Disciplina de Iniciação Científica - F 590

1°. Semestre de 2014

Título do projeto:

Efeito Magnetocalórico em filmes de gadolíno: Influência do substrato na difusão do calor

Aluno: Anderson Rodrigues Cinti, RA: 119079 Orientador: Prof. Dr. Antonio Manoel Mansanares

Laboratório de Fototérmica e Ressonância Magnética Departamento de Eletrônica Quântica Instituto de Física Gleb Wataghin– IFGW Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Junho de 2014

# Índice

Resumo	3
Capítulo 1: Introdução e Fundamentação	3
Capítulo 2: Processos Físicos Envolvidos	4
2.1. Efeito Fototérmico	4
2.2. Ondas térmicas	4
2.3. Fotoacústica	4
2.4. Difusão térmica	4
2.5. Condução de calor (Lei de Fourier): caso unidimensional	4
2.6. Efusividade térmica	6
2.7. Magnetoacústica	6
Capítulo3: Metodologia	6
3.1. Relações termodinâmicas	6
3.2. Equação de difusão de calor: caso unidimensional	8
3.3. Solução da equação de difusão de calor	10
3.3.1. Primeiro caso: difusão de calor em um material semi-infinito	11
3.3.2. Segundo caso: difusão de calor em um material finito	13
3.3.3. Terceiro caso: difusão de calor através de dois materiais	16
Capítulo 4: Análise e Conclusões	18
Referências	19

#### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho é mostrar a influência do efeito magnetocalórico (EMC) que algum tipo de substrato exerce sobre uma amostra de qualquer material magnetocalórico, como por exemplo, amostras de gadolínio que foram crescidas sobre substratos de quartzo e de silício. Neste caso, em particular, vamos efetuar o cálculo da influência do substrato de quartzo e de silício na elevação da temperatura com a aplicação de campo magnético, produzida em filmes de gadolínio crescidos sobre estes dois tipos substratos. Este cálculo será realizado em função da frequência de modulação do campo aplicado, de forma que os resultados possam ser utilizados para análises de dados obtidos através de medidas magnetoacústicas. Os valores de diferentes parâmetros térmicos do substrato como a difusividade e condutividade térmicas serão empregados de forma a descrever o papel de diferentes materiais que podem ser usados como substratos.

# CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO

Foi nomeado de efeito magnetocalórico (EMC), o fenômeno que consiste na geração ou absorção de calor em um material magnético em virtude da aplicação ou remoção de um campo magnético externo. Parâmetros como  $\Delta T$ (variação da temperatura) e  $\Delta S$  (variação de entropia), são utilizados na literatura para expressar o efeito magnetocalórico.

Sabe-se hoje que dois grupos de materiais destacam-se no estudo do efeito magnetocalórico: materiais à base de metais de transição, como por exemplo, os compostos MnAs e MnP, e materiais à base de terras raras (lantanídeos), neste caso, os compostos feitos de ligas de gadolínio como Gd<sub>5</sub>-Ge<sub>2</sub>-Si<sub>2</sub>, este último, descoberto por V. K. Percharsky e K. A. Gschneidner Jr. Os dois grupos de materiais despertam interesses por apresentarem transições de fase magnética em temperaturas próximas à temperatura ambiente, além de proporcionarem uma diversidade de estruturas magnéticas. Com a descoberta do método de purificação e separação de materiais à base de terras raras, foi possível aumentar, ainda mais, o interesse a respeito do efeito magnetocalórico. Por exemplo, as ligas de gadolínio apresentam um efeito magnetocalórico grande o suficiente, e sua temperatura de ordenamento magnético próxima da temperatura ambiente. Com isso, já podemos pensar nas aplicações tecnológicas deste efeito, especialmente para refrigeração.

Um material ferromagnético usual se aquece quando aplicamos um campo magnético, num processo adiabático (efeito magnetocalórico direto), e um material com uma configuração antiferromagnética simples resfria quando o campo magnético é aplicado adiabaticamente (efeito magnetocalórico inverso). Este fenômeno foi descoberto em 1881, pelo físico alemão Emil Warburg. Ele observou que a ação de campos magnéticos alterava a temperatura de amostras de Fe, e mais tarde, em 1976, o físico estadunidense Gerald V. Brown idealizou um refrigerador magnético usando um material ativo à base de gadolínio capaz de funcionar a temperatura ambiente.

A refrigeração magnética seria uma alternativa ecologicamente correta. Refrigeradores magnéticos podem englobar um intervalo de temperatura muito abrangente, desde a temperatura ambiente até temperaturas muito baixas, com grande eficiência e sem o uso de compostos que agridem o meio ambiente como os compostos de cloro, flúor e carbono (CFC's) ou de hidrogênio, cloro, flúor e carbono (HCFC's), que são utilizados hoje na compressão e expansão destes gases nos refrigeradores atuais.

Portanto, o estudo do efeito magnetocalórico é muito importante, pois pode fornecer informações

sobre as transições de fase magnéticas que são difíceis de serem abordadas de outra maneira e assim tentar conseguir construir refrigeradores que consumam menos energia elétrica e não causem danos ao meio ambiente.

# **CAPÍTULO 2: PROCESSOS FÍSICOS ENVOLVIDOS**

## **2.1. EFEITO FOTOTÉRMICO:**

O efeito é gerado por deposição de calor a partir da absorção de um feixe de luz, seguido de processos não radioativos de desexcitação. Há diversas técnicas baseadas no efeito fototérmico, e aplicação de cada uma delas está relacionada ao tipo de estudo e material de interesse.

