

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

REGIANE GORDIA DRABESKI

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO
DEPOSITADOS VIA SPIN-COATING E CARACTERIZAÇÃO DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMO-ÓPTICAS**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2019

REGIANE GORDIA DRABESKI

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO
DEPOSITADOS VIA SPIN-COATING E CARACTERIZAÇÃO DAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMO-ÓPTICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Área de concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniele Toniolo
Dias Ferreira da Rosa

Coorientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de
Souza

PONTA GROSSA

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa
n.71/19

D756 Drabeski, Regiane Gordia

Desenvolvimento de filmes finos de dióxido de estanho depositados via spin-coating e caracterização das propriedades mecânicas e termo-ópticas. / Regiane Gordia Drabeski. 2019.

94 f.; il. 30 cm

Orientadora: Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira da Rosa

Coorientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

1. Filmes finos. 2. Estanho. 3. Difusividade térmica. 4. Semicondutores de óxido metálico. 5. Revestimentos. I. Rosa, Daniele Toniolo Dias Ferreira da. II. Souza, Gelson Biscaia de. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 620.1

Elson Heraldo Ribeiro Junior. CRB-9/1413. 15/10/2019.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº 32/2019

**“DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO DEPOSITADOS
VIA SPIN-COATING E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TERMO-ÓPTICAS”**

por

Regiane Gordia Drabeski

Esta dissertação foi apresentada às 15 horas de **12 de agosto de 2019**, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, com Área de Concentração em Processos de Fabricação e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento (UEM)

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski (UEPG)

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza (UEPG) -
Coorientador

Prof. Dr. Daniele Toniolo Dias Ferreira da
Rosa (UTFPR) - Orientadora



Visto do Coordenador:

Prof. Dr. Gerson Henrique dos Santos
Coordenador do PPGEM
UTFPR - Câmpus Ponta Grossa

- A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE ARQUIVADA NA
SECRETARIA ACADÊMICA -

A vida de quem inventa de voar é paradoxal, todo dia. É o peito eternamente dividido. É chorar porque queria estar lá, sem deixar de querer estar aqui. É ver o céu e o inferno na partida, o pesadelo e o sonho na permanência. É se orgulhar da escolha que te ofereceu mil tesouros e se odiar pela mesma escolha que te subtraiu outras mil pedras preciosas.

Ruth Manus

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e oportunidades.

A Nossa Senhora da Estrada, por toda a proteção durante esses anos de viagem.

Aos meus pais Regina e José Luiz, por todo apoio, incentivo, e paciência nestes três anos.

Ao meu noivo Felipe, paciência e calma durante os muitos dias de estudo.

À minha “mãe científica” Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias por me ensinar a fazer ciência, e com este ato acabei me apaixonando pela fotoacústica.

Ao Adagil Júnior por todo o auxílio no LAPTO para realização de medidas.

Ao Dr. Vinicius Mariani Lenart pela programação e processamento de sinais desenvolvidos e contribuições.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza por todo o auxílio em estudos e técnicas presentes no C-LABMU.

Ao Prof.Dr. Evaldo Toniolo Kubaski e Prof. Dr. Sérgio Tebcherani pelos ensinamentos na produção dos filmes finos.

Ao José Luiz do PPGEM pela ajuda no programa.

Ao Silvio Henrique, técnico do C-LABMU.

À Profa. Dra. Andressa Novatskie o Prof. Dr. Luciano Lourençato pelas contribuições no andamento do trabalho.

À CAPES e CNPQ pelo suporte financeiro.

RESUMO

Drabeski, Regiane Gordia. **Desenvolvimento de filmes finos de óxido de estanho depositados via spin-coating e caracterização das propriedades mecânicas e termo-ópticas**. 2019. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

Os óxidos semicondutores são materiais que vêm ganhando bastante destaque no cenário atual devido a sua importância em painéis solares, sensores de gás, entre outros. Os filmes finos de dióxido de estanho têm grande aplicabilidade devida à sua alta transparência no visível, e também por ser um material abundante em nosso país. No presente trabalho foram preparadas amostras de dióxido de estanho pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini) e nestas realizou-se um tratamento térmico assistido por pressão após a deposição do filme em substrato de vidro pela técnica de *spin coating*. As amostras foram analisadas em: microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia Raman; espectroscopia fotoacústica; técnica fotoacústica da defasagem de dois feixes; e nanoindentação. A microscopia eletrônica de varredura permitiu verificar o crescimento das camadas de SnO₂ no substrato e avaliar a influência do tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) na espessura do filme. A espectroscopia Raman demonstrou que este tratamento não alterou os modos de vibração das moléculas. A espectroscopia fotoacústica mostrou um *blueshift* na banda de absorção referente ao dióxido de estanho, um aumento de hidroxila e um aumento da energia de *gap* após o TTAP. Um perfil de profundidade indicou uma atenuação lenta de sinal fotoacústico relativo ao dióxido de estanho até 140 μm no substrato para a amostra preparada com cinco camadas e com TTAP. O método fotoacústico de separação espectral na fase mostrou um aumento linear da diferença de fase em função dos níveis superiores dos fatores do planejamento fatorial, ou seja, aumento de camada de deposição e tratamento térmico assistido por pressão. A difusividade térmica efetiva média determinada pela técnica fotoacústica da defasagem de dois feixes foi de $\alpha=(0,017\pm0,001)$ cm²/s, que está de acordo com o encontrado na literatura para o dióxido de estanho. As amostras tratadas em TTAP não apresentaram alteração nas propriedades mecânicas. Um estudo estatístico avaliou como ponto ótimo amostras depositadas em cinco camadas com TTAP para produzir um material novo com interação de filme e substrato e com propriedades óticas aumentadas.

Palavras-chave: Fotoacústica. Nanoindentação. Energia de *gap*. Difusividade térmica. Perfil de profundidade.

