIM, J. H.; FELDMAN, A.; NOVOTNY. Application of the three omega thermal conductivity measurement method to a film on a substrate of finite thickness. *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 7, p. 3959-3963, Oct 1999.
- [21] PADOCK, C. A.; EESLEY, G. L. Transient thermoreflectance from thin metal films. *Journal of Applied Physics*, v. 60, n. 1, p. 285-291, July 1986.
- [22] CLEMENS, B.; EESLEY, G. L.; PADOCK, C. A. Time-resolved thermal transport in compositionally modulated metal films. *Physical Review B*, v. 37, n. 3, p. 1085-1096, 1988.

- [23] MUN, J. et al. Measurement of the thermal conductivity of  $TiO_2$  thin films by using the thermo-reflectance method. *Thermochimica Acta*, v. 455, n. 1-2 , p. 55-59, Apr 2007.
- [24] ZHAO, Y.; AL et. Pulsed photothermal reflectance measurement of the thermal conductivity of sputtered aluminum nitride thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 8, 4563-4569, Oct 2004.
- [25] CHU, D. et al. Thermal conductivity measurements of thin-film resist. *Journal of vacuum and Science Technology B*, v. 19, n. 6 , p. 2874-2877, Nov-Dec 2001.
- [26] QIU, T. Q.; TIEN, C. L. Femtosecond laser heating of multi-layer metals - i. analysis. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 37, n. 17, p. 2789-2797, Nov 1994.
- [27] QIU T, Q.; LIEN, C. L. Short-pulse laser heating on metals. *International Journal of heat ans Mass Transfer*, v. 35, n. 3 , p. 719-726, Mar 1992.
- [28] QIU, T. Q.; TIEN, C. L. Heat transfer mechanisms during short-pulse laser heating of metals. *Journal of Heat Transfer*, v. 115, n. 4, p. 835-841, Nov 1993.
- [29] BALAGEAS, D. L.; KRAPEZ, J. C.; CIELO, P. Pulsed photothermal modeling of layered materials. *Journal of Applied Physics*, v. 59, n. 2 , p. 348-348, Jan 1986.
- [30] BURZO, M. G.; KOMAROV, K. L.; RAAD, P. E. Minimizing the uncertainties associated with the measurement of thermal properties by transient thermo-reflectance method. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* , v. 28, n. 1, p. 39-44, Mar 2005.
- [31] ROSEI, R.; LYNCH, D. W. Thermomodulation spectra of al, au and cu. *Physical Review B*, v. 5, n. 10 , p. 3883-3895, May 1972.
- [32] UJIHARA, K. Reflectivity of metals at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, v. 43, n. 6, p. 2376-2382, Oct 1972.
- [33] KRAUS, J. D.; FLEISCH D. A. Eletromagnetics with aplications. Editora WCB/McGraw-Hill, 1999, 5th ed., p.119.
- [34] SADIKU, M. N. O. Elementos do eletromagnetismo. Editora Bookman, 3th ed., p. 426.
- [35] HUI, P.; TAN, H. S. Modeling of thermal diffusivity measurement of diamond thin films using a pulsed laser technique. *Surface and Coatings Technology*, v. 62, n . 1-3, p. 361-366, Dec 1993.

- [36] CHEN, G.; HUI, P. Pulsed photothermal modeling of composite samples based on transmission-line theory of heat conduction. *Thin Solid Films*, v. 339, n. 1-2 , p. 58-68, Feb 1999 .
- [37] HUI, P; TAN, H. S. A transmission line theory for heat conduction in multilayer thin films. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part B*, v. 17, n. 3, Aug 1994.
- [38] STEHFEST, H. Numerical inversion of Laplace transforms. *Communication of the ACM*, v. 13, n. 1, p. 47-50, Jan 1970.
- [39] KOMAROV et al. Transient thermo-reflectance measurements of the thermal conductivity and interface resistance of metallized natural and isotopically-pure silicon. *Microelectronics Journal*, v.34, n. 12, p. 115-1118, Dec 2003.
- [40] BURZO et al. Optimized thermo-reflectance system for measuring the thermal properties of thin-films and their interfaces. *22nd IEEE Semi-Therm Symposium*.
- [41] BURZO et al. Thermal transport properties of gold-covered thin-film silicon dioxide. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, v. 26, n. 1, p. 80-89, Mar 2003.
- [42] TEMPEL, V. D.; MELIS G. P. and BRANDSMA, T.C. Thermal conductivity of a glass: I. Measurement by the glass-metal contact. *Glass Physics and Chemistry*, v. 26, n. 6, 2000, p. 606-611, Nov-Dec 2000 .
- [43] KNORR, D. B.; TRACY D. P.; A review of microstructure in vapor deposited copper thin films. *Materials Chemistry and Physics* v. 41 p. 206-216, Mar 1995.
- [44] STEELE, J.J; BRETT, M. J. Nanostructure engineering in porous columnar thin films: recent advances. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, v. 18, n. 4, p.367-379, Apr 2007.
- [45] GAVER, D. P. Observing stochastic processes and approximate transform inversion. *Operations Research*, v.14, n.3, p. 444-459, 1966.