### 2.2. ONDAS TÉRMICAS:

A absorção de um feixe de luminoso modulado com frequência angular  $\omega = 2\pi f$ , em intensidade, provoca em um material, via efeito fototérmico, um aquecimento periódico com mesma frequência da radiação incidente. Pode-se considerar uma dependência harmônica para um feixe de luz modulada e, desta forma, o calor gera variações periódicas de temperatura no espaço e no tempo, tratadas como ondas térmicas.

# **2.3. FOTOACÚSTICA:**

A fotoacústica é pioneira das técnicas de detecção de ondas térmicas geradas por absorção de luz. A principal atração para esta técnica são seu baixo custo de implantação e sua simplicidade experimental. Diversos tipos de materiais podem ser estudados a partir da caracterização térmica e da espectroscopia óptica.

Em sólidos, como é o nosso objetivo neste trabalho, o efeito consiste na geração de ondas de pressão num gás em contato com um material que absorve radiação (luz) modulada, que estão confinados em uma célula fechada. Tais ondas de pressão são detectadas por um microfone, a amplitude e fase são registradas, via amplificador síncrono, em forma de sinal elétrico. A amplitude diz o quanto o material absorve de radiação. Já a fase nos dá informações sobre a distribuição de fontes de calor, importante no estudo de meios heterogêneos.

# 2.4. DIFUSÃO TÉRMICA:

A difusão térmica é um fenômeno de transferência da energia térmica de um ponto para o resto do material por condução, em cada elemento de massa havendo uma transmissão dissipativa do calor. O parâmetro que mede o quão rápido o calor se espalha numa amostra é a difusividade térmica ( $\alpha$ ). A difusividade térmica é expressa em termos da condutividade térmica ( $\kappa$ ) e da quantidade de calor armazenada por volume em uma dada temperatura, que é expresso por  $\rho.c_p$ , o produto da densidade volumétrica com o calor específico à pressão constante. Logo,

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho.c_p} \tag{2.4.1}$$

## 2.5. CONDUÇÃO DE CALOR (LEI DE FOURIER): CASO UNIDIMENSIONAL.

Neste caso analisaremos a condução de calor unidimensional com uma fonte geradora de calor em uma das extremidades do mesmo, como mostra a Figura 1. Com base em experiências, verificou-se

que o fluxo de calor é produzido pelo gradiente de temperatura  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ . Uma quantidade de calor q, proporcional à temperatura ( $q = \rho C \Delta T$ ), que entra ou sai, flui uniformemente e perpendicularmente através de uma área de secção reta A por um período de tempo t, é proporcional à razão  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ .



Figura 1

Assim,

$$\frac{q}{tA}\alpha \frac{\Delta T}{\Delta x} \tag{2.5.1}$$

Introduzindo uma constante de proporcionalidade  $\kappa$ , a equação acima fica:

$$\frac{q(x,t)}{t} = -\kappa A \frac{\Delta T(x,t)}{\Delta x}$$
(2.5.2)

Tomando um tempo infinitamente pequeno dt para que o calor escoado, o fluxo de calor, seja dado pela lei de Fourier. A lei de Fourier é fenomenológica, ou seja, foi desenvolvida a partir da observação dos fenômenos da natureza em experimentos. Conhecida também por lei da condução térmica, estabelecida em 1822 por Jean Baptiste Joseph Fourier, pode ser enunciada da seguinte maneira:

"A quantidade de calor que é transferida por condução, em uma unidade tempo, em um material, é igual ao produto das seguintes quantidades":

$$\dot{q}(x,t) = -\kappa A \frac{\partial}{\partial x} T(x,t)$$
(2.5.3)

Onde:

 $\dot{q}$ , é o fluxo de calor por condução;  $[\dot{q}]_{SI} = \frac{W}{m^2}$ 

k, é a condutividade térmica do material, uma constante de proporcionalidade que depende das características do material;  $[\kappa]_{SI} = \frac{W}{m.K}$ 

A, é a área da secção reta através da qual flui o calor;  $[A]_{SI} = m^2$ 

 $\frac{\partial T(x,t)}{\partial x}$ , é gradiente de temperatura, isto é, a razão com que a temperatura varia com a distância, na direção x do fluxo de calor;

$$\left[\frac{\partial T(x,t)}{\partial x}\right]_{S,I} = \frac{K}{m}, \text{ onde K \acute{e} a temperatura medida em Kelvin.}$$

A razão do sinal negativo é que o sentido do aumento da distância deve ser sentido positivo do fluxo de calor seja da extremidade mais quente para a extremidade mais fria, ou seja, este deve ser o sentido para o qual T diminui.

# 2.6. EFUSIVIDADE TÉRMICA:

A efusividade térmica é uma propriedade do material, e é definida como a raiz quadrada do produto da condutividade térmica do material pela capacidade calorífica volumétrica, dada pela expressão:

$$\varepsilon = \sqrt{\kappa \rho c_p} \tag{2.6.1}$$

Ou

$$\varepsilon = \frac{\kappa}{\sqrt{\alpha}} \tag{2.6.2}$$

Com a efusividade de um material podemos avaliar o comportamento de fluxos de calor em interfaces, troca de energia térmica que um material é capaz de absorver ou liberar com sua vizinhança, portanto, sendo de extrema importância quando se trata de propagação de calor em sistemas com diferentes meios.