ABSTRACT

DRABESKI, Regiane Gordia. **Development of tin oxide thin films deposited via spin-coating and characterization of their mechanical and thermo-optical properties.** 2019. 94 p. Thesis (Master's Degree in Mechanical Engineering) - Federal University of Technology - Parana, Ponta Grossa, 2019.

Semiconductor oxides are materials that have been gaining prominence in the current scenario due to their importance in solar panels, gas sensors, among others. The thin films of tin dioxide have great applicability due to their high transparency in the visible range, and for being an abundant material in Brazil. In the present work, solutions of tin dioxide were prepared by the polymeric precursors method (Pechini method) and in these was carried out a pressure-assisted thermal treatment after the film deposition on glass substrate by the spin coating technique. The samples were analyzed by scanning electron microscopy; Raman spectroscopy; photoacoustic spectroscopy; two-beam lag photoacoustic technique; and nanoindentation. Scanning electron microscopy allowed to verify the growth of the SnO₂ layers in the substrate and to evaluate the pressure assisted thermal treatment (PATT) influence on the film thickness. Raman spectroscopy has shown that this treatment did not alter the molecules vibration modules. Photoacoustic spectroscopy showed a blueshift in the absorption band for tin dioxide, along with an increase of hydroxyl bands and an increase of the gap energy after PATT. A depth profile indicated a slow photoacoustic signal attenuation relative to tin dioxide up to 140 μm on the substrate for the 5-layersample and with PATT. The phase-resolved photoacoustic method showed a linear increase of the phase difference as function of the higher levels of the factors of the factorial planning, that is, deposition layer increase and pressure assisted thermal treatment. The average effective thermal diffusivity determined by the photoacoustic technique of the two beam lag was $\alpha = (0.017 \pm 0.001) \text{ cm}^2/\text{s}$ and agree with the literature value for tin dioxide. The samples treated in PATT showed no change in mechanical properties. The statistical analysis pointed out that the five layers with PATT pretended optimal condition to produce a new material with film and substrate interaction and with increased optical properties.

Keywords: Photoacoustic. Nanoindentation. Gap energy. Thermal diffusivity. Depth profile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Absorção e reflexão da radiação na amostra.....	17
Figura 2 - Bandas de energia em Semicondutores	20
Figura 3 - (a) Estrutura atômica de SnO ₂ (b) Organização da estrutura cristalina	21
Figura 4 - (a) Técnica <i>spin-coating</i> , (b) Etapas de formação do filme fino sobre o substrato.....	22
Figura 5 - Ilustração de um transmissor do tipo Fotofone	23
Figura 6 - Difusão térmica da amostra	25
Figura 7 - Expansão térmica da amostra	25
Figura 8 - Flexão termoelástica da amostras	26
Figura 9 - Absorção óptica que é dada pela distância l_{β}	27
Figura 10 - Perfil de profundidade em material de duas camadas	28
Figura 11 - Esquema de célula fotoacústica modelo RG	30
Figura 12 - Esquema de célula para T2F	32
Figura 13 - Método Linear aplicado ao espectro de absorção fotoacústico do catalisador semiconductor Fe/Nb ₂ O ₅ em pó.....	34
Figura 14 - Método da derivada aplicado ao espectro de absorção do catalisador semiconductor Fe/Nb ₂ O ₅ em pó	35
Figura 15 - Vetor do sinal fotoacústico	36
Figura 16 - Composição do espectro em várias fases	37
Figura 17 - Nanoindentador com ponta piramidal	38
Figura 18 - Curva de carga, P versus profundidade, h.....	40
Figura 19 - Matriz planejamento para o cálculo dos efeitos	42
Figura 20 - Fluxograma de obtenção do dióxido de estanho por Pechini.....	44
Figura 21 - Filme fino de SnO ₂ produzido via <i>spin coating</i>	46
Figura 22 - Espectro eletromagnético	47
Figura 23 - Montagem experimental da técnica PAS	48
Figura 24 - Espectro PA de emissão da lâmpada: (a) UV/VIS; (b) IVP; e (c) IVM.....	49
Figura 25 - Montagem experimental para a T2F	50
Figura 26 - Configuração do perfil de profundidade no substrato+SnO ₂ via PAS com diferentes frequências de modulação	51

