

## **CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE VIDROS DE BOROSSILICATO DOPADOS COM PbTe**

Aluna: Andréa Teixeira Ustra (RA 992647)

Orientador: Antonio Manoel Mansanares

Data: 28/06/02

### **1. OBJETIVOS**

Utilizar a Técnica Fotoacústica para a determinação da difusividade térmica de vidros de borossilicato dopados com PbTe e submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas (abaixo do ponto de fusão) e por diversos períodos. Com o tratamento térmico, o PbTe dentro da matriz vítrea forma agregados através de processos de nucleação e coalescência. Os agregados assim formados têm dimensões da ordem dos comprimentos de onda dos portadores de carga no semiconductor, e conseqüentemente produzem confinamento quântico (pontos quânticos). O tempo e a temperatura de tratamento definem o tamanho destes grãos, já caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão e por espectroscopia de absorção óptica [1]. A importância desse trabalho reside tanto na caracterização da matriz de borossilicato como do semiconductor PbTe, visto que não há resultados em materiais similares na literatura.

### **2. TÉCNICA FOTOACÚSTICA**

A técnica fotoacústica é um método muito utilizado na caracterização térmica de materiais sólidos. Consiste em uma fonte de luz (laser de  $Ar^+$ ) modulada por um *chopper*, que através da janela de quartzo da câmara fotoacústica incide na amostra. Um microfone está ligado à célula e a um amplificador *lock-in*. A radiação atinge a amostra que a absorve convertendo-a em calor, que se propaga tanto para o interior da amostra quanto para o ar da vizinhança. Como a luz é modulada, o calor gerado é modulado também, produzindo uma

elevação de pressão dentro da célula, de forma periódica, que é detectada pelo microfone. O microfone transforma esse sinal fotoacústico em um sinal elétrico que é amplificado pelo *lock-in*. O *lock-in* mede também a diferença de fase entre a incidência da luz e a geração do sinal [2,3].

## **2.1 Determinação da difusividade térmica através da Técnica Fotoacústica: técnica dos dois feixes**

A difusividade térmica de um material é uma importante propriedade na sua caracterização térmica, pois a partir de seu valor é possível obter outras propriedades térmicas, como a condutividade térmica. Além disso, ela está intimamente ligada às propriedades estruturais do material, e revela a modificação das estruturas em função de diferentes formas de preparação e tratamento das amostras. A difusividade térmica  $\alpha$  é o parâmetro de transporte de calor em regime de frequência, e se liga à condutividade térmica  $k$  (parâmetro relevante no caso de fluxo estacionário) por:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (1)$$

onde  $\rho$  é a densidade e  $c$  é o calor específico a pressão constante.

Os métodos experimentais para a determinação da difusividade térmica podem ser divididos em dois grupos: os métodos transientes e os métodos periódicos, dependendo da natureza do transporte de calor medido. O primeiro método periódico foi introduzido em 1861 por Angstron [4]. O método baseia-se na medida da diferença de fase entre a oscilação térmica de dois pontos de uma barra aquecida periodicamente em uma de suas extremidades. Touloukian *et al* fazem uma revisão dos métodos de determinação da difusividade térmica [5].

O efeito fotoacústico é uma técnica conveniente para a determinação da difusividade térmica, desde que se conheça a espessura da amostra. Adams e Kirkbright determinaram a difusividade térmica de várias amostras (pintadas com uma fina camada de esmalte preto, para garantir a absorção superficial), medindo a fase do sinal fotoacústico com incidência traseira em função da frequência de modulação [6].

Para a obtenção da difusividade térmica neste trabalho faremos uso de medidas da diferença de fase entre incidência dianteira e traseira na amostra, para uma mesma frequência de modulação.

A técnica dos dois feixes foi desenvolvida pelo grupo de fotoacústica da UNICAMP [7], e baseia-se na medida da diferença de fase entre o sinal gerado por incidência dianteira e aquele gerado por incidência traseira de luz na amostra.