# 2.7. MAGNETOACÚSTICA: DETECÇÃO ACÚSTICA DO EMC.

As oscilações de temperatura numa superfície geram ondas de pressão que por sua vez são detectadas por um microfone, baseado no princípio da técnica de fotoacústica. Neste caso, porém, em vez deste aquecimento ser gerado pela incidência de radiação modulada, ele resulta da aplicação de um campo magnético alternado (AC), por meio do EMC.

### **CAPÍTULO 3: METODOLOGIA**

#### **3.1. RELAÇÕES TERMODINAMICAS:**

Se o processo ocorre a temperatura constante, o efeito magnetocalorico se caracteriza pela variação isotérmica da entropia  $(\Delta S_T)$ . Se não houver troca de calor com outros meios, o efeito é caracterizado pela variação adiabática da temperatura  $(\Delta T_{ad})$ . Embora os parâmetros quantifiquem o EMC, somente a variação adiabática da temperatura  $(\Delta T_{ad})$  pode ser obtida diretamente, através de sensores de temperatura.

Para determinar os parâmetros que caracterizam o EMC  $(\Delta T_{ad}, \Delta S_T)$  indiretamente, devemos utilizar algumas relações termodinâmicas, por exemplo, funções característica conhecidas como os potenciais termodinâmicos, funções que dependem somente das variáveis de estado (pressão,

volume, etc). A escolha do potencial mais conveniente para representar o sistema fica determinada pelas condições experimentais. Como no sistema a pressão externa permanece constante, optamos por escolher um dos potenciais conhecido como energia livre de Gibbs. A energia livre de Gibbs é dada por:

$$G = U - TS + pV - HM \tag{3.1.1}$$

Onde U é a energia interna do sistema estudado, T a temperatura, S a entropia, p a pressão externa aplicada, V o volume, H o campo magnético externo e M a magnetização. Para um sistema magnético, expressamos U em termos de V, S e H. Então:

$$dU = Vdp - SdT - MdH \tag{3.1.2}$$

 $\operatorname{Com} G = G(p, T, H)$ 

Desta maneira, as grandezas S, M e V ficam determinadas pelas três equações de estado:

$$S(p,T,H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H}$$
(3.1.3)

$$M(p,T,H) = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p,T}$$
(3.1.4)

$$V(p,T,H) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}$$
(3.1.5)

Para um processo isobárico, a expressão (3.1.1) dá origem a uma relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \tag{3.1.6}$$

A partir da equação(3.1.6) é possível determinar a variação isotérmica da entropia, devido a uma variação de campo magnético  $\Delta H = H_2 - H_1$ , simplesmente integrando. Então:

$$\Delta S_T(T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H dH \qquad (3.1.7)$$

Outra maneira de se obter o parâmetro  $\Delta S_T$  é escrever a entropia como função de T e H. A sua forma diferencial é dada por:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T} dH \qquad (3.1.8)$$

Multiplicando os dois lados da equação por T, temos:

$$TdS = dQ = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H} dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T} dH$$
(3.1.9)

Onde Q é quantidade de calor transferida ao sistema.

A definição de capacidade calorífica a campo constante é dada por:

$$C_H = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_H \tag{3.1.10}$$

Utilizando as equações(3.1.9) e (3.1.10), obtemos a seguinte relação:

$$C_{H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H}$$
(3.1.11)

A partir da equação (3.1.11), é possível determinar a variação de entropia, devido a uma variação de temperatura  $\Delta T = T_2 - T_1$ , simplesmente integrando. Logo:

$$\Delta S_{H} = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{C_{H}(T)}{T} dT$$
(3.1.12)

Entretanto, a equação obtida mostra uma variação na entropia apenas por uma variação na temperatura e não devido à aplicação do campo magnético H aplicado. Podemos reescrever a equação (3.1.12) e inserir a dependência com o campo, logo:

$$S_{H}(T_{2}) = \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{C_{H}(T)}{T} dT + S_{H}(T_{1})$$
(3.1.13)

Sendo válida para qualquer campo aplicado.

Considerando uma variação de campo  $\Delta H = H_2 - H_1$ , obtemos:

$$S_{H_2}(T_2) - S_{H_1}(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{H_2}(T) - C_{H_1}(T)}{T} dT + S_{H_2}(T_1) - S_{H_1}(T_1) \quad (3.1.14)$$

Em sistemas condensados, a entropia para T = 0 é nula independente do campo aplicado, ou seja,  $S_{H_2}(T_1) = S_{H_1}(T_1) = 0$  quando  $T_1 \rightarrow 0$ . Portanto, a variação isotérmica da entropia devido a uma variação de campo magnético  $\Delta H = H_2 - H_1$ , será determinada por:

$$\Delta S_{T}(T) = \int_{0}^{T} \frac{C_{H_{2}}(T') - C_{H_{1}}(T')}{T'} dT' \qquad (3.1.15)$$

Onde, por conveniência, trocamos as variáveis T por T' e  $T_2$  por T. Portanto , a equação (3.1.15) fornece outra relação pela qual podemos determinar indiretamente o EMC, a partir de medidas de calorimetria.

Medidas de calorimetria permitem uma caracterização mais completa do EMC. Vimos que a determinação numérica de  $\Delta S_T$  é possível através da equação(3.1.15). Podemos determinar a variação adiabática de temperatura utilizando a equação(3.1.8), considerando um processo adiabático (dS = 0). Usando a equação(3.1.6), tem-se:

$$dT_{ad} = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$
(3.1.16)

Logo, para um sistema incialmente à temperatura T, a variação adiabática da temperatura, devido a variação do campo magnético, será expressa por:

$$\Delta T_{ad}\left(T\right) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \qquad (3.1.17)$$

A equação acima permite obter numericamente a variação adiabática de temperatura, mas, neste caso, necessitamos de medida de calorimetria e magnetoacústica conjuntas. Embora possamos obter parâmetros individualmente, a obtenção de ambos é importante quando estamos interessados em materiais magneto calóricos para sistemas de refrigeração.