Figura 27 - MEV/FEG do substrato de vidro, aumento de 3 k x: (a) BSE; (b) SE.....	53
Figura 28 - MEV/FEG dos filmes de SnO ₂ em substrato de vidro: (a e b) 1 camada; (c e d) 2 camadas; (e e f) 3 camadas. Aumentos: (a,b) de 3 kx, (c,d) de 2,5 kx e (e,f) de 12 kx.....	54
Figura 29 - Espessura do filme 5Ccp via MEV/FEG. Aumento de 84.2 kx.....	55
Figura 30 - (a) Espectros Raman das amostras 3Csp, 3Ccp, 5Csp, 5Ccp e o substrato. (b) Espectros Raman para a amostra 5Ccp de 0-300 nm de profundidade	56
Figura 31 - Espectros PA para o SnO ₂ : (a) UV-VIS, (b) IVP e (c) IVM. C= camadas; sp=sem TTAP; cp= com TTAP	58
Figura 32 - Espectro PA UV-VIS em 23 Hz para: (a) vidro e (b) amostra 3Csp+ vidro	60
Figura 33 - Energia de <i>gap</i> determinada para amostra de SnO ₂ (3Csp DUP) métodos: (a) Linear (b) da Derivada.....	62
Figura 34 - Comportamento da área sob a curva em 1860 nm referente a OH combinação e da energia de <i>gap</i> em relação as amostras estudadas.....	64
Figura 35 - Espectros PA- Perfil de profundidade (a) 3Csp, (b) 3Ccp (c) 5Csp e (d) 5Ccp. C=camadas; sp=sem TTAP; cp= com TTAP	66
Figura 36 - Ajustes gaussianos dos espectros PA em 7 Hz para: (a) Vidro, (b) 3Ccp e (c) 5Ccp	67
Figura 37 - Perfil de profundidade em função da área de absorção sob curva de SnO ₂ para amostra 3C picos: (a) S2 e (b) S3; e amostra 5C picos: (c) S2 e (d) S3. C=camadas; sp=sem TTAP; cp= com TTAP.....	68
Figura 38 - (a) Espectro original para amostra 5Ccp e (b) a separação espectral na fase para os picos S1 e V2.....	69
Figura 39 - Fase do Sinal PA entre o pico S1 e o pico V2 para a amostra 5Ccp	70
Figura 40 - (a) Log-log da intensidade do sinal PA versus frequência de modulação (b) Dependência da diferença de fase entre os sinais frontal e traseiro com $l_s\sqrt{\pi f}$	72
Figura 41 - Padrão de indentações no filme em cinco camadas.....	74
Figura 42 - (a) módulo de elasticidade e (b) dureza	75
Figura 43 - Interface vidro-filme.....	76
Figura 44 - Superfície de resposta para a energia de <i>gap</i> gerada pela equação (21).....	78
Figura 45 - Superfície de respostas para a diferença de fase nas amostras.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Definição de parâmetros físicos utilizados na espectroscopia fotoacústica, em que o sub-índice <i>i</i> refere-se aos meios: gás (<i>g</i>), suporte (<i>b</i>), e amostra (<i>s</i>).	29
Tabela 2 - Preparação das amostras e suas duplicatas (DUP) via PF.....	46
Tabela 3 - Espessuras médias dos filmes finos de SnO ₂	56
Tabela 4 - Planejamento fatorial e resposta experimental relativa aos centros de bandas de absorção UV-VIS.	61
Tabela 5 - Planejamento fatorial e resposta experimental energia de <i>gap</i> média entre os métodos linear e derivada.	63
Tabela 6 - Planejamento fatorial e resposta experimental diferença de fase entre o pico S1 e o pico V2.	71
Tabela 7 - Planejamento fatorial e resposta experimental difusividade térmica	73

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C-LabMu	Complexo de Laboratório Multiusuários - UEPG
CCTO	Titanato de Cálcio e Cobre
Co ₃ O ₄	Óxido de Cobalto
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, do inglês <i>Field Emission Gun</i>
IF	Infravermelho
Li ⁺	Lítio
LAPTO	Laboratório multidisciplinar de Propriedades Termo-Ópticas - UTFPR
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OH	Grupo Funcional Presente Nas Bases Dos Hidróxidos
PA	Fotoacústica, do inglês <i>Photoacoustic</i>
PAS	Espectroscopia Fotoacústica, do inglês <i>Photoacoustic Spectroscopy</i>
PF	Planejamento Fatorial
PRPA	Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase, do inglês <i>Phase-Resolved Photoacoustic Method</i>
RG	Modelo Fotoacústico Padrão Rosencwaig e Gersho
SnO ₂	Dióxido de Estanho
T2F	Técnica da Defasagem dos Dois Feixes
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TTAP	Tratamento Térmico Assistido por Pressão
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de Zinco
Fe/Nb ₂ O ₅	Ferro/Pentóxido de Nióbio

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

A	Coeficiente de absorção
B	Coeficiente de absorção óptica
D	Distância entre os planos cristalográficos
C	Constante
C_i	Calor específico
F	Frequência de modulação da radiação incidente
F_c	Frequência de Corte
K_i	Condutividade térmica
N	Número de planos cristalográficos
P_0	Pressão ambiente
T_0	Temperatura ambiente

Letras Gregas

α	Difusividade térmica
α_i	Difusividade Térmica
α_t	Coeficiente de dilatação térmica
Ω	Frequência angular da radiação incidente
Υ	Razão entre os calores específicos do gás à pressão e volumes constantes
ρ_i	Densidade de massa
μ_i	Comprimento de difusão térmica
β	Coeficiente de absorção óptica
l_β	Comprimento de absorção óptica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo Geral:	18
1.1.2 Objetivos Específicos:	18
1.2 JUSTIFICATIVA	18
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 OS SEMICONDUTORES DE DIÓXIDO DE ESTANHO	20
2.2 A TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO <i>SPIN-COATING</i>	21
2.2.1 Modificação dos Filmes finos Via Tratamento Térmico Assistido por Pressão (TTAP)	23
2.3 O SURGIMENTO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	23
2.4 A GERAÇÃO DE SINAL FOTOACÚSTICO	24
2.4.1 Caracterização da Amostra Opaca, Absorvedora e Transparente	26
2.4.2 Caracterização Da Profundidade Amostral	27
2.5 MODELO TEÓRICO	29
2.5.1 Modelo Descrito por Rosencwaig e Gersho (RG) para Difusão Térmica na Amostra	30
2.6 A TÉCNICA DA DEFASAGEM POR DOIS FEIXES (T2F)	31
2.7 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE <i>GAP</i> VIA PAS	33
2.7.1 Método linear	33
2.7.2 Método da Derivada	34
2.8 SEPARAÇÃO DOS ESPECTROS NA FASE PELO MÉTODO FOTOACÚSTICO	35
2.9 NANOINDENTAÇÃO	38
2.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN	40
2.11 PLANEJAMENTO FATORIAL <i>nk</i>	41
3 METODOLOGIA	43
3.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO PRECURSORA	43
3.2 A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA <i>SPIN COATING</i>	44