A montagem experimental usada é apresentada na Figura 1. Um laser de  $\text{Ar}^+$  é modulado em intensidade por uma pá mecânica (*chopper*), e incide na amostra colocada numa célula fotoacústica. Esta célula pode ser girada em torno do seu eixo permitindo que tanto a face dianteira da amostra (voltada para o interior da câmara fotoacústica) quanto a face traseira sejam iluminadas. O sinal do microfone é analisado por um amplificador *lock-in* que fornece a amplitude e a fase do mesmo. Estes dados são armazenados num computador que controla a frequência de modulação através de uma tensão enviada pelo *lock-in* ao *chopper*.

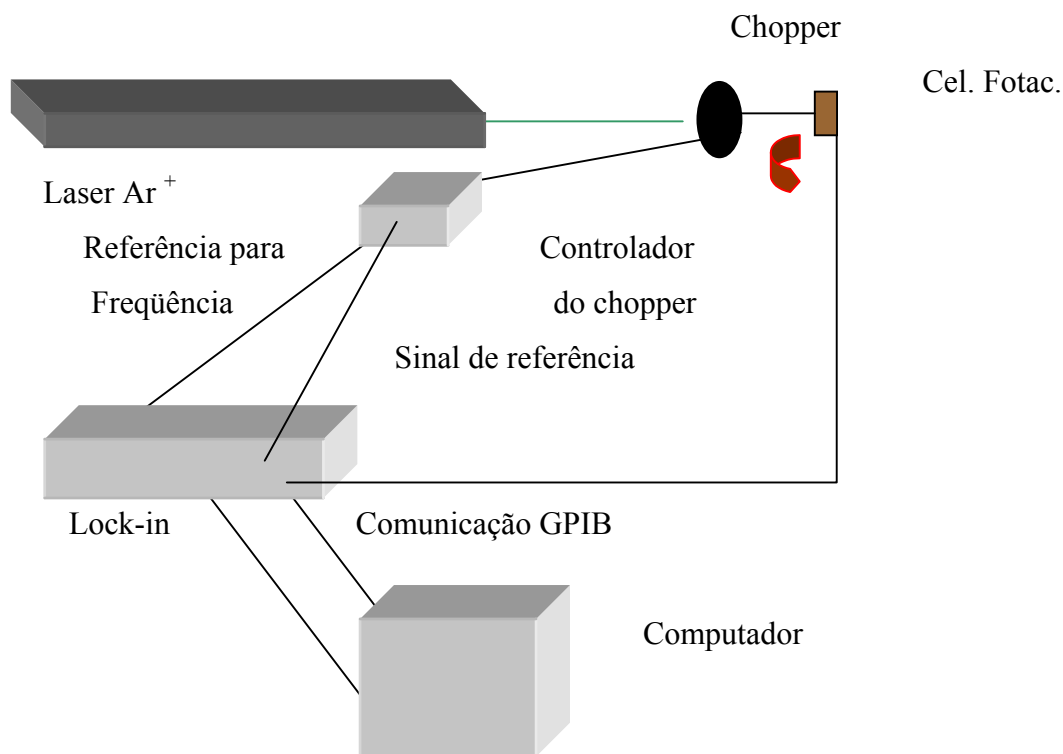


Figura 1: Diagrama da montagem experimental.

No caso de absorção superficial, a temperatura na interface amostra-gás  $\theta(0)$ , para incidência dianteira (D) e traseira (T), é dada pelas expressões abaixo, respectivamente:

$$\theta(0) = \frac{\beta'_D I_D \cosh(\sigma_s \ell)}{\kappa_s \sigma_s \sinh(\sigma_s \ell)} \quad (2)$$

$$\theta(0) = \frac{\beta'_T I_T}{\kappa_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s \ell)} \quad (3)$$