#### **3.2. EQUAÇÃO DE DIFUSÃO DE CALOR: CASO UNIDIMENSIONAL**

Fazendo o balanço geral de energia ao longo de uma dimensão, utilizando a lei de Fourier e a quantidade de calor dada por  $q(x,t) = mc\Delta T(x,t)$ , temos:

$$q = mc\Delta T(x,t) \tag{3.2.1}$$

Como,

$$\dot{q} = \frac{q(x,t)}{\Delta t} \tag{3.2.2}$$

Então,

$$\frac{q(x,t)}{\Delta t} = mc \frac{\Delta T(x,t)}{\Delta t} = mc \Delta \dot{T}(x,t)$$
(3.2.3)

Logo,

$$\dot{q}(x,t) = mc\Delta \dot{T}(x,t) \tag{3.2.4}$$

Para pequenas variações de temperaturas:

$$\Delta \dot{T}(x,t) = \dot{T}(x,t) = \frac{T_2(x,t) - T_1(x,t)}{\Delta t}$$
(3.2.5)

Para um dado elemento de massa infinitesimal dm, a condução de calor entre dois pontos infinitesimalmente próximos é dada por:

$$\Delta \dot{q} = \dot{q}(x,t) - \dot{q}(x+dx,t) = dmc\dot{T}(x,t)$$
(3.2.6)

Mas,

$$\rho = \frac{dm}{dV} \tag{3.2.7}$$

$$dm = \rho dV = \rho A dx \tag{3.2.8}$$

Então,

$$-\kappa A \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} - \left(-\kappa A \frac{\partial (x+dx,t)}{\partial x}\right) = \rho c A dx \dot{T}(x,t)$$
(3.2.9)

Rearranjando a equação (3.2.9), temos:

$$\kappa A \frac{\partial}{\partial x} \left[ T \left( x + dx, t \right) - T \left( x, t \right) \right] = \rho \, c \, A \, dx \, \dot{T} \left( x, t \right) \tag{3.2.10}$$

Dividindo os dois lados da equação (3.2.10) por A e dx:

$$\kappa \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{T(x+dx,t) - T(x,t)}{dx} \right] = \rho c \dot{T}(x,t)$$
(3.2.11)

$$\kappa \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{T(x+dx,t) - T(x,t)}{dx} \right] - \rho c \dot{T}(x,t) = 0$$
(3.2.12)

$$\kappa \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{dT(x)}{dx} \right] - \rho c \, \dot{T}(x) = 0 \tag{3.2.13}$$

Agora dividindo a equação (17) por κ, temos:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (T(x,t)) - \frac{\rho c}{\kappa} \dot{T}(x,t) = 0$$
(3.2.14)

Onde,

$$\alpha = \frac{\rho c}{\kappa} \tag{3.2.15}$$

é a difusividade térmica.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (T(x,t)) - \frac{1}{\alpha} \dot{T}(x,t) = 0$$
(3.2.16)

Portanto, a equação de difusão térmica é:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (T(x,t)) - \frac{\rho c}{\kappa} \frac{dT}{dt} (x,t) = 0$$
(3.2.17)

# 3.3. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO:

Para resolver a equação de difusão de calor vamos utilizar a técnica de separação de variáveis:

$$T(x,t) = \gamma(x).\theta(t) \tag{3.3.1}$$

Sabendo que a solução para a dependência temporal  $\theta(t)$  é:

$$\theta(t) = e^{i\omega t} \tag{3.3.2}$$

Portanto, agora precisamos encontrar uma solução para a dependência espacial T(x). Derivando parcialmente a função  $T(x,t) = \gamma(x).\theta(t)$  duas vezes em relação à variável x, e uma vez em relação à variável t, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ T(x,t) \right] = \gamma''(x) \cdot \theta(t)$$
(3.3.3)

$$\frac{d}{dt} \left[ T(x,t) \right] = \gamma(x) \dot{\theta}(t) \tag{3.3.4}$$

Substituindo na equação de difusão de calor (3.2.17), as equações (3.3.3) e (3.34), temos:

$$\gamma''(x)\theta(t) - \frac{1}{\alpha}\dot{\theta}(t)\gamma(x) = 0$$
(3.3.5)

Onde,

$$\dot{\theta}(t) = i\omega e^{i\omega t} \tag{3.3.6}$$

Substituindo a equação (3.3.6) na equação (3.3.5), resulta em:

$$\gamma''(x)e^{i\omega t} - \frac{i\omega}{\alpha}\gamma(x)e^{i\omega t} = 0$$
(3.3.7)

Fatorando a equação acima, obtemos:

$$\left[\gamma''(x) - \frac{i\omega}{\alpha}\gamma(x)\right]e^{i\omega t} = 0$$
(3.3.8)

Mas como,

$$e^{i\omega t} \neq 0 \tag{3.3.9}$$

Então,

$$\left[\gamma''(x) - \frac{i\omega}{\alpha}\gamma(x)\right] = 0$$
(3.3.10)

