

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Dayene Miralha de Carvalho Sano

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA FASE LÍQUIDA NA  
DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA SOL-GEL.  
APLICAÇÕES PARA O DIÓXIDO DE ESTANHO**

Bauru

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dayene Miralha de Carvalho Sano

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA FASE LÍQUIDA NA  
DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS VIA SOL-GEL.  
APLICAÇÕES PARA O DIÓXIDO DE ESTANHO**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru  
2010

Dedico este trabalho ao meu filho Caio,  
ao meu marido Alexandre  
e a minha família.

# Agradecimentos

Primeiro quero agradecer a Deus pela vida e por atender sempre as minhas orações.

Ao meu filho Caio, pela compreensão inconsciente das minhas ausências, por me fazer parar e sorrir em momentos de correria e por me mostrar a cada gesto como é simples ser feliz.

Ao meu marido Alexandre, pelo companheirismo absoluto e pela tranqüilidade que me passou durante estes anos para que eu pudesse desenvolver meu trabalho.

A minha família, pelas tantas orações e pela mobilização de todos para me ajudarem em vários momentos. Em especial, quero agradecer a minha mãe, Dirce, e a minha sogra, Albina, pela presteza e por cuidarem tão bem do meu filho fazendo com que ele não sentisse tanto minha falta.

Ao meu orientador Luis Vicente de Andrade Scalvi, pela grande contribuição no meu crescimento profissional, pela paciência e oportunidade.

Aos amigos Leandro e Jorge, pelas muitas ajudas no laboratório e pelas ótimas idéias trocadas. As minhas amigas Gilcilene, Patrícia e Vanessa pela amizade, trocas de experiências e pelas ajudas na procura de artigos.

Ao Rogério, pelos esclarecimentos das dúvidas computacionais e pelas boas conversas sobre o trabalho.

Ao Prof. Messias Meneguete Jr., pelas conversas sobre métodos numéricos e ao Prof. Valdemir Ferreira, pela atenção quando estive em São Carlos e pela disposição em atender minhas dúvidas.

Aos professores da POSMAT, Casé, Giacometti e Aldo, pelos conhecimentos adquiridos durante as disciplinas na área de Ciência e Tecnologia de Materiais que tanto contribuirão para a conclusão do trabalho.

Aos professores Lígia de Oliveira Ruggiero, Marcelo Nalin e Dayse Iara dos Santos por terem disponibilizado o uso dos laboratórios. Ao professor Edson Sardella pelas dúvidas com alguns comandos do Matlab.

A FAPESP e CNPq, pelos recursos financeiros.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que de maneira direta ou indiretamente contribuirão para a realização deste trabalho.

CARVALHO, D. M. **Simulação Numérica da Fase Líquida na Deposição de Filmes Finos via Sol-Gel. Aplicações para Dióxido de Estanho.** 2010. 110f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

## Resumo

Neste trabalho foi realizada a simulação numérica da fase líquida no processo de deposição de filmes finos pela técnica de molhamento (*dip-coating*), via sol-gel, utilizando como aplicação soluções precursoras de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ). Dióxido de estanho é um semiconductor transparente de *gap* largo, amplamente utilizado em muitos tipos de dispositivos. Além da técnica convencional, o trabalho analisa uma nova proposta da técnica de deposição *dip-coating* onde a solução se encontra em uma temperatura diferente da ambiente. Para ambas as técnicas foram realizadas a modelagem matemática dos problemas e desenvolveu-se um método numérico apropriado baseado no método MAC (*Marker and Cell*). O problema foi resolvido em coordenadas cartesianas bidimensionais e as equações foram discretizadas pela técnica de diferenças finitas. Os resultados numéricos são visualizados por meio da distribuição de temperatura e vetores velocidade da solução precursora, que fornecem subsídios para investigação da influência dos vetores velocidade na obtenção de filmes com boas propriedades, em relação à uniformidade e homogeneidade. Verifica-se que estas características refletem diretamente na qualidade óptica dos filmes investigados, tornando-se parâmetros importantes para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Através dos resultados numéricos verificou-se que nas regiões do fluido próximas ao substrato, os módulos dos vetores velocidade são maiores, há uma maior quantidade de material sendo depositado. Notou-se também, através da distribuição de velocidades em direção ao substrato que o filme tem uma melhor uniformidade na sua espessura quando os vetores velocidade possuem os valores de seus módulos mais próximos uns dos outros. Portanto, mudando os parâmetros iniciais de viscosidade, densidade, velocidade de imersão/emersão do substrato ou temperatura no fluido pode-se estudar o comportamento do fluido durante a deposição dos filmes finos.

**Palavras chave:** simulação numérica, diferenças finitas, *dip-coating*, dióxido de estanho.

CARVALHO, D. M. **Numerical Simulation Of Liquid Phase Deposition in thin Films by Sol-Gel. Applications Tin Dioxide.** 2010. 110f. Dissertation (Doctor in Materials Science and Technology)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

## **Abstract**

In this work, the numerical simulation of liquid phase in the thin film deposition, by the sol-gel-dip-coating technique, was carried out. The method was applied to tin dioxide ( $\text{SnO}_2$ ) solutions. Tin dioxide is a transparent semiconductor of wide bandgap, extensively used in many types of devices. Besides the conventional procedure, this work analyses a new proposal for the deposition technique, where the solution is heated above room temperature. In both cases, the mathematical modeling was done and the appropriated numerical method was developed, based on MAC (Marker and Cell) approach. The problem was solved in two-dimensional Cartesian coordinates and the equations were discretized by the finite difference technique. The numerical results are visualized through temperature and vector velocity distributions in the precursor solution, yielding subsidies to the investigation of the influence of vectors velocity in the deposition of good property films, concerning uniformity and homogeneity. It was verified that these characteristics point directly toward the optical quality of investigated films, becoming important parameters for application in optoelectronic devices. The numerical results allow verifying that in the fluid regions close to the substrate, where the velocity modulus is higher, there is a larger amount of material being deposited. It was also noticed, through the velocity distribution towards the substrate, that the film has a better thickness uniformity when the vectors velocity have modulus values closer to each other. Therefore, changing initial parameters such as viscosity, density, substrate dipping rate or fluid temperature, it is possible to evaluate the fluid behavior during the thin film deposition.

**Keywords:** numerical simulation, finite difference, dip-coating, tin dioxide.

## Lista de Figuras

1	Esquema dos estágios da técnica <i>dip-coating</i> (BRINKER, SCHERER, 1990). . . . .	23
2	(1) Sistema <i>dip-coating</i> . (2) Forno. (3) <i>dip-coating</i> - Frontal. (4) <i>dip-coating</i> - Lateral. . . . .	24
3	Condições de contorno para a geometria do método de <i>dip-coating</i> . . . . .	27
4	Tipos de célula no domínio computacional. . . . .	30
5	Célula Computacional. . . . .	31
6	Molécula usada para calcular $\phi_A$ e $\phi_B$ . . . . .	33
7	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 1,5cp - substrato todo imerso na solução. ( $Re = 3,51$ ). . . . .	40
8	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 2,7cp - substrato todo imerso na solução. ( $Re = 1,97$ ). . . . .	40
9	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp - substrato todo imerso na solução. ( $Re = 0,93$ ). . . . .	41
10	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 1,5cp - substrato emergindo e na metade do béquer. ( $Re = 3,51$ ). . . . .	42
11	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 2,7cp - substrato emergindo e na metade do béquer. ( $Re = 1,97$ ). . . . .	42
12	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp - substrato emergindo e na metade do béquer. ( $Re = 0,93$ ). . . . .	43
13	Medidas de viscosidade para soluções precursoras de SnO <sub>2</sub> em distintos pHs. (RAVARO, 2009). . . . .	44
14	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 2cp - substrato todo imerso na solução. $Re = 2,65$ . . . . .	45
15	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 6cp - substrato todo imerso na solução. $Re = 0,89$ . . . . .	45



16	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 18cp - substrato todo imerso na solução. $Re = 0,30$ . . . . .	46
17	Coordenadas dos vetores velocidade em vários pontos da malha para comparação entre as soluções com viscosidades 2cp, 3cp, 4cp, 5cp, 6cp e 18cp. . . . .	47
18	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 0,1cm/min. (Re=0,035) . . . . .	50
19	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 0,1cm/min. (Re=0,035) . . . . .	50
20	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 1cm/min. (Re=0,35)	51
21	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 1cm/min. (Re=0.35) . . . . .	51
22	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 5cm/min. (Re=1,71)	52
23	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 5cm/min. (Re=1,71) . . . . .	52
24	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 20cm/min. (Re=6,82)	53
25	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 20cm/min. (Re=6,82) . . . . .	53
26	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 40cm/min. (Re=13,85) . . . . .	54

27	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 40cm/min. (Re=13,85) . . . . .	54
28	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 80cm/min. (Re=27,50) . . . . .	55
29	Simulação da técnica de <i>dip-coating</i> na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 80cm/min. (Re=27,50) . . . . .	55
30	Coordenadas dos vetores velocidade em vários pontos da malha para comparação entre as diversas taxas de imersão/emersão do substrato 10, 20, 40 e 80cm/min. Eixo <i>x</i> - velocidade <i>u</i> e eixo <i>y</i> - velocidade <i>v</i> . . . . .	56
31	Transmitância óptica no UV-Vis de filmes finos de SnO <sub>2</sub> , depositados a partir de suspensões com diferentes viscosidades. . . . .	57
32	Transmitância em função do comprimento de onda para filmes de 1,5cp, 2,7cp e 5,8cp. . . . .	58
33	Esquema para medida da Transmitância no filme de viscosidade de 5,8cp. . . . .	59
34	Transmitância em função do comprimento de onda dos filmes com viscosidades de 5,8cp. Valores de transmitância em 12 pontos do filme. . . . .	59
35	Transmitância em função da posição para comprimento de onda fixo (500nm). . . . .	60
36	Ilustração da marcação para análise de microscopia ótica dos filmes de SnO <sub>2</sub> . . . . .	61
37	Microscopias do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 1,5cp. . . . .	61
38	Microscopias do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 2,7cp. . . . .	62
39	Microscopias do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp. . . . .	62
40	Difratogramas dos filmes de SnO <sub>2</sub> em duas regiões do filme, na base (região 1) e no meio (região 2). . . . .	63
41	Esquema experimental da técnica de <i>dip-coating</i> envolvendo temperatura. . . . .	67
42	Condições de contorno para a temperatura. . . . .	72

43	Ajuste dos parâmetros para obtenção da viscosidade da solução precursora de SnO <sub>2</sub> em função da temperatura em comparação com os dados da água. Viscosidade a 27°C = 5,8cp. . . . .	78
44	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 40°C na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). . . . .	79
45	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 40°C na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do béquer. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). . . . .	80
46	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 50°C na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). . . . .	80
47	Simulação Numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 50°C na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do béquer. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). . . . .	81
48	Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 40°C na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). A escala de cores no topo da figura corresponde aos valores de temperatura em °C. . . . .	82
49	Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 40°C na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do béquer. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). . . . .	83
50	Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 50°C na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( <i>Re</i> = 0,93 e <i>Pr</i> = 40,52). . . . .	84

51	Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de <i>dip-coating</i> da solução com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e temperatura de 50°C na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do béquer. ( $Re = 0,93$ e $Pr = 40,52$ ). . . . .	85
52	Esquema para medidas de transmitância dos filmes depositados com a influência da temperatura. . . . .	87
53	Transmitância em função do comprimento de onda do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e depositados à 40°C na superfície da solução. . . .	87
54	Transmitância em função do comprimento de onda do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) e depositados à 50°C na superfície da solução. . . .	88
55	Difratogramas do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) depositados com temperatura de 40°C na superfície da solução. . . . .	89
56	Difratogramas do filme de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) depositados com temperatura de 50°C na superfície da solução. . . . .	89
57	Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos. . . . .	106
58	Relação entre a tensão de cisalhamento do fluido estudado e o gradiente de velocidade. . . . .	106
59	A transmissão da luz por meio transparente. . . . .	107
60	Difração de raios X por um cristal. . . . .	110

## Lista de Tabelas

1	Erro rms entre as velocidades com o refinamento da malha. . . . .	38
2	Viscosidade e Densidade das soluções de SnO <sub>2</sub> . . . . .	39
3	Viscosidades de 1,5cp, 2,7cp e 5,8cp e Módulo da velocidade ponto (21,25). . .	41
4	Viscosidade e densidade das soluções de SnO <sub>2</sub> . . . . .	44
5	Influência da velocidade na espessura e rugosidade das camadas delgadas (RIZ- ZATO, PULCINELLI e SANTILLI, 1998). . . . .	49
6	Tamanho médio do cristalito para filmes finos de SnO <sub>2</sub> obtidos de soluções com viscosidades diferentes. . . . .	64
7	Resultados Numéricos obtidos durante a deposição dos filmes na fase líquida e suas relações com as propriedades dos filmes finos obtidos. . . . .	65
8	Valores de temperatura na solução durante a realização experimental da técnica de <i>dip-coating</i> . . . . .	69
9	Coefficientes da equação do 2º grau para a obtenção da viscosidade cinemática em função da temperatura a cada passo do tempo. . . . .	78
10	Módulos dos Vetores Velocidade, em (cm/s), quando o substrato está totalmente imerso na solução obtidos das simulações com a solução em temperatura de 40°C e 50°C. . . . .	81
11	Médias dos valores numéricos e experimentais de temperatura em diversos mo- mentos da deposição dos filmes. . . . .	86
12	Módulos do vetor velocidade em três pontos da malha próximos ao substrato para vários valores de temperatura. . . . .	86
13	Tamanho médio do cristalito de filmes de SnO <sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp (a 27°C) depositados com a solução nas temperaturas de 40°C e 50°C na superfície da solução. . . . .	90

## Lista de Símbolos

$u$	velocidade na direção $x$
$v$	velocidade na direção $y$
$t$	variável tempo
$p$	pressão
$\mu$	viscosidade dinâmica
$\rho$	densidade
$g_x$	componente do campo gravitacional na direção $x$
$g_y$	componente do campo gravitacional na direção $y$
$H$	comprimento característico no escoamento - largura do substrato
$V$	velocidade característica no escoamento - velocidade de emersão do substrato
$Re$	número de Reynolds, $Re = \frac{\rho HV}{\mu}$
$Fr$	número de Froude, $Fr = \frac{V}{\sqrt{gH}}$
$u_c$	velocidade no contorno rígido
$\delta t$	tamanho do passo no tempo
$\delta x$	tamanho do passo na malha na direção $x$
$\delta y$	tamanho do passo na malha na direção $y$
$u_{max}$	velocidade máxima do escoamento na direção $x$
$v_{max}$	velocidade máxima do escoamento na direção $y$
$T$	temperatura
$\nu(T)$	viscosidade cinemática, $\nu(T) = \frac{\mu(T)}{\rho}$
$\mu(T)$	viscosidade dinâmica em função da temperatura
$\alpha$	difusividade térmica do fluido, $\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p}$
$\kappa$	coeficiente de condutividade térmica do fluido
$c_p$	calor específico a pressão constante do fluido
$\rho_\infty$	valor de referência da densidade
$T_\infty$	valor de referência da temperatura
$\beta$	coeficiente de expansão térmica do fluido
$a, b$ e $c$	constantes para determinar $\nu(T)$
$T_{max}$	temperatura máxima no escoamento

$T_{min}$  temperatura mínima no escoamento

$\nu_{max}$  valor máximo da viscosidade cinemática

$Pr$  número de Prandtl,  $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>17</b>
<b>1 O material SnO<sub>2</sub> e a Técnica de Molhamento (<i>Dip-Coating</i>)</b>	<b>21</b>
1.1 Dióxido de Estanho (SnO <sub>2</sub> ) . . . . .	21
1.2 A técnica de <i>Dip-Coating</i> . . . . .	22
<b>2 Modelagem Matemática da Técnica de Deposição <i>Dip-Coating</i> para Soluções em Temperatura Ambiente</b>	<b>25</b>
2.1 Formulação Matemática da Técnica de Deposição <i>Dip-Coating</i> . . . . .	25
2.2 Adimensionalização das Equações . . . . .	26
2.3 Condições de Contorno . . . . .	27
2.4 Método Numérico . . . . .	28
2.4.1 Classificação das Células Computacionais . . . . .	30
2.5 Discretização das Equações por Diferenças Finitas . . . . .	30
2.5.1 Aproximação da Equação de Quantidade de Movimento . . . . .	31
2.5.2 Aproximação da Equação de Poisson para $\psi$ . . . . .	32
2.5.3 Aproximação da Equação da Velocidade Final . . . . .	32
2.5.4 Aproximação da Equação da Pressão . . . . .	32
2.5.5 Discretização dos Termos Convectivos . . . . .	33
2.6 Cálculo do Passo no tempo . . . . .	36
<b>3 Resultados envolvendo a Fase líquida da Técnica <i>Dip-Coating</i>, utilizada em Temperatura Ambiente</b>	<b>37</b>
3.1 Resultados Numéricos . . . . .	37
3.1.1 Estudo da Malha . . . . .	37
3.1.2 Estudo dos Vetores Velocidade variando Viscosidade . . . . .	38
3.1.3 Estudo dos Vetores Velocidade em Soluções mais Viscosas . . . . .	44
3.1.4 Estudo da Variação de Velocidade na imersão/emersão do Substrato	48
3.2 Resultados Experimentais . . . . .	57



<b>4</b>	<b>Modelagem Matemática da Técnica de Deposição <i>Dip-Coating</i> com Variação da Temperatura da Solução</b>	<b>66</b>
4.1	A Técnica Experimental de <i>Dip-Coating</i> envolvendo Temperatura . . . . .	67
4.2	Formulação Matemática da Técnica de Deposição <i>Dip-Coating</i> envolvendo Temperatura . . . . .	68
4.3	Adimensionalização das Equações . . . . .	71
4.4	Condições de Contorno . . . . .	72
4.5	Método Numérico . . . . .	72
4.6	Discretização das Equações por Diferenças Finitas . . . . .	73
4.6.1	Aproximação da Equação de Quantidade de Movimento . . . . .	73
4.6.2	Aproximação da Equação da Energia . . . . .	75
4.7	Cálculo do Passo no tempo . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Resultados da Técnica de Deposição <i>Dip-Coating</i> com Variação da Temperatura da Solução</b>	<b>77</b>
5.1	Resultados Numéricos . . . . .	78
5.2	Resultados Experimentais . . . . .	86
	<b>Conclusão</b>	<b>92</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>95</b>
	<b>Apêndice A- Fluido Newtoniano</b>	<b>105</b>
	<b>Apêndice B- Transmitância Óptica</b>	<b>107</b>
	<b>Apêndice C- Difração de raios X</b>	<b>109</b>

## Introdução

Com o advento do computador digital a partir de 1950, tem aumentado os estudos em simulação numérica de escoamentos de fluidos. Antes disso, trabalhos numéricos eram realizados com o auxílio de calculadoras mecânicas primitivas ou, mais frequentemente, à mão, com o envolvimento de várias "calculadoras humanas".

A simulação numérica, juntamente com as análises teóricas e as técnicas experimentais da mecânica dos fluidos, recebeu o nome de dinâmica dos fluidos computacional (DFC). A DFC é a área da computação científica que estuda métodos computacionais para a simulação de fenômenos que envolvem fluidos em movimento com ou sem trocas de calor. É muito comum o uso de métodos numéricos em conjunção com as análises teóricas durante um projeto que envolva escoamento de fluidos e no estudo de modelos teóricos para algum fenômeno particular, como turbulência (ANDERSON, 1998; TOKATY, 1994).

A década de 60 destacou-se pelo aparecimento de diversos métodos numéricos para a solução de escoamentos viscosos incompressíveis. O método de Fromm (1964, p. 345-382) foi um dos primeiros. Em 1965, o método MAC (*Marker-and-Cell*), descrito por Harlow e Welch (1965, p. 2182-2189) surgiu e logo se tornou popular. O método foi desenvolvido para simular tanto escoamentos internos <sup>1</sup> como externos <sup>2</sup> com superfícies livres. Por ser versátil e de implementação simples, o MAC se popularizou entre os pesquisadores, sendo utilizado até hoje em algumas de suas muitas versões melhoradas. A partir daí, os estudos em DFC teve grande crescimento (FLETCHER, 1992).

Em 1967, Chorin (1967, p. 12-26) apresentou o método da compressibilidade artificial, em que as equações do escoamento incompressível são modificadas para que apresentem a mesma forma das equações para escoamentos compressíveis. Um ano mais tarde, Chorin (1968, p. 745-762) introduziu o método da projeção, uma outra filosofia para a resolução das equações de escoamento. Ambas são, em diferentes formas utilizadas até hoje.

Entre as muitas versões desenvolvidas sobre o método MAC destaca-se o método SMAC (*Simplified-Marker-and-Cell*)(AMSDEN, HARLOW, 1970), o método Sola, intro-

---

<sup>1</sup>Escoamentos internos- fluido está totalmente cercado por paredes e preenche todo o volume entre elas.

<sup>2</sup>Escoamentos externos- fluido está confinado por paredes, podendo apresentar ou não superfície livre.

duzido por Hirt e Cook (1972, p. 324-340), que simplifica bastante a implementação das condições de contorno para a pressão do método MAC (HIRT et. al, 1975) e o GENS-MAC (*Generalized-Simplified-Marker-and-Cell*) desenvolvido por Tomé e Mckee (1994, p. 171-189).

O método teórico consiste em descrever as leis físicas utilizando modelos matemáticos, empregando a linguagem do cálculo diferencial e integral, enquanto o método experimental consiste em descobrir as leis físicas por meio de observações utilizando experimentos e instrumentos de medida.

Muitos ensaios em laboratório são de altíssimo custo e muitas vezes surgem dificuldades em reproduzir as condições físicas. Além disso, a realização desses ensaios pode consumir tempo elevado. O uso de técnicas numéricas tem se mostrado eficiente para resolver problemas com condições de contorno complicadas, definidas em geometrias complexas. O controle sobre os vários parâmetros em experimentos numéricos é muitas vezes maior e mais conveniente do que a experimentação real permite (FORTUNA, 2000).

Neste contexto, a proposta deste trabalho é a modelagem matemática e a simulação numérica da técnica experimental *dip-coating*, que é utilizada para a deposição de filmes finos. Além disso, a proposta consiste na modelagem e simulação de uma nova técnica de deposição *dip-coating* em que a solução está em temperatura diferente da ambiente, utilizada na técnica convencional. Os resultados da simulação foram comparados com dados experimentais de caracterização óptica de filmes de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) produzidos em laboratório pela técnica de *dip-coating* tradicional e pela nova proposta de deposição de filmes finos. Os resultados numéricos obtidos servem de subsídio para que a escala de laboratório seja otimizada, reduzindo custos que a variação de diversos parâmetros experimentais trariam, tais como o uso exagerado de reagentes e o consumo de energia para operação dos equipamentos, nas diversas combinações possíveis de parâmetros experimentais.

Simulação numérica do processo *dip-coating* tem sido investigada por alguns pesquisadores. Tanguy, Fortin e Choplin desenvolveram numericamente a técnica de *dip-coating* para fluidos newtonianos (1984, p. 441-457) e não-newtonianos (1984, p. 459-475) utilizando o método de elementos finitos. Em ambos os casos são apresentados o estudo sobre

a superfície livre e as características sobre a região do menisco são exploradas. Os dados numéricos são comparados com resultados experimentais, mostrando boa concordância. Réglat, Labrie e Tanguy (1993, p. 238-246) propuseram uma nova formulação, com base no trabalho original de Saito e Scriven (1981, p. 53-76), propondo uma nova condição inicial para todo o domínio, inclusive na superfície livre. Para ilustrar seu trabalho, os autores utilizam o problema do *dip-coating* considerando o substrato como sendo cilíndrico. Yamamoto, Nojima e Mori (2005, p. 21-28) desenvolveram numericamente o problema de *dip-coating* para fluidos viscoelásticos com a finalidade da aplicação na fabricação de cápsulas. O modelo constitutivo utilizado para tratar de escoamentos viscoelásticos é o PTT (*Phan-Thien Tanner*) e o método utilizado na discretização das equações é o método dos elementos finitos, como em todos os outros trabalhos citados anteriormente. Recentemente, após 2005, publicações sobre simulação numérica da técnica de *dip-coating* não são encontradas na literatura.

Por outro lado,  $\text{SnO}_2$  tem sido extensivamente estudado, pois devido às suas características ópticas e elétricas, possui um grande potencial para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos. Quando o  $\text{SnO}_2$  é produzido na forma de filmes finos apresentam uma boa condutividade elétrica (GERALDO, 2005; SHIN, ZHANG, HUA, 2008; ROBERTSON, 2008), transparência por volta de 90% na região do visível e alta refletividade no infravermelho (RAY et al., 1998), permitindo sua utilização como eletrodos transparentes (CARDOSO, LONGO, PAOLI, 2005), sensores de gás (GUGLIELMI et al., 1998; HEILIG et al., 1997; ANSARI et al., 2008, HAFIYEDH et al., 2008; ADAMOWICZ et al., 2008), e outras aplicações.

Neste trabalho, os resultados da simulação numérica são apresentados através da visualização dos vetores velocidade na solução e pela distribuição de temperatura que são visualizados através do programa Matlab. Verifica-se a forma como a viscosidade, a densidade e a temperatura do fluido influenciam na deposição do filme, que em conjunto com processos de solidificação sobre o substrato, podem trazer informações muito importantes sobre a deposição, com consequências diretas sobre as propriedades físicas do material processado. As principais características exploradas aqui são a uniformidade e a homogeneidade dos filmes finos, que estão fortemente relacionados com a fase líquida e

o processo de transporte entre fluido e filme. Entende-se por uniformidade de espessura, que o filme fino possua uma distribuição uniforme de material em todo o substrato e por homogeneidade, que o filme não possua falhas (defeitos morfológicos) na sua deposição.

Esse trabalho está organizado em 5 seções. Na primeira seção é apresentado o material  $\text{SnO}_2$ , que é utilizado para comparação das propriedades dos filmes finos produzidos com os resultados obtidos com a simulação numérica na fase líquida. Nesta seção também é apresentada a técnica de *dip-coating* utilizada na deposição dos filmes finos. Na seção 2 são apresentadas as equações que regem o problema da técnica de *dip-coating* juntamente com as condições de contorno, o método numérico utilizado e a discretização das equações utilizando diferenças finitas. Na seção 3 são apresentados resultados obtidos pela simulação numérica e a comparação com os dados experimentais. Na seção 4 são apresentados a modelagem matemática da nova técnica proposta com influência da temperatura, as condições de contorno e método numérico. A seção 5 contém os resultados obtidos da nova proposta de deposição. As principais conclusões que este trabalho tem permitido são apresentadas na seção final, juntamente com a perspectiva de possíveis trabalhos futuros.

# 1 O material SnO<sub>2</sub> e a Técnica de Molhamento (*Dip-Coating*)

Nesta seção são apresentadas algumas características do material que constitui as soluções que serão utilizadas na simulação como uma aplicação do método numérico, e também é apresentada a técnica de confecção de filmes finos, a técnica de *dip-coating*.

## 1.1 Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)

Filmes finos de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) têm crescente interesse tecnológico, devido às suas propriedades, tais como alta transparência na região do visível, alta refletividade no infravermelho (RAY et al., 1998), alta condutividade elétrica e boa estabilidade química (RAY et al., 1998; FALCÃO et al., 2006; GERALDO et al., 2007). Devido a essas características, filmes finos de SnO<sub>2</sub> apresentam diversas aplicações tecnológicas, tais como dispositivos opto-eletrônicos (TERRIER, CHATELON, ROGER, 1997b; GIRALDI et al., 2007), coletores solares, sensores de gás (GUGLIELMI et al., 1998; HEILIG et al., 1997; ANSARI et al., 2008, HAFAIEDH et al., 2008; ADAMOWICZ et al., 2008), entre outros.

Sob o ponto de vista de condução elétrica, dióxido de estanho é um semicondutor do tipo n com *bandgap* de energia largo da ordem de 3,6eV (ROCKENBERGER et al., 2000; GIRALDI et al., 2007). Devido à existência de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho, a condução elétrica do tipo n está presente mesmo quando o material não é dopado (RAI, SENGUTTUVAN, LAKSHMIKUMAR, 2006), já que estes defeitos pontuais possuem natureza aceitadora na matriz de dióxido de estanho. Se dopado com Sb<sup>5+</sup>, aumenta a condutividade ainda mais (GERALDO et al., 2003, 2007), o que aliado à sua transparência, permite a aplicação como eletrodos transparentes. A condutividade aumenta porque o íon Sb<sup>5+</sup> é doador, e quanto maior a dopagem com esse tipo de íon, maior será a concentração de elétrons livres (SZE, 2002). A dopagem com antimônio em SnO<sub>2</sub> para melhoria de condutividade elétrica tem sido reportada, inclusive em amostras crescidas por sol-gel-*dip-coating* (TERRIER et al., 1997a; TERRIER, CHATELON, ROGER, 1997b). Por outro lado, a dopagem com íons terras-raras pode ser aliada à alta transparência da matriz SnO<sub>2</sub> e explorada em dispositivos de comunicação óptica, uma vez que estes

íons apresentam interessantes características de emissões em um amplo intervalo de energia, abrangendo desde o ultravioleta até o infravermelho próximo (MORAIS, SCALVI, 2007; MORAIS et al., 2008; ANNAPURNA et al., 2004). Por exemplo,  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta emissão na região do vermelho (580 – 620nm) (NOGAMI, ENOMOTO, HAYAKAWA, 2002; MORAIS et al., 2008),  $\text{Ce}^{3+}$  na região do azul (460 – 480nm) (ANNAPURNA et al., 2004) e  $\text{Er}^{3+}$  na região do verde (530nm) e infravermelho próximo (1500 – 1600nm) (WEBER, 1968; MORAIS et al., 2002; MORAIS et al., 2005), o que coincide com a mínima absorção de fibras ópticas a base de sílica (FRANZÓ, 1994). Por outro lado, a incorporação de dopantes terras-raras trivalentes na matriz de  $\text{SnO}_2$  aumenta drasticamente a resistividade se comparado a filmes finos não dopados, devido ao comportamento aceitador desses íons, o que induz a uma alta compensação de carga na matriz (PINHEIRO, 2008).