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	47
3.4 MEDIDA DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA COM A T2F	50
3.5 COMPRIMENTO DE DIFUSÃO TÉRMICA: PERFIL DE PROFUNDIDADE.....	51
3.6 NANOINDENTAÇÃO	51
3.7 TÉCNICAS COMPLEMENTARES	52
3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.7.2 Espectroscopia Raman.....	52
4 RESULTADOS	53
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	53
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
4.3 ESPECTROS FOTOACÚSTICOS	57
4.3.1 Análise da difusão de SnO ₂ no substrato de vidro	65
4.3.2 Separação de espectros na fase	69
4.4 DIFUSIVIDADE TÉRMICA	71
4.5 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE	74
4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	77
5 CONCLUSÃO.....	80
6 PERPESCTIVAS	82
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE A - Modelo RG	90
APÊNDICE B - T2F.....	92

1 INTRODUÇÃO

A evolução dos semicondutores está diretamente ligada à indústria e ao comércio e uma das principais exigências do mercado são equipamentos práticos e portáteis. Os óxidos semicondutores têm grande aplicabilidade em células solares devido à grande procura mundial por energia limpa, eles também são aplicados em catalisadores e como material antirreflexo em superfícies vítreas. Filmes finos são materiais com espessura da ordem de micro até nanômetros e podem ser depositados por diversos métodos, dentre eles o método *spin coating* (LIN et al, 2013; REGAN, 2017).

Dentre os óxidos semicondutores existentes o dióxido de estanho (SnO_2) foi um dos primeiros óxidos condutores transparentes a obter significativa comercialização, devido à sua estabilidade e resistência à limpeza química, possibilitando então que esse óxido se mostre eficiente para células solares, sensores de gás, *displays* de cristal líquido, e transdutores de ondas acústicas. O material semicondutor é depositado em camadas finas, formando a superfície de contato (MORAIS, 2002, p.8). O SnO_2 é obtido com a combinação de dois elementos Sn^{4+} e O^{2-} . O Brasil se apresenta como segundo maior produtor mundial de estanho na forma de cassiterita, cujas reservas possuem mais de 170.000 toneladas.

Os filmes finos de semicondutores possuem uma estrutura altamente porosa e também propriedades eletroquímicas e foto-eletroquímicas relevantes (VINODGOPAL, 1995). Dentre estas propriedades destacam-se: alta condutividade elétrica; alta estabilidade térmica; mecânica; e química. Análises microscópicas ópticas, eletrônica de varredura e de força atômica de filmes finos de SnO_2 mostraram que grande parte destes filmes são homogêneos, com baixa rugosidade, e adequados para diversas aplicações, como sensores e eletrodos transparentes, pois sua transmitância é cerca de 90% no espectro visível (SANTOS et al, 2001).

As análises de espectroscopia de óxidos semicondutores têm se mostrado como métodos versáteis para o estudo de filmes finos, pois quando ocorrem mudanças em algumas variáveis do processo de preparação, influencia-se diretamente nas propriedades termo-ópticas e mecânicas do material. Algumas das principais propriedades estudadas destes materiais, relacionadas com sua preparação e composição são: estabilidade; seletividade; resistência mecânica;

condutividade elétrica; e condutividade térmica (KAMBLE et al, 2017; FIGUEIREDO et al, 1987).

As características dos filmes finos geralmente são afetadas por condições de preparação, como os métodos de deposição, a pressão durante a produção, a temperatura do substrato e os tipos de substratos. Entre estes fatores, um dos mais importantes é a composição do substrato que afeta diretamente a qualidade do filme fino (KAUR et al, 2017).

A eficiência do material dependerá da alta taxa de absorção térmica e baixa emissão. Extensas pesquisas vêm sendo realizadas na área de células solares com o SnO₂. Trabalhos como dos autores Chavarría-Castillo et al (2016) e Huang et al (2017), ressaltam a grande importância destes materiais em aplicações optoeletrônicas, e o apresentam como oportunidade de baixar o preço da energia solar usando uma pequena quantidade de tecnologias e nano materiais durante o processo de fabricação.

Os filmes finos de óxido de estanho se mostram estáveis em atmosfera padrão, sendo um material quimicamente inerte, mecanicamente duro e que pode resistir a altas temperaturas. As aplicações de SnO₂ cresceram cerca de 50% desde 2009 (REGAN, 2017; CHAVARRÍA-CASTILLO et al, 2016).

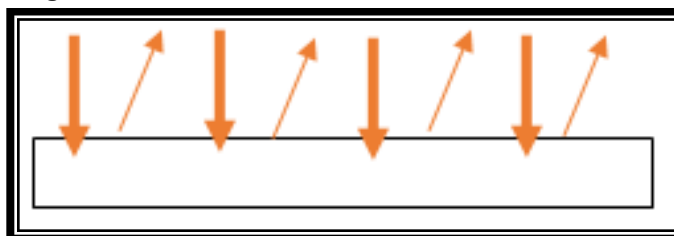
Desta forma, devido as suas características elétricas, mecânica, óptica e térmica, as nanoestruturas apresentam um grande potencial na obtenção de materiais com propriedades melhoradas. Independente da técnica de deposição, o tamanho do grão, a morfologia, a composição e a direção de crescimento são fatores críticos na síntese dos Sistemas Químicos Integrados (SQI), pois estes parâmetros são responsáveis pela funcionalidade dos dispositivos.

Neste contexto, qualquer estudo das propriedades térmicas desses materiais deverá refletir particularidades sobre a sua microestrutura. É neste ponto que o estudo das propriedades termo-ópticas, como difusividade térmica (α) e energia de *gap*, constitui um papel importante. Uma forma versátil de se obter estas propriedades termo-ópticas é via técnica fotoacústica (PA). As técnicas de análises fotoacústicas são técnicas não destrutivas, e estas dependem da detecção de ondas térmicas ou acústicas geradas pela absorção de radiação eletromagnética do material. Muitos esquemas de detecção foram desenvolvidos no passado e que hoje permitem com que esta detecção seja altamente sensível e com resultados relevantes (YU et al, 2018; COUFAL, 1984).