Seja

$$\sigma^2 = \frac{i\omega}{\alpha} \tag{3.3.11}$$

Assim,

$$\gamma''(x) - \sigma^2 \gamma(x) = 0 \tag{3.3.12}$$

A equação (3.3.12) é uma equação diferencial ordinária (EDO) homogênea. Para resolvê-la vamos tomar uma equação característica,

$$r^2 - \sigma^2 = 0 \quad \rightarrow \quad r = \pm \sigma \tag{3.3.13}$$

e, em seguida encontrar uma equação do tipo:

$$\gamma(x) = Ae^{+\sigma x} + Be^{-\sigma x} \tag{3.3.14}$$

Agora precisamos encontrar as constantes A e B. Para isso temos que utilizar as condições iniciais e de contorno. Analisaremos a difusão do calor para três casos: no primeiro caso para um sólido semiinfinito, em seguida, para um sólido finito com comprimento L, e por último para dois meios com condutividades térmicas distintas.

#### 3.3.1. Primeiro caso: difusão em um material semi-infinito.

No primeiro caso, temos uma fonte de calor irradiando o corpo em uma das extremidades, contendo ar ou vácuo, como mostrado na figura 2.



Condições de contorno:

#### Para **x** = **0**:

Quando o calor absorvido totalmente pela superfície onde está sendo irradiada pela fonte, não havendo perda de calor para o meio externo.

$$-\kappa \frac{\partial}{\partial x} \gamma(x) \bigg|_{x=0} = I_0$$
(3.3.15)

$$\gamma(0) = Ae^{+\sigma.0} + Be^{-\sigma.0} \longrightarrow \gamma(0) = A + B$$
(3.3.16)

E para,  $\mathbf{x} = \infty$ :

$$\gamma(\infty) = \lim_{x \to \infty} \gamma(x) = \lim_{x \to \infty} Ae^{+\sigma x} + Be^{-\sigma x}$$
(3.3.17)

A exponencial com expoente negativo decresce quando x é muito grande, portanto este termo tende a zero. Porém, o termo que contém a exponencial positiva cresce quando x aumenta. Este fenômeno físico é impossível de acontecer neste caso, uma vez que a temperatura de um corpo está aumentando conforme o calor se propaga ao longo de seu interior, distanciando-se da fonte geradora. Assim, concluímos que  $\gamma(x) = 0$ , pois o termo  $Ae^{\sigma x} = 0$ , condizendo com o fenômeno físico associado. Sendo assim, a constante A tem que ser igual zero.

Logo a equação (3.3.17) fica:

$$\gamma(x) = B e^{-\sigma x} \tag{3.3.18}$$

E a equação (3.3.16) fica:

$$\gamma(0) = B \tag{3.3.19}$$

Derivando a equação (3.3.18), avaliada em x=0,

$$\frac{\partial}{\partial x}\gamma(x)\bigg]_{x=0} = -B\sigma \tag{3.3.20}$$

Utilizando este resultado na equação (3.3.15), encontramos B:

$$-\kappa(-B\sigma) = I_0 \longrightarrow B = \frac{I_0}{\kappa\sigma}$$
 (3.3.21)

Logo,

$$\gamma(x) = \frac{I_0}{\kappa\sigma} e^{-\sigma x} \tag{3.3.22}$$

Mas da equação (3.2.1), temos:

$$T(x,t) = \gamma(x).\theta(t)$$

Portanto,

$$T(x,t) = \frac{I_0}{\kappa\sigma} e^{-\sigma x} e^{i\sigma t}$$
(3.3.23)

Seja,

$$\sigma = \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} \tag{3.3.24}$$

Então,

$$\sigma = \sqrt{i} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} = \sqrt{i} \sqrt{\frac{2\pi f}{\alpha}}$$
(3.3.25)

Substituindo,  $\sqrt{i} = \frac{(1+i)}{\sqrt{2}} = e^{\frac{-\pi}{4}i}$ , temos:

$$\sigma = \frac{(1+i)}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2\pi f}{\alpha}} = (1+i) \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}$$
(3.3.26)

$$\sigma = \frac{(1+i)}{\mu} \tag{3.3.27}$$

Onde,  $\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$  é o comprimento de difusividade térmica.

Mas como  $(1+i) = \sqrt{2} e^{\frac{-\pi}{4}i}$ , então  $\sigma = \frac{\sqrt{2} e^{\frac{-\pi}{4}}}{\mu}$ .

Substituindo os valores encontrados na equação (3.3.23), torna-se:

$$T(x,t) = \frac{\mu I_0}{\kappa \sqrt{2}} e^{-\frac{(1+i)}{\mu}x} e^{i\omega t} e^{-\frac{\pi}{4}}$$
(3.3.28)

Fatorando os termos imaginários, temos:

$$T(x,t) = \frac{\mu I_0}{\kappa \sqrt{2}} e^{i[\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}]} e^{-\frac{x}{\mu}}$$
(3.3.29)

Sabemos que  $e^{\theta i} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$ , então:

$$T(x,t) = \frac{\mu I_0}{\kappa \sqrt{2}} e^{-\frac{x}{\mu}} \left[ \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right) + i \operatorname{sen}\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right) \right]$$
(3.3.30)

Como a temperatura não pode ser um número imaginário o termo  $i sen\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right)$  da equação acima tem ser zero. Portanto,

$$T(x,t) = \frac{\mu I_0}{\kappa \sqrt{2}} e^{-\frac{x}{\mu}} \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right)$$
(3.3.31)

Onde, o termo  $\frac{\mu I_0}{\kappa \sqrt{2}} e^{-\frac{x}{\mu}}$  é a amplitude e o termo  $\cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right)$  é a fase da onda térmica.