Todas estas propriedades estão relacionadas com o comportamento na fase líquida. A uniformidade e a espessura dos filmes produzidos estão associadas ao movimento na fase líquida. A distribuição de velocidades e de temperatura em toda a solução contida no béquer<sup>3</sup> pode ser eficazmente controlada, a fim de garantir a deposição de filmes com a combinação de propriedades desejadas. Essa é a principal motivação para a realização deste trabalho, ou seja, estudar numericamente como a velocidade e a temperatura são distribuídas na solução precursora e sua relação com características dos filmes finos.

## 1.2 A técnica de *Dip-Coating*

Existem diversas técnicas para a deposição de  $\text{SnO}_2$ , dentre elas a técnica de molhamento (*sol-gel-dip-coating*), ou simplesmente *dip-coating*, escolhida neste trabalho para a deposição dos filmes finos. Esta técnica apresenta vantagens tais como uma boa homogeneidade, controle da espessura do filme, controle das microestruturas (tais como tamanho e volume de poros) e capacidade de revestir formas grandes e complexas (BRINKER, SCHERER, 1990).

De modo geral, a técnica de *dip-coating* consiste em imergir um substrato em uma solução e um filme é formado retirando o substrato da solução a uma velocidade contro-

---

<sup>3</sup>Béquer- recipiente onde se encontra a solução.

lada, normalmente à temperatura ambiente. À medida que o substrato emerge, o material da solução adere ao mesmo, ocasionando assim um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva inicialmente à formação de uma camada de gel constituída pelas partículas coloidais. Com o prosseguimento da secagem é formada uma camada sólida. Este procedimento pode ser repetido quantas vezes ela é desejada, enquanto o filme continua com uma boa qualidade morfológica. O número de camadas depende da aplicação a que se destina. A figura 1 mostra as principais etapas desta técnica.

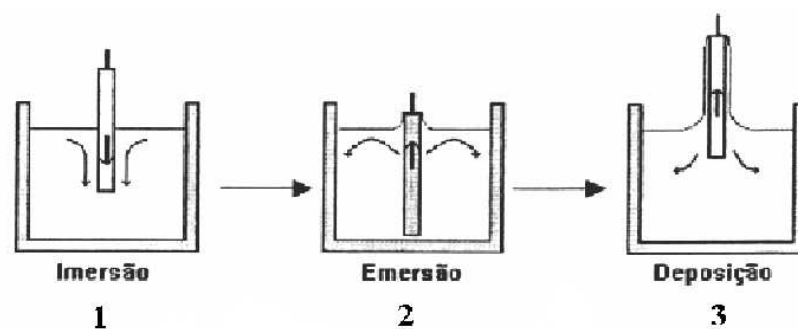


Figura 1: Esquema dos estágios da técnica *dip-coating* (BRINKER, SCHERER, 1990).

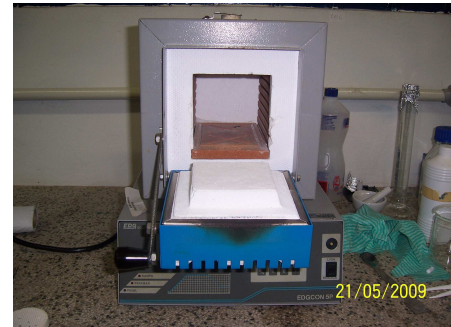
O sistema utilizado para deposição dos filmes finos a técnica de *dip-coating*, que foram usados para comparação neste trabalho, pode ser visualizado pelas imagens da figura 2. Os filmes foram depositados sobre lâminas (de espessura variando de 0,8mm a 1,1mm) de vidro (substratos). O substrato é preso a uma haste (ver figura 2-(4)) e através do motor de passo é movimentado com uma velocidade controlada de imersão/emersão de 10cm/min. Após a emersão do substrato, a solução que nele aderiu é seca (gelificada) em ar a temperatura ambiente por 20 minutos e posteriormente tratada a 400°C por 10 minutos no forno que pode ser visto na figura 2-(2). Este procedimento foi repetido até que se atingisse o número de 10 camadas. No final dessas 10 camadas depositadas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 400°C por 1 hora, no mesmo forno (figura 2-(2)).



(1)



(2)



(3)



(4)



Figura 2: (1) Sistema *dip-coating*. (2) Forno. (3) *dip-coating*- Frontal. (4) *dip-coating*- Lateral.

## 2 Modelagem Matemática da Técnica de Deposição *Dip-Coating* para Soluções em Temperatura Ambiente

A modelagem matemática dos mais variados problemas em física, química e em engenharia é uma atividade de pesquisa que tem auxiliado de maneira decisiva no desenvolvimento de novas tecnologias e de novos processos industriais. Exemplos de modelagem matemática incluem o projeto de um avião de grande porte, a previsão do tempo e a simulação do movimento dos fluidos (dinâmica dos fluidos). O resultado da modelagem matemática constitui um conjunto de equações que, após uma análise de suas características teóricas, deve ser resolvido em um computador para produzir uma simulação numérica do problema em estudo. Algumas vantagens são que vários regimes e geometrias podem ser simulados numericamente por uma simples modificação dos dados de entrada, além do baixo custo que a técnica oferece. A desvantagem reside na falta de conhecimento teórico para a validação do modelo matemático, principalmente quando se trata de equações não-lineares, ou seja, nem sempre se tem ou se consegue obter uma solução analítica para verificar o modelo matemático. Nesse caso, o uso de dados experimentais tem fornecido informações úteis para as simulações numéricas. Fluidos em movimento podem ser facilmente observados em nosso cotidiano: o fluxo de sangue através de nossas veias e artérias; o ar respirado para dentro dos nossos pulmões; a água dos rios e canais escoando em direção ao mar; as nuvens cruzando o céu ou, ainda, a fumaça saindo pelas chaminés. Todos esses problemas, e muitos outros, podem ser modelados por equações de conservação em dinâmica dos fluidos (FERREIRA, NAVARRO, KAIBARA, 2005).

Na sequência são apresentadas as equações que regem o problema de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  na temperatura ambiente, as condições de contorno do problema, o método numérico utilizado e por fim as discretizações das equações.

### 2.1 Formulação Matemática da Técnica de Deposição *Dip-Coating*

As equações que modelam os problemas de mecânica dos fluidos são obtidas pela aplicação dos seguintes princípios:

- conservação de massa;

- conservação de quantidade de movimento;
- conservação de energia.

Neste trabalho considera-se que o escoamento seja incompressível, não estacionário e que o fluido em estudo seja Newtoniano, já que este possui viscosidade bastante baixa e a tensão de cisalhamento do fluido é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade<sup>4</sup>.

O trabalho é desenvolvido em duas dimensões e são utilizadas coordenadas cartesianas. Portanto, as equações que regem o problema descrito na seção anterior são: a equação da continuidade (CARVALHO, 2004),

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (1)$$

e as equações de quantidade de movimento, também chamadas equações de Navier-Stokes,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + g_x, \quad (2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + g_y, \quad (3)$$

onde  $u$  e  $v$  são as velocidades nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente,  $p$  é a pressão,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica,  $\rho$  é a densidade e  $g_x$ ,  $g_y$  são as componentes do campo gravitacional nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente.

## 2.2 Adimensionalização das Equações

Com o objetivo de mostrar os efeitos físicos contidos nas equações e garantir que erros inerentes das aproximações não dependam do sistema métrico adotado, as equações (1)-(3) são resolvidas na forma adimensional.

Considerando  $\mathbf{u} = (u(x, y, t), v(x, y, t))$ ,  $\mathbf{x} = (x, y)$ ,  $\mathbf{g} = (g_x, g_y)$  e denotando por  $H$  o comprimento característico do escoamento e  $V$  a velocidade característica, introduz-se a seguinte adimensionalização:

$$\mathbf{u} = V\bar{\mathbf{u}}, \quad \mathbf{x} = H\bar{\mathbf{x}}, \quad t = \frac{H}{V}\bar{t}, \quad p = \rho V^2 \bar{p}, \quad \mathbf{g} = g\bar{\mathbf{g}},$$

---

<sup>4</sup>ver Apêndice A.

as quais introduzidas nas equações (1)-(3) resultam nas seguintes equações adimensionais (as barras foram omitidas por simplicidade):

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{Fr^2} g_x, \quad (5)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{Fr^2} g_y, \quad (6)$$

onde  $Re = \frac{\rho HV}{\mu}$  é o número de Reynolds e  $Fr = \frac{V}{\sqrt{gH}}$  é o número de Froude.

### 2.3 Condições de Contorno

Trata-se de um escoamento transiente em uma atmosfera passiva, em que pode-se considerar a pressão como sendo nula. As condições de contorno para velocidade no substrato, no fluido e no bécquer são ilustradas na figura 3.

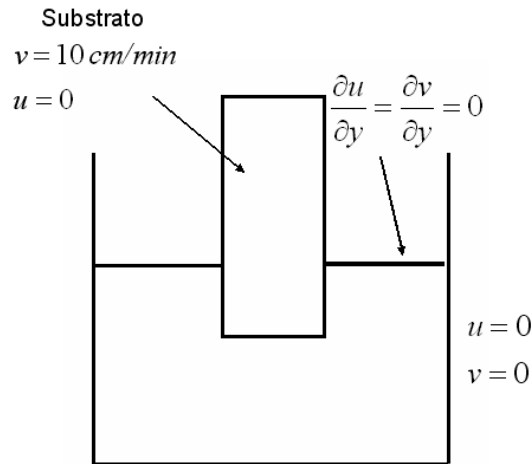


Figura 3: Condições de contorno para a geometria do método de *dip-coating*.

Em contornos rígidos a condição para a velocidade é dada pela condição sem escorregamento (*no-slip*), onde  $\mathbf{u}_c = 0$ , sendo  $\mathbf{u}_c$  a velocidade do contorno rígido que está estacionário. As condições na interface entre o fluido e o ar são dadas por  $\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial y} = 0$ . Estas foram baseadas no trabalho de Scalvi, Mokross e Zago (1987, p. 93-104), que simularam numericamente a convecção forçada no crescimento de silício pelo método de Czochalski.

As condições para a velocidade no substrato são dadas por  $u = 0$  e  $v = 10\text{cm}/\text{min}$ . O valor de velocidade  $v$  no substrato é variável no programa e pode sofrer alteração prévia dependendo do que se quer estudar, mas o valor de  $10\text{cm}/\text{min}$  é muito utilizado na maioria dos casos.

Para o problema estudado as componentes da gravidade são  $g_x = 0$  e  $g_y = -9,81\text{m}/\text{s}^2$ .

## 2.4 Método Numérico

Nesta seção é apresentado um método numérico para resolver as equações descritas anteriormente juntamente com as condições de contorno. O método numérico desenvolvido é baseado no método MAC (*Marker and Cell*), desenvolvido por Harlow e Welch (1965, p. 2182-2189). O método apresentado abaixo é aplicado para resolver o problema da técnica de *dip-coating* com a solução na temperatura ambiente.

Considere as equações (4) a (6) escritas na forma vetorial,

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (7)$$

e

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) - \nabla p + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{Fr^2} \mathbf{g}, \quad (8)$$

Para resolver as equações (7) e (8) assume-se que no instante  $t_n$ , o vetor velocidade  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t_n)$  e a pressão são conhecidos. Além disso, são dadas as condições de contorno para o vetor velocidade  $\mathbf{u}$ .

Assim, para calcular o vetor velocidade e o campo de pressão no tempo  $t_{n+1} = t_n + \delta t$  procede-se como segue:

**Passo 1:** Calcular o vetor velocidade intermediário  $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t_{n+1})$  a partir da discretização explícita de:

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{u}}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) - \nabla \tilde{p} + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{Fr^2} \mathbf{g} \quad (9)$$

com  $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t_n) = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t_n)$  e satisfazendo as condições de contorno para  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t_n)$ . Na equação (9)  $\nabla \tilde{p} = 0$ , já que considera-se o fluido em uma atmosfera passiva, em que não há influência da pressão.

Subtraindo (9) de (8), tem-se

$$\frac{\partial(\mathbf{u} - \tilde{\mathbf{u}})}{\partial t} = -\nabla(p - \tilde{p}). \quad (10)$$

Aplicando o rotacional em (10), vem

$$\nabla \times \frac{\partial(\mathbf{u} - \tilde{\mathbf{u}})}{\partial t} = -\nabla \times [\nabla(p - \tilde{p})]$$

donde obtém-se,

$$\nabla \times \frac{\partial(\mathbf{u} - \tilde{\mathbf{u}})}{\partial t} = 0 . \quad (11)$$

Comutando os operadores vem

$$\frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times (\mathbf{u} - \tilde{\mathbf{u}})] = 0 , \quad (12)$$

ou seja,

$$\nabla \times (\mathbf{u} - \tilde{\mathbf{u}}) = f(x), \quad t \in [t_n, t_{n+1}] \quad \text{para alguma } f(x) . \quad (13)$$

Mas,  $\tilde{\mathbf{u}} = \mathbf{u}$  em  $t = t_n$ , logo,  $\nabla \times \tilde{\mathbf{u}} = \nabla \times \mathbf{u}$  em  $t = t_n$ , e portanto  $f(x) = 0$ . Assim,  $\nabla \times \tilde{\mathbf{u}} = \nabla \times \mathbf{u}$  em  $t \in [t_n, t_{n+1}]$ . Isso mostra que  $\tilde{\mathbf{u}}$  contém a vorticidade correta em  $t = t_{n+1}$ . Porém,  $\tilde{\mathbf{u}}$  não satisfaz  $\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}} = 0$ . Logo, seja  $\psi(\mathbf{x}, t_{n+1})$  uma função escalar e definida como

$$\mathbf{u} = \tilde{\mathbf{u}} - \nabla\psi . \quad (14)$$

Aplicando o divergente em ambos os lados da equação (14) tem-se

$$\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t_{n+1}) = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t_{n+1}) - \nabla^2\psi(\mathbf{x}, t_{n+1}) . \quad (15)$$

Impondo conservação de massa para  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t_{n+1})$  obtém-se a equação de Poisson para a função  $\psi$

$$\nabla^2\psi(\mathbf{x}, t_{n+1}) = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t_{n+1}) . \quad (16)$$

**Passo 2:** Resolver a equação de Poisson (16).

A condição para  $\psi$  em contornos rígidos e substrato é dada por  $\frac{\partial\psi}{\partial n} = 0$ .

**Passo 3:** Calcular o vetor velocidade final dado por

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t_{n+1}) = \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t_{n+1}) - \nabla\psi(\mathbf{x}, t_{n+1}) . \quad (17)$$

**Passo 4:** Calcular a pressão dada por (TOMÉ, DUFFY, MCKEE, 1996)

$$p(\mathbf{x}, t_{n+1}) = \tilde{p}(\mathbf{x}, t_n) + \frac{\psi(\mathbf{x}, t_{n+1})}{\delta t} . \quad (18)$$

**Passo 5:** Atualizar velocidades nos contornos.

**Passo 6:** Atualizar posição do substrato.

Estes passos são realizados tanto para a descida do substrato quanto para a subida.

### 2.4.1 Classificação das Células Computacionais

Para calcular os valores de velocidade e pressão em todo o domínio é necessário saber quais são células de contorno rígido, quais são células que possuem fluido e quais são células de substrato. Para tanto, adota-se a seguinte classificação:

- **Células de Contorno (C):** São células do contorno rígido;
- **Células de Substrato (S):** São células de substrato;
- **Células de Fluido (F):** São células que possuem fluido.

Considerando um escoamento bidimensional, a figura 4 ilustra a estrutura de células na malha em um dado instante.

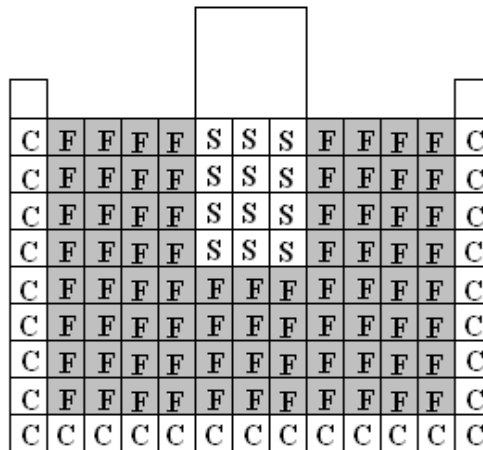


Figura 4: Tipos de célula no domínio computacional.

## 2.5 Discretização das Equações por Diferenças Finitas

Esta seção apresenta as discretizações necessárias para a resolução das equações pelo método numérico apresentado na seção anterior. As equações serão resolvidas pelo método de diferenças finitas em uma malha deslocada (ver figura 5), com espaçamento  $\delta x = \delta y$  nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente.

As componentes de velocidade  $u$  e  $v$  são aproximadas nas faces  $(i + \frac{1}{2}, j)$  e  $(i, j + \frac{1}{2})$ , respectivamente, e a pressão é aproximada no centro da célula.

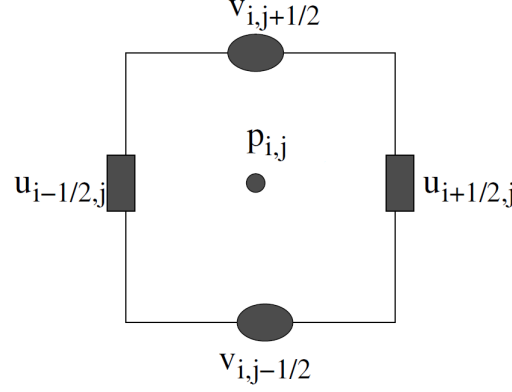


Figura 5: Célula Computacional.

### 2.5.1 Aproximação da Equação de Quantidade de Movimento

Utilizando coordenadas cartesianas bidimensionais a equação (9), nas direções  $x$  e  $y$ , é dada por

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{Fr^2} g_x, \quad (19)$$

$$\frac{\partial \tilde{v}}{\partial t} = -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y} + \frac{1}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{Fr^2} g_y. \quad (20)$$

Os termos lineares das equações (19) e (20) são aproximados por diferenças centrais e a derivada temporal pelo método de Euler explícito. Os termos convectivos são aproximados pelo método *upwind* SDPUS-C1 (*Sixth-Degree Polynomial Upwind Scheme- C1*) (LIMA, 2010) desenvolvido recentemente no ICMC- Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (USP-São Carlos). Logo, a equação (9) é aproximada como segue.

$$\tilde{\mathbf{u}}^{n+1} = \mathbf{u} + \delta t \mathbf{F}(\mathbf{u}),$$

onde  $\mathbf{F}(\mathbf{u}) := (F_1, F_2)^t$ , tem como componentes:

$$F_1 = -\mathbf{conv}(u^2) - \mathbf{conv}(uv) - \frac{\tilde{p}_{i+1,j} - \tilde{p}_{i,j}}{\delta x} + \frac{1}{Re} \left( \frac{u_{i-\frac{1}{2},j} - 2u_{i+\frac{1}{2},j} + u_{i+\frac{3}{2},j}}{\delta x^2} + \frac{u_{i+\frac{1}{2},j+1} - 2u_{i+\frac{1}{2},j} + u_{i+\frac{1}{2},j-1}}{\delta y^2} \right) + \frac{1}{Fr^2} g_x$$

e

$$F_2 = -\mathbf{conv}(uv) - \mathbf{conv}(v^2) - \frac{\tilde{p}_{i,j+1} - \tilde{p}_{i,j}}{\delta y} + \frac{1}{Re} \left( \frac{v_{i+1,j+\frac{1}{2}} - 2v_{i,j+\frac{1}{2}} + v_{i-1,j+\frac{1}{2}}}{\delta x^2} + \frac{v_{i,j+\frac{3}{2}} - 2v_{i,j+\frac{1}{2}} + v_{i,j-\frac{1}{2}}}{\delta y^2} \right) + \frac{1}{Fr^2} g_y$$

Os termos que não possuem índices temporais são avaliados no tempo  $t_n$ .



### 2.5.2 Aproximação da Equação de Poisson para $\psi$

A equação de Poisson dada por (16) pode ser escrita como

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} + \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \quad (21)$$

e aproximando as derivadas por diferenças centrais temos:

$$\frac{\psi_{i+1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j}}{\delta x^2} + \frac{\psi_{i,j+1} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i,j-1}}{\delta y^2} = \tilde{D}_{i,j} \quad (22)$$

onde

$$\tilde{D}_{i,j} = \frac{\tilde{u}_{i+\frac{1}{2},j} - \tilde{u}_{i-\frac{1}{2},j}}{\delta x} + \frac{\tilde{v}_{i,j+\frac{1}{2}} - \tilde{v}_{i,j-\frac{1}{2}}}{\delta y} .$$

A equação (22) quando aplicada em todos os pontos do domínio gera um sistema linear  $\mathbf{A} \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , de ordem  $n$ , onde  $n$  é o número de células (F) da malha,  $\mathbf{A}$  é uma matriz esparsa e definida positiva,  $\mathbf{b}$  é o vetor divergente definido por  $\tilde{D}_{i,j}$ .

Para resolver este sistema é aplicado o método dos gradientes conjugados (SCHEWCHUK, 1994).

### 2.5.3 Aproximação da Equação da Velocidade Final

A equação (17) em coordenadas bidimensionais pode ser escrita como

$$u(\mathbf{x}, t_{n+1}) = \tilde{u}(\mathbf{x}, t_{n+1}) + \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t_{n+1})}{\partial x} ,$$

$$v(\mathbf{x}, t_{n+1}) = \tilde{v}(\mathbf{x}, t_{n+1}) + \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t_{n+1})}{\partial y} .$$

Aplicando no ponto  $(i + \frac{1}{2}, j)$  e  $(i, j + \frac{1}{2})$ , obtém-se

$$u_{i+\frac{1}{2},j}^{n+1} = \tilde{u}_{i+\frac{1}{2},j}^{n+1} - \frac{\psi_{i+1,j}^{n+1} - \psi_{i,j}^{n+1}}{\delta x} ,$$

$$v_{i,j+\frac{1}{2}}^{n+1} = \tilde{v}_{i,j+\frac{1}{2}}^{n+1} - \frac{\psi_{i,j+1}^{n+1} - \psi_{i,j}^{n+1}}{\delta y} ,$$

respectivamente.

### 2.5.4 Aproximação da Equação da Pressão

A equação (18) aplicada no ponto  $(i, j)$  é dada por

$$p_{i,j}^{n+1} = \tilde{p}_{i,j} + \frac{\psi_{i,j}^{n+1}}{\delta t} .$$

### 2.5.5 Discretização dos Termos Convectivos

Para completar a discretização iniciada nas seções anteriores, nesta seção são apresentadas as aproximações para os termos convectivos.

Os termos convectivos foram discretizados pelo método *upwind* de alta ordem VONOS (*Variable Order Non-Oscillatory Scheme*) (VARONOS, BERGELES, 1998) e pelo método SDPUS-C1 (*Sixth-Degree Polynomial Upwind Scheme- C1*) (LIMA, 2010). Ambos apresentaram semelhança e bons resultados, mas os resultados apresentados neste trabalho utilizam o método SDPUS-C1 na discretização dos termos convectivos.

Considere a figura 6, onde  $\phi_A$  e  $\phi_B$  são os valores da variável genérica  $\phi$  nos pontos  $P_A$  e  $P_B$ , respectivamente. Para calcular a derivada parcial da variável genérica  $V\phi$  no ponto  $P_0$ , digamos  $\frac{\partial V\phi}{\partial s}$ , onde  $s$  é um dos eixos coordenados, aproxima-se por

$$\left. \frac{\partial V\phi}{\partial s} \right|_{P_0} = \frac{V_B\phi_B - V_A\phi_A}{\Delta s}. \quad (23)$$

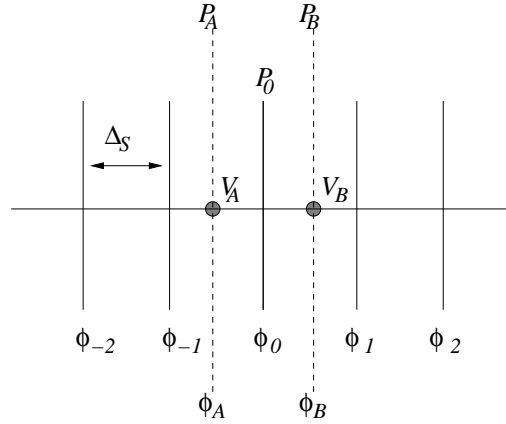


Figura 6: Molécula usada para calcular  $\phi_A$  e  $\phi_B$ .

$V_A$  e  $V_B$  são as velocidades convectivas que são obtidas diretamente ou pela média dos valores vizinhos. Os valores de  $\phi_A$  e  $\phi_B$  são obtidos em termos dos valores vizinhos  $\hat{\phi}_i$ , ( $i = -1, 0, 1$ ), dado por (24), que são definidos em função das velocidades à montante (*upstream*) ( $\phi_U$ ), remoto- à montante (*remote-upstream*) ( $\phi_R$ ) e à jusante (*downstream*) ( $\phi_D$ ) no ponto  $P_A$  e  $P_B$ , isto é, de acordo com a direção da velocidade convectiva.

$$\hat{\phi}_i = \frac{\phi_U - \phi_R}{\phi_D - \phi_R}. \quad (24)$$

**Esquema VONOS:**

$$\text{se } V_B \geq 0, \quad \phi_B = \begin{cases} \phi_0, & \hat{\phi}_0 \notin [0, 1] \\ 10\phi_0 - 9\phi_{-1}, & \hat{\phi}_0 \in [0, 3/74) \\ \frac{3}{8}\phi_1 + \frac{6}{8}\phi_0 - \frac{1}{8}\phi_{-1}, & \hat{\phi}_0 \in [3/74, 1/2) \\ \frac{3}{2}\phi_0 - \frac{1}{2}\phi_{-1}, & \hat{\phi}_0 \in [1/2, 2/3) \\ \phi_1, & \hat{\phi}_0 \in [2/3, 1] \end{cases}$$

$$\text{se } V_B < 0, \quad \phi_B = \begin{cases} \phi_1, & \hat{\phi}_1 \notin [0, 1] \\ 10\phi_1 - 9\phi_2, & \hat{\phi}_1 \in [0, 3/74) \\ \frac{3}{8}\phi_0 + \frac{6}{8}\phi_1 - \frac{1}{8}\phi_2, & \hat{\phi}_1 \in [3/74, 1/2) \\ \frac{3}{2}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2, & \hat{\phi}_1 \in [1/2, 2/3) \\ \phi_0, & \hat{\phi}_1 \in [2/3, 1] \end{cases}$$

$$\text{se } V_A \geq 0, \quad \phi_A = \begin{cases} \phi_{-1}, & \hat{\phi}_{-1} \notin [0, 1] \\ 10\phi_{-1} - 9\phi_{-2}, & \hat{\phi}_{-1} \in [0, 3/74) \\ \frac{3}{8}\phi_0 + \frac{6}{8}\phi_{-1} - \frac{1}{8}\phi_{-2}, & \hat{\phi}_{-1} \in [3/74, 1/2) \\ \frac{3}{2}\phi_{-1} - \frac{1}{2}\phi_{-2}, & \hat{\phi}_{-1} \in [1/2, 2/3) \\ \phi_0, & \hat{\phi}_{-1} \in [2/3, 1] \end{cases}$$

$$\text{se } V_A < 0, \quad \phi_A = \begin{cases} \phi_0, & \hat{\phi}_0 \notin [0, 1] \\ 10\phi_0 - 9\phi_1, & \hat{\phi}_0 \in [0, 3/74) \\ \frac{3}{8}\phi_{-1} + \frac{6}{8}\phi_0 - \frac{1}{8}\phi_1, & \hat{\phi}_0 \in [3/74, 1/2) \\ \frac{3}{2}\phi_0 - \frac{1}{2}\phi_1, & \hat{\phi}_0 \in [1/2, 2/3) \\ \phi_{-1}, & \hat{\phi}_0 \in [2/3, 1] \end{cases}$$

**Esquema SDPUS-C1:**

$$\text{se } V_B \geq 0, \quad \phi_B = \begin{cases} \phi_0, & \hat{\phi}_0 \notin [0, 1] \\ \phi_{-1} + (\phi_1 - \phi_{-1})(24\hat{\phi}_0^6 - 76\hat{\phi}_0^5 \\ + 92\hat{\phi}_0^4 - 52\hat{\phi}_0^3 + 12\hat{\phi}_0^2 + \hat{\phi}_0), & \hat{\phi}_0 \in [0, 1] \end{cases}$$

$$\text{se } V_B < 0, \quad \phi_B = \begin{cases} \phi_1, & \hat{\phi}_1 \notin [0, 1] \\ \phi_2 + (\phi_0 - \phi_2)(24\hat{\phi}_1^6 - 76\hat{\phi}_1^5 \\ + 92\hat{\phi}_1^4 - 52\hat{\phi}_1^3 + 12\hat{\phi}_1^2 + \hat{\phi}_1), & \hat{\phi}_1 \in [0, 1] \end{cases}$$

$$\text{se } V_A \geq 0, \quad \phi_A = \begin{cases} \phi_{-1}, & \hat{\phi}_{-1} \notin [0, 1] \\ \phi_{-2} + (\phi_0 - \phi_{-2})(24\hat{\phi}_{-1}^6 - 76\hat{\phi}_{-1}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{-1}^4 - 52\hat{\phi}_{-1}^3 + 12\hat{\phi}_{-1}^2 + \hat{\phi}_{-1}), & \hat{\phi}_{-1} \in [0, 1] \end{cases}$$

$$\text{se } V_A < 0, \quad \phi_A = \begin{cases} \phi_0, & \hat{\phi}_0 \notin [0, 1] \\ \phi_1 + (\phi_{-1} - \phi_1)(24\hat{\phi}_0^6 - 76\hat{\phi}_0^5 \\ + 92\hat{\phi}_0^4 - 52\hat{\phi}_0^3 + 12\hat{\phi}_0^2 + \hat{\phi}_0), & \hat{\phi}_0 \in [0, 1] \end{cases}$$

Por exemplo, considere o termo convectivo  $\frac{\partial(uu)}{\partial x}$ , da equação (19), que é avaliado no ponto  $(i + \frac{1}{2}, j)$ . A derivada é aproximada por

$$\left. \frac{\partial(uu)}{\partial x} \right|_{i+\frac{1}{2},j} = \frac{\hat{u}_{i+1,j}u_{i+1,j} - \hat{u}_{i,j}u_{i,j}}{\delta x}$$

onde  $\hat{u}$  é a velocidade convectiva obtida pela média dos valores vizinhos:

$$\hat{u}_{i+1,j} = \frac{u_{i+\frac{3}{2},j} + u_{i+\frac{1}{2},j}}{2}, \quad \hat{u}_{i,j} = \frac{u_{i+\frac{1}{2},j} + u_{i-\frac{1}{2},j}}{2}.$$

As velocidades transportadas são calculadas pelo esquema convectivo SDPUS-C1 apresentado anteriormente.