onde  $\beta'$  é o coeficiente de absorção óptica superficial,  $\kappa_s$  é a condutividade térmica,  $\sigma_s$  é o coeficiente complexo de difusão térmica,  $l$  é a espessura da amostra e  $I$  é a intensidade da luz. A variação da pressão na câmara fotoacústica, que é detectada pelo microfone, é dada por:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0) e^{-j\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{2T_0} \ell_g a_g} \quad (4)$$

onde  $\gamma$  é a razão entre os calores específicos do gás a pressão e volume constantes,  $P_0$  e  $T_0$  são a pressão e temperatura ambiente, respectivamente,  $l_g$  é o comprimento da coluna de gás da célula (ar) e  $a_g$  é o coeficiente de difusão térmica do gás.

Fazendo-se a razão entre as expressões (2) e (3), e escrevendo na forma de amplitude e fase, encontramos:

$$S_D / S_T = \frac{\beta'_D I_D}{\beta'_T I_T} \sqrt{\cosh^2(a_s l) - \sin^2(a_s l)} \quad (5)$$

$$\tan(\varphi_D - \varphi_T) = \tanh(a_s l) \tan(a_s l) \quad (6)$$

onde  $S_D$  ( $S_T$ ) e  $\varphi_D$  ( $\varphi_T$ ) são amplitude e fase do sinal fotoacústico com incidência dianteira (traseira). A técnica dos dois feixes usa a expressão para a diferença de fase dada acima,

que para uma única frequência de modulação  $f$ , fornece o produto  $a_s l$ . Conhecendo-se a espessura da amostra  $l$ , obtém-se  $a_s$  e por conseguinte, a difusividade térmica  $\alpha_s$ , pois:

$$a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} \quad (7)$$

No caso de amostras transparentes, como é o caso dos vidros que serão caracterizados neste projeto, a condição de absorção superficial é satisfeita pela deposição de 150 nm de alumínio em cada face da amostra. Para amostras com baixa difusividade térmica, quando comparada à do alumínio ( $\alpha_{Al} = 0,90 \text{ cm}^2 / \text{s}$ ), o uso do alumínio introduz uma atenuação na amplitude e atraso na fase desprezíveis em relação aos da própria amostra.

A figura 2 mostra uma célula fotoacústica projetada para este tipo de experimento, que permite a incidência dianteira e traseira de luz na amostra. Nota-se que a própria amostra forma uma das paredes da célula. A câmara fotoacústica tem forma cilíndrica, com raio de 2 mm e comprimento 2 mm. A abertura da célula onde a amostra é colocada tem o mesmo raio.