Os materiais semicondutores comportam-se de diferentes maneiras quando recebem calor. O princípio físico básico do efeito fototérmico é que o estado térmico de uma amostra pode ser mudado através de luz incidente sobre ela (DIAS, 2001). O modo de preparo, a dopagem e as impurezas em materiais como óxidos semicondutores podem ser detectadas através das bandas de absorção por comparação de espectros e da difusividade térmica, bem como podem resultar em uma forma de controle de qualidade de certos componentes, nos quais a otimização depende de uma pequena ou grande propagação de calor.

Da radiação incidente no material uma parte é absorvida e outra parte refletida, conforme a Figura 1. Quando absorvida, a radiação interage diretamente com os átomos superficiais do material e posteriormente interage com o restante da amostra. Do ponto de vista microscópico, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida, excita um estado eletrônico da molécula (para a luz visível ou ultravioleta), ou vibracional (infravermelha). O elétron excitado é promovido a níveis mais elevados de energia, excitando, assim, toda a molécula (DIAS, 2001).

Figura 1- Absorção e reflexão da radiação na amostra



Fonte: Autoria Própria

Em diferentes locais da amostra, ocorrem dois processos distintos através de transferência de calor: a difusão térmica; e a expansão térmica. Na difusão térmica o calor se transmite por condução térmica. Por outro lado, na expansão térmica, a amostra funciona como um pistão, iniciando um processo de expansão e contração do gás, aprisionado na câmara PA, gerando então um sinal acústico.

Para filmes finos de SnO_2 , depositados via *spin-coating* em substrato de vidro, não foram encontrados trabalhos na literatura, até o momento, com análises de perfil de profundidade, de espectroscopia com conseqüente análises ópticas e de propriedades térmica e mecânica dos filmes, o que evidencia a importância desta pesquisa no mercado de semicondutores.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral:

- Produzir filmes finos de SnO₂ pelo método de *spin coating* e analisar suas propriedades termo-ópticas e mecânicas.

1.1.2 Objetivos Específicos:

- Preparar as amostras de SnO₂ em substrato de vidro via *spin coating* usando um planejamento fatorial 2².
- Avaliar a morfologia das camadas de filmes depositadas via MEV/FEG e sua composição química por espectroscopia Raman;
- Analisar intensidade e fase do sinal fotoacústico por espectroscopia fotoacústica;
- Estimar a energia de *gap* do material via espectroscopia fotoacústica.
- Realizar um perfil de profundidade para avaliar possível difusão para o substrato
- Estudar a difusividade térmica dos filmes finos de SnO₂ determinada com a técnica de defasagem dos dois feixes;
- Caracterizar as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) do material por nanoindentação;
- Avaliar a funcionalidade dos filmes finos com base em suas propriedades termo-ópticas.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os filmes finos de óxidos semicondutores têm grande importância na aplicação de lentes e vidros, fornecendo a eles propriedades antirreflexivas. Os revestimentos que possuem tais propriedades tornam-se relevantes na medida em que se consegue baixar o custo de produção e obter ganhos na eficiência. O dióxido de estanho (SnO₂) dopado com diversos elementos é utilizado como alternativa para

substituir o óxido de índio e estanho (ITO) uma vez que o índio é pouco abundante na natureza.

Os semicondutores de SnO_2 aumentam a absorção de luz, melhorando a transmitância óptica e térmica. Espera-se desenvolver novos materiais com propriedades termo-ópticas, modificadas e melhoradas.

A caracterização ocorreu através de técnicas fotoacústicas, como a espectroscopia fotoacústica (PAS, do inglês *Photoacoustic Spectroscopy*) e a técnica de defasagem dos dois feixes (T2F) que monitoram a distribuição de calor incidente nas amostras, e seu comportamento posterior. A otimização do preparo dos filmes foi realizada, via planejamento fatorial, por avaliação de respostas fotoacústicas como: absorção óptica; energia de *gap*; diferença de fase; e a difusividade térmica. Além destas variáveis foram analisadas propriedades mecânicas como: dureza; e módulo de elasticidade.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é dividido em cinco capítulos, sendo que o primeiro de introdução apresentou uma breve narrativa com respeito a importância do material estudado e as técnicas envolvidas, na produção e caracterização dos filmes finos, bem como suas principais aplicações.

O segundo capítulo traz a revisão bibliográfica, com os métodos de análise e suas constantes evoluções, também descreve a forma de produção dos filmes finos em substrato, além de variáveis alotrópicas e a ligação química do SnO_2 .

No capítulo três faz-se a apresentação dos métodos que serão utilizados para obter os resultados esperados.

No quarto capítulo os resultados encontrados são apresentados e discutidos.

E por fim, mas não menos importante, o quinto capítulo apresenta as conclusões a respeito desta pesquisa aplicada. As perspectivas com relação a esta pesquisa são avaliadas no sexto capítulo, e em seguida são apresentadas as referências bibliográficas. Os Apêndices A e B apresentam, resumidamente, as soluções matemáticas relacionadas aos modelos teóricos apresentados no capítulo 2.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

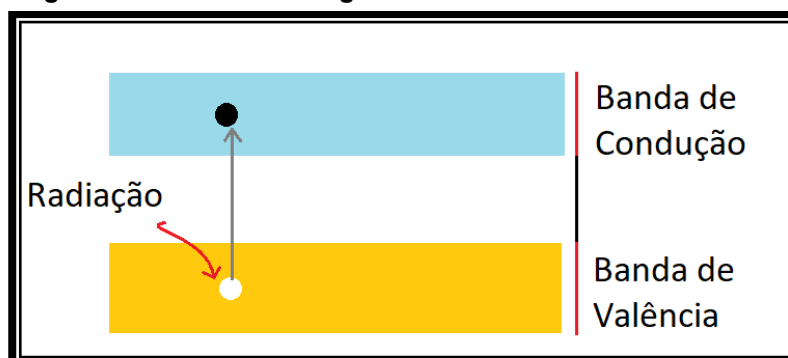
O capítulo apresenta a revisão teórica do material estudado, suas formas alotrópicas, e características como semicondutor, assim como a técnica de produção dos filmes finos de SnO₂ e a análise histórica da espectroscopia fotoacústica, técnica fundamental para o estudo dos filmes finos neste trabalho.