Por exemplo, os valores  $u_{i+1,j}$  e  $u_{i,j}$  são obtidos como segue:

$$\text{Definindo } S_{i+1,j} = \begin{cases} 0, & \hat{u}_{i+1,j} \geq 0 \\ 1, & \text{caso contrário} \end{cases} \text{ e } S_{i,j} = \begin{cases} 0, & \hat{u}_{i,j} \geq 0 \\ 1, & \text{caso contrário} \end{cases}, \text{ temos,}$$

$$\hat{\phi}_{i+1,j} = (1 - S_{i+1,j}) \left( \frac{u_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i-\frac{1}{2},j}}{u_{i+\frac{3}{2},j} - u_{i-\frac{1}{2},j}} \right) + S_{i+1,j} \left( \frac{u_{i+\frac{3}{2},j} - u_{i+\frac{5}{2},j}}{u_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i+\frac{5}{2},j}} \right)$$

$$u_{i+1,j} = (1 - S_{i+1,j}) \begin{cases} u_{i+\frac{1}{2},j}, & \hat{\phi}_{i+1,j} \notin [0, 1] \\ u_{i-\frac{1}{2},j} + (u_{i+\frac{3}{2},j} - u_{i-\frac{1}{2},j})(24\hat{\phi}_{i+1,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i+1,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i+1,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i+1,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i+1,j}^2 + \hat{\phi}_{i+1,j}), & \hat{\phi}_{i+1,j} \in [0, 1] \end{cases}$$

$$+ S_{i+1,j} \begin{cases} u_{i+\frac{3}{2},j}, & \hat{\phi}_{i+1,j} \notin [0, 1] \\ u_{i+\frac{5}{2},j} + (u_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i+\frac{5}{2},j})(24\hat{\phi}_{i+1,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i+1,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i+1,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i+1,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i+1,j}^2 + \hat{\phi}_{i+1,j}), & \hat{\phi}_{i+1,j} \in [0, 1] \end{cases}$$

$$\hat{\phi}_{i,j} = (1 - S_{i,j}) \left( \frac{u_{i-\frac{1}{2},j} - u_{i-\frac{3}{2},j}}{u_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i-\frac{3}{2},j}} \right) + S_{i,j} \left( \frac{u_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i+\frac{3}{2},j}}{u_{i-\frac{1}{2},j} - u_{i+\frac{3}{2},j}} \right)$$

$$u_{i,j} = (1 - S_{i,j}) \left\{ \begin{array}{ll} u_{i-\frac{1}{2},j}, & \hat{\phi}_{i,j} \notin [0, 1] \\ u_{i-\frac{3}{2},j} + (u_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i-\frac{3}{2},j})(24\hat{\phi}_{i,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i,j}^2 + \hat{\phi}_{i,j}), & \hat{\phi}_{i,j} \in [0, 1] \end{array} \right\}$$

$$+ S_{i,j} \left\{ \begin{array}{ll} u_{i+\frac{1}{2},j}, & \hat{\phi}_{i,j} \notin [0, 1] \\ u_{i+\frac{3}{2},j} + (u_{i-\frac{1}{2},j} - u_{i+\frac{3}{2},j})(24\hat{\phi}_{i,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i,j}^2 + \hat{\phi}_{i,j}), & \hat{\phi}_{i,j} \in [0, 1] \end{array} \right\}$$

Os outros termos convectivos podem ser aproximados de maneira análoga a esse procedimento.

## 2.6 Cálculo do Passo no tempo

A cada ciclo o método numérico determina o tamanho do passo no tempo  $\delta t$ . Esse passo no tempo é calculado segundo as seguintes restrições:

(i) o fluido não pode percorrer uma distância maior que o comprimento de uma célula a cada passo no tempo. Assim, o valor de  $\delta t$  deve satisfazer as restrições (TOMÉ, MCKEE, 1994):

$$\delta t < \frac{\delta x}{|u_{max}|} \quad \text{e} \quad \delta t < \frac{\delta y}{|v_{max}|} \quad (25)$$

em que  $u_{max}$  e  $v_{max}$  são os valores máximo de  $u$  e  $v$ , respectivamente.

(ii) a discretização explícita nas equações de quantidade de movimento exige que:

$$\delta t < \frac{Re}{2} \frac{\delta x^2 \delta y^2}{\delta x^2 + \delta y^2}. \quad (26)$$

Na implementação deste trabalho utiliza-se as restrições acima na forma (GRIEBEL, DORNSEIFER, NEUNHOEFFER, 1998)

$$\delta t < \min \left\{ \frac{\delta x}{|u_{max}|}, \frac{\delta y}{|v_{max}|}, \frac{Re}{2} \frac{\delta x^2 \delta y^2}{\delta x^2 + \delta y^2} \right\}. \quad (27)$$

### 3 Resultados envolvendo a Fase líquida da Técnica *Dip-Coating*, utilizada em Temperatura Ambiente

Nesta seção são apresentados os resultados de simulação numérica da fase líquida e resultados experimentais obtidos para os filmes finos de  $\text{SnO}_2$  depositados a temperatura ambiente.

Primeiramente são apresentados os resultados numéricos e posteriormente os resultados experimentais e a comparação entre eles. Pode-se verificar como a viscosidade e densidade do fluido, que são variáveis de entrada no programa, influenciam na deposição do filme, com conseqüências diretas sobre as propriedades físicas do material processado. Na aplicação feita neste trabalho ( $\text{SnO}_2$ ), a variável principal é a viscosidade, já que a densidade varia muito pouco de uma solução para a outra, como será visto. As principais características exploradas aqui são a uniformidade e a homogeneidade dos filmes finos, que estão fortemente relacionadas com a fase líquida e o processo de transporte entre fluido e filme.

#### 3.1 Resultados Numéricos

É apresentado um estudo da malha para verificar a convergência do método utilizado. Também é apresentado um estudo teórico variando viscosidades e uma comparação entre viscosidades maiores, a fim de que se perceba de modo mais claro, a diferença entre os filmes depositados com diversas viscosidades. Fechando a seção, são apresentados resultados de simulação, quando são variados valores da taxa de imersão/emersão do substrato, mostrando sua influência na deposição dos filmes finos. Os dados obtidos com a simulação numérica são visualizados através do programa Matlab.

##### 3.1.1 Estudo da Malha

Quando se resolve uma equação diferencial parcial (EDP) numericamente, é natural questionar se a solução calculada se aproxima, de alguma forma, da solução real da EDP. Uma maneira de se verificar que a solução numérica se aproxime da solução exata é quando se reduz o espaçamento da malha. Entretanto, a complexidade matemática do sistema de

equações diferenciais parciais (Navier-Stokes), como neste caso, não permite que análises teóricas encontrem soluções analíticas. Como não se conhece a solução analítica para o caso estudado, a convergência será analisada através da comparação entre várias malhas. Pretende-se verificar, se com o refinamento da malha o erro entre as malhas diminui (FLETCHER, 1992).

Para tanto, foram realizadas quatro simulações com malhas diferentes. Em todas as simulações utilizou-se a viscosidade de  $2,7cp$ , o domínio de  $4cm \times 5cm$ , a taxa de imersão/emersão do substrato de  $10cm/min$  e a largura do substrato de  $0,4cm$ . Os valores do espaçamento das malhas utilizados foram de  $\delta x = 0,025$  (malha 4),  $\delta x = 0,05$  (malha 3),  $\delta x = 0,1$  (malha 2) e  $\delta x = 0,2$  (malha 1), gerando as malhas  $160 \times 200$ ,  $80 \times 100$ ,  $40 \times 50$  e  $20 \times 25$ , respectivamente.

Considerando o valor de  $x = 2,8cm$  no domínio obtêm-se os valores das velocidades nas direções  $x$  e  $y$  no momento em que o substrato está imerso na solução e no mesmo  $\delta t$ .

A tabela 1 apresenta o erro quadrado médio (rms- *Root Mean Square*) (FLETCHER, 1992; SCHIMIDT, BUENO, POPPI, 2002) entre os valores de velocidade com o refinamento da malha.

Tabela 1: Erro rms entre as velocidades com o refinamento da malha.

Velocidades	Malhas (1,2)	Malhas (2,3)	Malhas (3,4)
$u$	0,2754	0,2193	0,1417
$v$	1,7087	0,9356	0,5059

Nota-se na tabela 1 que o erro rms entre os valores de velocidade obtidos se reduz com o refinamento da malha e pode-se dizer que o método numérico está convergindo.

### 3.1.2 Estudo dos Vetores Velocidade variando Viscosidade

Os valores de viscosidade e densidade utilizados nas simulações foram obtidos diretamente a partir da caracterização da solução precursora de  $SnO_2$ .

Foram feitas medidas de viscosidade em soluções que foram previamente concentradas a partir da eliminação de 70%, 50% e 0% (em volume) do solvente. Os valores de viscosidade e densidade obtidos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Viscosidade e Densidade das soluções de SnO<sub>2</sub>.

Soluções de SnO <sub>2</sub>	Viscosidade	Densidade
Solução 0%	1,5cp	1,00g/cm <sup>3</sup>
Solução 50%	2,7cp	1,01g/cm <sup>3</sup>
Solução 70%	5,8cp	1,02g/cm <sup>3</sup>

Foram realizadas simulações utilizando os valores de viscosidade e densidade descritos na tabela 2. A taxa de imersão/emersão do substrato na solução precursora é de 10cm/min. Este valor é utilizado no laboratório para a deposição dos filmes há algum tempo por levarem a filmes de boa qualidade morfológica final e boa concordância com publicações anteriores (RIZZATO, PULCINELLI e SANTILLI, 1998). As dimensões do béquer são de 4cmx5cm, e o substrato tem 0,3cm de largura. O espaçamento da malha computacional tanto em  $x$  quanto em  $y$  é de 0,1cm gerando uma malha de 40x50 células.

As figuras de 7 a 9 mostram os resultados obtidos das simulações numéricas e apresentam os vetores velocidade quando o substrato <sup>5</sup> está totalmente imerso na solução. Essas figuras foram ampliadas na mesma proporção, a fim de serem comparadas umas com as outras, já que por terem velocidades muito baixas não se consegue visualizar nitidamente o comportamento dos vetores através da escala original.

De modo geral, nas figuras 7 a 9, com o aumento da viscosidade há um decréscimo no módulo dos vetores velocidade em todo o fluido, principalmente nas regiões próximas ao substrato. Mas, essas características são de difícil visualização através das figuras, já que temos os módulos dos vetores velocidade próximos e de pequena intensidade. Para verificar isso, comparou-se os valores de velocidade em um mesmo ponto da malha.

Conforme se verifica na tabela 2, houve pouca variação nos valores da densidade do SnO<sub>2</sub>, portanto, como já mencionado, para esta aplicação não é possível estudar sua influência no comportamento do fluido. Assim, os resultados aqui apresentados se atêm ao estudo da variação da viscosidade da solução de SnO<sub>2</sub>.

<sup>5</sup>substrato- representado por um espaço no centro da figura com vetores velocidade nulos.



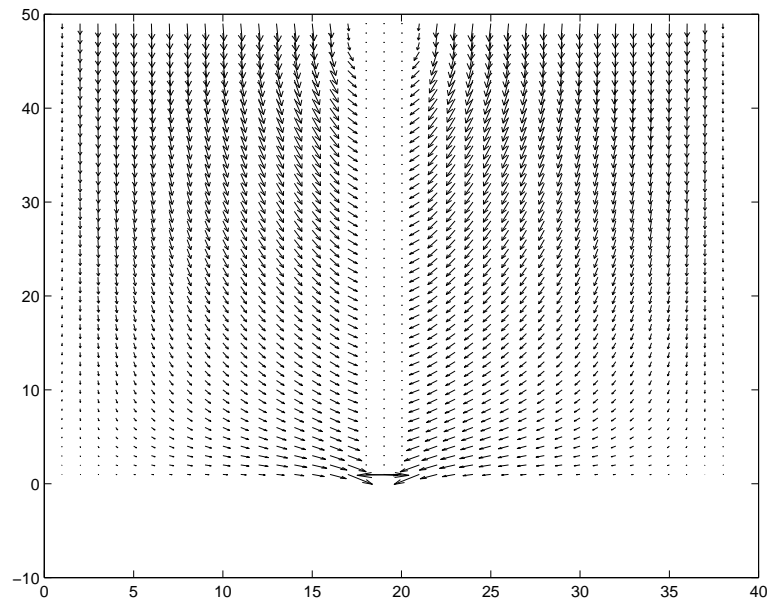


Figura 7: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $1,5cp$  - substrato todo imerso na solução. ( $Re = 3,51$ ).

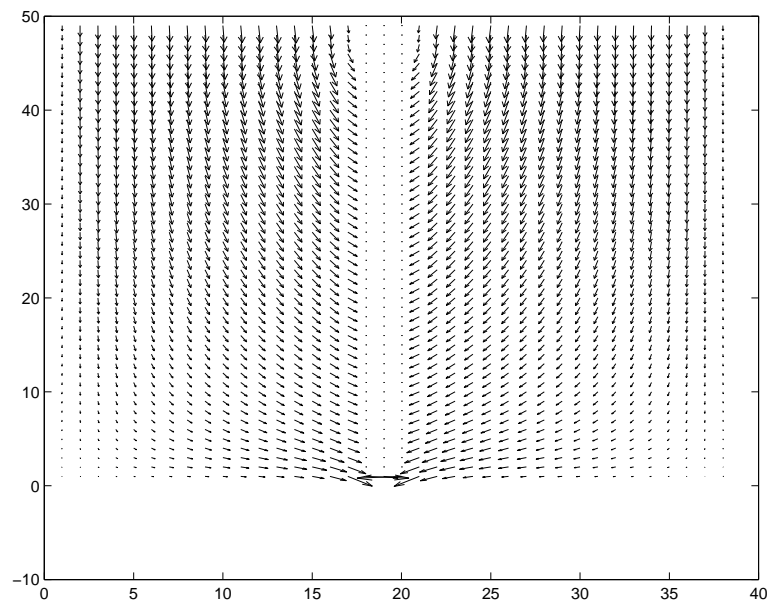


Figura 8: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $2,7cp$  - substrato todo imerso na solução. ( $Re = 1,97$ ).

A tabela 3 apresenta os módulos dos vetores velocidade no ponto  $(21, 25)$ <sup>6</sup> da malha computacional, no momento em que o substrato está totalmente imerso na solução. Esses valores foram obtidos de fluidos que correspondem aos valores listados na tabela 2.

<sup>6</sup>Ponto no meio do domínio e próximo ao substrato.

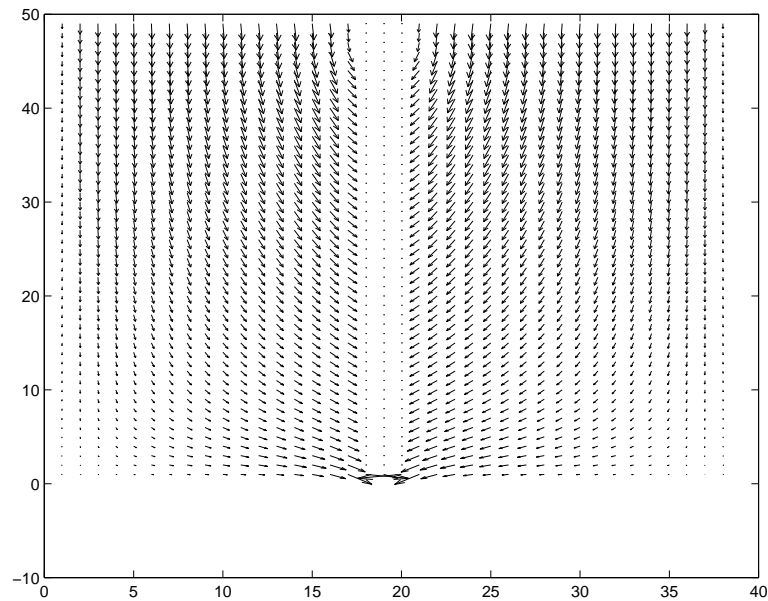


Figura 9: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  - substrato todo imerso na solução. ( $Re = 0,93$ ).

Observa-se uma diferença maior entre os valores de velocidade nas simulações com  $1,5cp$  e  $2,7cp$  do que entre  $2,7cp$  e  $5,8cp$ . O fluido que atinge a maior velocidade dentre os estudados é o que possui viscosidade de  $1,5cp$ .

Tabela 3: Viscosidades de  $1,5cp$ ,  $2,7cp$  e  $5,8cp$  e Módulo da velocidade ponto (21,25).

Viscosidade	Módulo da Velocidade
$1,5cp$	$0,7266cm/s$
$2,7cp$	$0,2329cm/s$
$5,8cp$	$0,0619cm/s$

Conforme a viscosidade da solução aumenta, a velocidade no fluido, de modo geral, decresce. No entanto, a diferença de velocidade no fluido de uma solução para outra é percebida mais claramente quando se compara soluções que possuem valores maiores de viscosidade, como será visto posteriormente.

Nas figuras 10 a 12, é apresentada a simulação numérica quando o substrato encontra-se emergindo do fluido e na metade do béquer. Percebe-se também que quando a viscosidade da solução aumenta há um decréscimo na velocidade em todo o fluido. Porém, na base do substrato se percebe que os vetores velocidade apresentam maiores módulos

e portanto verifica-se que há um fluxo maior de material em direção a base do substrato do que no resto da solução.

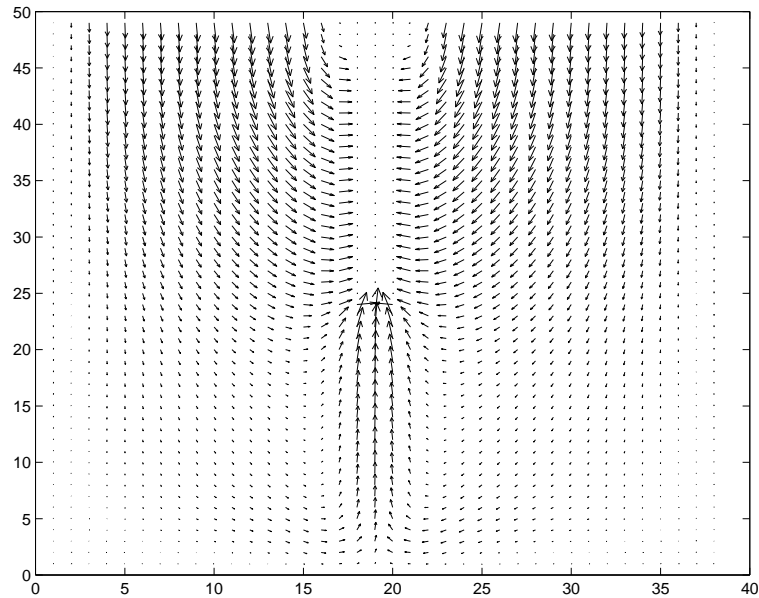


Figura 10: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $1,5cp$  - substrato emergindo e na metade do bquer. ( $Re = 3,51$ ).

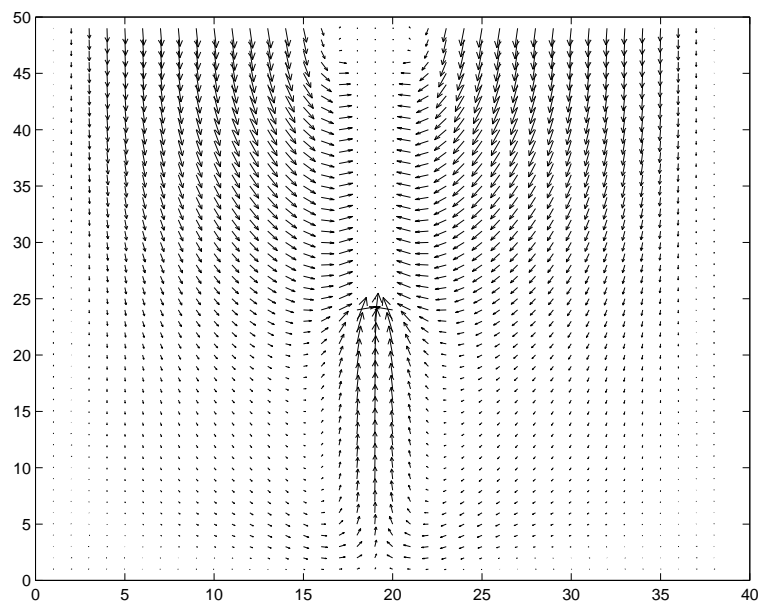


Figura 11: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $2,7cp$  - substrato emergindo e na metade do bquer. ( $Re = 1,97$ ).

Os resultados obtidos a partir da simulação numérica, visualizado através de vetores velocidade, serão interpretados em termos de dados experimentais em filmes finos produzi-

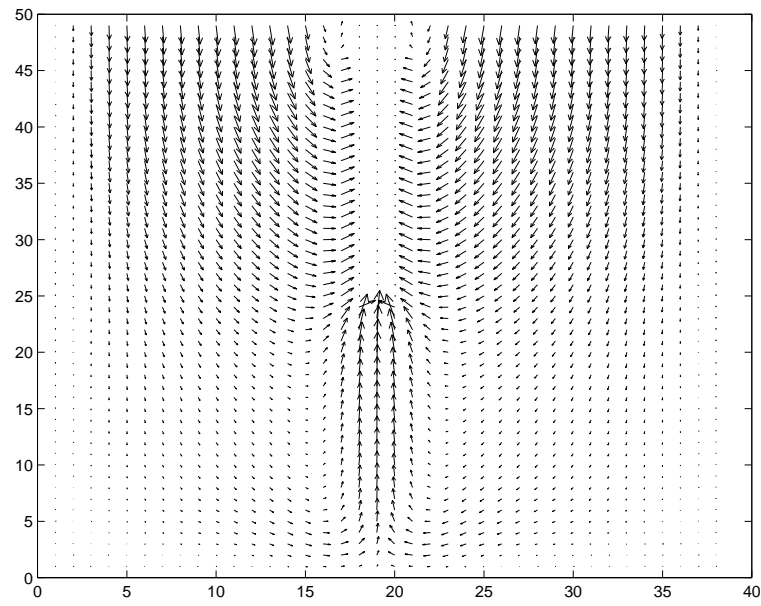


Figura 12: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  - substrato emergindo e na metade do béquer. ( $Re = 0,93$ ).

dos a partir das mesmas soluções que foram simuladas. Esta comparação será apresentada na seção 3.2.

### 3.1.3 Estudo dos Vetores Velocidade em Soluções mais Viscosas

Os valores de viscosidade e densidade utilizados nos resultados de simulação numérica apresentados nesta seção são valores reais, que correspondem a soluções obtidas pelo aluno Leandro P. Ravaro, atualmente doutorando do POSMAT (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). O trabalho realizado pelo aluno relaciona a viscosidade com o pH das soluções obtidas diretamente a partir da caracterização de  $\text{SnO}_2$  (RAVARO, SCALVI, 2006). Outras propriedades relacionadas à variação do pH podem ser vistas em Ravaro (2009).

A figura 13 mostra a variação da viscosidade em função do pH das soluções precursoras de  $\text{SnO}_2$ . Os valores de viscosidade da figura 13 foram utilizados como parâmetros realistas para simular a fase líquida, com os quais foram feitas três simulações com condições iniciais de viscosidade e densidade descritas na tabela 4.

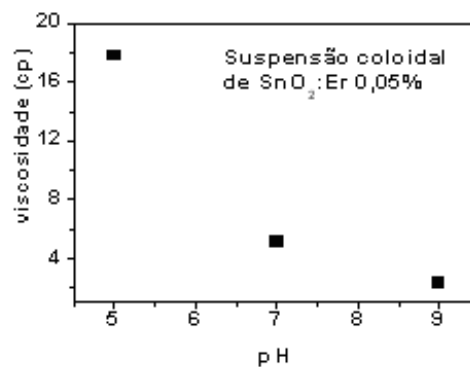


Figura 13: Medidas de viscosidade para soluções precursoras de  $\text{SnO}_2$  em distintos pHs. (RAVARO, 2009).

Tabela 4: Viscosidade e densidade das soluções de  $\text{SnO}_2$ .

pH	Viscosidade	Densidade
9	2cp	1,01g/cm <sup>3</sup>
7	6cp	1,02g/cm <sup>3</sup>
5	18cp	1,02g/cm <sup>3</sup>

As condições para a velocidade do substrato, dimensões do béquer e do substrato e os valores de espaçamento da malha são os mesmos das simulações apresentadas na seção 3.1.2.

As figuras 14 a 16 representam resultados obtidos das simulações numéricas utilizando os dados da tabela 4 e mostram os vetores velocidade quando o substrato está totalmente imerso na solução.

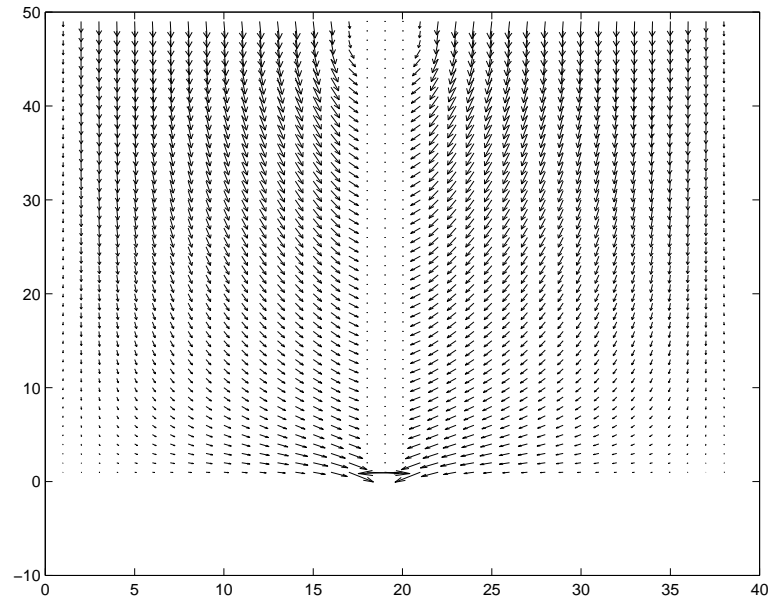


Figura 14: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $2c_p$  - substrato todo imerso na solução.  $Re = 2,65$ .

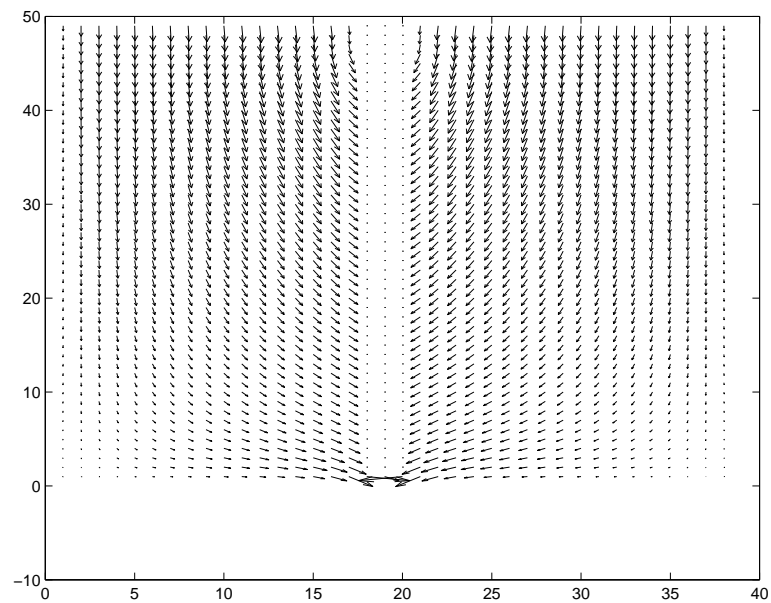


Figura 15: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $6c_p$  - substrato todo imerso na solução.  $Re = 0,89$ .