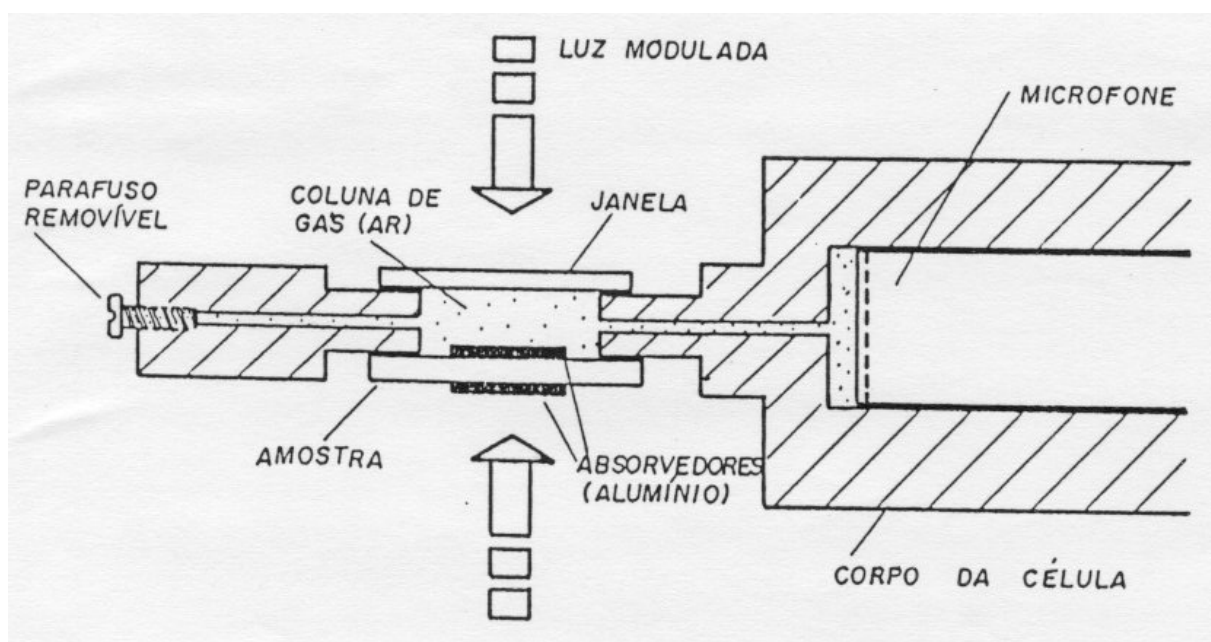


Figura 2: Célula fotoacústica utilizada na Técnica dos dois feixes.

### 3. AMOSTRAS

Os vidros usados neste estudo foram obtidos esfriando abruptamente (“quenching”) a composição dopada e tratando termicamente ao ar livre em várias temperaturas para causar a precipitação controlada de partículas de semiconductor. Utilizamos duas composições, a primeira contém  $\text{SiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:ZnO:K}_2\text{O}$  (BSZK) dopada com 2% de PbO e Te, a segunda contém  $\text{SiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3\text{:ZnO:PbO:Na}_2\text{O}$  (BSZPN) com 2% de Te. Na sua preparação, os vidros foram derretidos em um forno a 1350 °C para a primeira, e 1200 °C para a segunda composição e moldados em formas de disco. Os discos foram então cortados em tamanhos convenientes e tratados isotermicamente em um forno coberto em temperaturas entre 600 e 670 °C por períodos de 10 min a 5 hrs para o BSZK. Para o BSZPN as temperaturas são entre 510 e 550 °C e a duração do tratamento entre 30 min e 43 hrs.

As figuras 3a e 3b ilustram o espectro de absorção óptica do PbTe. Os picos se deslocam para maiores comprimentos de onda com o aumento do tamanho dos agregados, pois o grau de confinamento diminui. As figuras 4a e 4b ilustram como o tamanho desses agregados varia com o tratamento.

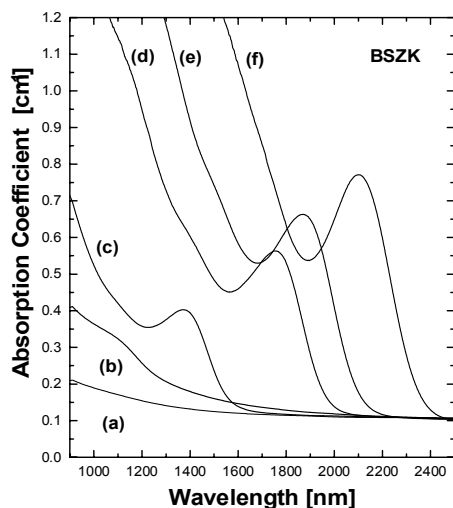


Figura 3a: Espectro de absorção do PbTe na matriz BSZK tratada em 650 °C por (a) como moldada (b) 5 min (c) 10 min (d) 30 min (e) 50 min e (f) 120 min.