2.1 OS SEMICONDUTORES DE DIÓXIDO DE ESTANHO

Os elétrons presentes em um átomo assumem apenas valores discretos de energia de ligação com o núcleo atômico. Isso forma uma banda que pode ser entendida como uma faixa contínua de valores de energia para o elétron. Conforme a temperatura aumenta, a partir de 0 K, os elétrons dos materiais adquirirão energia térmica, e então são excitados e passam do seu estado de menor energia na banda de valência (BV) para um estado de maior energia na banda de condução (BC). A distância em energia entre essas duas bandas é denominada *gap* que caracteriza a energia (E_g) necessária para os elétrons saltarem de uma banda à outra.

A Figura 2 mostra uma representação das bandas de energia em semicondutores. Um semicondutor é um material que apresenta uma BV completamente preenchida à temperatura de zero absoluto (0°K), e BC completamente vazia. Nestas condições o material é considerado isolante, logo não pode conduzir corrente elétrica. Materiais semicondutores de *gap* largo são promissoras candidatas para aplicações tecnológicas, como optoeletrônica, micro e nano eletrônica e spintrônica.

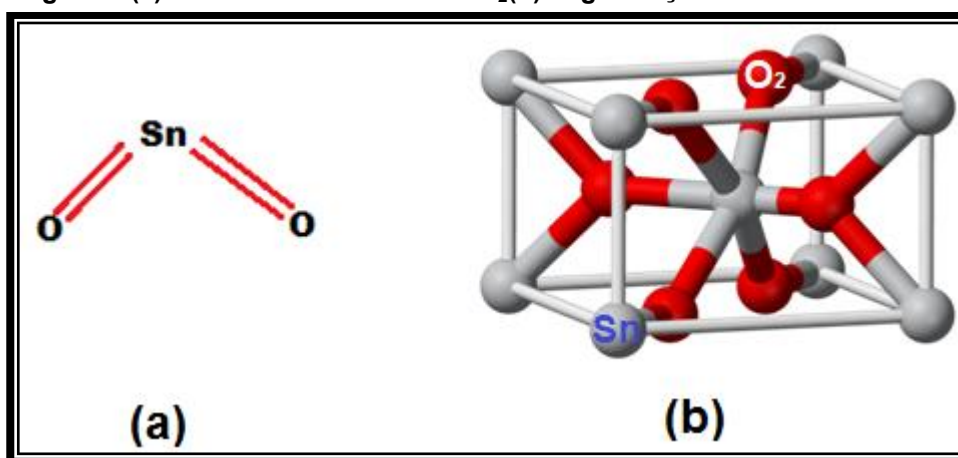
Figura 2- Bandas de energia em Semicondutores



Fonte: Autoria Própria

O SnO_2 é um óxido semicondutor de *gap* largo que vem recebendo grande atenção de pesquisadores e ele é obtido pela ligação de dois átomos de oxigênio, que é um material não metálico, e um de estanho que é metálico. Entre ambos os materiais ocorre uma ligação covalente com compartilhamento de elétrons, conforme mostra a Figura 3 onde as esferas vermelhas representam o oxigênio e as cinza o estanho (SCALVI et al, 1998). Cerca de 78,7% da massa do SnO_2 é formada por estanho e 21,3% de oxigênio. O SnO_2 apresenta como semicondutor uma energia de *gap* $E_g > 3,7$ eV, para duas vacâncias de oxigênio (AFUYONI et al, 2011).

Figura 3-(a) Estrutura atômica de SnO_2 (b) Organização da estrutura cristalina



Fonte: a) Autoria própria b) Bang (2019).