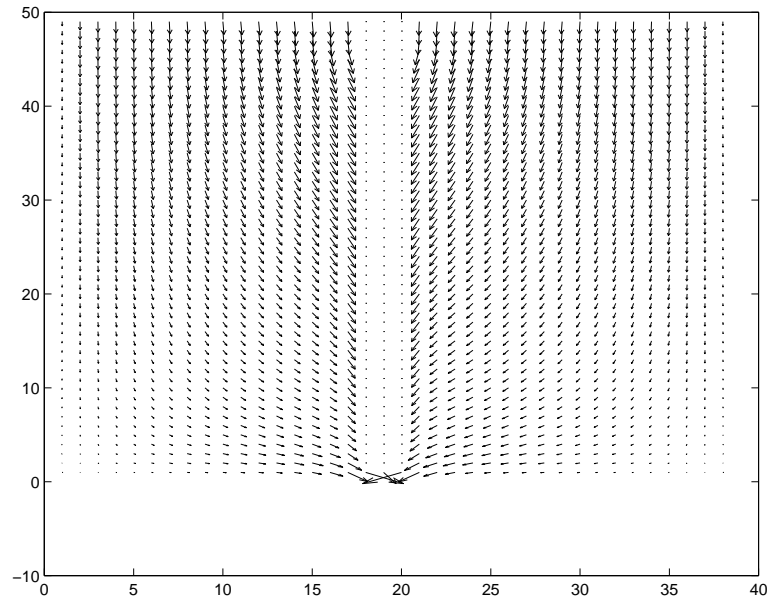


Figura 16: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $18cp$  - substrato todo imerso na solução.  $Re = 0,30$ .

Nas situações em que as soluções apresentam viscosidades mais baixas,  $2cp$  e  $6cp$ , há uma agitação maior em todo o fluido, visto pelos vetores velocidade que apresentam módulos maiores. Por outro lado, nas simulações com soluções de viscosidade de  $18cp$ , os módulos dos vetores velocidade em todo o fluido são menores. Somente próximo ao substrato, os vetores velocidade apresentam maior magnitude comparado ao restante do fluido. Também nota-se que com aumento da viscosidade do fluido, os vetores próximos ao substrato tendem a ser paralelos a ele. Isso vem demonstrar o que fisicamente era de se esperar, uma resistência maior ao arrasto do fluido com o aumento da viscosidade.

Na figura 17, se encontram as coordenadas dos vetores velocidade nos pontos  $(21, 10)$ ,  $(21, 20)$ ,  $(21, 30)$  e  $(21, 40)$  do domínio computacional <sup>7</sup> no momento em que o substrato está totalmente imerso na solução. Além dos valores dos vetores velocidade das soluções de  $2cp$ ,  $6cp$  e  $18cp$ , são apresentados os valores dos vetores velocidade de  $3cp$ ,  $4cp$ ,  $5cp$ , obtidos por interpolação, com a finalidade de uma melhor comparação e percepção da relação entre as velocidades.

Podemos verificar na figura 17 que a diferença de velocidade entre  $2cp$  e  $3cp$  é maior que entre  $3cp$  e  $4cp$  e assim sucessivamente, ou seja, conforme a viscosidade da solução

<sup>7</sup>Pontos no meio do domínio e próximos ao substrato.

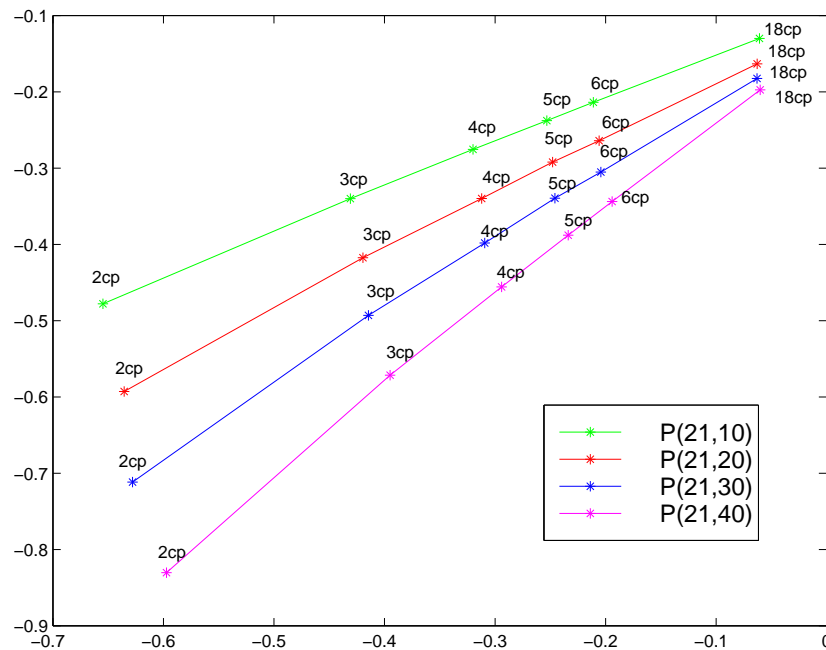


Figura 17: Coordenadas dos vetores velocidade em vários pontos da malha para comparação entre as soluções com viscosidades 2cp, 3cp, 4cp, 5cp, 6cp e 18cp.

aumenta, a diferença entre as velocidades diminui progressivamente. Com isso, acredita-se que a partir de um certo valor de viscosidade do fluido não haverá uma diferença de velocidade significativa e conseqüentemente os filmes produzidos a partir dessas soluções com viscosidade mais alta não devem apresentar diferenças significativas em relação às características adquiridas a partir da fase líquida, ou seja, uniformidade de espessura e homogeneidade, que se refletirão diretamente nas propriedades ópticas e elétricas.

As retas da figura 17 possuem inclinações diferentes e nota-se que com o aumento da viscosidade os valores de velocidade em todos os pontos tendem a se aproximar e chegam a valores bem próximos. Além disso, para viscosidades maiores os módulos de velocidade em toda a solução são bem menores do que os módulos de velocidade das soluções com viscosidades menores. Através desta análise de distribuição de velocidades no fluido em direção ao substrato podemos supor que utilizando de soluções com viscosidades mais elevadas a deposição de material tende a uma distribuição de espessuras mais uniforme.



### 3.1.4 Estudo da Variação de Velocidade na imersão/emersão do Substrato

Em todas as simulações estudadas até aqui, o valor da taxa de imersão/emersão do substrato foi  $10\text{cm}/\text{min}$ . A intenção agora é entender o comportamento dos filmes depositados com a taxa de imersão/emersão diferentes de  $10\text{cm}/\text{min}$ .

Os dados apresentados nesta seção são comparados com o trabalho de Rizzato, Pulcinelli e Santilli (1998, p. 510-513), onde os autores fazem um estudo sobre a taxa de imersão/emersão do substrato, associado com a rugosidade e a homogeneidade dos filmes. No trabalho citado, notou-se que as amostras preparadas com velocidade elevada ( $v > 10\text{cm}/\text{min}$ ) apresentam camadas delgadas não homogêneas, podendo apresentar falhas de deposição, regiões de desprendimento do substrato e variações consideráveis de espessura. Visando estabelecer as condições de formação de depósitos homogêneos e com espessura controlada, as camadas delgadas foram preparadas com diferentes velocidades ( $0,1 \leq v \leq 80\text{cm}/\text{min}$ ). As amostras foram tratadas a  $400^\circ\text{C}$  por  $2\text{h}$ . A espessura, rugosidade e densidade aparente dos depósitos foram determinadas a partir das curvas de reflexão especular de raios X.

A tabela 5 agrupa os valores calculados para a espessura e rugosidade da superfície do depósito e da interface entre a camada delgada e o vidro de borossilicato das amostras preparadas em diferentes velocidades.

Conforme previsto pelos modelos clássicos de deposição por emersão, o aumento do arraste viscoso com a taxa de imersão/emersão favorece o aumento da espessura do filme. Deste modo, é possível controlar facilmente a espessura da camada depositada ajustando-se o número ou a taxa de imersão/emersão. É interessante observar que a rugosidade da interface substrato-depósito aumenta continuamente quando a taxa de imersão/emersão cresce de 10 para  $80\text{cm}/\text{min}$ . Isto sugere que a compatibilidade entre o depósito e o substrato diminui com a espessura da camada delgada.

Para as taxas de imersão/emersão inferiores a  $10\text{cm}/\text{min}$ , as falhas de deposição são raras nas amostras. Já em filmes preparados com a taxa de imersão/emersão superiores a  $10\text{cm}/\text{min}$  há o aparecimento de nervuras e protuberâncias em toda a superfície das amostras. Esse tipo de defeito só é observado após o tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , e sua formação pode estar associada às tensões resultantes da diferença de coeficiente de

Tabela 5: Influência da velocidade na espessura e rugosidade das camadas delgadas (RIZZATO, PULCINELLI e SANTILLI, 1998).

Velocidade	Espessura	Rugosidade (Superfície das camadas delgadas)	Rugosidade (Interface sub- trato/depósito)
0,1 cm/min	21 nm	1,0 nm	1,6 nm
1 cm/min	29 nm	1,0 nm	1,6 nm
5 cm/min	53 nm	1,9 nm	1,5 nm
10 cm/min	90 nm	1,7 nm	1,5 nm
20 cm/min	-	1,9 nm	3,4 nm
40 cm/min	-	1,9 nm	8,3 nm
80 cm/min	-	1,9 nm	11,5 nm

expansão térmica entre o substrato e a camada delgada. Obviamente, este fenômeno torna-se mais importante à medida que a espessura da camada delgada aumenta, podendo inclusive causar o desprendimento do depósito.

Para estudar a influência da velocidade do substrato na deposição dos filmes finos, será utilizada viscosidade de  $\mu = 1,5cp$  e densidade de  $\rho = 1,0g/cm^3$  nas simulações numéricas.

Foram realizadas simulações variando somente a velocidade do substrato a fim de perceber e interpretar através das figuras de distribuição dos vetores velocidade, as diferentes conclusões obtidas por Rizzato, Pulcinelli e Santilli (1998, p. 510-513).

As figuras 18 a 29 apresentam as simulações com velocidades do substrato de 0,1cm/min, 1cm/min, 5cm/min, 20cm/min, 40cm/min e 80cm/min em dois momentos distintos, quando o substrato está totalmente imerso na solução e quando o substrato está emergindo e na metade do béquer. A simulação com velocidade de 10cm/min pode ser vista nas seções anteriores.

Na figura 19, onde a taxa de imersão/emersão do substrato é de 0,1cm/min, pode-se notar que os vetores velocidade da solução no momento em que o substrato está emergindo, apresenta uma pequena oscilação devido a velocidade de emersão do substrato ser tão

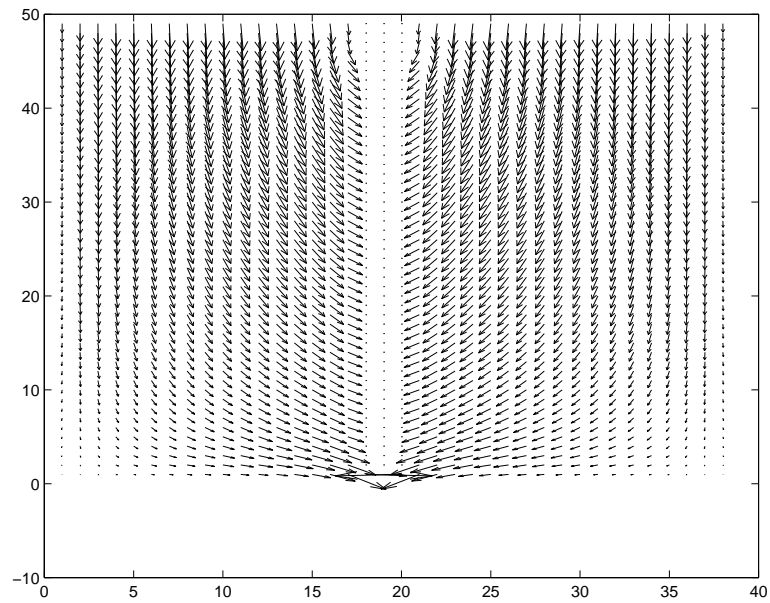


Figura 18: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5cp$ . Substrato todo imerso na solução e com velocidade de  $0,1cm/min$ . ( $Re=0,035$ )

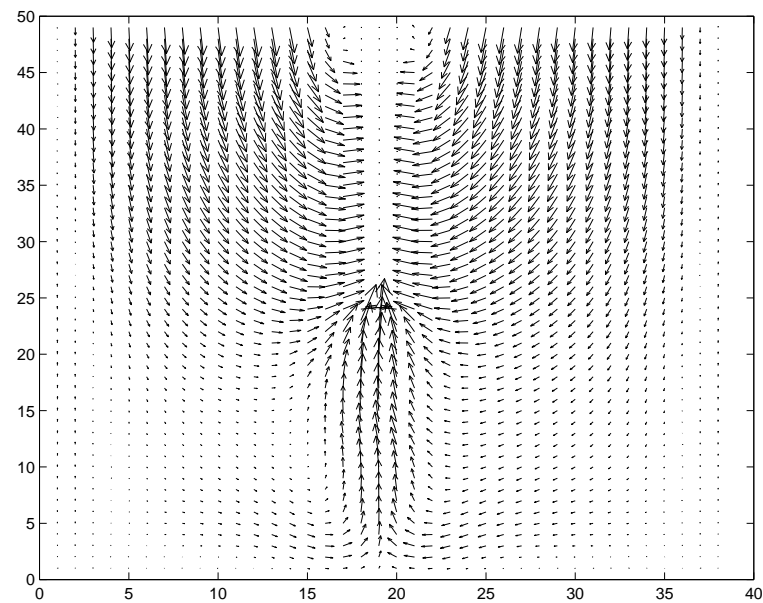


Figura 19: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5cp$ . Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de  $0,1cm/min$ . ( $Re=0,035$ )

lenta.

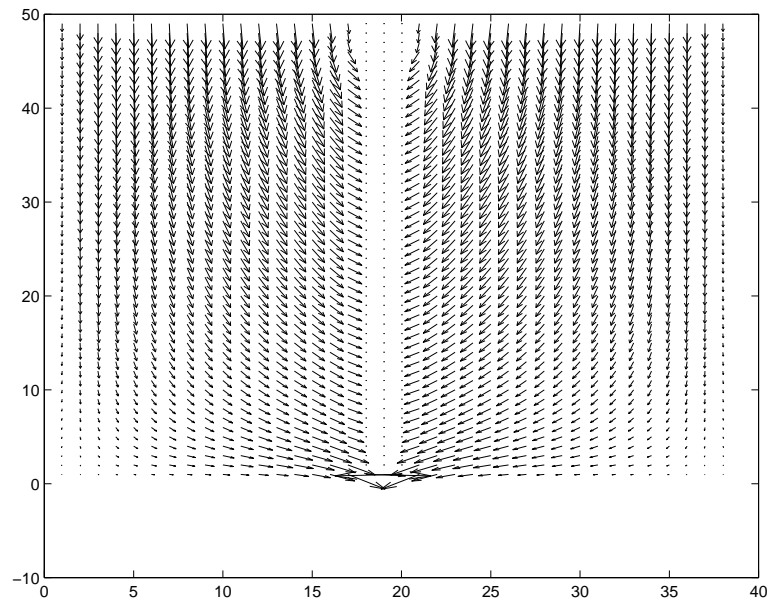


Figura 20: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5\text{cp}$ . Substrato todo imerso na solução e com velocidade de  $1\text{cm}/\text{min}$ . ( $\text{Re}=0,35$ )

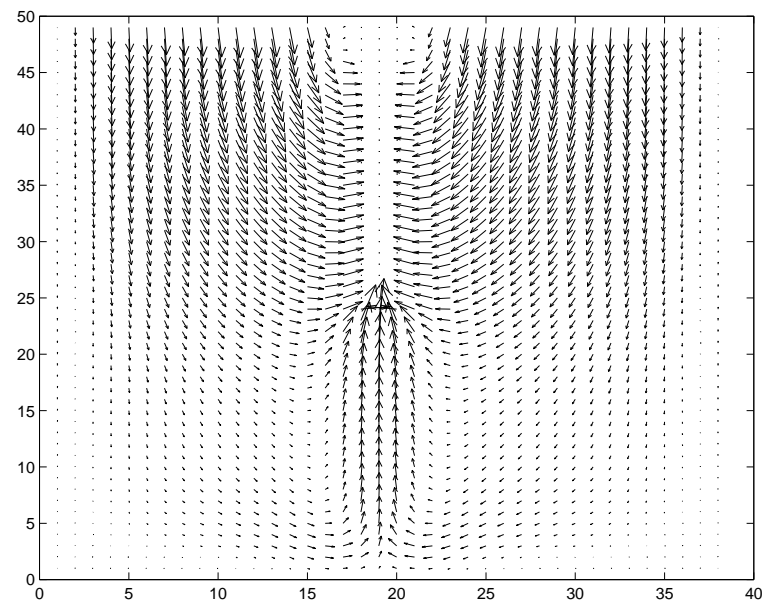


Figura 21: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5\text{cp}$ . Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de  $1\text{cm}/\text{min}$ . ( $\text{Re}=0,35$ )

A figura 30 mostra as coordenadas dos vetores em vários pontos da malha próximos ao substrato. As velocidades utilizadas são  $10\text{cm}/\text{min}$ ,  $20\text{cm}/\text{min}$ ,  $40\text{cm}/\text{min}$  e  $80\text{cm}/\text{min}$ .

Nas simulações com velocidades do substrato de  $0,1\text{cm}/\text{min}$ ,  $1\text{cm}/\text{min}$  e  $5\text{cm}/\text{min}$  não há diferença significativa. Por isso e por serem velocidades bem baixas optou-se por

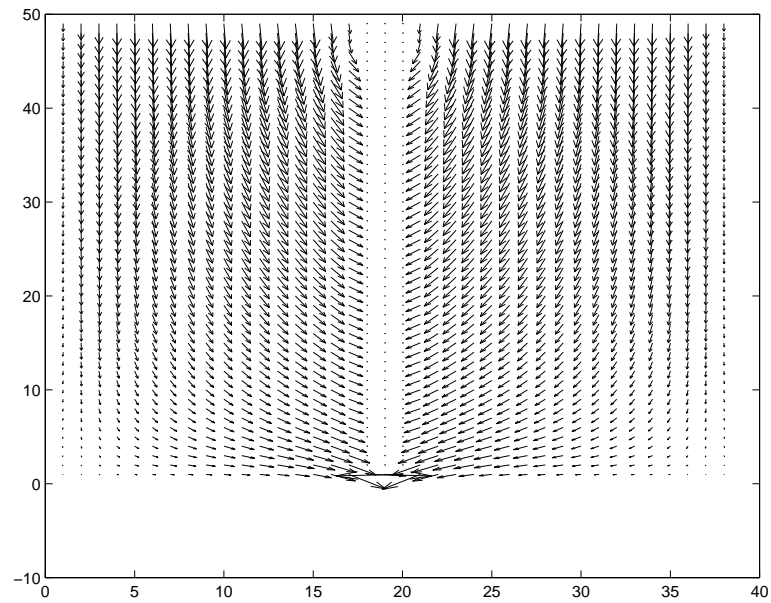


Figura 22: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 5cm/min. (Re=1,71)

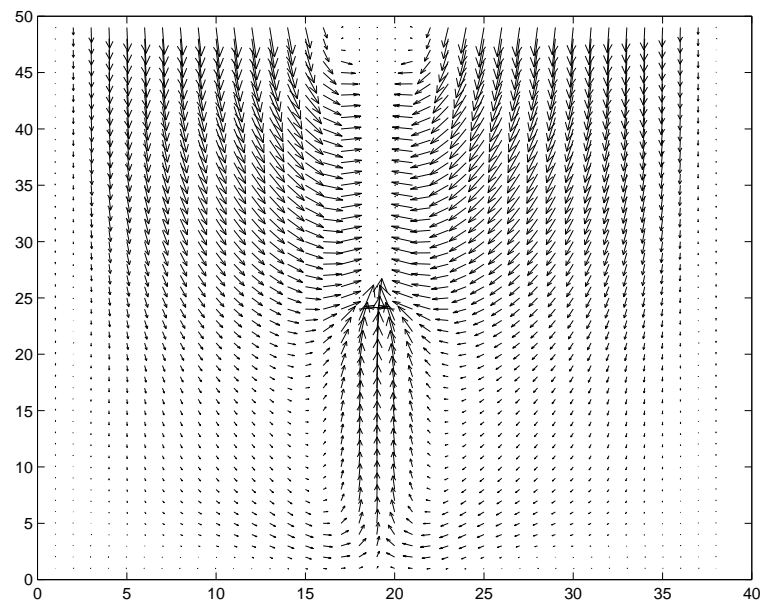


Figura 23: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de 5cm/min. (Re=1,71)

não se graficar na figura 30.

Note que em todas as taxas de imersão/emersão do substrato, apresentadas na figura 30, os vetores velocidade da solução nos diversos pontos selecionados apresentam um comportamento similar. Mas conforme a taxa de imersão/emersão do substrato aumenta

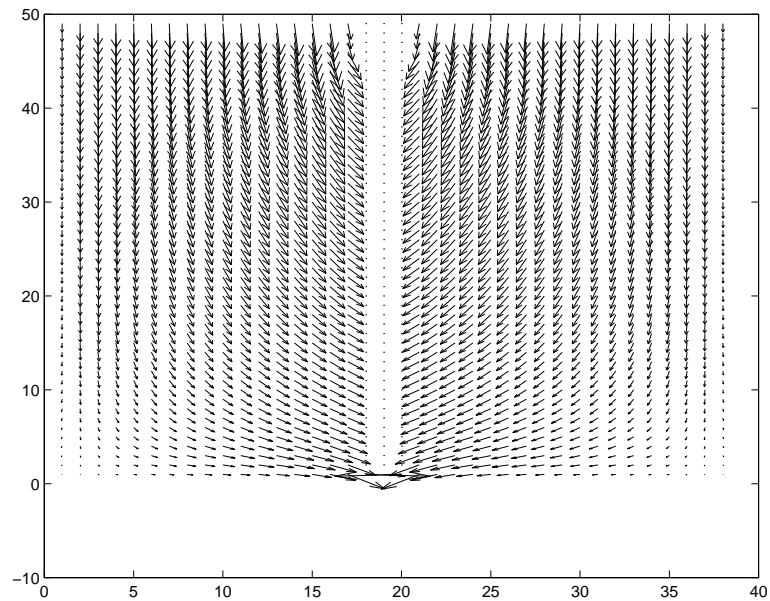


Figura 24: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5cp$ . Substrato todo imerso na solução e com velocidade de  $20cm/min$ . ( $Re=6,82$ )

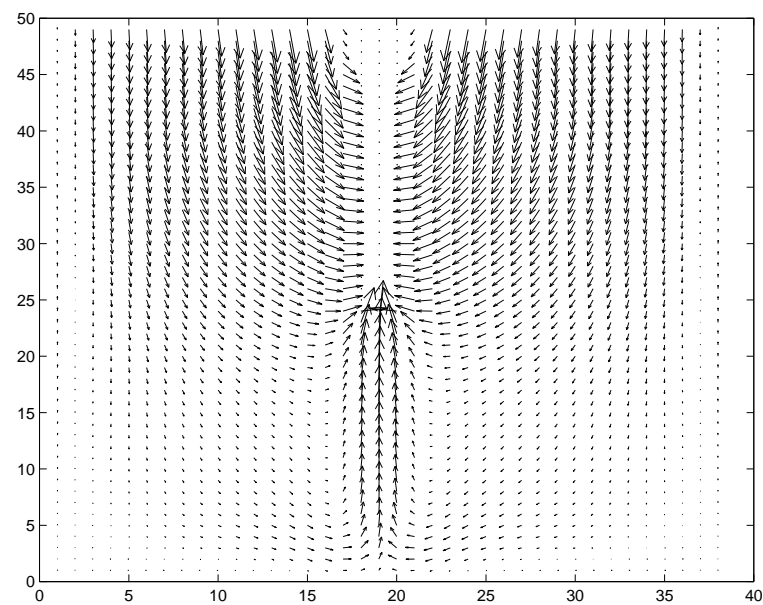


Figura 25: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5cp$ . Substrato emergindo da solução e na metade do béquer, com velocidade de  $20cm/min$ . ( $Re=6,82$ )

os módulos dos vetores velocidade nos pontos seleccionados se distanciam uns dos outros, ou seja, para a velocidade de substrato de  $10cm/min$  as coordenadas do vetor velocidade em cada ponto são mais proximos e seus módulos são menores e para a velocidade de

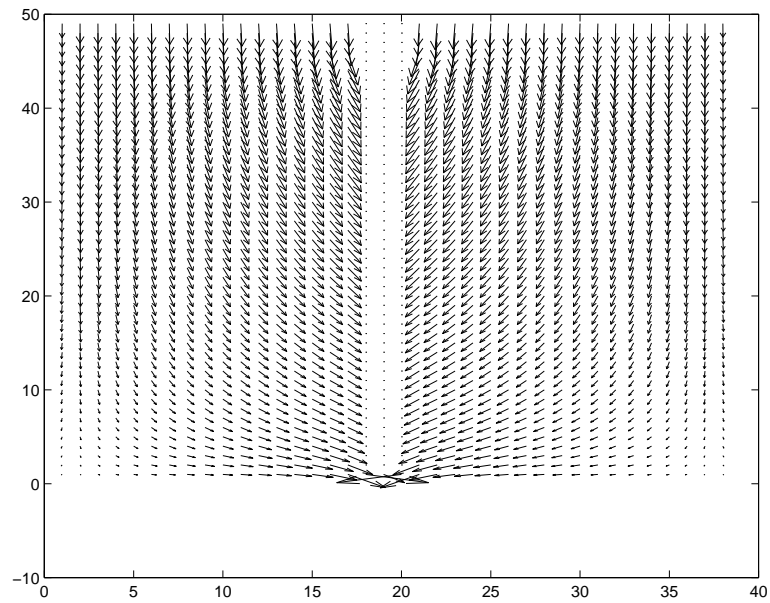


Figura 26: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato todo imerso na solução e com velocidade de 40cm/min. (Re=13,85)

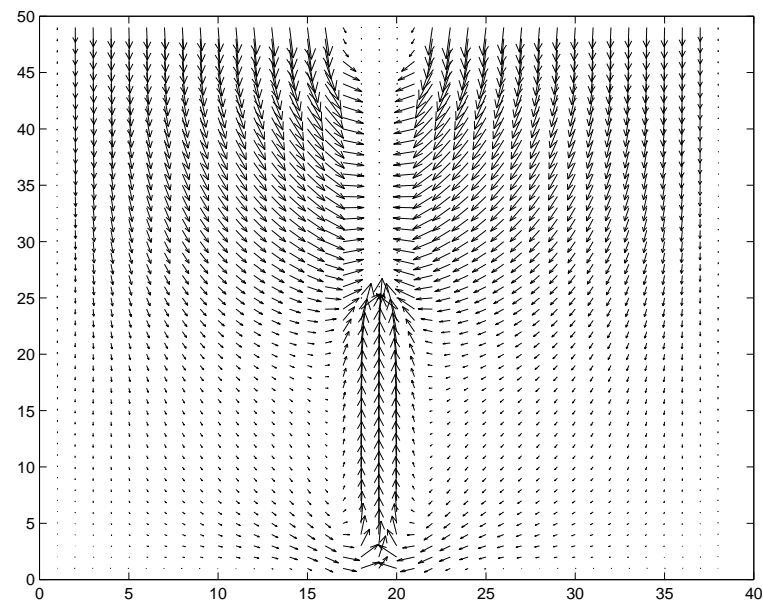


Figura 27: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de 1,5cp. Substrato emergindo da solução e na metade do bquer, com velocidade de 40cm/min. (Re=13,85)

substrato acima de 20cm/min os módulos de velocidade se distanciam cada vez mais em todos os pontos. Isso ocorre pois há um aumento na velocidade na direção  $y$  e uma diminuição na velocidade na direção  $x$ , fazendo com que os vetores próximos ao substrato

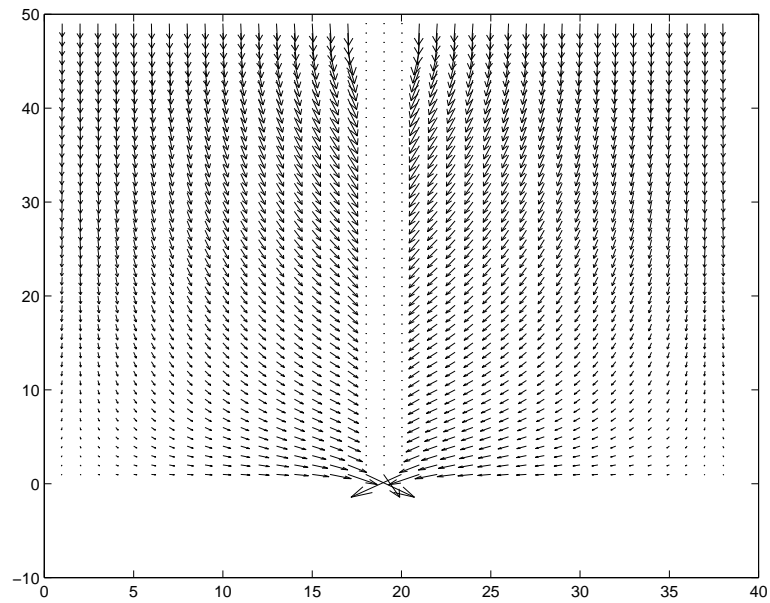


Figura 28: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5cp$ . Substrato todo imerso na solução e com velocidade de  $80cm/min$ . ( $Re=27,50$ )

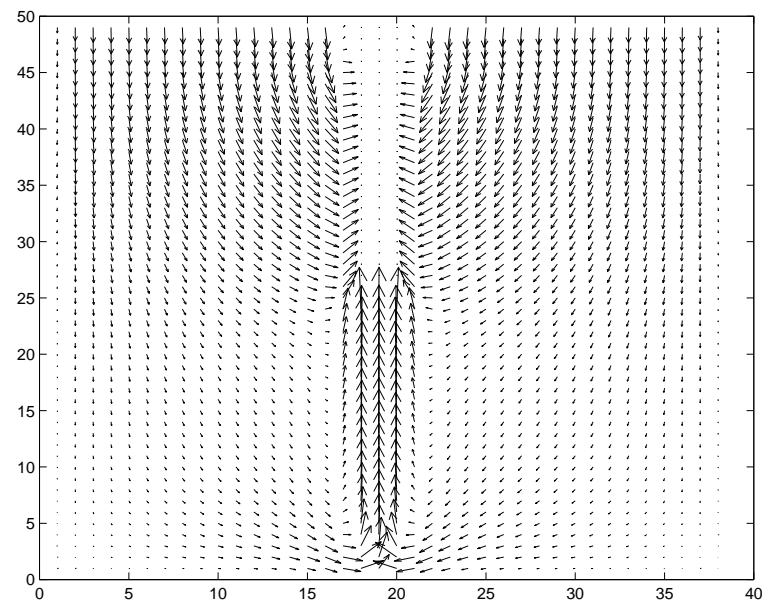


Figura 29: Simulação da técnica de *dip-coating* na deposição de filmes com viscosidade de  $1,5cp$ . Substrato emergindo da solução e na metade do bquer, com velocidade de  $80cm/min$ . ( $Re=27,50$ )

fiem paralelos a ele, conforme mostrado nas figuras 18 a 29.