Utilizando os valores, encontrados na literatura, de condutividade  $\kappa_{gadolinio} = 9 \left[ W / mK \right] e$ difusividade  $\alpha_{gadolino} = 4,5 \, 10^{-6} \left[ m^2 / s \right]$  térmicas do gadolínio, para T(0), e em seguida substituindo na equação de difusão, conseguimos analisar através das figuras 3 e 4 a amplitude e a fase da temperatura, dadas em função da condutividade. Neste caso, utilizamos frequência de modulação de 1 kHz, espessura da amostra de L = 3µm e uma intensidade de fonte de calor de 1 W (Watts).



#### 3.3.2. Segundo caso:

No segundo caso, nós temos um corpo de tamanho limitado, que está entre duas partes de contém ar ou vácuo em suas extremidades como mostra a figura 5.



A resolução da equação de difusão do calor é igual ao primeiro caso, mas com condições de contornos um pouco diferente.

Condições de contorno:

# Para $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ ,

É igual ao primeiro, todo calor gerado pela fonte tem o fluxo contínuo e é absorvido na superfície de uma das extremidades. Das equações (3.3.15) e (3.3.17):

$$-\kappa \frac{\partial}{\partial x} \gamma(x) \bigg|_{x=0} = I_0$$
  
$$\gamma(0) = Ae^{+\sigma \cdot 0} + Be^{-\sigma \cdot 0} \longrightarrow \gamma(0) = A + B$$

Derivando a equação (3.3.14) em relação à x = 0:

$$\frac{\partial}{\partial x}\gamma(x)\Big]_{x=0} = \sigma(A-B) \tag{3.3.32}$$

E para  $\mathbf{x} = \mathbf{L}$ :

Da equação (3.3.14), avaliando em x = L temos:

$$\gamma(L) = Ae^{\sigma L} + Be^{-\sigma L} \tag{3.3.33}$$

Como não há fonte de calor na outra extremidade, a derivada fica:

$$-\kappa \frac{\partial}{\partial x} \gamma(x) \bigg|_{x=L} = 0$$
 (3.3.34)

$$\frac{\partial}{\partial x}\gamma(x)\Big|_{x=L} = \sigma(Ae^{\sigma L} - Be^{-\sigma L})$$
(3.3.35)

Substituindo a equação (3.3.35) na equação (3.3.34), obtemos a seguinte relação:

$$-\kappa \Big[ \sigma \Big( A e^{\sigma L} - B e^{-\sigma L} \Big) \Big] = 0$$

$$A = B e^{-2\sigma L}$$
(3.3.36)

E agora se substituímos a equação (3.3.32) na equação (3.3.15), obtemos a seguinte relação:

$$-\kappa\sigma(A-B) = I_0 \tag{3.3.37}$$

Substituindo (3.3.36) em (3.3.37):

$$-\kappa\sigma\left(Be^{-2\sigma L}-B\right)=I_0$$

$$B = -\frac{I_0}{\kappa\sigma(e^{-2\sigma L} - 1)} = -\left(-\frac{I_0}{\kappa\sigma(1 - e^{-2\sigma L})}\right)$$
$$B = \frac{I_0}{\kappa\sigma(1 - e^{-2\sigma L})}$$
$$B = \frac{I_0}{\kappa\sigma(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L})}$$
(3.3.38)

Da relação (3.3.36), temos:

$$A = \frac{I_0}{\kappa \sigma} \frac{e^{\sigma L}}{(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L})} e^{-2\sigma L} = \frac{I_0}{\kappa \sigma} \frac{e^{-\sigma L}}{(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L})}$$
(3.3.39)

Agora que encontramos as constantes A e B, substituímos na equação (3.3.14), assim:

.

$$\gamma(x) = Ae^{+\sigma x} + Be^{-\sigma x}, \ 0 \le x \le L$$
  
$$\gamma(x) = \frac{I_0}{\kappa \sigma} \frac{e^{-\sigma L}}{\left(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L}\right)} e^{\sigma x} + \frac{I_0}{\kappa \sigma} \frac{e^{-\sigma L}}{\left(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L}\right)} e^{-\sigma x} \qquad (3.3.40)$$

Arrumando a equação (3.3.40):

$$\gamma(x) = \frac{I_0}{\kappa\sigma} \left[ \frac{e^{\sigma(x-L)} + e^{-\sigma(x+L)}}{\left(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L}\right)} \right]$$
(3.3.41)

Da equação (3.3.1) temos:

$$T(x,t) = \gamma(x).\theta(t)$$

Onde,  $\theta(t) = e^{i\omega t}$ . Assim,

$$T(x,t) = \frac{I_0}{\kappa\sigma} \left[ \frac{e^{\sigma(x-L)} + e^{-\sigma(x+L)}}{\left(e^{\sigma L} - e^{-\sigma L}\right)} \right] e^{i\omega t}$$
(3.3.42)

Substituindo  $\sigma = \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}$ ,  $\sqrt{i} = \frac{(1+i)}{\sqrt{2}} e^{(1+i)} = \sqrt{2} e^{-\frac{\pi}{4}i}$  na equação com a utilização de um software

(neste caso utilizei o Wolfram Mathematica 8.0), podemos resolver a equação(3.3.42) e analisar como a temperatura se comporta ao longo da profundidade da amostra, ou seja, e em seguida podemos plotar os gráficos da amplitude e fase em função da condutividade, e assim analisar a difusão do calor através do material, como mostram as figuras 6 e 7.