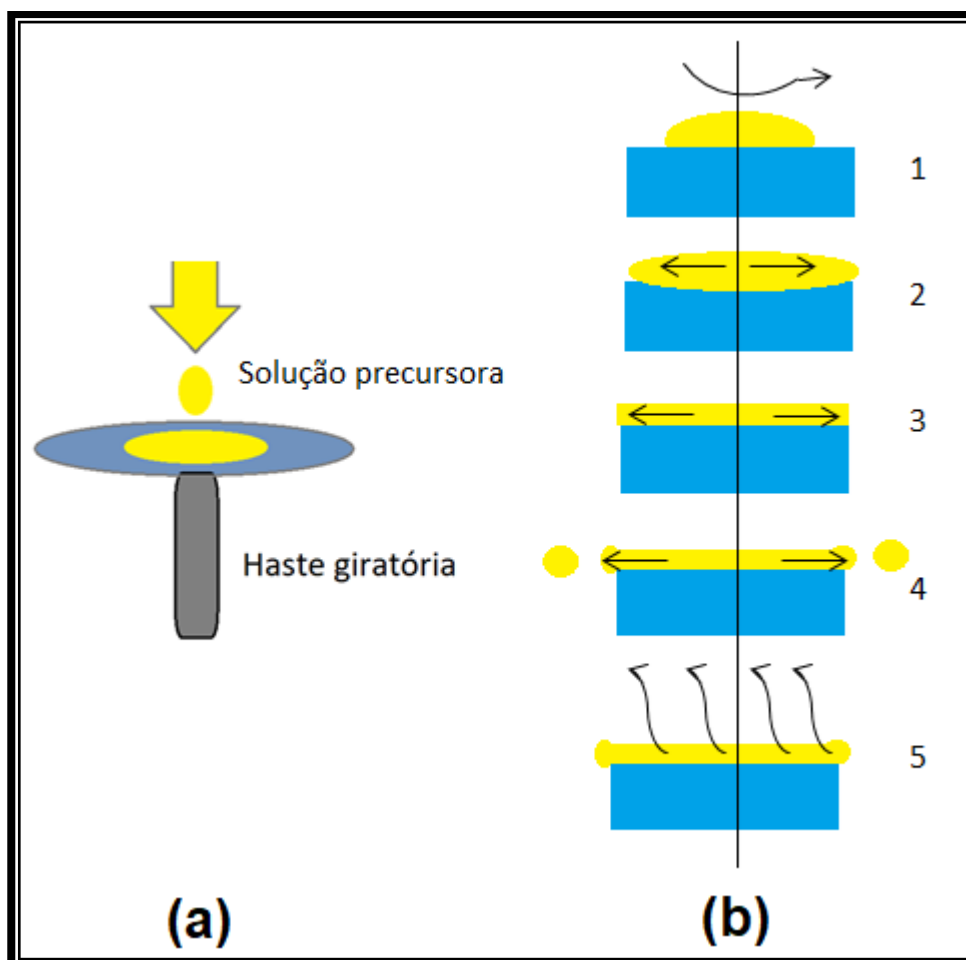
A pesquisa de Meira (2013) utilizando óxidos semicondutores de óxido de zinco (ZnO) se destaca pelos resultados da determinação de parâmetros térmicos e ópticos e mostra que a energia de *gap* do semicondutor varia conforme a técnica de produção do filme fino. Portanto, propriedades termo-ópticas pré-estabelecidas para óxidos semicondutores devem ser reavaliadas conforme a técnica de deposição e substrato escolhido.

2.2 A TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO *SPIN-COATING*

Há vários métodos de deposição para se obter os filmes finos, entre eles destacam-se a deposição por: vapor; laser pulsado; spray de pirolipólise; e pulverização reativa (*sputtering*). O processo *spin coating*, representado na Figura 4, também se mostra eficiente para deposição de filmes finos, com a vantagem de apresentar menor custo.

Os filmes obtidos por *spin coating* são produzidos depositando-se uma pequena quantidade de material líquido no centro do substrato, conforme Figura 4(a) e etapa 1 da Figura 4(b). Então este substrato, contendo o material líquido, é sucessivamente posto em rotação até altas velocidades, conforme Etapas 2-4 da Figura 4(b) (entre 3000 e 7000 rpm). Um filme fino é produzido, com baixa rugosidade, após o recozimento do material composto, conforme Etapa 5 da Figura 4(b) (SIGAUD, 2005). Entretanto, uma desvantagem desse método é que qualquer alteração na velocidade de rotação durante o processo acarreta em variações drásticas no filme como ranhuras e má formação (SIGAUD, 2005; MAROUF, 2016).

Figura 4-(a) Técnica *spin-coating*, (b) Etapas de formação do filme fino sobre o substrato.



Fonte: Autoria Própria

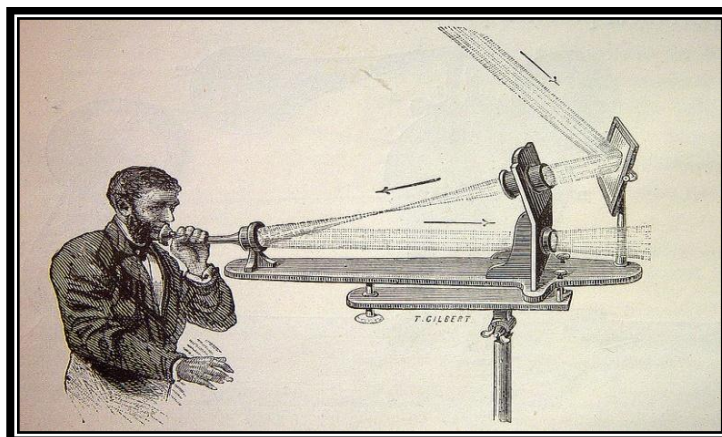
2.2.1 Modificação dos Filmes finos Via Tratamento Térmico Assistido por Pressão (TTAP)

O tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) foi desenvolvido por Sequinel e colaboradores (TEBCHERANI et al, 2008; BERGER et al, 2008). O TTAP consiste em colocar as amostras em uma câmara hermeticamente fechada com temperatura e pressão constantes durante o tempo de tratamento. Inicialmente, a metodologia foi investigada para a produção de filmes finos de óxido de cobalto III (Co_3O_4), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) (CAVA et al, 2010-a; CAVA et al, 2009; CAVA et al, 2010-b SEQUINEL et al, 2011). Nesses trabalhos, foi possível verificar que os filmes com TTAP possuem propriedades mecânicas e de dureza diferenciadas em relação aos filmes obtidos por métodos convencionais (TEBCHERANI et al, 2008). Portanto, no presente trabalho o método TTAP foi utilizado para avaliar os efeitos nas propriedades termo-ópticas e mecânicas dos filmes finos de SnO_2 , depositado em substrato de vidro via *spin coating*.

2.3 O SURGIMENTO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

No século XVIII, durante o desenvolvimento do telefone, Alexander Graham Bell notou um fenômeno relevante em seus aparelhos. O fenômeno ocorria quando uma luz incidente no material sólido dentro de uma célula gerava perturbações no ar ao seu redor, aparelho representado conforme a Figura 5, e conseqüentemente um som podia ser ouvido por meio de um tubo ligado a célula (BELL, 1880).