Como os pontos obtidos para a análise da figura 30 são bem próximos ao substrato, o que se nota é um aumento no módulo dos vetores velocidade para as taxas de imer-



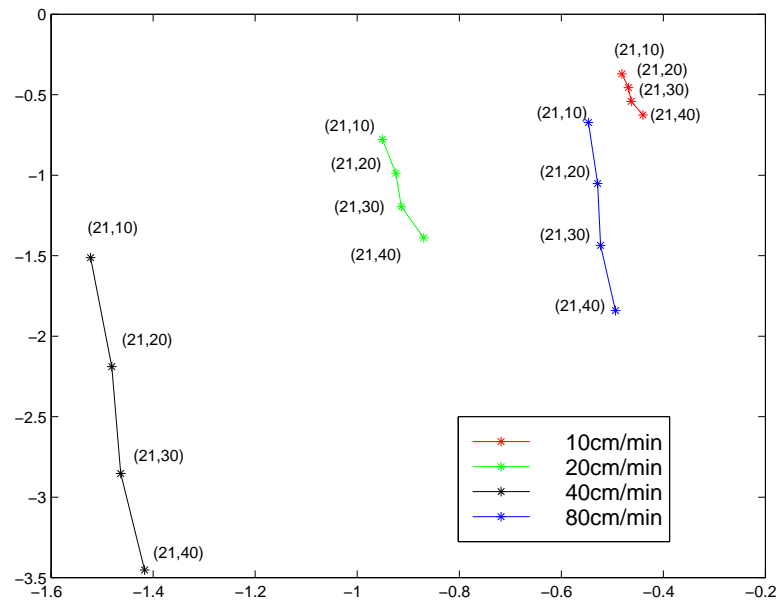


Figura 30: Coordenadas dos vetores velocidade em vários pontos da malha para comparação entre as diversas taxas de imersão/emersão do substrato 10, 20, 40 e 80  $cm/min$ . Eixo  $x$ - velocidade  $u$  e eixo  $y$ - velocidade  $v$ .

são/emersão do substrato de 10 à 40  $cm/min$ . Já para a taxa de imersão/emersão do substrato de 80  $cm/min$ , estes valores tem comportamentos diferentes, pois os vetores velocidade apresentam módulos de velocidade maiores próximos ao substrato, como pode se ver na figura 29, e no restante do fluido a velocidade é bem mais baixa. Além dos módulos dos vetores velocidade se distanciarem com o aumento da taxa de imersão/emersão do substrato, os vetores tendem a ser paralelos ao substrato. Acredita-se que isso leve a um filme de distribuição não uniforme, depositados sobre o substrato e, portanto, com rugosidade elevada.

Portanto, a simulação numérica vem confirmar os dados experimentais, através do trabalho de Rizzato, Pulcinelli e Santilli (1998, p. 510-513), que para as velocidades acima de 10  $cm/min$  os filmes não apresentam boas propriedades quanto à homogeneidade e rugosidade.

Na próxima seção são apresentados alguns resultados experimentais obtidos dos filmes finos produzidos a partir das mesmas soluções cujos resultados da simulação numérica estão nesta seção.

### 3.2 Resultados Experimentais

São apresentados resultados experimentais de caracterização óptica das amostras de  $\text{SnO}_2$  depositadas pela técnica de deposição *dip-coating*, afim de se comparar com os dados numéricos obtidos na fase líquida apresentados na seção anterior.

Para tanto foram realizadas medidas de transmitância em diversas posições do filme depositado que fornecem subsídios para a interpretação dos fenômenos advindos da distribuição de velocidades no fluido, principalmente nas proximidades do substrato. Neste trabalho relaciona-se a transmitância de um filme com sua espessura<sup>8</sup>.

A qualidade óptica das amostras foi avaliada a partir de medidas de transmitância na região do UltraVioleta- Visível (UV-Vis). A figura 31 apresenta o espectro de transmissão óptica no UV-Vis para filmes depositados a partir de soluções precursoras de  $\text{SnO}_2$  com viscosidades de *2cp*, *6cp* e *18cp*.

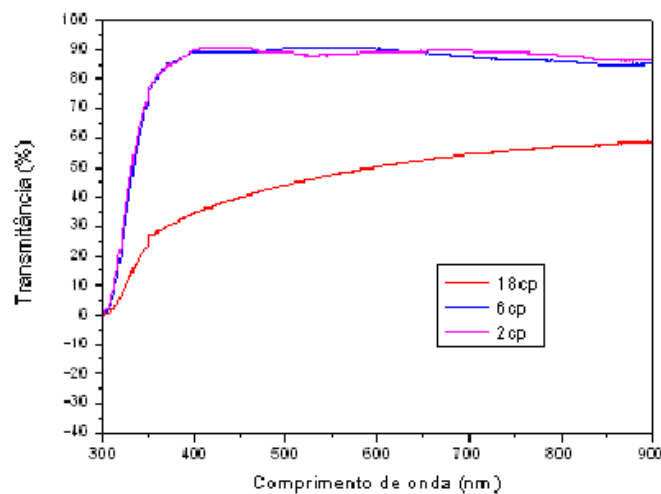


Figura 31: Transmitância óptica no UV-Vis de filmes finos de  $\text{SnO}_2$ , depositados a partir de suspensões com diferentes viscosidades.

A viscosidade maior, *18cp*, leva a uma menor transmitância e conseqüentemente o filme possui uma espessura maior comparada aos outros filmes apresentados.

Nos resultados numéricos obtidos das soluções com viscosidade de *18cp* a distribuição de velocidades em todo o fluido é bem diferenciada, ou seja, próximo ao substrato a ve-

<sup>8</sup> ver apêndice B.

locidade é bem maior do que no restante da solução. Acredita-se que com isso se deposite uma maior quantidade de material do que em filmes depositados a partir de soluções com viscosidades menores, onde há uma agitação maior em todo o fluido. Assim, espera-se que os filmes depositados através de soluções com viscosidades mais baixas 1,5cp a 6cp, estudados aqui, apresentem uma espessura menor que os filmes depositados através das soluções que possuem viscosidades maiores, da ordem de 18cp.

A figura 32 apresenta o gráfico da transmitância em função do comprimento de onda para filmes depositados a partir das soluções precursoras de SnO<sub>2</sub> com viscosidades de 1,5cp, 2,7cp e 5,8cp.

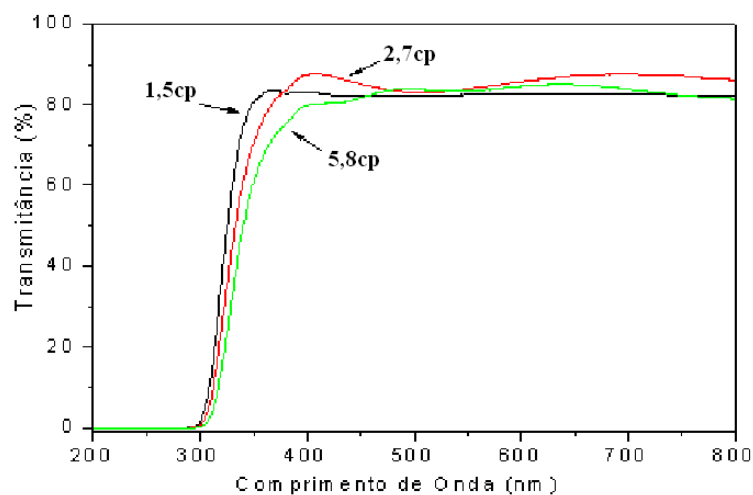


Figura 32: Transmitância em função do comprimento de onda para filmes de 1,5cp, 2,7cp e 5,8cp.

Pode-se observar na figura 32 que os três filmes apresentam comportamentos semelhantes, visto que a partir do comprimento de onda de 300nm há um crescimento no valor da transmitância e após, aproximadamente, 350nm observa-se que os valores de transmitância se mantêm no intervalo de 70% a 90%. Considera-se então, que todos os filmes tenham espessuras bem próximas. Isso está em bom acordo com o que foi observado na simulação numérica da fase líquida.

Para verificar o fenômeno descrito nas figuras 10 a 12 foi utilizado o filme de viscosidade de  $5,8cp$ . Para tanto foram feitas medidas de transmitância do filme fino em diversos pontos do filme depositado como mostrado na figura 33. Na figura 34 é apresentada a transmitância correspondente a estes pontos com a intenção de mostrar a diferença na espessura em todo o filme e verificar o que se pode perceber pela simulação numérica.

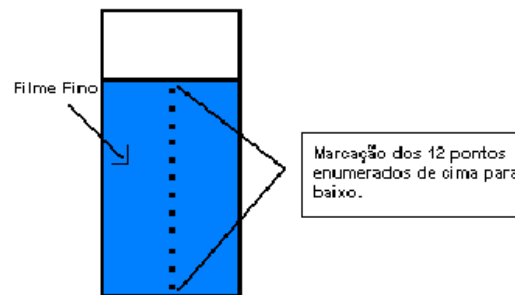


Figura 33: Esquema para medida da Transmitância no filme de viscosidade de  $5,8cp$ .

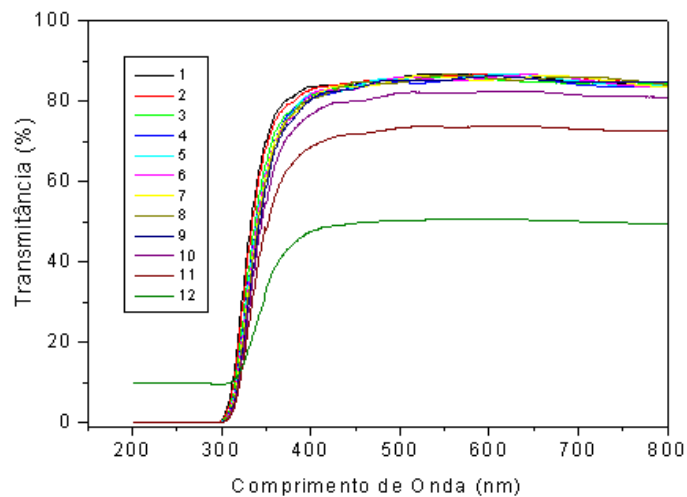


Figura 34: Transmitância em função do comprimento de onda dos filmes com viscosidades de  $5,8cp$ . Valores de transmitância em 12 pontos do filme.

Na figura 34, a região de comprimento de onda abaixo de  $300nm$  é a região de absorção do substrato de vidro e, como podemos observar até a curva 11 todas apresentam 100% de absorção. Para a curva 12, nessa mesma região abaixo de  $300nm$ , a mesma apresenta

uma pequena parte que está sendo transmitida ( $\sim 10\%$ ). Isso ocorre porque como o feixe de incidência é retangular e essa medida foi realizada na parte mais baixa do filme, uma parte desse feixe pode ter passado por baixo do substrato, apresentando no final uma pequena transmitância na região de absorção do substrato.

A figura 35 é a transmitância em função da posição para comprimento de onda fixo ( $500nm$ ), obtidos a partir dos gráficos da figura 34. Através deste gráfico podemos perceber que os pontos próximos à base do substrato apresentam valores de transmitância significativamente menores que os demais. Nos pontos mais afastados da base os valores de transmitância tendem a se manter em torno de um determinado valor. Isso mostra que nos pontos próximos a base, a espessura do filme é maior que no restante dele e nos pontos não tão próximos a base o filme possuem espessura significativamente próxima em todos os pontos.

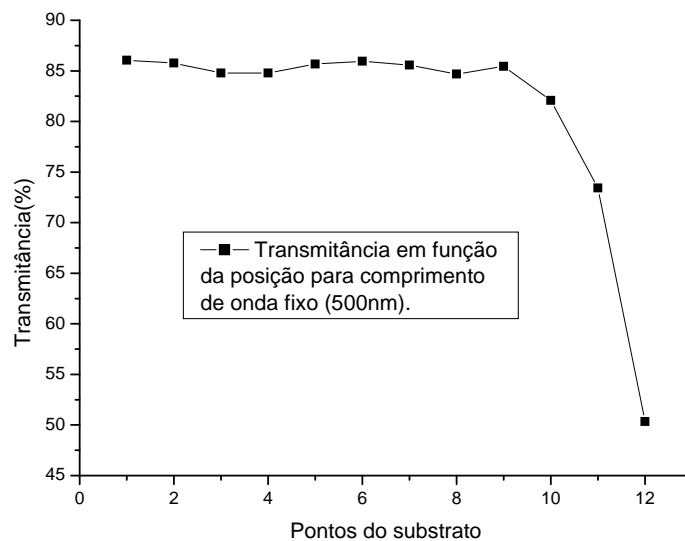


Figura 35: Transmitância em função da posição para comprimento de onda fixo ( $500nm$ ).

As figuras 34 e 35 mostram que os dois últimos pontos, 11 e 12, que se encontram na base do substrato, apresentam medidas de transmitância bem diferentes dos demais pontos. Ou seja, na base do substrato a transmitância é significativamente menor, portanto, o filme possui uma espessura maior na base do que nas outras regiões. Isso está em bom acordo com o que foi notado nas simulações apresentadas nas figuras 10, 11 e 12, quando o substrato se encontra emergindo e na metade do béquer. Nesta posição, percebe-se que

o substrato possui maiores velocidades na base do que no restante do fluido. Pode-se então relacionar esta maior velocidade na base do substrato com menor transmitância e, conseqüentemente, maior quantidade de material depositado.

Esses filmes também foram analisados através de microscopia ótica em duas regiões, como apresentado na figura 36. A microscopia ótica foi realizada para se investigar a qualidade da superfície do filme nestas duas regiões. Foi usada uma aproximação de 500x.

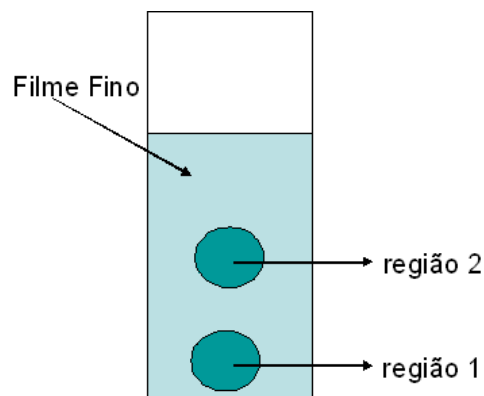


Figura 36: Ilustração da marcação para análise de microscopia ótica dos filmes de  $\text{SnO}_2$ .

As figuras 37 a 39 apresentam as microscopias dos filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidades de 1,5cp, 2,7cp e 5,8cp nas regiões 1 (base do substrato) e 2 (meio do substrato).

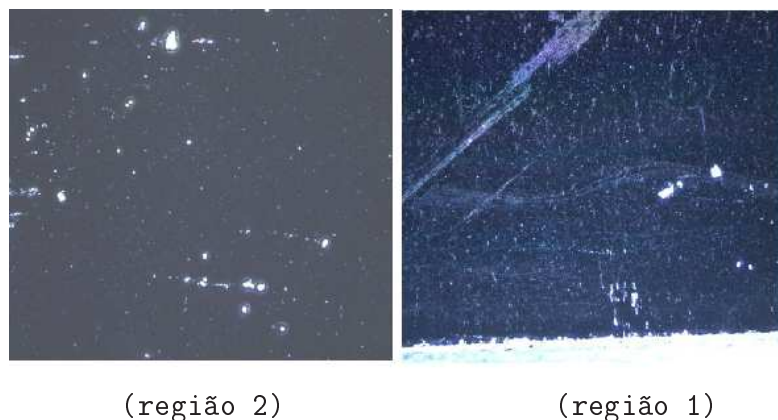


Figura 37: Microscopias do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de 1,5cp.

Nas microscopias das figuras 37 a 39, a região 2 não aparenta ter locais de desprendimento do filme devido ao excesso de material depositado. Mas na região 1, base do

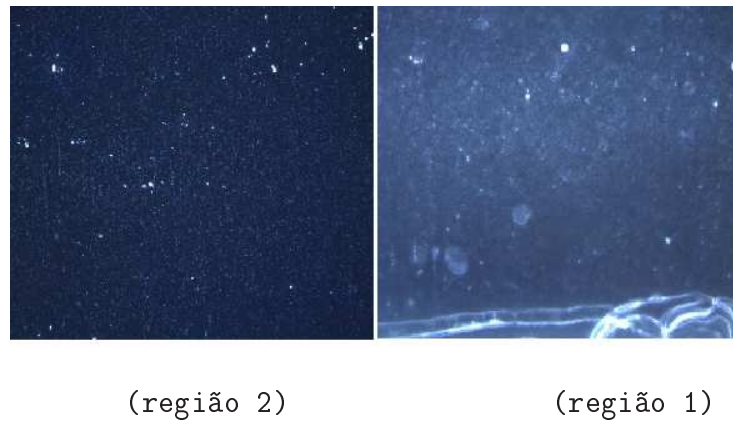


Figura 38: Microscopias do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $2,7cp$ .

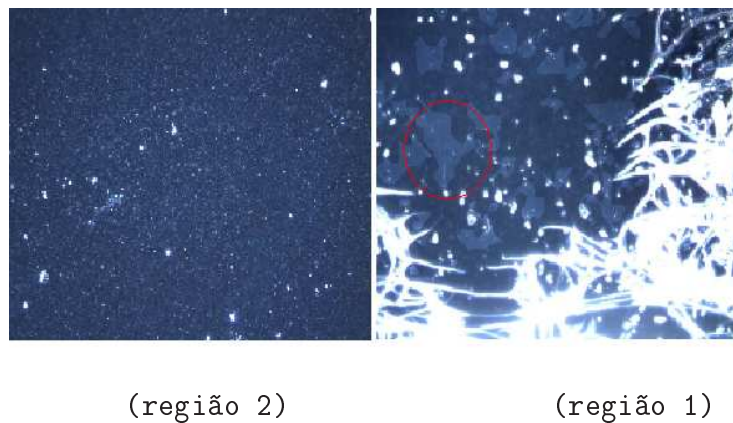


Figura 39: Microscopias do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$ .

substrato, pode ser visto o desprendimento da parte mais extrema do filme (região 1), provavelmente causada pelo excesso de material. É evidente nessas figuras que a amostra produzida a partir da solução mais viscosa ( $5,8cp$ ) apresenta esta região mais extrema com defeitos bem mais acentuados, onde há um desprendimento maior do filme que vem conseqüentemente associado a uma maior espessura. As microscopias ópticas dos filmes vem confirmar mais uma vez que na base do filme fino há uma maior deposição de material como visto pela simulação numérica.

Para analisar a estrutura dos filmes depositados a partir de soluções com viscosidades

diferentes (1, 5cp, 2, 7cp e 5, 8cp) foram realizadas caracterizações via difração de raios X<sup>9</sup>, que é uma ferramenta importante para se conhecer informações estruturais do material. Os difratogramas que estão plotados na figura 40 foram realizados em duas regiões do filme, na base (região 1) e no meio (região 2) do filme, como mostrado na figura 36, ou seja, nos mesmos locais onde foi feita a microscopia. Comparando as intensidades relativas do difratograma com as intensidades do padrão (JCPDS- 41-1445, 2003), pode-se confirmar que o material depositado se trata de SnO<sub>2</sub>.

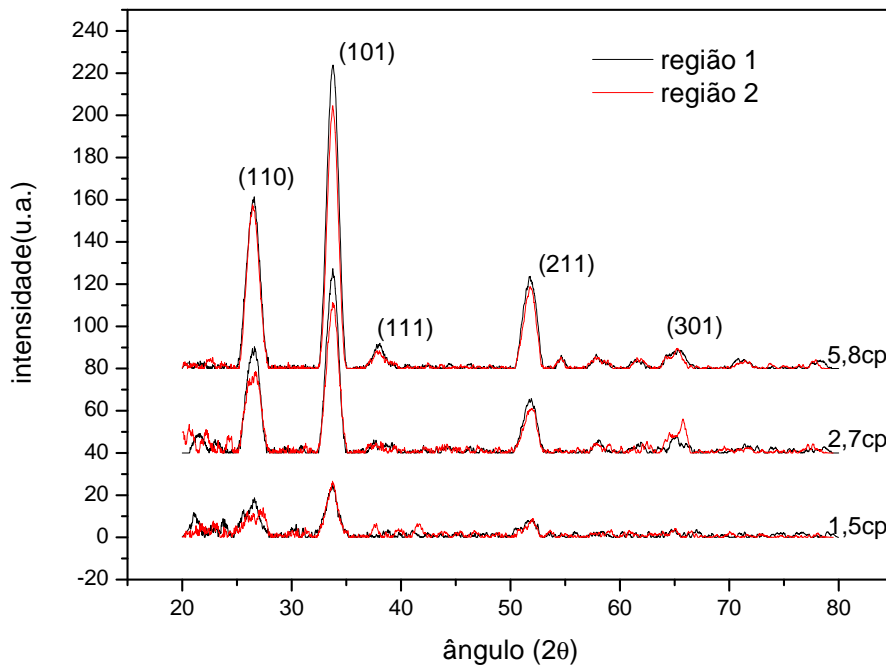


Figura 40: Difratogramas dos filmes de SnO<sub>2</sub> em duas regiões do filme, na base (região 1) e no meio (região 2).

Conforme se pode observar na figura 40, o aumento da viscosidade das suspensões precursoras de SnO<sub>2</sub> implica em uma melhor definição dos picos mais acentuados, os quais foram destacados na figura 40. Por exemplo, a direção (110) de todos os espectros, possui o pico mais definido no espectro do filme produzido a partir da solução com viscosidade de 5,8cp do que os filmes produzidos a partir de soluções com viscosidades de 1,5cp e 2,7cp.

A tabela 6 apresenta os valores do tamanho médio dos cristalitos, avaliado nas direções

<sup>9</sup> ver Apêndice C.



(110) e (101), que são as mais intensas em todos os difratogramas dos filmes apresentados na figura 40, calculados a partir da equação de Scherrer<sup>10</sup> (CULLITY, 2001; BOSE et al., 2006).

Tabela 6: Tamanho médio do cristalito para filmes finos de SnO<sub>2</sub> obtidos de soluções com viscosidades diferentes.

direção	1,5cp		2,7cp		5,8cp	
	região 1	região 2	região 1	região 2	região 1	região 2
(110)	5,0nm	3,5nm	5,5nm	4,7nm	5,8nm	6,2nm
(101)	7,5nm	7,4nm	6,6nm	6,5nm	6,6nm	7,1nm

Pela tabela 6, pode-se notar que o tamanho do cristalito na direção (110) aumenta com o aumento da viscosidade na solução. Já o tamanho do cristalito na direção (101) é maior nos filmes com viscosidade de 1,5cp. Pode ser observado também que nos filmes a região 1 apresenta maiores tamanhos dos cristalitos do que a região 2. Apenas nos filmes com viscosidade de 5,8cp ocorreu o contrário, ou seja, a região 1 apresenta cristalitos menores que a região 2. Acreditamos que isso seja devido ao excesso de defeitos morfológicos do filme na sua base, como pode ser visto na figura 39, que pode ter acarretado um resultado diferente do apresentado nos outros dois filmes.

Assim, verifica-se com esses resultados, que a diferença de velocidade nos fluidos tem consequências sobre as propriedades dos filmes produzidos, pois refletem diretamente nas qualidades ópticas e estruturais o que afetará as possíveis aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. O filme fino ideal deve apresentar distribuição uniforme do precursor utilizado, sem aglomerados ou espaços vagos, relativos às suas características morfológicas (NIYAMA et al., 2004).

A tabela 7 apresenta um resumo geral dos resultados numéricos obtidos através da visualização dos vetores velocidade durante a deposição dos filmes na fase líquida e suas influências nas propriedades dos filmes finos obtidos.

---

<sup>10</sup>ver Apêndice C.

Tabela 7: Resultados Numéricos obtidos durante a deposição dos filmes na fase líquida e suas relações com as propriedades dos filmes finos obtidos.

<b>Resultados Teóricos</b>	<b>Resultados Experimentais</b>
1) Maiores módulos dos vetores velocidade em direção ao substrato em certas região do que em outras.	1) Maior espessura e conseqüentemente maior deposição de material nessas regiões.
2) Distribuição de velocidades mais próximas nas proximidades do substrato.	2) Melhor uniformidade de espessura e homogeneidade do filme obtido.
3) Vetores velocidade com maiores módulos somente próximos ao substrato e com tendência a serem paralelos ao substrato.	3) Maior deposição de material nestas regiões.

## 4 Modelagem Matemática da Técnica de Deposição

### *Dip-Coating* com Variação da Temperatura da Solução

Uma das grandes vantagens de se trabalhar com a simulação está exatamente na possibilidade de criar inovações tecnológicas que podem depois serem levadas para as aplicações em laboratório. Nesta seção, é introduzida a variação de temperatura da solução durante a deposição dos filmes finos. O objetivo é simular o problema da deposição de filmes finos pela técnica *dip-coating* onde a solução está em temperaturas diferentes da ambiente, e analisar como os termos relacionados à convecção natural, gerada pela variação da temperatura ao longo de toda a solução, influencia nas características dos filmes finos depositados e conseqüentemente nas propriedades estruturais e ópticas.

A variação da temperatura da solução pode ser implantada como ferramenta na deposição real de filmes finos, levando-se a uma inovação na técnica convencional de deposição de filmes via *dip-coating*, o que pode levar a um maior controle sobre a conformação do filme. A investigação proposta deverá trazer importantes informações para estudos futuros.

A técnica de *dip-coating* envolvendo temperatura já foi investigada experimentalmente por Maciel e Scalvi (2006, p. 197-201), onde a temperatura da suspensão era controlada durante a deposição de filmes finos de dióxido de estanho, no intervalo de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , em um banho ultratermostatizador, de modo que todo o béquer era mantido a temperatura constante. Os resultados obtidos indicaram que temperaturas mais altas levam a menor transmitância óptica na região do infravermelho e a maiores tamanhos de cristalitos. Além deste trabalho, outros autores estudaram a influência da temperatura na obtenção de filmes pela técnica de *dip-coating*, mas com enfoques diferenciados, como por exemplo, temperatura no substrato ou influência da temperatura no tratamento térmico (KIMA et al., 2002; GARJE, AIYER, 2006; OGITA, KUDOH, SAKAMOTO, 2008).

Nesta seção é apresentada uma nova ferramenta para a técnica de deposição *dip-coating* com variação da temperatura da solução. O problema aqui proposto consiste em colocar um béquer contendo uma solução precursora de  $\text{SnO}_2$ , que é o fluido utilizado na aplicação do método numérico, sobre uma placa de aquecimento com temperatura constante a um

valor pré-estabelecido. O substrato somente é imerso na solução quando a solução está a uma temperatura desejada. Também será apresentada a formulação matemática que modela esta nova técnica, o método numérico e as condições de contorno. São mostrados resultados numéricos e experimentais obtidos na deposição de filmes com a influência da temperatura, os quais são comparados a resultados obtidos a temperatura ambiente.

#### 4.1 A Técnica Experimental de *Dip-Coating* envolvendo Temperatura

A figura 41 ilustra o aparato experimental utilizado em laboratório para a realização da técnica de *dip-coating* com a solução em uma temperatura diferente da ambiente.

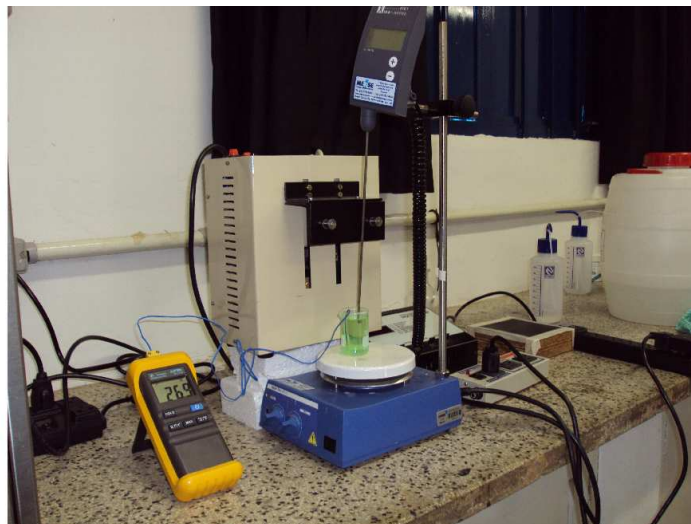


Figura 41: Esquema experimental da técnica de *dip-coating* envolvendo temperatura.