# Apêndice A

## MÉTODO STEHFEST

Para determinação da inversa da Transformada de Laplace, o método de aproximação numérica de Stehfest [38] foi utilizado. O método original elaborado por Gaver [45] que considerou a função  $f(t)$  com respeito à densidade de probabilidade:

$$f_n(a, t) = a \frac{(2n)!}{n!(2n-1)!} (1 - \exp(-at))^n \exp(-nat), \quad a > 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\bar{F}_n = \int_0^{\infty} F(t) f_n(a, t) dt \quad (\text{A.2})$$

Resolvendo a Equação (A.2), obtemos:

$$\bar{F}_n = a \frac{(2n)!}{n!(2n-1)!} \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} (-1)^i P((n+i)a) \quad (\text{A.3})$$

Sendo atribuído à  $f_n(a, t)$  as seguintes propriedades:

1.  $\int_0^{\infty} F(t) f_n = 1$ ;
2. valor modal de  $f_n(a, t) = \ln/2a$ ;
3.  $var(t) = 1/a^2 \sum_{t=0}^n 1/(n+i)$ .

Dessas propriedades implica que  $\bar{F}_n$  converge para  $F(\ln 2/a)$  para  $n \rightarrow \infty$ .  $\bar{F}_n$  tem expansão assintótica:

$$\bar{F}_n \approx F\left(\frac{\ln 2}{a}\right) + \frac{a_1}{n} + \frac{a_2}{n^2} + \frac{a_3}{n^3} + \dots \quad (\text{A.4})$$

Para um dado número  $N$  de  $P$ -valores, uma melhor aproximação para  $F(\ln 2/a)$  e por combinação linear de  $\bar{F}_1, \bar{F}_2, \bar{F}_{N/2}$  e sabendo que:

$$\sum_{i=1}^k x_i(K) \frac{1}{(N/2 + 1 - i)^k} = \delta_{k0}, \quad k = 0, 1, \dots, K-1, K \leq N/2 \quad (\text{A.5})$$

$$x_i(K) = \frac{(-1)^{i-1}}{K!} \binom{K}{i} i(N/2 + 1 - i)^{K-1} \quad (\text{A.6})$$

Sendo  $K = N/2$ ,  $a = \ln 2/T$  e usando a Equação (A.3), chegamos na expressão:

$$F_a = \sum_{i=1}^k x_i(K) \frac{1}{(N/2 + 1 - i)^k} = \frac{\ln 2}{T} \sum_{n=1}^N C_n P\left(\frac{n \ln 2}{T}\right) \quad (\text{A.7})$$

Em que  $P$  é a função que se deseja realizar a inversa da Transformada. O coeficiente  $C_n$  é dado por:

$$C_n = (-1)^{n+N/2} \sum_{k=(n+1)/2}^{\min(n, N/2)} \frac{k^{N/2} (2k)!}{(N/2 - k)! k! (k-1)! (n-k)! (2k-n)!} \quad (\text{A.8})$$

O esquema do algoritmo [38] é mostrado a seguir:

Algoritmo do método Stehfest:

```

begin
integer  $i, ih, Nh, sn$ ; real  $a$ ; array  $G[0 : N], H[1 : N/2]$ ;
if  $M = N$  then go to  $C$ ;
 $G[0] := 1$ ;  $Nh := N/2$ ;
for  $i := 1$  step 1 until  $N$  do  $G[i] := G[i-1] \times i$ ;
 $H[1] := 2/G[Nh-1]$ ;
for  $i := 2$  step 1 until  $Nh$  do
 $H[i] := i \uparrow Nh \times G[2 \times i] / (G[Nh-i] \times G[i] \times G[i-1])$ ;
 $sn := 2 \times \text{sign}(Nh - Nh \div 2 \times 2) - 1$ ;
for  $i := 1$  step 1 until  $N$  do

```

```

begin
V[i] := 0;
for k := (i + 1) ÷ 2 step 1 until if i < Nh then i else Nh do
V[i] := V[i] + H[k] / (G[i - k] × G × 2 × k - i);
sn := -sn
end;
M := N;
C : Fa := 0 ; a := ln(2) / T;
comment ln 2 should be replaced by its actual value 0,69314...;
for i := 1 step 1 until N do
Fa := Fa + V[i] × P(i × a);
Fa := a × Fa
end

```