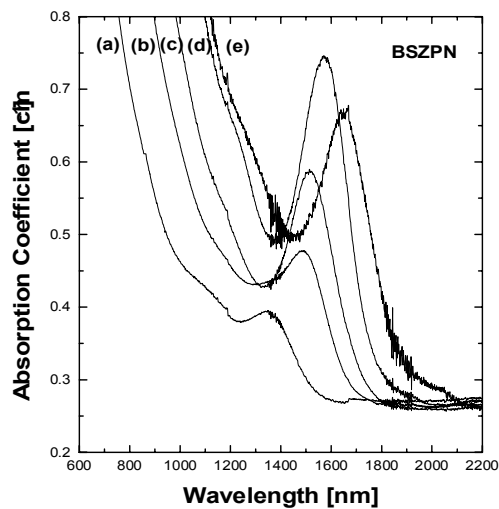


Figura 3b: Espectro de absorção do PbTe na matriz BSZPN tratada em 510 °C por (a) 10 hrs (b) 16 hrs (c) 20 hrs (d) 34 hrs e (e) 43 hrs.

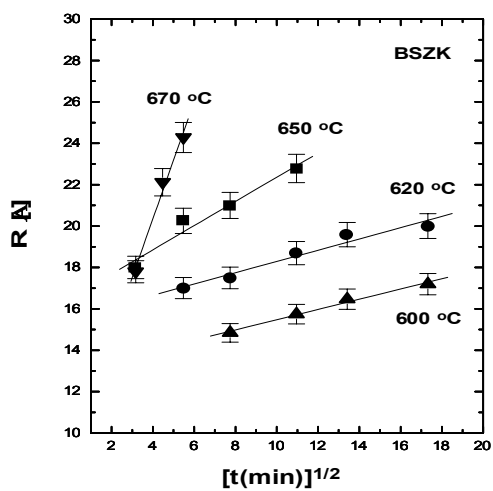


Figura 4a: Dependência do raio médio do nanocristal de PbTe na matriz BSZK como função da raiz quadrada do tempo de tratamento.

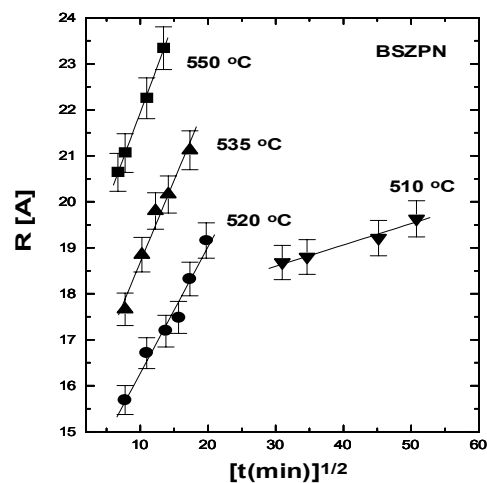


Figura 4b: Dependência do raio médio do nanocrystal de PbTe na matriz BSZPN como função da raiz quadrada do tempo de tratamento.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As medidas do sinal fotoacústico foram realizadas fazendo a varredura de frequência do chopper de 10 a 20 Hz, para assegurar que o mecanismo predominante de geração do sinal é a difusão térmica. Para cada frequência calculou-se um valor de  $\alpha$ .

O comportamento típico do sinal gerado pelas amostras e da fase é ilustrado na figura 5. As tabelas 1a e 1b contém os dados de cada amostra e sua difusividade térmica calculada.