Além do esquema da técnica de *dip-coating*, mostrado na figura 41, que é similar ao sistema mostrado na figura 2 da seção 1.2, o aparato experimental envolve um aquecedor<sup>11</sup> com controlador de temperatura onde é colocado o béquer contendo a solução. O sensor do controlador (haste) é posicionado na superfície da solução. Além disso, coloca-se um termômetro digital<sup>12</sup> que mede a temperatura da solução no fundo do béquer. A temperatura na superfície do fluido é marcada previamente no aquecedor e quando a

<sup>11</sup>Aparelho azul com superfície branca.

<sup>12</sup>Aparelho amarelo.

temperatura ultrapassa este valor pré- determinado o aquecedor desliga automaticamente.

A deposição do filme somente é realizada quando a temperatura na superfície do fluido indica a temperatura desejada. Após a realização da deposição do filme, este fica em temperatura ambiente por 20 minutos e depois é levado ao forno, a  $400^{\circ}C$  por 10 minutos. Este procedimento é repetido até se atingir o número de 10 camadas. No final dessas 10 camadas depositadas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de  $400^{\circ}C$  por 1 hora, como realizado na técnica de *dip-coating* convencional, na temperatura ambiente.

Foram depositados, experimentalmente, dois filmes com temperaturas diferentes na solução. Um filme com temperatura de  $40^{\circ}C$  e o outro com  $50^{\circ}C$ , medido na superfície da solução, conforme a descrição acima.

O substrato é imerso na solução quando a temperatura na superfície é de  $40^{\circ}C$  ou  $50^{\circ}C$ . Mas a temperatura na base do béquer varia a cada deposição. Os valores de temperatura obtidos no fundo e na superfície da solução durante a deposição das 10 camadas são apresentados na tabela 8.

Nas simulações numéricas são utilizadas como temperatura na base e na superfície do fluido a média destes valores que também se encontram na tabela 8.

Na próxima seção é apresentada a formulação matemática juntamente com as condições de contorno para o problema descrito nessa seção.

## 4.2 Formulação Matemática da Técnica de Deposição *Dip-Coating* envolvendo Temperatura

As equações que regem o problema da técnica de *dip-coating* envolvendo temperatura são a equação da continuidade (1), as equações de quantidade de movimento,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu(T) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + 2 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} + g_x, \quad (28)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu(T) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + 2 \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} + g_y \quad (29)$$

Tabela 8: Valores de temperatura na solução durante a realização experimental da técnica de *dip-coating*.

nº de camadas depositadas	Temperatura da solução na superfície	Temperatura da solução na base do béquer	Temperatura da solução na superfície	Temperatura da solução na base do béquer
1	40,0°C	45,9°C	50,0°C	56,8°C
2	40,0°C	46,8°C	50,0°C	56,4°C
3	40,0°C	46,6°C	50,0°C	56,0°C
4	40,0°C	45,0°C	50,0°C	54,9°C
5	40,0°C	45,3°C	50,0°C	56,3°C
6	40,0°C	47,1°C	50,0°C	60,2°C
7	40,0°C	46,6°C	50,0°C	58,2°C
8	40,0°C	46,4°C	50,0°C	57,5°C
9	40,0°C	46,0°C	50,0°C	58,2°C
10	40,0°C	46,0°C	50,0°C	57,5°C
Média das temperaturas	40,0°C	46,17°C	50,0°C	57,2°C

e a equação da energia,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial(uT)}{\partial x} - \frac{\partial(vT)}{\partial y} + \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (30)$$

Onde  $T$  é a temperatura,  $\nu(T) = \frac{\mu(T)}{\rho}$  é a viscosidade cinemática,  $\mu(T)$  é a viscosidade dinâmica em função da temperatura,  $\alpha$  é a difusividade térmica do fluido dada por  $\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p}$ ,  $\kappa$  é o coeficiente de condutividade térmica do fluido e  $c_p$  é o calor específico a pressão constante do fluido (SABATINI, 2003; SILVA, 2002).

Nos últimos anos, modelos para a simulação de escoamentos não-isotérmicos têm sido discutidos, na grande maioria utilizando a aproximação de *Boussinesq* (FORTUNA, 2000). Este modelo considera constante todas as propriedades do fluido exceto a densidade no termo fonte das equações de conservação de quantidade de movimento (GRIEBEL, DORNSEIFER, NEUNHOEFFER, 1998), onde é assumida uma relação linear entre a

densidade  $\rho$  e a temperatura  $T$ , isto é,

$$\rho(T) = \rho_\infty + \frac{\partial \rho}{\partial T}|_{T_\infty}(T - T_\infty) + O(T - T_\infty)^2 \quad (31)$$

que pode ser escrita como

$$\rho(T) \approx \rho_\infty[1 - \beta(T(x, t) - T_\infty)] \quad (32)$$

em que  $\rho_\infty$  e  $T_\infty$  são valores de referência da densidade e da temperatura, respectivamente, e  $\beta = -\frac{1}{\rho_\infty} \frac{\partial \rho}{\partial T}|_{T_\infty}$  é o coeficiente de expansão térmica do fluido.

Assim, as equações de quantidade de movimento (28) e (29) podem ser escritas como

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu(T) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + 2 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} \\ &+ \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} + [1 - \beta(T(x, t) - T_\infty)]g_x, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu(T) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + 2 \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} \\ &+ \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} + [1 - \beta(T(x, t) - T_\infty)]g_y \end{aligned} \quad (34)$$

em que  $[1 - \beta(T(x, t) - T_\infty)]g$  é denominado o termo fonte e considera-se  $\rho = \rho_\infty$  (SILVA, 2002).

Para determinar a convecção e a difusão da temperatura do domínio, deve-se resolver a equação da energia (30).

Portanto, as equações a serem resolvidas para este problema não-isotérmico, utilizando-se a aproximação de *Boussinesq*, são as equações (30), (33) e (34), além da equação da continuidade (1).

A viscosidade  $\nu(T)$  é uma função conhecida representando a dependência do fluido em função da temperatura. Para o tratamento da viscosidade neste trabalho utiliza-se um modelo específico para líquidos (SABATINI, 2003),

$$\nu(T) = \frac{1}{aT^2 + bT + c}. \quad (35)$$

No modelo acima a, b e c são constantes a serem determinadas de forma a ajustar um conjunto de dados conhecidos da viscosidade em função da temperatura pelo método dos mínimos quadrados. A saber, se o fluido em estudo se tratasse de um gás a expressão a ser considerada para a viscosidade  $\nu(T)$  seria:

$$\nu(T) = aT^2 + bT + c. \quad (36)$$

### 4.3 Adimensionalização das Equações

Para adimensionalizar as equações (1), (30), (33), (34) e (35), definimos as variáveis adimensionais abaixo considerando  $\mathbf{u} = (u(x, y, t), v(x, y, t))$ ,  $\mathbf{x} = (x, y)$  e  $\mathbf{g} = (g_x, g_y)$ .

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= V\bar{\mathbf{u}}, & \mathbf{x} &= H\bar{\mathbf{x}}, & t &= \frac{H}{V}\bar{t}, & p &= \rho_\infty V^2 \bar{p}, & \mathbf{g} &= g\bar{\mathbf{g}}, \\ \nu(T) &= \nu_0 \bar{\nu}(T), & T &= \bar{T}\Delta T + T_\infty & \text{e} & & \beta &= \frac{\bar{\beta}}{\Delta T}, \end{aligned}$$

onde  $H$ ,  $V$ ,  $\nu_0$  e  $\rho_\infty$  são valores de referência para o comprimento, velocidade, viscosidade cinemática e densidade, respectivamente,  $\Delta T = T_{max} - T_{min}$ , a diferença entre as temperaturas máxima e mínima no escoamento em que  $T_{min}$  é a temperatura mínima do escoamento e  $T_{max}$  a temperatura máxima do escoamento,  $T_\infty$  uma temperatura de referência, a qual é tomada como  $T_{min}$ .

Substituindo as variáveis adimensionais nas equações (1), (30), (33), (34) e (35), obtêm-se as equações na forma adimensional (as barras foram omitidas por simplicidade). As equações de quantidade de movimento tornam-se,

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\nu(T)}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \\ &+ \frac{1}{Re} \left[ 2\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} \right] + (1 - \beta T) \frac{1}{Fr^2} g_x, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} &= -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\nu(T)}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ &+ \frac{1}{Re} \left[ 2\frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} \right] + (1 - \beta T) \frac{1}{Fr^2} g_y \end{aligned} \quad (38)$$

e a equação da energia,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial(uT)}{\partial x} - \frac{\partial(vT)}{\partial y} + \frac{1}{RePr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (39)$$

sendo que o modelo para o cálculo de  $\nu(T)$  é dado por

$$\nu(T) = \frac{1}{\nu_0(c_0 T^2 + c_1 T + c_2)}. \quad (40)$$

em que  $c_0 = a\Delta T^2$ ,  $c_1 = 2aT_\infty\Delta T + b\Delta T$  e  $c_2 = aT_\infty^2 + bT_\infty + c$ .

Os números adimensionais são o número de Reynolds, o número de Froude e o número de Prandtl,  $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$ .

As equações utilizadas na resolução do problema são a equação da continuidade (4), as equações de quantidade de movimento (37) e (38) e a equação da energia (39).



#### 4.4 Condições de Contorno

As condições de contorno para velocidade são as mesmas condições descritas na seção 2.3.

As condições para a temperatura estão ilustradas na figura 42.

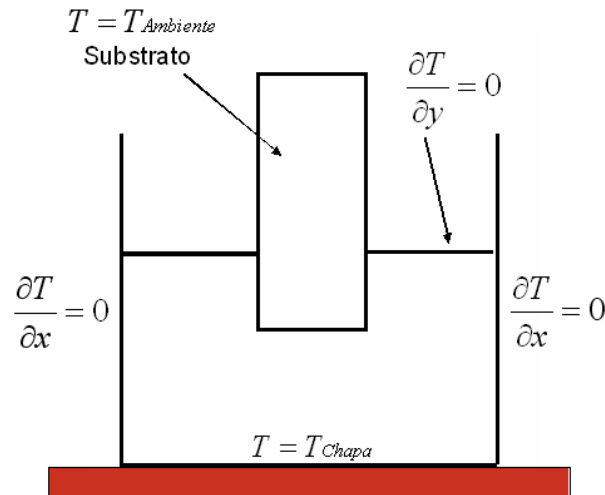


Figura 42: Condições de contorno para a temperatura.

As paredes verticais são adiabáticas<sup>13</sup> (SEARS, ZEMANSKY, YOUNG, 1984), pois assume-se que a transmissão de calor pelo vidro é lenta o suficiente, para não interferir na distribuição de temperatura no fluido, ao longo do bico. Na base do bico é considerada a temperatura média descrita na tabela 8 e no substrato a temperatura considerada é a temperatura ambiente. A condição para a temperatura na superfície do fluido é dada por  $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$ , que foi baseada nas condições apresentadas em White (1999, p. 166).

#### 4.5 Método Numérico

O método numérico empregado para resolver o problema da técnica *dip-coating* envolvendo temperatura é baseado no mesmo método numérico descrito na seção 2.4.

A seguir são apresentados de uma maneira sucinta os passos do método numérico utilizado.

<sup>13</sup>Parede adiabática, isolada termicamente, a componente do fluxo de calor através dessa parede é zero ( $\frac{\partial T}{\partial n} = 0$ , onde  $n$  é a normal à parede).

Para calcular o vetor velocidade, o campo de pressão e a temperatura em todo o fluido no tempo  $t_{n+1} = t_n + \delta t$  procede-se como segue:

**Passo 1:** Calcular o vetor velocidade intermediário  $\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t_{n+1})$  dada pela equação da quantidade de movimento (37) e (38).

**Passo 2:** Resolver a equação de Poisson (16).

**Passo 3:** Calcular o vetor velocidade final dado por (17).

**Passo 4:** Calcular a pressão dada por (18).

**Passo 5:** Calcular  $T(x, t)$  usando a equação da energia (39) e  $\nu(T(x, t))$  usando a equação (40).

**Passo 6:** Atualizar velocidades nos contornos.

**Passo 7:** Atualizar a posição do substrato.

Para que se tenha confiabilidade na interpretação experimental dos resultados da simulação numérica, antes de iniciar a imersão do substrato para a deposição do filme, aguarda-se que a temperatura na superfície da solução atinja um valor estipulado, nos exemplos investigados aqui,  $40^\circ C$  ou  $50^\circ C$ , de modo similar ao que é feito no procedimento experimental.

## 4.6 Discretização das Equações por Diferenças Finitas

Nesta seção serão apresentadas as discretizações das equações dos passos 1 e 5 do método numérico apresentado na seção anterior. As outras equações não apresentadas aqui são discretizadas de modo similar ao que foi feito na seção 2.5.

As componentes de velocidade  $u$  e  $v$  são aproximadas nas faces  $(i + \frac{1}{2}, j)$  e  $(i, j + \frac{1}{2})$  e a pressão e temperatura são aproximadas no centro da célula.

### 4.6.1 Aproximação da Equação de Quantidade de Movimento

Utilizando coordenadas cartesianas bidimensionais as equações de quantidade de movimento do passo 1 são dadas por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} &= -\frac{\partial(u^2)}{\partial x} - \frac{\partial(uv)}{\partial y} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x} + \frac{\nu(T)}{Re} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \\ &+ \frac{1}{Re} \left[ 2 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} \right] + (1 - \beta T) \frac{1}{Fr^2} g_x, \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial t} &= -\frac{\partial(uv)}{\partial x} - \frac{\partial(v^2)}{\partial y} - \frac{\partial \tilde{p}}{\partial y} + \frac{\nu(T)}{Re} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ &+ \frac{1}{Re} \left[ 2 \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial \nu(T)}{\partial y} + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \frac{\partial \nu(T)}{\partial x} \right] + (1 - \beta T) \frac{1}{Fr^2} g_y. \end{aligned} \quad (42)$$

Os termos lineares das equações (41) e (42) são aproximados por diferenças centrais e a derivada temporal pelo método de Euler explícito. Os termos convectivos são aproximados pelo método *upwind* SDPUS-C1 (*Sixth-Degree Polynomial Upwind Scheme- C1*) (LIMA, 2010).

Portanto, a discretização da equação da quantidade de movimento (41) é dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{u}_{i+\frac{1}{2},j}^{n+1} &= u_{i+\frac{1}{2},j} + dt \left\{ -\mathbf{conv}(u^2) - \mathbf{conv}(uv) - \frac{\tilde{p}_{i+1,j} - \tilde{p}_{i,j}}{\delta x} \right. \\ &+ \frac{\nu(T_{i+\frac{1}{2},j})}{Re} \left( \frac{u_{i-\frac{1}{2},j} - 2u_{i+\frac{1}{2},j} + u_{i+\frac{3}{2},j}}{\delta x^2} + \frac{u_{i+\frac{1}{2},j+1} - 2u_{i+\frac{1}{2},j} + u_{i+\frac{1}{2},j-1}}{\delta y^2} \right) \\ &+ \frac{1}{Re} \left[ 2 \frac{u_{i+\frac{3}{2},j} - u_{i-\frac{1}{2},j}}{2\delta x} \frac{\nu(T_{i+1,j}) - \nu(T_{i,j})}{\delta x} \right. \\ &+ \left. \left( \frac{\nu(T_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2}}) - \nu(T_{i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2}})}{\delta y} \left( \frac{u_{i+\frac{1}{2},j+1} - u_{i+\frac{1}{2},j-1}}{2\delta y} + \frac{v_{i+1,j} - v_{i,j}}{\delta x} \right) \right) \right] \\ &+ \left. \left( 1 - \beta \frac{T_{i+1,j} + T_{i,j}}{2} \right) \frac{1}{Fr^2} g_x \right\}. \end{aligned}$$

Onde,

$$\begin{aligned} T_{i+\frac{1}{2},j} &= \frac{T_{i+1,j} + T_{i,j}}{2}, \\ T_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2}} &= \frac{T_{i,j} + T_{i+1,j} + T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1}}{4}, \\ T_{i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2}} &= \frac{T_{i,j} + T_{i+1,j} + T_{i,j-1} + T_{i+1,j-1}}{4}, \\ v_{i+1,j} &= \frac{v_{i+1,j+\frac{1}{2}} + v_{i+1,j-\frac{1}{2}}}{2}, \\ v_{i,j} &= \frac{v_{i,j+\frac{1}{2}} + v_{i,j-\frac{1}{2}}}{2}. \end{aligned}$$

A discretização da equação de quantidade de movimento (42) é obtida de maneira análoga.

Os termos que não possuem índices temporais são avaliados no tempo  $t_n$ .

#### 4.6.2 Aproximação da Equação da Energia

A equação da energia é discretizada no ponto  $(i, j)$ . Da mesma maneira que a equação de quantidade de movimento, as derivadas espaciais são aproximadas por diferenças centrais, a derivada temporal pelo método de Euler explícito e os termos convectivos são aproximados pelo método *upwind* SDPUS-C1 (*Sixth-Degree Polynomial Upwind Scheme- C1*) (LIMA, 2010).

Portanto, a discretização da equação da energia (39) é dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{i,j}^{n+1} = & T_{i,j} + dt \left\{ -\mathbf{conv}(uT) - \mathbf{conv}(vT) + \frac{1}{RePr} \left( \frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{\delta x^2} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{T_{i,j+1} - 2T_{i,j} + T_{i,j-1}}{\delta y^2} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Os termos convectivos,  $\mathbf{conv}(uT) = \frac{\partial(uT)}{\partial x}$  e  $\mathbf{conv}(vT) = \frac{\partial(vT)}{\partial y}$ , são aproximados no ponto  $(i, j)$ . A seguir é apresentado a discretização da derivada  $\frac{\partial(uT)}{\partial x}$ .

$$\left. \frac{\partial(uT)}{\partial x} \right|_{i,j} = \frac{u_{i+\frac{1}{2},j}T_{i+\frac{1}{2},j} - u_{i-\frac{1}{2},j}T_{i-\frac{1}{2},j}}{\delta x}$$

onde os valores de  $u_{i+\frac{1}{2},j}$  e  $u_{i-\frac{1}{2},j}$  são obtidos diretamente das suas posições.

Os valores de temperatura  $T_{i+\frac{1}{2},j}$  e  $T_{i-\frac{1}{2},j}$  são calculadas pelo esquema convectivo SDPUS-C1 como segue:

$$\text{Definindo } S_{i+1,j} = \begin{cases} 0, & u_{i+\frac{1}{2},j} \geq 0 \\ 1, & \text{caso contrário} \end{cases} \text{ e } S_{i,j} = \begin{cases} 0, & u_{i-\frac{1}{2},j} \geq 0 \\ 1, & \text{caso contrário} \end{cases}, \text{ temos,}$$

$$\hat{\phi}_{i+1,j} = (1 - S_{i+1,j}) \left( \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}} \right) + S_{i+1,j} \left( \frac{T_{i+1,j} - T_{i+2,j}}{T_{i,j} - T_{i+2,j}} \right)$$

$$T_{i+\frac{1}{2},j} = (1 - S_{i+1,j}) \begin{cases} T_{i,j}, & \hat{\phi}_{i+1,j} \notin [0, 1] \\ T_{i-1,j} + (T_{i+1,j} - T_{i-1,j})(24\hat{\phi}_{i+1,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i+1,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i+1,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i+1,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i+1,j}^2 + \hat{\phi}_{i+1,j}), & \hat{\phi}_{i+1,j} \in [0, 1] \end{cases}$$

$$+ S_{i+1,j} \begin{cases} T_{i+1,j}, & \hat{\phi}_{i+1,j} \notin [0, 1] \\ T_{i+2,j} + (T_{i,j} - T_{i+2,j})(24\hat{\phi}_{i+1,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i+1,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i+1,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i+1,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i+1,j}^2 + \hat{\phi}_{i+1,j}), & \hat{\phi}_{i+1,j} \in [0, 1] \end{cases}$$

$$\hat{\phi}_{i,j} = (1 - S_{i,j}) \left( \frac{T_{i-1,j} - T_{i-2,j}}{T_{i,j} - T_{i-2,j}} \right) + S_{i,j} \left( \frac{T_{i,j} - T_{i+1,j}}{T_{i-1,j} - T_{i+1,j}} \right)$$

$$T_{i-\frac{1}{2},j} = (1 - S_{i,j}) \left\{ \begin{array}{ll} T_{i-1,j}, & \hat{\phi}_{i,j} \notin [0, 1] \\ T_{i-2,j} + (T_{i,j} - T_{i-2,j})(24\hat{\phi}_{i,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i,j}^2 + \hat{\phi}_{i,j}), & \hat{\phi}_{i,j} \in [0, 1] \end{array} \right\}$$

$$+ S_{i,j} \left\{ \begin{array}{ll} T_{i,j}, & \hat{\phi}_{i,j} \notin [0, 1] \\ T_{i+1,j} + (T_{i-1,j} - T_{i+1,j})(24\hat{\phi}_{i,j}^6 - 76\hat{\phi}_{i,j}^5 \\ + 92\hat{\phi}_{i,j}^4 - 52\hat{\phi}_{i,j}^3 + 12\hat{\phi}_{i,j}^2 + \hat{\phi}_{i,j}), & \hat{\phi}_{i,j} \in [0, 1] \end{array} \right\}$$

O outro termo convectivo pode ser aproximado de maneira análoga a esse procedimento.

## 4.7 Cálculo do Passo no tempo

A cada ciclo o método numérico determina o tamanho do passo no tempo  $\delta t$ . Esse passo no tempo é calculado segundo as seguintes restrições:

(i) o fluido não pode percorrer uma distância maior que o comprimento de uma célula a cada passo no tempo. Assim, o valor de  $\delta t$  deve satisfazer as restrições (TOMÉ, MCKEE, 1994):

$$\delta t < \frac{\delta x}{|u_{max}|} \quad \text{e} \quad \delta t < \frac{\delta y}{|v_{max}|} \quad (43)$$

em que  $u_{max}$  e  $v_{max}$  são os valores máximo de  $u$  e  $v$ , respectivamente.

(ii) a discretização explícita nas equações de quantidade de movimento exige que:

$$\delta t < \frac{Re}{2\nu_{max}} \frac{\delta x^2 \delta y^2}{\delta x^2 + \delta y^2}. \quad (44)$$

(iii) a equação da energia requer uma restrição de estabilidade que complementa as restrições acima e é análoga ao item anterior

$$\delta t < \frac{RePr}{2} \frac{\delta x^2 \delta y^2}{\delta x^2 + \delta y^2}. \quad (45)$$

Na implementação deste trabalho utiliza-se as restrições acima na forma (GRIEBEL, DORNSEIFER, NEUNHOEFFER, 1998)

$$\delta t < \min \left\{ \frac{\delta x}{|u_{max}|}, \frac{\delta y}{|v_{max}|}, \frac{Re}{2\nu_{max}} \frac{\delta x^2 \delta y^2}{\delta x^2 + \delta y^2}, \frac{RePr}{2} \frac{\delta x^2 \delta y^2}{\delta x^2 + \delta y^2} \right\}. \quad (46)$$

## 5 Resultados da Técnica de Deposição *Dip-Coating* com Variação da Temperatura da Solução

Nesta seção são apresentados alguns resultados, aplicados ao SnO<sub>2</sub>, obtidos da simulação numérica da técnica *dip-coating* com variação de temperatura da solução precursora. Para efeitos comparativos, são apresentados também resultados experimentais, visando uma comparação efetiva com dados obtidos numericamente.

Em todas as simulações numéricas apresentadas nesta seção, utiliza-se a taxa de imersão/emersão do substrato na solução de 10cm/min. As dimensões do béquer são de 3,5cmx4cm, e o substrato possui 0,3cm de largura, o espaçamento da malha computacional tanto em  $x$  quanto em  $y$  é de 0,1cm gerando uma malha de 35x40 células. Os valores de difusividade térmica,  $\alpha = 0,0014\text{cm}^2/\text{s}$ , e do coeficiente de expansão térmica,  $\beta = 0,00026\text{C}^{-1}$ , utilizados são referentes à água (BATCHELOR, 1967), já que tem-se valores de densidade bem próximos aos valores das soluções precursoras de SnO<sub>2</sub> e, além disso, existe uma grande concentração de água, já que é o solvente adotado para confecção dessas soluções.

Os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  da equação (35) são os coeficientes da expressão do segundo grau ajustada através de dados obtidos das soluções. Estes são necessários para o cálculo da viscosidade cinemática em função da temperatura a cada passo de tempo. Esses valores foram obtidos da comparação entre dados de viscosidade de soluções de SnO<sub>2</sub> com a água. A partir dos dados de viscosidade em função da temperatura para a água, obteve-se a curva mostrada na figura 43, que possibilitou, através do ajuste pelo método dos mínimos quadrados, a obtenção de uma curva aproximada para cada solução precursora de SnO<sub>2</sub>. A figura 43 mostra a curva obtida para a solução precursora de SnO<sub>2</sub> com viscosidade de 5,8cp e a curva para a água.

Na tabela 9 são apresentados os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  para as soluções precursoras de SnO<sub>2</sub>, utilizadas nos resultados apresentados na próxima seção, obtidos através da comparação com os dados da água.

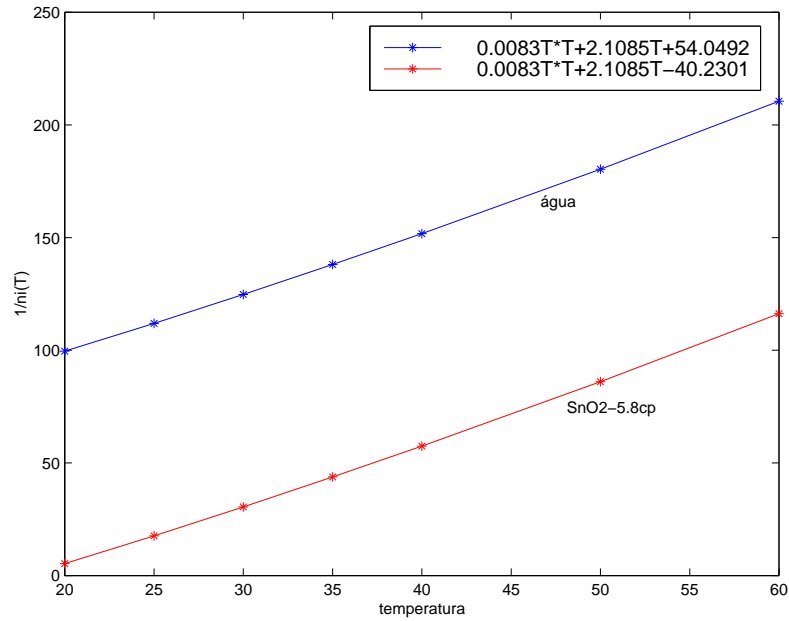


Figura 43: Ajuste dos parâmetros para obtenção da viscosidade da solução precursora de  $\text{SnO}_2$  em função da temperatura em comparação com os dados da água. Viscosidade a  $27^\circ\text{C} = 5,8\text{cp}$ .

Tabela 9: Coeficientes da equação do 2º grau para a obtenção da viscosidade cinemática em função da temperatura a cada passo do tempo.

Viscosidade	$a$	$b$	$c$
1,5cp	0,0083	2,1085	8,8325
2,0cp	0,0083	2,1085	-7,4975
2,7cp	0,0083	2,1085	-20,4205
5,8cp	0,0083	2,1085	-40,2301
6,0cp	0,0083	2,1085	-40,9195
18,0cp	0,0083	2,1085	-52,1945

## 5.1 Resultados Numéricos

Nesta seção são apresentados os dados obtidos com a simulação numérica da técnica de *dip-coating* com a solução em temperatura diferente da ambiente.

São apresentadas duas simulações desta nova montagem da técnica de *dip-coating* com as temperaturas na superfície da solução de  $40^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$  e na base da solução foram utilizados os valores médios apresentados na tabela 8,  $46,17^\circ\text{C}$  e  $57,20^\circ\text{C}$ , respectivamente. O valor de viscosidade da solução de  $\text{SnO}_2$  utilizado é de  $5,8\text{cp}$  (a  $27^\circ\text{C}$ ). Esses dados

foram utilizados nas simulações numéricas, pois foram os mesmos usados na deposição dos filmes em laboratório, permitindo uma comparação entre os resultados da simulação numérica e os resultados experimentais obtidos nos filmes finos. Essa comparação é apresentada na próxima seção.

As figuras 44 a 47 mostram os resultados obtidos das simulações numéricas visualizados através de vetores velocidade em dois momentos distintos, quando o substrato está todo imerso na solução e quando o substrato está emergindo e na metade do béquer. Nas figuras 44 e 45 são apresentados os resultados numéricos da técnica de *dip-coating* para a temperatura na superfície da solução de  $40^{\circ}C$  e na base de  $46,17^{\circ}C$ . E nas figuras 46 e 47 para a temperatura na superfície da solução de  $50^{\circ}C$  e na base de  $57,20^{\circ}C$ .