### 3.3.3. Terceiro caso:

No terceiro caso, temos dois corpos colocados em contato, onde cada corpo contém condutividades e difusividades diferentes. A Figura 8 mostra um exemplo onde vários corpos podem ser colocados em contato, contendo estes dois parâmetros.



A resolução para esta configuração segue a mesma linha de raciocínio que as anteriores, ressaltando que mudam suas condições de contorno.

Como já vimos nos casos anteriores, a equação de difusão de calor é dada pela equação (3.2.17). Mas já sabemos a dependência temporal dada pela equação  $\theta(t) = e^{i\omega t}$ , então agora precisamos encontrar qual será a dependência espacial e substituí-la na equação (3.3.43). Para isso precisamos conhecer as condições de contorno desta configuração e fazer alguns ajustes.

$$\begin{cases} \gamma_1(x) = Ae^{\sigma_1 x} + Be^{-\sigma_1 x}, 0 \le x \le L\\ \gamma_2(x) = Ce^{-\sigma_2 x}, x \ge L \end{cases}$$

Condições de contorno:

$$\begin{cases} -\kappa_1 \frac{\partial \gamma_1(x)}{\partial x} \end{bmatrix}_{x=0} = I_0, \quad (i) \\\\ \gamma_1(x=L) = \gamma_2 (x=L), \quad (ii) \\\\ -\kappa_1 \frac{\partial}{\partial x} \gamma_1(x) \end{bmatrix}_{x=L} = -\kappa_2 \frac{\partial}{\partial x} \gamma_2(x) \end{bmatrix}_{x=L}, \quad (iii) \end{cases}$$

Onde,  $\gamma_2(x) = C e^{-\sigma_2(x-L)}$ . Assim,

De (i): 
$$A - B = -\frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1}$$
 (3.3.44)

De (*ii*): 
$$C = A e^{\sigma_1 L} + B e^{-\sigma_1 L}$$
 (3.3.45)

De (*iii*): 
$$\kappa_2 \sigma_2 C = -\kappa_1 \sigma_1 (A e^{\sigma_1 L} - B e^{-\sigma L})$$
(3.3.46)

# Seja, $b = \frac{\kappa_2 \sigma_2}{\kappa_1 \sigma_1}$ . Então, a equação (3.3.47) fica:

$$-bC = Ae^{\sigma_1 L} - Be^{-\sigma L} \tag{3.3.48}$$

Somando as equações (3.3.49) e (3.3.50),obtemos:

$$2Ae^{\sigma_1 L} = C(1-b) \tag{3.3.51}$$

Subtraindo a equação (3.3.52) da equação (3.3.53):

$$2Be^{-\sigma_1 L} = C(1+b) \tag{3.3.54}$$

Dividindo a equação (3.3.55) pela equação (3.3.56):

$$\frac{B}{A}e^{-2\sigma_1 L} = \frac{(1+b)}{(1-b)} \longrightarrow \qquad B = A\frac{(1+b)}{(1-b)}e^{2\sigma_1 L}$$
(3.3.57)

Substituindo B na equação (3.3.43):

$$A - A \frac{(1+b)}{(1-b)} e^{2\sigma_{1}L} = -\frac{I_{0}}{\kappa_{1} \sigma_{1}}$$

$$A \left[ 1 - \frac{(1+b)}{(1-b)} \frac{e^{\sigma_{1}L}}{e^{-\sigma_{1}L}} \right] = -\frac{I_{0}}{\kappa_{1} \sigma_{1}}$$

$$A \left[ \frac{(1-b)e^{-\sigma_{1}L} - (1+b)e^{\sigma_{1}L}}{(1-b)e^{-\sigma_{1}L}} \right] = -\frac{I_{0}}{\kappa_{1} \sigma_{1}}$$

$$A = \frac{I_{0}}{\kappa_{1} \sigma_{1}} \left[ \frac{(1-b)e^{-\sigma_{1}L}}{(1+b)e^{\sigma_{1}L} - (1-b)e^{-\sigma_{1}L}} \right]$$
(3.3.58)

Substituindo o valor de A na equação (3.3.59), temos:

$$B = \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1-b)e^{-\sigma_1 L}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] \left[ \frac{(1+b)}{(1-b)}e^{2\sigma_1 L} \right]$$
$$B = \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_1 L}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right]$$
(3.3.60)

Substituindo os valores de A e B encontrados, na equação (3.3.46), encontramos a constante C:  $I_{c} \begin{bmatrix} (1-b)e^{-\sigma_{1}L} \\ 0 \end{bmatrix} = I_{c} \begin{bmatrix} (1+b)e^{\sigma_{1}L} \\ 0 \end{bmatrix} = I_{c}$ 

$$-bC = \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1-b)e^{-\sigma_1 L}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] e^{\sigma_1 L} - \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_1 L}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] e^{-\sigma_L}$$

$$-bC = \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1-b)-(1+b)}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right]$$

$$C = \frac{2I_0}{\kappa_1 \sigma_1 \left[ (1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L} \right]}$$
(3.3.61)
Portanto,
$$\gamma_1(x) = \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1-b)e^{-\sigma_1 L}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] e^{\sigma_1 x} + \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_1 L}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right] e^{-\sigma_1 x}$$

$$\gamma_1(x) = \frac{I_0}{\kappa_1 \sigma_1} \left[ \frac{(1+b)e^{\sigma_1(L-x)} + (1-b)e^{-\sigma_1(L-x)}}{(1+b)e^{\sigma_1 L} - (1-b)e^{-\sigma_1 L}} \right], \ 0 \le x \le L$$
(3.3.62)

$$\gamma_{2}(x) = \frac{I_{0}}{\kappa_{1}\sigma_{1}} \left[ \frac{2e^{-\sigma_{2}(x-L)}}{\left[ (1+b)e^{\sigma_{1}L} - (1-b)e^{-\sigma_{1}L} \right]} \right], \ x \ge L$$
(3.3.63)