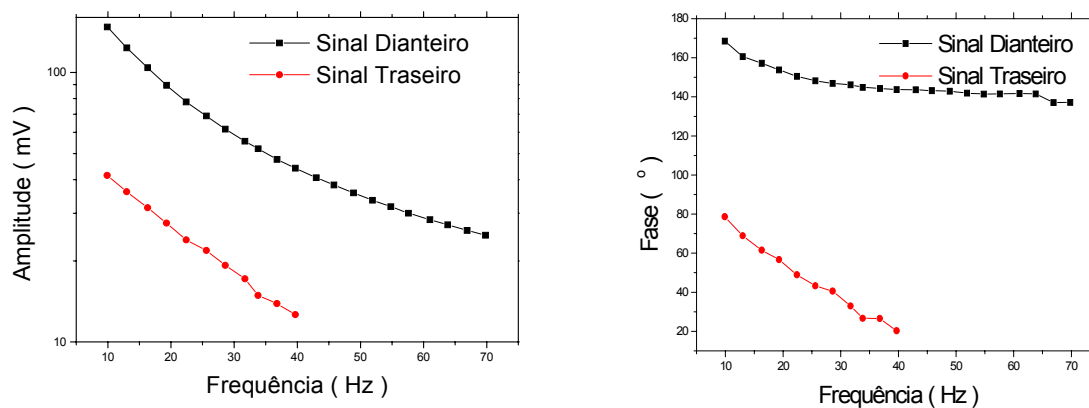


Figura 5: Gráficos da amplitude e fase do sinal fotoacústico para incidência dianteira e traseira de uma amostra de borossilicato dopada com PbTe, com 210  $\mu\text{m}$  de espessura, aquecida em 510°C por 20h e 5min.

| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tempo (hrs) | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | $\alpha$ ( $* 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) |
|------------------------------------|-------------|-----------------------------|------------------------------------------------|
| 510                                | 20:05       | 210                         | $4,20 \pm 0,10$                                |
| 520                                | 02:00       | 200                         | $3,80 \pm 0,05$                                |
| 520                                | 04:05       | 200                         | $4,60 \pm 0,06$                                |
| 520                                | 06:30       | 200                         | $3,57 \pm 0,06$                                |
| 550                                | 01:35       | 195                         | $3,75 \pm 0,05$                                |
| 550                                | 01:45       | 200                         | $4,40 \pm 0,06$                                |

Tabela 1a: Medidas da difusividade térmica ( $\alpha$ ) das amostras da composição BSZPN.

| Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tempo (hrs) | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | $\alpha$ ( $* 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) |
|------------------------------------|-------------|-----------------------------|------------------------------------------------|
| 600                                | 16:00       | 220                         | $5,24 \pm 0,07$                                |
| 600                                | 20:00       | 200                         | $4,50 \pm 0,10$                                |
| 620                                | 24:00       | 290                         | $4,40 \pm 0,10$                                |
| 660                                | 00:20       | 230                         | $4,40 \pm 0,10$                                |

Tabela 1b: Medidas da difusividade térmica ( $\alpha$ ) das amostras da composição BSKZ.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

Na realização das medidas de cada amostra, o sinal fotoacústico e a fase se comportam sempre da maneira ilustrada pela figura 5. Para todas as amostras o sinal dianteiro comporta-se da forma  $S = S_0 f^{-1}$ , como era previsto pela teoria.

Todos os valores de  $\alpha$  obtidos são compatíveis com o valor típico da difusividade térmica de vidros, que é  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ . No entanto obtivemos valores da difusividade diferentes para a maioria das amostras. Como temos dois parâmetros que variam (temperatura de tratamento e tempo de tratamento) e duas composições diferentes, é difícil especificar como eles influenciam na variação do valor de  $\alpha$ .

Sabemos que o tamanho dos agregados aumenta com a temperatura e com o tempo de tratamento, e sabemos também que a quantidade de Pb e Te é a mesma para a composição BSZK, mas não é a mesma na composição BSZPN, pois esta segunda composição contém Pb na própria matriz.

O que já pode ser concluído é que a difusividade térmica é um parâmetro sensível a dopagem e tratamento, caso contrário não mudaria de amostra para amostra.

## 6. REFERÊNCIAS

1. A. F. Craievich, O. L. Alves, L. C. Barbosa, J. Appl. Phys. **30**, 623 (1997).
2. A. M. Mansanares, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, 1991.
3. C. L. Cesar, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, 1985.
4. A. J. Angstron, Annaler der Physik **64**, 513 (1861).
5. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ro, M. C. Nicolaou, *Thermal diffusivity*, Plenum, New York, 1973.
6. M. J. Adams, G. F. Kirkbright, Analyst **102**, 281 (1997).
7. O. Pessoa Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, C. C. Ghizoni, L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. **59** (4), 1316 (1986).