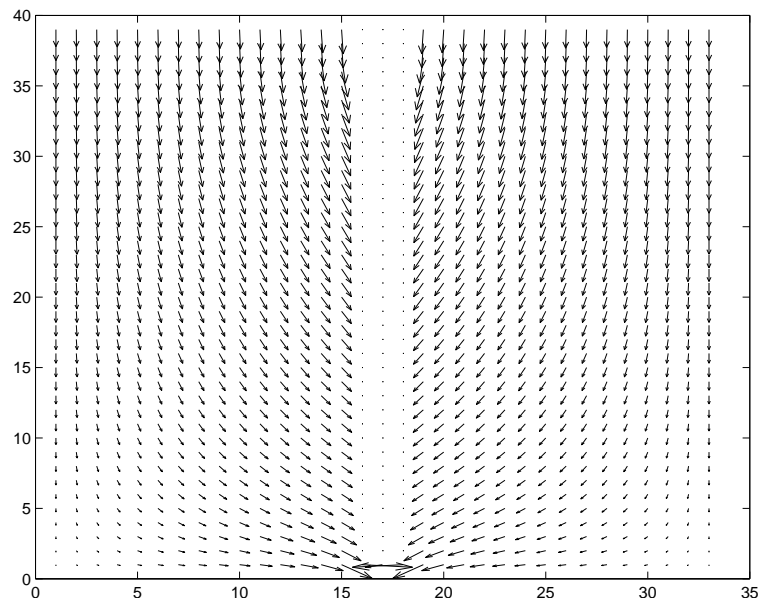


Figura 44: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $40^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

Nas simulações apresentadas nas figuras 44 a 47 os vetores velocidade nas duas soluções são praticamente idênticos. Acredita-se que isso acarrete em uma distribuição semelhante de material em todo o substrato e conseqüentemente as duas soluções com temperaturas diferentes levam a filmes com espessuras bem próximas. Isso pode ser melhor visualizado na tabela 10 onde são apresentados os módulos dos vetores velocidade, no momento em que o substrato se encontra todo imerso na solução, em três pontos próximos ao substrato para



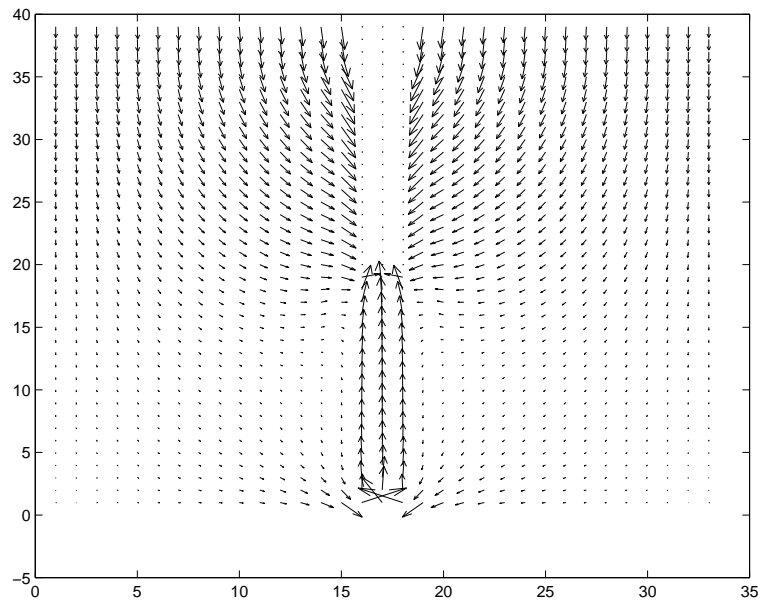


Figura 45: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $40^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do béquero. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

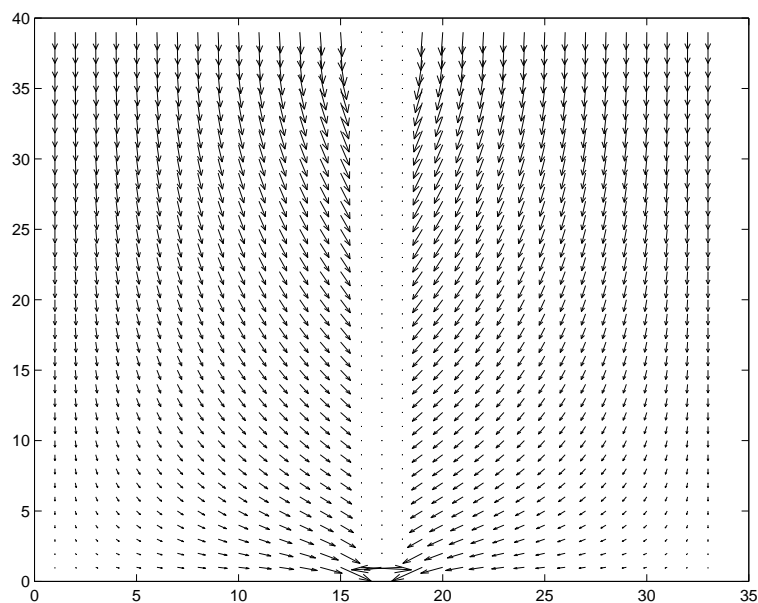


Figura 46: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $50^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

as duas soluções com temperaturas diferentes. Os três pontos selecionados são  $(19,10)$ , próximo a base do béquero,  $(19,20)$ , no meio do béquero e o  $(19,30)$ , próximo a superfície

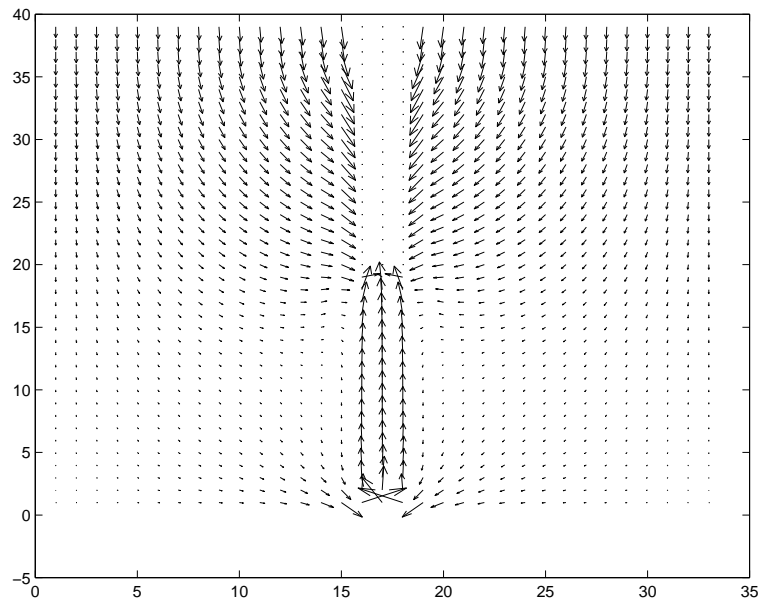


Figura 47: Simulação Numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $50^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do béquero. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

da solução.

Tabela 10: Módulos dos Vetores Velocidade, em ( $cm/s$ ), quando o substrato está totalmente imerso na solução obtidos das simulações com a solução em temperatura de  $40^{\circ}C$  e  $50^{\circ}C$ .

Pontos	$40^{\circ}C$	$50^{\circ}C$
(19, 10)	0,7175	0,7197
(19, 20)	0,9808	0,9856
(19, 30)	1,3774	1,3873

Pela tabela 10 pode-se notar que há uma agitação maior do fluido na região próxima a superfície da solução do que na sua base, já que os módulos dos vetores velocidade próximos a superfície são maiores. Nas figuras 45 e 47, onde o substrato está emergindo da solução, pode-se notar que os vetores velocidade da base e das laterais próximos ao substrato possuem os módulos de velocidade próximos. Portanto, acredita-se que os filmes depositados com a solução em temperatura diferente da ambiente apresentem uma espessura mais uniforme do que os filmes depositados em temperatura ambiente.

Nas figuras 48 e 49 são apresentados os resultados numéricos da distribuição de temperatura ao longo da solução quando a temperatura na superfície da solução é de  $40^{\circ}\text{C}$  e nas figuras 50 e 51 quando a temperatura na superfície da solução é de  $50^{\circ}\text{C}$ . Essas figuras apresentam os resultados numéricos para a distribuição de temperatura em dois momentos distintos, quando o substrato está todo imerso na solução e quando o substrato está emergindo e na metade do béquer.

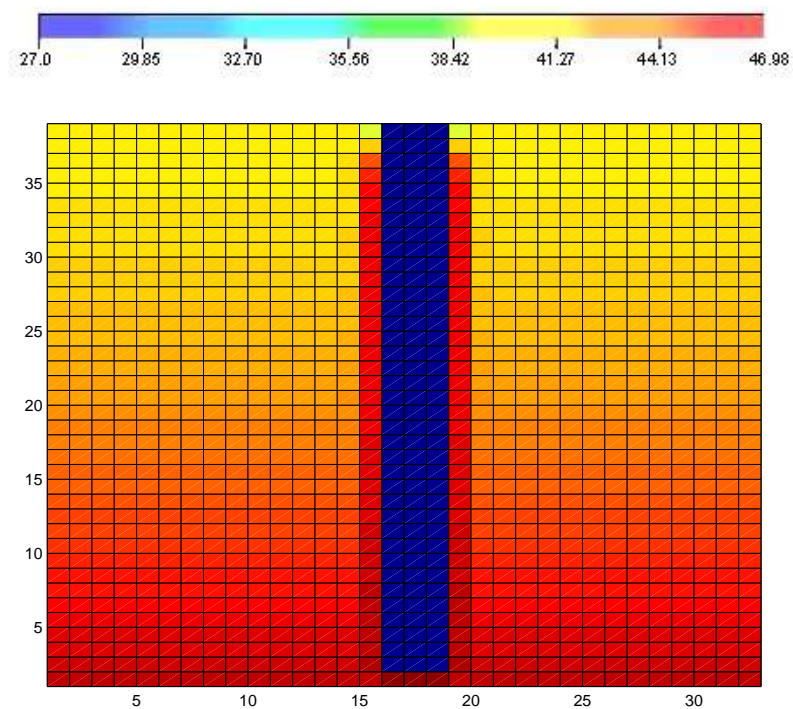


Figura 48: Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8\text{cp}$  (a  $27^{\circ}\text{C}$ ) e temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ). A escala de cores no topo da figura corresponde aos valores de temperatura em  $^{\circ}\text{C}$ .

No centro das figuras 48 a 51 a cor azul indica a temperatura ambiente, de  $27^{\circ}\text{C}$ , no substrato. A temperatura da solução na base do béquer é sempre maior durante toda a deposição do filme e na superfície da solução a temperatura se mantém em torno de  $40^{\circ}\text{C}$  nas figuras 48 e 49, e em torno de  $50^{\circ}\text{C}$  nas figuras 50 e 51.

O gradiente de temperatura indica que a energia é transportada das regiões de temperatura mais alta para regiões de temperatura mais baixas, ou seja, da base do béquer

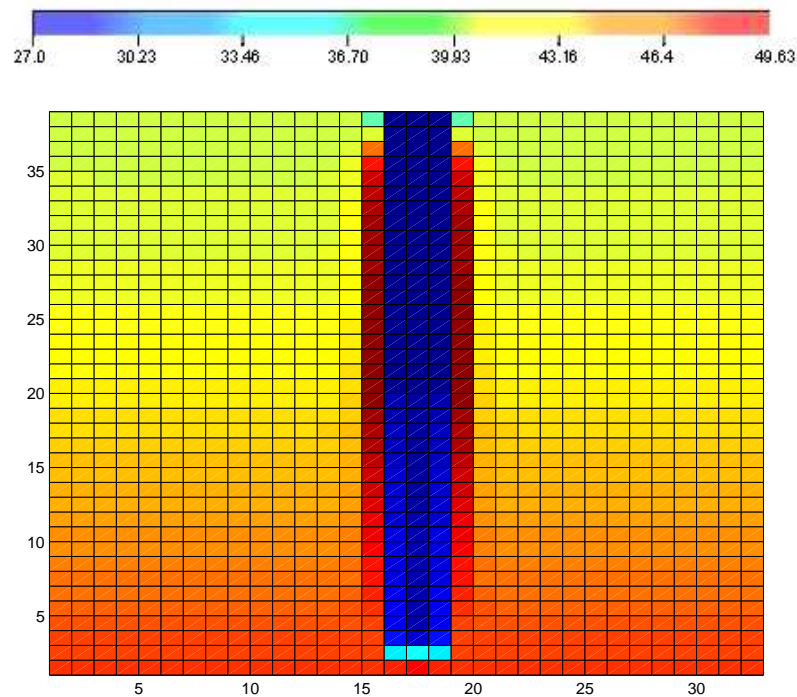


Figura 49: Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $40^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do bquer. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

para a superfície. Também pode ser visto que próximo ao substrato a temperatura da solução é bem alta devido aos vetores velocidade apresentarem maiores módulos nestas células do que no restante da solução e isso acarreta em um valor maior de temperatura.

Na tabela 11 são apresentadas as médias dos valores de temperatura obtidos experimentalmente durante a deposição das 10 camadas e as médias dos valores obtidos numericamente em vários momentos durante a deposição. Os valores de temperatura obtidos numericamente estão em bom acordo com os valores médios de temperatura obtidos durante a realização experimental.

Tendo como viscosidade inicial da solução  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ), foram obtidos dados numéricos variando a temperatura na solução de  $40^{\circ}C$  a  $80^{\circ}C$  na deposição dos filmes. A tabela 12 apresenta os módulos dos vetores velocidade das soluções com temperaturas de  $40^{\circ}C$ ,  $50^{\circ}C$ ,  $60^{\circ}C$ ,  $70^{\circ}C$  e  $80^{\circ}C$ .

De uma maneira geral, conforme se aumenta a temperatura da solução para a de-

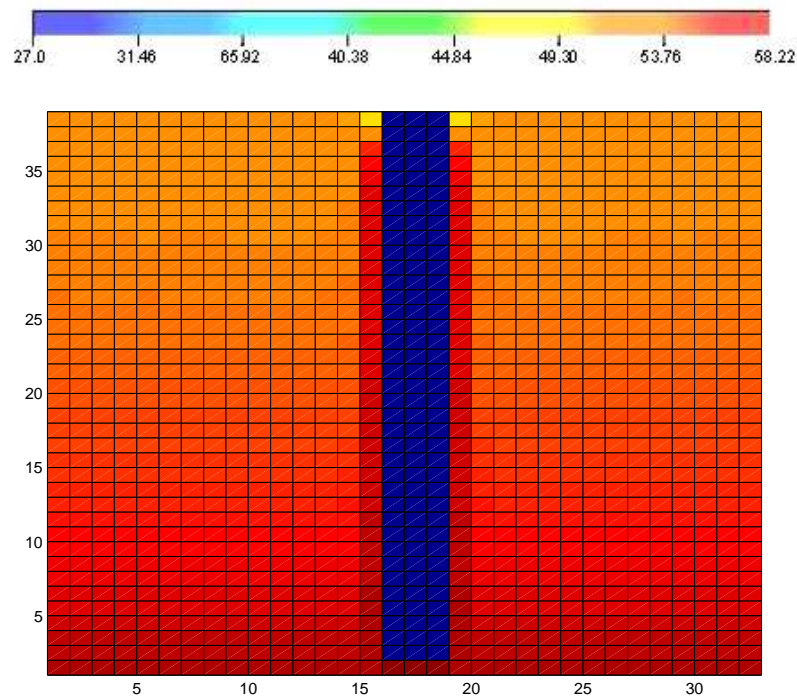


Figura 50: Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $50^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato todo imerso na solução. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

posição do filme, de  $40^{\circ}C$  para  $80^{\circ}C$ , maiores são os módulos dos vetores velocidade na solução, ou seja, há uma agitação maior de toda a solução devido aos maiores gradientes de temperatura, que pode levar ao fenômeno de convecção natural. Nota-se também pela tabela 12 que com o aumento da temperatura os módulos dos vetores velocidade para cada temperatura se distanciam de um ponto para o outro e em temperaturas mais altas isso pode acarretar em uma deposição não homogênea.

Foram realizadas simulações numéricas com a temperatura de  $50^{\circ}C$  na superfície da solução para os valores de viscosidade inicial de  $2cp$ ,  $6cp$  e  $18cp$ . Obteve os valores dos vetores velocidade muito próximos para as três soluções. Realmente se esperava um comportamento diferente do comportamento numérico quando a solução está em temperatura ambiente, como visto na seção 3.1.3, já que quando aumenta a temperatura na solução a sua viscosidade diminui. Na seção 3.2, verificou-se que os filmes depositados a temperatura ambiente onde as viscosidades das soluções são altas possuem maiores espessuras do

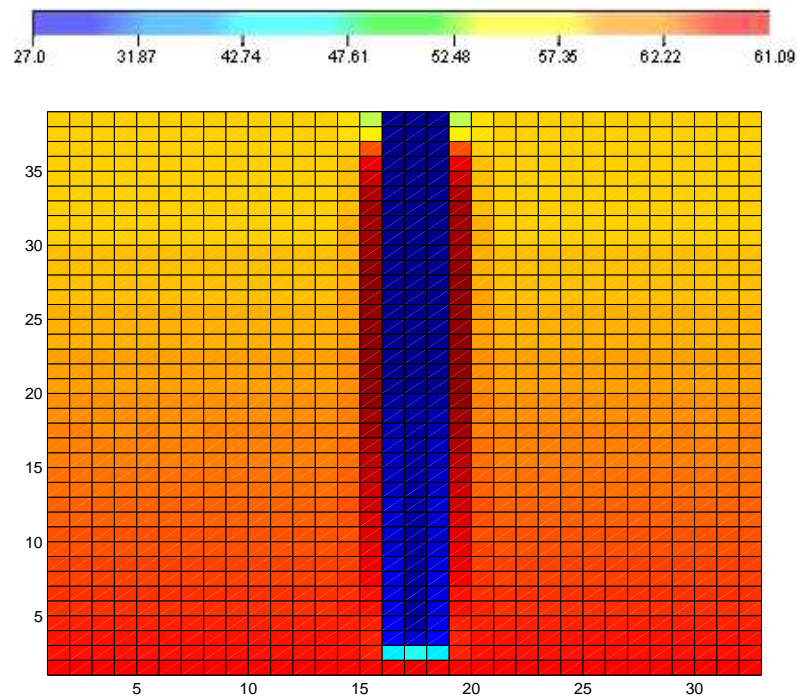


Figura 51: Distribuição de temperaturas obtidas a partir da simulação numérica da técnica de *dip-coating* da solução com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^{\circ}C$ ) e temperatura de  $50^{\circ}C$  na superfície da solução- substrato emergindo e na metade do bquer. ( $Re = 0,93$  e  $Pr = 40,52$ ).

que os filmes depositados a partir de soluções com viscosidades mais baixas. A partir dos dados numéricos de velocidade nas soluções com viscosidades iniciais de  $2cp$ ,  $6cp$  e  $18cp$ , obtidos com a influência da temperatura na deposição dos filmes da fase líquida pode-se dizer que, filmes depositados com viscosidades iniciais altas possuem espessuras próximas dos filmes depositados com viscosidades iniciais mais baixas. Isso é interessante quando se deseja obter filmes de soluções com concentrações altas, mas com baixas espessuras.

Tabela 11: Médias dos valores numéricos e experimentais de temperatura em diversos momentos da deposição dos filmes.

	40°C		50°C	
	Numérico	Experimental	Numérico	Experimental
$T_i$ da solução na superfície	40,00°C	40,00°C	50,00°C	50,00°C
$T_f$ da solução na superfície	39,99°C	40,22°C	49,95°C	50,06°C
$T_i$ da solução na base do béquer	45,92°C	46,17°C	56,91°C	57,20°C
$T_f$ da solução na base do béquer	45,90°C	45,62°C	56,84°C	56,49°C
T da solução na superfície quando o substrato está todo imerso	39,99°C	40,37°C	49,99°C	50,56°C

$T_i$  é a Temperatura inicial e  $T_f$  é a Temperatura final.

Tabela 12: Módulos do vetor velocidade em três pontos da malha próximos ao substrato para vários valores de temperatura.

Pontos	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
(19, 10)	0,7175	0,7197	0,7201	0,7206	0,7231
(19, 20)	0,9808	0,9856	0,9876	0,9883	0,9938
(19, 30)	1,3774	1,3873	1,3921	1,3943	1,4017

## 5.2 Resultados Experimentais

São apresentados resultados experimentais de caracterização óptica e estrutural das amostras (filmes) de  $\text{SnO}_2$  depositadas pela técnica de *dip-coating* com a solução em temperatura diferente da ambiente. Esses resultados experimentais são comparados com os dados numéricos da fase líquida, apresentados na seção anterior.

Para tanto foram realizadas medidas de transmitância na região do UV-Vis dos filmes produzidos em laboratório, em diversos pontos, como mostrado na figura 52. Os filmes foram depositados após a temperatura na superfície da solução ter atingido  $40^{\circ}\text{C}$  e  $50^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. As figuras 53 e 54 apresentam as medidas de transmitância desses dois filmes.

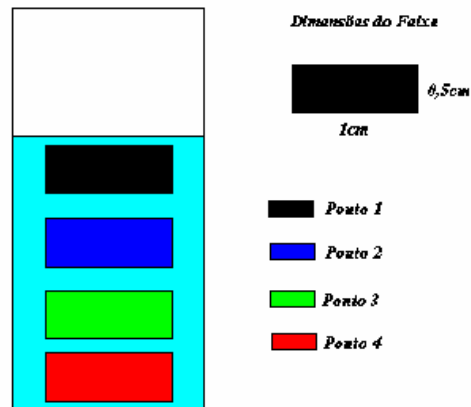


Figura 52: Esquema para medidas de transmitância dos filmes depositados com a influência da temperatura.

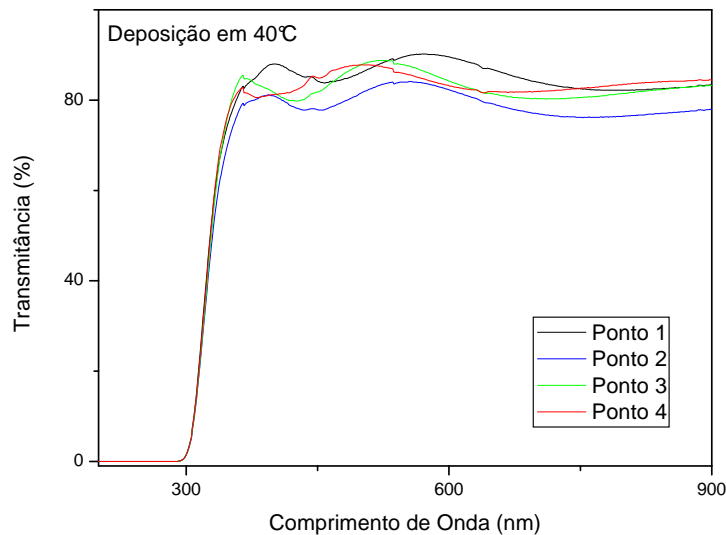


Figura 53: Transmitância em função do comprimento de onda do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8\text{cp}$  (a  $27^{\circ}\text{C}$ ) e depositados à  $40^{\circ}\text{C}$  na superfície da solução.

Pode-se notar nas figuras 53 e 54 que os valores de transmitância na região UV-Vis em ambos os casos são bem próximos. Seguindo o raciocínio da seção 3.2 pode-se dizer



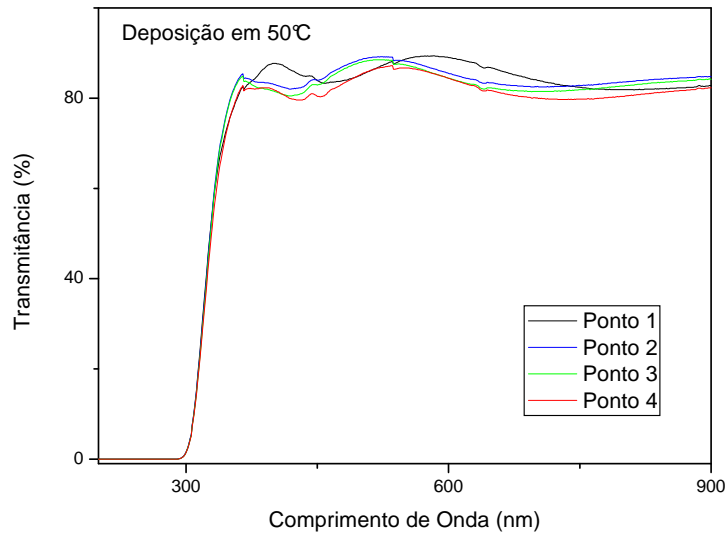


Figura 54: Transmitância em função do comprimento de onda do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^\circ\text{C}$ ) e depositados à  $50^\circ\text{C}$  na superfície da solução.

então que os dois filmes possuem espessuras bem próximas. Isso está em bom acordo com os dados obtidos numericamente, onde através da tabela 10 tem-se para ambas as simulações os módulos dos vetores velocidade bem próximos em diversos pontos obtidos da malha computacional.

Também na seção 3.2, a figura 32 apresenta o espectro de transmissão óptica para os filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidades de  $1,5cp$ ,  $2,7cp$  e  $5,8cp$  e estes apresentam valores de transmitância em torno de 60% na região do UV-Vis. Os filmes depositados com a influência da temperatura apresentam valores de transmitância em torno de 80%. Isso vem mostrar que os filmes depositados com temperatura superior à ambiente possuem valores de transmitância maiores e, portanto, são menos espessos que os filmes depositados a temperatura ambiente. Além disso, as medidas de transmitância nos quatro pontos selecionados nos filmes apresentam valores de transmitância bem próximos. Considera-se então, que os filmes tenham espessuras uniformes diferentemente dos filmes depositados a temperatura ambiente que apresentam um excesso de material na base do filme.

Para a caracterização estrutural dos mesmos filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^\circ\text{C}$ ), depositados com temperaturas na superfície das soluções de  $40^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ ,

procedeu-se a medidas de difração de raios X. Os difratogramas que estão plotados nas figuras 55 e 56 foram realizados em duas regiões do filme, como indicado nessas figuras. Comparando as intensidades relativas do difratograma com as intensidades do padrão (JCPDS- 41-1445, 2003), pode-se confirmar que o material depositado se trata de  $\text{SnO}_2$ .

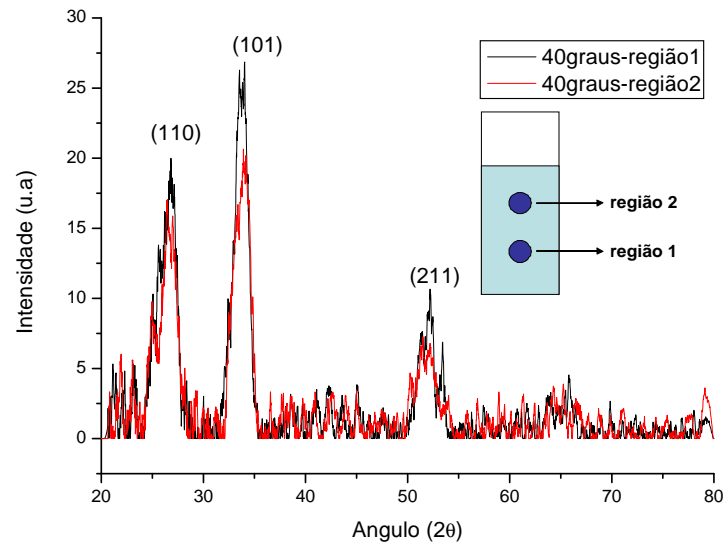


Figura 55: Difratogramas do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^\circ C$ ) depositados com temperatura de  $40^\circ C$  na superfície da solução.

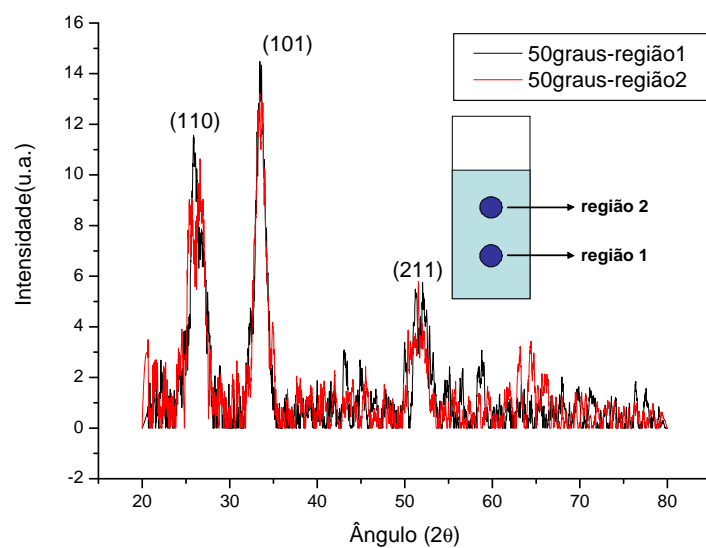


Figura 56: Difratogramas do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^\circ C$ ) depositados com temperatura de  $50^\circ C$  na superfície da solução.

A tabela 13 traz uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos para as duas direções cristalográficas com picos mais intensos, as quais estão indicadas nos difratogramas das figuras 55 e 56.

Tabela 13: Tamanho médio do cristalito de filmes de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$  (a  $27^\circ C$ ) depositados com a solução nas temperaturas de  $40^\circ C$  e  $50^\circ C$  na superfície da solução.

direção	$40^\circ C$		$50^\circ C$	
	região 1	região 2	região 1	região 2
(110)	3, $32nm$	3, $11nm$	4, $97nm$	3, $90nm$
(101)	5, $01nm$	4, $34nm$	6, $29nm$	5, $54nm$

Nota-se na tabela 13 que com o aumento da temperatura na solução tem-se um aumento na cristalinidade, tanto na região 1, quanto na região 2. Pode ser observado também que em ambos os filmes a região 1 apresenta o tamanho dos cristalitos ligeiramente maiores que a região 2. Pode-se concluir que conforme a temperatura na solução aumenta os filmes depositados tendem a uma estrutura cristalina melhor organizada.