Utilizando o mesmo método do segundo caso, podemos resolver as equações (3.3.62) e (3.3.63) plotar os gráficos de amplitude e fase, e com isso analisar como a temperatura se comporta ao longo da distância na amostra, utilizando os mesmos valores de condutividade ( $\kappa_{adolinio} = 9 [W / mK]$ ) e difusividade ( $\alpha_{gadolino} = 4,5 \, 10^{-6} [m^2/s]$ ) térmicas do gadolínio, também para T(0), e em seguida substituir na equação de difusão encontrada, podemos analisar através das figuras 9 e 10 a amplitude e a fase da temperatura em função da condutividade.



# **CAPÍTULO 4**

 $\gamma_1(x) =$ 

#### ANÁLISES E CONCLUSÕES

No primeiro caso o processo físico envolvido mostra através da figura 3 de que forma o material absorveu o calor gerado pela fonte, junto com o processo de difusão de calor. O calor se propaga ao longo da distância desde sua superfície, até ser atenuada totalmente à medida que penetra. Para o

caso em que x=0, na superfície, vimos que o calor se difunde mais rapidamente quanto maior for o valor da condutividade  $\kappa$  do material estudado.

Quando analisamos a difusão de calor em um material finito, como nosso segundo caso, o processo de difusão é muito semelhante ao primeiro, quando analisado na superfície. Sabendo que o comprimento de difusão ( $\mu$ ) depende da frequência de modulação, podemos dizer que uma amostra é termicamente grossa quando sua espessura L é muito maior do que seu comprimento de difusividade térmica  $\mu$  ( $L >> \mu$ ), de maneira que o calor seja dissipado totalmente no interior do material, pois o calor se espalhará através da interação com a rede cristalina. E dizemos que uma amostra é termicamente fina quando L é muito menor que  $\mu$  ( $L << \mu$ ), a ponto de a atenuação da oscilação térmica ser desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra.

A partir dessa análise, podemos dizer que quanto maior for a condutividade do material mais rapidamente ocorrerá sua difusão, pois a difusividade e a condutividade são proporcionais. Para filmes finos a razão *área de superfície / volume* será maior quanto menor for sua espessura. No caso de filmes finos de gadolínio crescidos sobre substrato de silício, com condutividade térmica  $\kappa = 148 \ W / mK$ , e quartzo com condutividade térmica de  $\kappa = 1.3 \ W / mK$ , teremos uma influência muito grande do substrato de silício, pois é muito maior que a do substrato de quartzo. Assim o filme sofrerá uma dissipação do calor muito grande crescido no substrato de silício.

# REFERÊNCIAS

Warburg, E., Magnetische Untersuchungen. Annalen der Physik, 1881. 249(5): p. 141-164.

Brown, G.V., Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of Applied Physics, 1976, 47(8): p. 3673.

Pecharsky, V.K. and J.K.A. Gschneidner, Giant Magnetocaloric Effect in Gd5(Si2Ge2). Physical Review Letters, 1997. 78(23): p. 4494.

Soffner, M. E. Estudo de materiais magnéticos através de técnicas fototérmicas: Efeito Magnetocalórico e filmes finos. 2011. 95f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade de Campinas, Campinas. 2010.

Pessoa Jr, Osvaldo. Aplicações de medidas de fase do efeito Fotoacústico. 1985. 93f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade de Campinas, Campinas. 1985.

Guimarães, A.O. Métodos baseados na fotoacústica para caracterização de materiais magnetocalóricos. 2009. 75f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade de Campinas, Campinas. 2008.

Marcos Felipe F. de Oliveira. Lei de Fourier. Disponível em: <u>http://vigo.ime.unicamp.br/~asaa/Calor.pdf</u>. Acessado em: 08 de maio de 2014.

Conduçãotérmica.Disponívelem:http://pt.wikipedia.org/wiki/Condu%C3%A7%C3%A3o\_t%C3%A9rmica.Acessado em 08 de

maio de 2014.

Condutividade térmica. Disponível em: <u>http://pt.wikipedia.org/wiki/Condutividade t%C3%A9rmica</u>. Acesso em: 09 de maio de 2014.

Efusividade térmica. Disponível em: <u>http://pt.wikipedia.org/wiki/Efusividade\_t%C3%A9rmica</u>. Acesso em 28 de maio de 2014.

Determinação de propriedades termofísicas usando somente uma superfície de acesso. Disponível em: <u>http://www.sbpcnet.org.br/livro/58ra/senior/RESUMOS/resumo\_2453.html</u>. Acessado em: 28 de maio de 2014.

Thermal effusivity. Disponível em: <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal\_effusivity</u>. Acessado em: 29 de maio de 2014.

Silício. Disponível em: <u>http://pt.wikipedia.org/wiki/Sil%C3%ADcio</u>. Acessado em: 06 de junho de 2014.

Dióxido de silício. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido\_de\_sil%C3%ADcio . Acessado em: 06 de junho de 2014.