Lembrando que a tabela 6, da seção 3.2, apresenta o tamanho médio dos cristalitos dos filmes de  $\text{SnO}_2$ , obtidos a partir de solução com viscosidade de  $5,8cp$ , depositados em temperatura ambiente, pode-se comparar com o tamanho médio dos cristalitos do filme de  $\text{SnO}_2$  obtidos a partir de solução com viscosidade de  $5,8cp$  depositados com temperatura da solução de  $40^\circ C$  e  $50^\circ C$  na superfície da solução (tabela 13). Nota-se que em ambas as direções, (110) e (101), o filme depositado à temperatura ambiente apresenta cristalitos maiores do que os filmes depositados com a solução em temperatura de  $40^\circ C$  ou  $50^\circ C$  na superfície. Mas, se a temperatura na solução for elevada, a temperatura maiores do que as estudadas, pode-se obter um filme que possua cristalitos iguais ou maiores do que os cristalitos dos filmes depositados em temperatura ambiente. Além disso, verifica-se na tabela 6 que no filme obtido a partir de solução com viscosidade de  $5,8cp$ , a região 1 possui um cristalito menor do que na região 2, o que ocorre diferentemente nos filmes depositados com soluções com temperatura de  $40^\circ C$  e  $50^\circ C$  que seguem o mesmo comportamento dos filmes obtidos de soluções de viscosidades de  $1,5cp$  e  $2,7cp$ , onde o cristalito é menor na região 2 do que na região 1. Isso deve estar relacionado com a grande concentração de

defeitos macroscópicos encontrada na base do filme de  $\text{SnO}_2$  com viscosidade de  $5,8cp$ , depositado em temperatura ambiente, o que não ocorre nos outros filmes depositados com temperatura diferente da ambiente.

## Conclusão

A proposta do trabalho é apresentar através da simulação numérica da técnica de *dip-coating* uma compreensão maior de como o movimento do fluido afeta as características dos filmes sendo depositados. As possibilidades de simular situações ainda não disponíveis experimentalmente levam à criação de uma nova ferramenta tecnológica na procura da deposição de filmes finos que possam apresentar boas aplicações tecnológicas.

Nos resultados obtidos com a simulação numérica, é possível visualizar o comportamento dos vetores velocidade na solução precursora. Com isso, foi feito um estudo sobre a influência dos vetores na obtenção de filmes com boas propriedades, em relação à uniformidade e homogeneidade.

A aplicação do método numérico é realizada utilizando dados das soluções precursoras de  $\text{SnO}_2$  e a comparação é feita através das análises dos filmes finos obtidos dessas soluções. De modo geral, os dados utilizados como parâmetros de entrada do programa são viscosidade, densidade, taxa de imersão/emersão do substrato, coeficiente de expansão térmica, difusividade térmica e temperatura da solução.

O refinamento da malha permitiu verificar a convergência do método numérico, onde obteve-se uma diminuição do erro rms com o refinamento da malha entre as soluções numéricas.

Na simulação numérica notou-se que durante a deposição os vetores velocidade na base do substrato eram bem maiores de que no restante da solução. Foram feitas medidas de transmitância no filme depositado com viscosidade de  $5,8cp$  em 12 pontos do filme e verificou-se que nos pontos próximos a base, as medidas de transmitância são menores do que no restante do filme. Isso vem confirmar os dados obtidos pela simulação numérica, que na base do substrato há uma maior quantidade de material depositado levando a um filme mais espesso.

Através do estudo da variação da viscosidade de  $1,5cp$  a  $18cp$  da solução precursora de  $\text{SnO}_2$ , notou-se que quanto maior a viscosidade da solução, menor é a velocidade do fluido em direção ao substrato. Comparando os dados simulados com medidas de transmitância óptica no espectro UV-Vis, concluímos que filmes finos depositados por soluções que tenham viscosidades mais baixas possuem espessuras menores que os filmes de viscosidades

maiores. Com o estudo numérico da distribuição dos vetores velocidade em todo o substrato verificou-se que os filmes depositados através de soluções com viscosidades maiores possuem uma distribuição de velocidade do fluido com valores mais próximos, em direção ao substrato. Através de medidas de difração de raios X pode-se verificar que filmes com viscosidades maiores possuem uma rede cristalina mais organizada e conseqüentemente mais homogênea e isso explica os dados obtidos com a simulação numérica.

O estudo sobre a variação da taxa de imersão/emersão do substrato mostrou que a deposição de filmes feitos com velocidades abaixo de  $10\text{cm}/\text{min}$  não indica diferenças significativas. Para os filmes que foram depositados com taxa de imersão/emersão superiores a  $10\text{cm}/\text{min}$ , os vetores velocidade próximos ao substrato possuem um comportamento similar em todos os pontos da malha próximos ao substrato. Mas, conforme a velocidade do substrato aumenta, os módulos dos vetores velocidade nos pontos selecionados se distanciam uns dos outros. Além disso, os módulos de velocidade no fluido nos pontos considerados aumentam juntamente com a velocidade do substrato. Também notou-se pela simulação numérica, quando a taxa de imersão/emersão do substrato é de  $80\text{cm}/\text{min}$ , que os vetores velocidade próximos ao substrato tendem a ser paralelos a ele e o restante do fluido não acompanham esse comportamento levando a uma deposição não homogênea e a filmes com rugosidade elevada.

Com o estudo da nova técnica de deposição *dip-coating*, ou seja, envolvendo temperatura, fez-se uma comparação entre dois filmes depositados por essa nova técnica, com temperaturas de  $40^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , com os valores obtidos numericamente.

Os valores de temperatura obtidos numericamente estão em bom acordo com os valores de temperatura anotados durante o experimento. Os vetores velocidade apresentam módulos maiores na deposição dos filmes com a influência da temperatura do que os valores obtidos com a técnica em temperatura ambiente. Isso porque ocorre uma agitação maior em todo o fluido ocasionado pelo gradiente de temperatura. Em ambos os casos estudados com a influência da temperatura,  $40^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ , os módulos dos vetores velocidade são bem próximos. As medidas de transmitância mostram que em ambos os casos os valores são bem próximas e portanto os dois filmes possuem espessuras bem próximas. Também pode-se concluir que a base do filme apresenta medidas de transmitância bem

próximas ao restante do filme, mostrando que os filmes depositados com a influência da temperatura possuem uma melhor distribuição de material em todo o filme do que os filmes depositados em temperatura ambiente.

Este trabalho forneceu várias informações dos filmes quanto às propriedades advindas da fase líquida. A simulação numérica obtida pelos métodos apresentados durante a deposição dos filmes finos pode levar à melhora nas técnicas atualmente utilizadas e devem contribuir para a melhoria dos filmes produzidos e em futuro próximo, contribuir para a inovação tecnológica.

Como proposta de continuidade do trabalho, e com a intenção de estudar novos tipos de escoamentos, pretende-se expandir o programa existente para o tratamento de fluidos não-newtonianos e viscoelásticos. Também pretende-se avaliar o efeito de outras condições de contorno, inclusive a implementação da superfície livre.

Através das mudanças dos parâmetros iniciais do programa, já mencionados, pretende-se aplicar este método a outros tipos de materiais e com isso estudar o comportamento dos vetores velocidade na fase líquida durante a deposição. Do ponto de vista experimental, existem várias possibilidades que podem ser testadas, como a realização de caracterização ótica das amostras antes do tratamento térmico final, com comparação com resultados obtidos numericamente. Outra proposta é a utilização de um tempo de repouso do substrato dentro do béquer, entre a descida e a subida do mesmo. Considerando a grande flexibilidade que a utilização da simulação numérica permite, abre-se um grande campo de possibilidades que certamente contribuirão para a qualidade de filmes finos depositados por esta técnica.

## Referências Bibliográficas

ADAMOWICZ, B.; IZYDORCZYK, W.; IZYDORCZYK, J.; KLIMASEK, A.; JAKUBIK, W.; ZYWICKI, J. Response to oxygen and chemical properties of SnO<sub>2</sub> thin-film gas sensors. **Vacuum**, v.82, p.966-970, 2008.

AMSDEN, A. A.; HARLOW, F. H. The SMAC Method: A Numerical Technique for Calculating Incompressible Fluid Flows. **Los Alamos Scientific Lab. Report LA**, 4370, 1970.

ANDERSON JR., J. D. **A History of Aerodynamics**. Nova York: Cambridge University Press, 1998.

ANNAPURNA, K.; DWIVEDI, R. N.; KUNDU, P.; BUDDHUDU, S. Blue emission spectrum of Ce<sup>3+</sup>:ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> optical glass. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 787-789, 2004.

ANSARI, S. G.; ANSARI, Z. A.; WAHAB, R.; KIM, Y. S.; KHANG, G.; SHIN, H. S. Glucose sensor based on nano-baskets of tin oxide templated in porous lumina by plasma enhanced CVD. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, p. 1838-1842, 2008.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **Science and Engineering of materials**. 4 ed. Thomson, 1994, 1003p.

BATCHELOR, G. **An Introduction to Fluid Dynamics**. London: Cambridge University Press, 1967.

BOSE, A. C.; THANGADURAI, P.; RAMASAMY, S. Grain size dependent electrical studies on nanocrystalline SnO<sub>2</sub>, **Materials Chemistry and Physics**, v. 95, p. 72-78, 2006.



BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARDOSO, W.S.; LONGO, C.; PAOLI, M.A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v.28, n.2, p.345-349, 2005.

CARREÑO, N. L. V. et al., The Influence of Cation Segregation on The Methanol Decomposition on Nanostructured SnO<sub>2</sub>, **Sensors and Actuators B**, v.86, p. 185-192, 2002.

CARVALHO, D. M. 2004. **Desenvolvimento de um método numérico para resolver escoamentos viscoelásticos: Modelo de Maxwell**. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional)-Universidade de São Paulo, São Carlos: ICMC-USP.

CHORIN, A. J. A Numerical Method for Solving Incompressible Viscous Flow Problems. **J. Comput. Phys.**, v.2, p.12-26, 1967.

CHORIN, A. J. Numerical Solution of the Navier-Stokes Equations. **Mathematics of Computation**, p.745-762, 1968.

CULLITY, B. D.; STOCK, R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3.ed., New Jersey: Prentice Hall, 2001.

FALCÃO, V.D.; SABINO, M. L.; MIRANDA, D. O.; DINIZ, A. S. A. C.; BRANCO, J. R. T. Preparo de Filmes Finos de SnO<sub>2</sub> por Pulverização Catódica DC à partir de Alvo Metálico para Aplicações em Células Solares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS- CBECIMat, 17., 2006. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006.

FERREIRA, G. V.; NAVARRO, A. H.; KAIBARA, K. M. Modelagem Matemática e Simulação Numérica em Dinâmica dos Fluidos. In: CONGRESSO NACIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL - CNMAC, 28., 2005. **Notas de Aulas de Matemática Aplicada...** São Carlos, SP: SBMAC, vol. 15, 68 p., 2005.

FLETCHER, C. A. **Computational Techniques for Fluid Flows.** vol.1-2. 2ed. Heidelberg: Springer- Verlag, 1992.

FORTUNA, A. O. **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos: Conceitos Básicos e Aplicações.** 1ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, Edusp, 2000.

FRANZÓ, G.; PRIOLO, F.; COFFA, S.; POLMAN, A.; CARRERA, A. Room temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si. **Appl. Phys. Lett.**, v. 64, p. 2235-2237, 1994.

FROMM, J. The Time Dependent Flow of an Incompressible Viscous Fluid. **Methods in Computational Physics**, v. 3, p. 345-382, 1964.

GARJE A., AIYER D. R. C. Effect of decomposition temperature on electrical and gas sensing properties of nano SnO<sub>2</sub> based thick film resistors. **Sensor Letters**, v.4, n.4, p. 380-387, 2006.

GERALDO, V. 2005. **Investigação do efeito da dopagem com Sb nas propriedades de SnO<sub>2</sub> obtidos via Sol-Gel**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Universidade de São Paulo, São Carlos São Carlos: USP.

GERALDO, V.; BRIOIS, V.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO<sub>2</sub> thin films deposited by sol-gel. **J. Eur. Ceramic Soc.**, v. 27, p. 4265-4268, 2007.

GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E.A.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Sb doping effects and oxygen adsorption in SnO<sub>2</sub> thin films deposited via sol-gel. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 451-457, 2003.

GIRALDI, T. R.; LANFREDI, A. J. C.; ESCOTE, M. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; RIBEIRO, C.; CHIQUITO, A. J. Electrical characterization of SnO<sub>2</sub>:Sb ultrathin films obtained by controlled thickness deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 034312- 034312-5, 2007.

GRIEBEL, M.; DORNSEIFER, T.; NEUNHOEFFER, T. **Numerical Simulation in Fluid Dynamics**. Filadélfia: Society for Industrial and Applied Mathematics Press, 1998.

GUGLIELMI, M. et al., Sol-Gel Deposited Sb-Doped Tin Oxide Films, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 679-683, 1998.

HAFAIEDH, I. et al., Characterization of tin dioxide film for chemical vapors sensor, **Materials Science and Engineering C**, v. 28, p. 584-587, 2008.

HARLOW, F. H.; WELCH, J. E. Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with a free surface. **Physics of Fluids**, v. 8, p. 2182-2189, 1965.

HEILIG, A. et al., Selectivity enhancement of SnO<sub>2</sub> gas sensors: Simultaneous monitoring of resistances and temperatures, **Sensors and Actuators B**, v. 58, p. 302-309, 1997.

HIRT, C. W.; COOK, J. L. Calculationg Three-Dimensional Flows around Structures and over Rough Terrain. **J. Comput. Phys.**, v. 10, p. 324-340, 1972.

HIRT, C. W.; NICHOLS, B. D.; ROMERO, N. C. SOLA- A Numerical Solution Algorithm for Transient Fluid Flows. **Los Alamos Scientific report LA**, 1975.

KIMA D. J.; HAHNA S. H.; OHB S. H.; KIMB E. J. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. **Materials Letters** , v.57, p. 355-360, 2002.

LIMA, G. A. B. 2010. **Desenvolvimento de estratégias de captura de descontinuidades para leis de conservação e problemas relacionados em dinâmica dos fluidos**. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional)-Universidade de São Paulo, São Carlos: ICMC-USP.

MACIEL Jr., J. L. B.; SCALVI, L. V. A. Efeitos da Temperatura de Deposição nas propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de SnO<sub>2</sub> obtidos via Sol-Gel. **Revista Brasileira de Aplicações de Vacuo**, v. 25, n. 4, p. 197-201, 2006.

MORAIS, E. A.; RIBEIRO, S. J. L.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V.; RUGGIERO, L. O.; PULCINELLI, S. H. et al., Optical characteristics of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped SnO<sub>2</sub> xero-gels. **J. Alloys Compd.**, v. 344, p. 217-220, 2002.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO<sub>2</sub> thin films. **J. Eur. Ceramic Soc.**, v. 27, p. 3803-3806, 2007.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GERALDO, V. Poole-Frenkel effect in Er-doped thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Phys. Stat. Sol.**, v. 202, n. 2, p. 301-305, 2005.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B.; RIBEIRO, S. J. L. Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in  $\text{SnO}_2$  obtained by sol-gel. **Journal Materials Science**, v. 43, p. 345-349, 2008.

NIYAMA, E.; ALENCAR, A. C.; VILA, L. D.; STUCCHI, E. B.; DAVOLOS, M. R. Filmes Delgados Luminescentes obtidos à partir de Hidroxicarbonatos de Ítrio ativados por Európio ou Térbio. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 183-187, 2004.

NOGAMI, M.; ENOMOTO, T.; HAYAKAWA, T. Enhanced fluorescence of  $\text{Eu}^{3+}$  induced by energy transfer from nanosized  $\text{SnO}_2$  crystals in glass. **Journal of Luminescence**, v. 97, p. 147-152, 2002.

OGITA Y. I., KUDOH T., SAKAMOTO F.; Composition of alumina films grown on Si at low temperature with catalytic CVD, **Thin Solid Films**, v.516, p. 832-835, 2008.

PINHEIRO, M. A. L.; PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; CAVALHEIRO, A. A. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped  $\text{SnO}_2$  thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 976-981, 2008.

POTTER, M. C.; WIGGERT, D.C. **Mecânica dos Fluidos**. 3ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2002.

**JCPDS**-Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data-ICDD, Powder Diffraction File, Pennsylvania: JCPDS/ICDD, 2003.

RAI, T.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO<sub>2</sub>. **Comp. Materials Science**, v. 37, n. 1-2, p. 15-19, 2006.

RAVARO, L. P. 2009. **Influência do pH da Suspensão Coloidal nas propriedades de filmes finos de SnO<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Universidade do Estado de São Paulo, Bauru: Ciência e Tecnologia de Materiais- POS-MAT.

RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A. Influência do pH da suspensão coloidal nas propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de SnO<sub>2</sub> obtidos via técnica Sol-Gel-Dip-Coating. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS -CBECIMat, 17., 2006. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2006.

RAY, S.C.; KARANJAI, M.K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface & Coatings Technology**, v. 102, n. 1-2, p.73-80, 1998.

RÉGLAT, O.; LABRIE, R.; TANGUY, P. A. A New Free Surface Model for the Dip Coating Process. **J. Comput. Phys.**, v. 109, p. 238-246, 1993.

RIZZATO, A. P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Vidros Recobertos com Camadas Delgadas Transparentes de SnO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 510-513, 1998.

ROBERTSON, J. Physics of amorphous conducting oxides. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.354, p. 2791-2795, 2008.

ROCKENBERGER, J. et al., Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical Physical**. v. 112, p. 4296-4300, 2000.

SABATINI, M. H. 2003. **Expansão do Sistema Freflow-3D para Escoamentos com influência da Temperatura**. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional)- Universidade de São Paulo, São Carlos: ICMC-USP.

SAITO, H.; SCRIVEN, L. E. Study of Coating Flow by the Finite Element Method. **J. Comput. Phys.**, v. 42, p. 53-76, 1981.

SCALVI, L. V. A.; MOKROSS, B. J.; ZAGO, J. V. Simulação Numérica de Convecção Forçada no Crescimento de Silício pelo Método Czochralski. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 2, n. 2, p. 93-104, 1987.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S. e POPPI, R. J. Aplicação De Alguns Modelos Quimiométricos à Espectroscopia de Fluorescência De Raios-X de Energia Dispersiva. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 949-956, 2002.

SEARS, F.; ZEMANSKY, M. W.; YOUNG, H. D. **Física: Mecânica dos Fluidos. Calor. Movimento Ondulatório**. 2ed. Rio de Janeiro: LTC, 1984.

SHEWCHUK, J. R. An Introduction to the Conjugate Gradient Method without Agonizing Pain. **School of Computer Science**, Carnegie Mellon University, ed.1 1/4, 1994.

SHIN, Y. J.; ZHANG, Q.; HUA, F. Time dependent conductive behavior of the layer-by-layer self-assembled SnO<sub>2</sub> nanoparticle thin film. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3167-3171, 2008.

SILVA, J. M. 2002. **Simulação Numérica de Escoamentos com Superfícies Livres e com Influência da Temperatura.** Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada e Computacional)- Universidade de São Paulo, São Carlos: ICMC-USP.

SZE, S. M. **Semiconductor devices: physics and technology.** 2ed. John Wiley & Sons Inc, 2002.

TANGUY, P.; FORTIN, M.; CHOPLIN, L. Finite Element Simulation of Dip Coating, I: Newtonian Fluids. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 4, p. 441-457, 1984.

TANGUY, P.; FORTIN, M.; CHOPLIN, L. Finite Element Simulation of Dip Coating, II: Non-Newtonian Fluids. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 4, p. 459-475, 1984.

TERRIER C.; CHATELON J.P.; ROGER J.A.; BERJOAN, R.; DUBOIS, C. Analysis of Antimony Doping in Tin Oxide Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 10, p. 75-81, 1997.

TERRIER C.; CHATELON J.P.; ROGER J.A. Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 295, p. 95-100, 1997.

TOKATY, G. A. **The History and Philosophy of Fluid Mechanics**, Nova York: Dover Publications, Inc. 1994.

TOMÉ, M. F.; DUFFY, B. R.; MCKEE, S. A numerical technique for solving unsteady Non-Newtonian free surface flows. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, v. 62, p. 9-34, 1996.



TOMÉ, M. F.; MCKEE, S. GENSMAC: A Computational Marker-and-Cell Method for Free Surface Flows in General Domains. **Journal of Computational Physics**, v. 110, p.171-189, 1994.

VARONOS, A.; BERGELES, G. Development and assessment of a variable-order non-oscillatory scheme for convection term discretization. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 26, p. 1-16, 1998.

WEBER, M. J. Radiative and Multiphonon Relaxation os Rare-Earth Ions in  $Y_2O_3$ . **The Physical Review**, v. 171. n. 2, p. 283-291, 1968.

WHITE, F. M. **Mecânica dos Fluidos**, 4ed. Rio de Janeiro: McGrawHill, 1999.

YAMAMOTO, T.; NOJIMA, N.; MORI, N. Numerical Analysis of Flow Behavior in Meniscus Region of Viscoelastic Dip Coating Flows. **J. Text. Eng.**, v. 51, n. 2, p. 21-28, 2005.

## Apêndice A

### Fluido Newtoniano

Fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento (tensão tangencial), não importa quão pequena ela possa ser.

Uma força de cisalhamento é a componente tangencial da força que age sobre a superfície. Essa força de cisalhamento, dividida pela área da superfície, dá origem à tensão de cisalhamento média. Tensão de cisalhamento em um ponto é o valor limite da relação entre a força de cisalhamento e a área, quando esta tende a zero.

Os fluidos podem ser classificados em Newtonianos e não-Newtonianos. Se a tensão de cisalhamento do fluido é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade, como na equação (47), o fluido é conhecido como Newtoniano. Por exemplo, a água, o ar e o óleo são Newtonianos. Já os fluidos não-Newtonianos não possuem uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a velocidade de deformação ( $\frac{du}{dy}$ ), como mostradas na figura 57. Esses muitas vezes têm uma composição molecular complexa (POTTER, WIGGERT, 2004; SILVA, 2002; FORTUNA, 2000).

Neste trabalho o fluido em estudo é Newtoniano pois satisfaz a relação abaixo.

$$\tau = \mu \left| \frac{du}{dy} \right|. \quad (47)$$

Para confirmar que o fluido utilizado na aplicação do método numérico é um fluido Newtoniano foram utilizados valores de velocidade em um ponto fixo  $x$  do domínio e aplicada a relação (47). Estes dados foram obtidos no momento em que o substrato está totalmente imerso na solução.

O gráfico da figura 58 apresenta os dados obtidos e confirma a condição necessária para que o fluido em estudo seja Newtoniano.

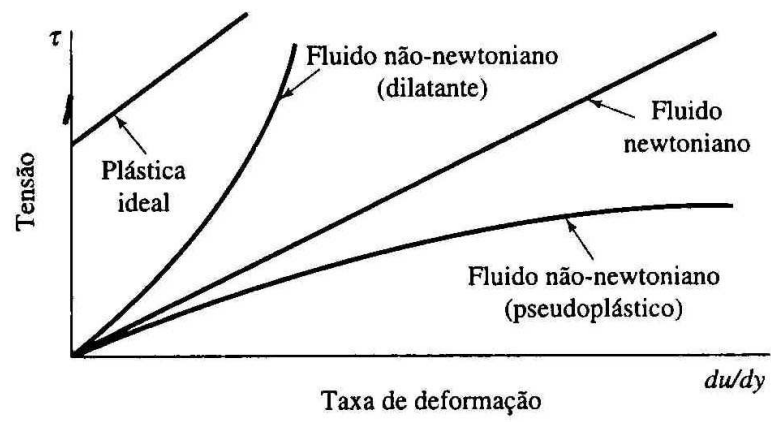


Figura 57: Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos.

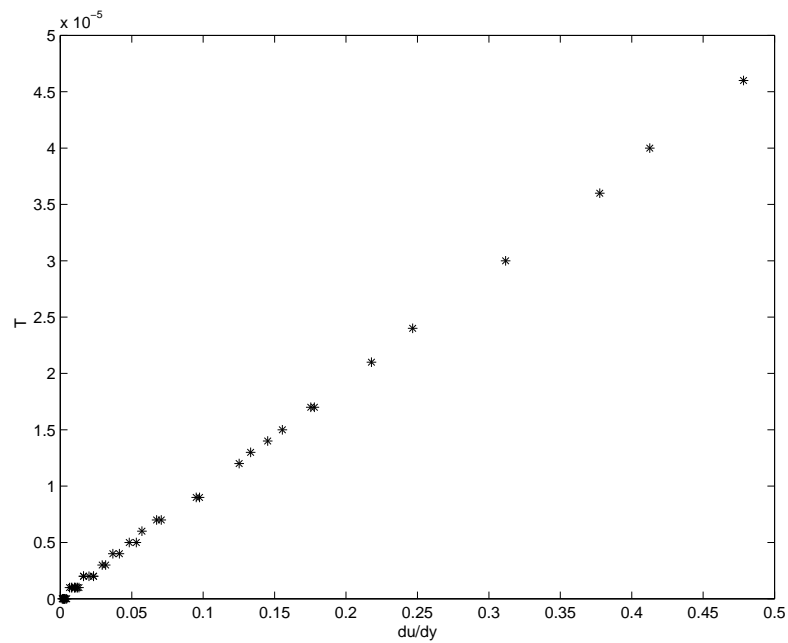


Figura 58: Relação entre a tensão de cisalhamento do fluido estudado e o gradiente de velocidade.

## Apêndice B

### Transmitância Óptica

O texto a seguir apresenta a definição de transmitância óptica que é usada durante todo o trabalho na comparação dos dados numéricos com os experimentais.

A absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais usadas com a finalidade de se estudar propriedades ópticas da matéria. Os fenômenos da absorção, reflexão e transmissão podem ser aplicados à passagem de luz através de um sólido transparente, como mostrado na figura 59 (CALLISTER, 2002).

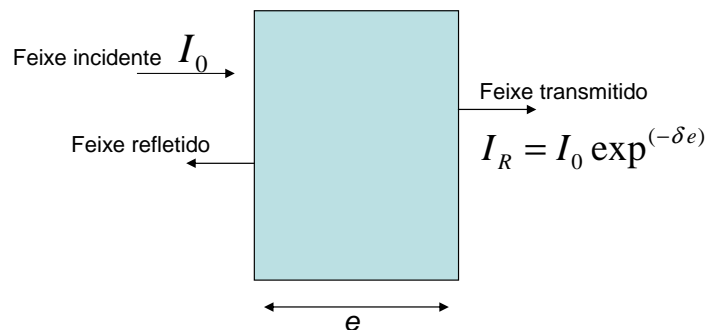


Figura 59: A transmissão da luz por meio transparente.

Na absorção óptica há um decréscimo da intensidade de radiação eletromagnética ao atravessar um meio material. Ao atravessar a amostra, a fração do feixe eletromagnético que é absorvida está relacionada com a espessura da amostra de acordo com a equação (48) (ASKELAND, PHULÉ, 1994).

$$I_R = I_0 \exp(-\delta e), \quad (48)$$

onde,  $I_R$  é intensidade do feixe resultante,  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente,  $\delta$  é o coeficiente linear de absorção (ou coeficiente de absorção óptica) e  $e$  é a espessura da amostra.

Neste trabalho relacionamos as medidas de transmitância obtidas na região do UV-Vis com a espessura do filme fino de SnO<sub>2</sub>.

Portanto, se a espessura é baixa, a intensidade do feixe resultante é alto e consequentemente o valor de transmitância também. Mas, se a espessura é alta, a intensidade do feixe resultante é menor e consequentemente o valor de transmitância também.

## Apêndice C

### Difração de raios X

Da mesma forma que para as outras radiações eletromagnéticas, a interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa, resulta no espalhamento. Quando um feixe de raios X é espalhado por um ambiente de um material ordenado ocorre tanto interferência destrutiva como construtiva entre os raios espalhados devido a distância entre os centros espalhadores serem da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. Este fenômeno é chamado de difração de raios X. A interferência construtiva ocorre quando é satisfeita a Lei de Bragg (CULLITY, 2001; RAVARO, 2009).

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal formando um ângulo  $\theta$  com a superfície, uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada. O efeito acumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente distribuídos pelo cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espalhamento entre as camadas de átomos deve ser de mesma magnitude do comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular. Um diagrama esquemático é mostrado na figura 60.

Podemos escrever que as condições para a interferência construtiva do feixe no ângulo  $\theta$  são:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (49)$$

onde  $d$  é o espaçamento entre os planos que causam a interferência construtiva,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X e  $n$  é o número inteiro de comprimento de onda.

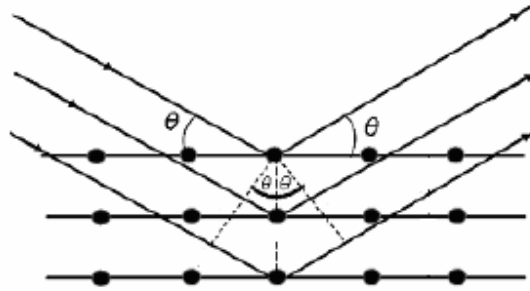


Figura 60: Difração de raios X por um cristal.

Através das medidas de difração de raios X é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos de um material. Quando esses cristais são menores que  $0,1\mu m$  pode-se utilizar a equação de Scherrer para determinar o tamanho médio ( $t$ ) das partículas (CARREÑO et al., 2002; BOSE, THANGADURAI, RAMASAMY, 2006):

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (50)$$

onde,  $\beta$  é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos) e  $K$  é a constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas. Neste trabalho,  $K = 0,9$  e  $\lambda = 1,54$  e os valores apresentados do tamanho do cristalito dão apenas uma idéia da sua ordem de grandeza.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)