Figura 5- Ilustração de um transmissor do tipo Fotofone



Fonte: Rosenwaig (1989)

Posteriormente, Graham Bell utilizou o mesmo equipamento para estudar líquidos e gases em células fechadas, e este estudo recebeu o nome de efeito fotoacústico. Graham Bell não possuía equipamentos detectores, era o próprio ouvido que analisava os sons provenientes da absorção de luz do material, o que impossibilitava a qualidade dos dados adquiridos. Segundo ele o que realmente influenciava na qualidade do som era a intensidade de luz que o material poderia absorver. Reescrevendo em termos atuais, a intensidade do sinal gerado depende da absorção óptica das amostras (Dias, 2005).

Diante do conceito exposto por Graham Bell, outro pesquisador conhecido como Lord Rayleigh (1881), teve interesse em compreender a técnica, e afirmou o seguinte: “a fonte primária do sinal fotoacústico em discos finos e flexíveis é dada por sua vibração mecânica como consequência do aquecimento desigual gerado ao ser iluminado periodicamente” concordando com a explicação de Graham Bell.

Como a obtenção de dados era difícil, o efeito fotoacústico foi deixado de lado por algum tempo, e somente meio século depois, com a invenção do microfone, este efeito voltou a chamar a atenção dos pesquisadores.

Nos anos 70 três pesquisadores apresentaram um modelo de célula fotoacústica que se aplica aos materiais sólidos. Estes pesquisadores foram: Parker, Rosencwaig e Gersho (ROSENWAIG, GERSHO, 1975). A teoria foi descrita de forma a mostrar o mecanismo capaz de gerar este tipo de sinal fotoacústico que é a geração de calor, ou seja, energia térmica na camada de gás aprisionada na célula e a superfície das amostras. O efeito passou então a ser utilizado na pesquisa científica, em diversas áreas, como uma ferramenta de caracterização térmica e óptica dos materiais.

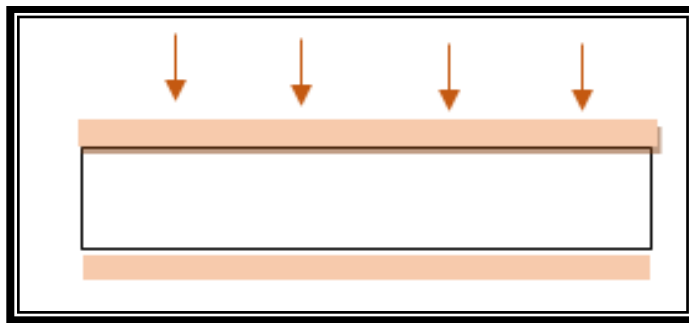
2.4 A GERAÇÃO DE SINAL FOTOACÚSTICO

O efeito fotoacústico surge da interação da luz com a matéria que ocorre com a incidência da luz modulada na superfície do material em estudo. Este recebe radiação eletromagnética e gera calor. Para uma amostra confinada dentro de uma célula fotoacústica, ao receber a luz modulada, a geração de calor também será modulada, gerando variação de pressão na célula, e esta variação pode ser detectada por um microfone acoplado a ela. O sinal fotoacústico pode ser gerado

por três mecanismos: Difusão térmica (Figura 6); Expansão térmica (Figura 7); e Flexão termoelástica (Figura 8). A seguir é representada uma breve descrição destes mecanismos:

- I. Difusão Térmica (Figura 6): No processo de transferência periódica de calor da amostra para o gás, gera-se uma onda térmica, que se distribui até atingir a junção amostras-gás. Quando o gás recebe calor periódico expande e contrai gerando a onda acústica, tal fenômeno depende da difusividade térmica do material.

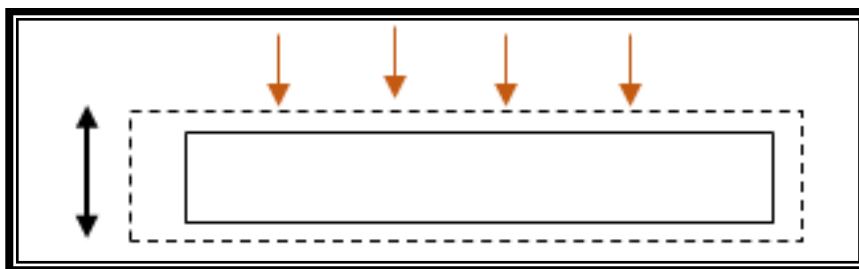
Figura 6- Difusão térmica da amostra



Fonte: Aatoria Própria

- II. Expansão Térmica (Figura 7): A própria amostra expande e contrai devida a absorção de luz e aquecimento periódico, provocando variações de pressão no gás do interior da célula, e conseqüentemente ondas acústicas. Neste exemplo a intensidade do sinal fotoacústico gerado depende do coeficiente de expansão térmica do material.

Figura 7- Expansão térmica da amostra

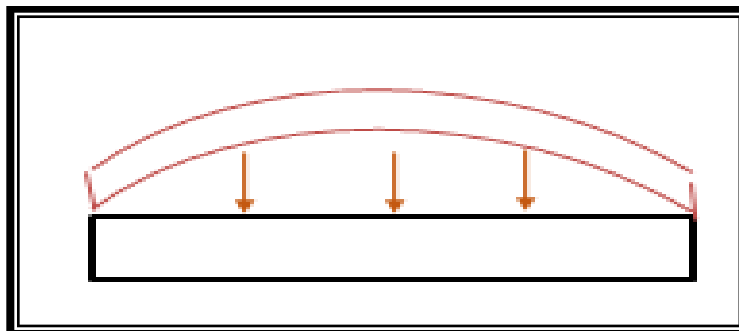


Fonte: Aatoria Própria

- III. Flexão Termoelástica (Figura 8): Para este mecanismo ocorrer, as bordas da amostra devem estar fixas na extremidade da célula. Quando o material recebe a luz modulada proveniente de uma fonte concentrada ou focalizada, ocorre sua flexão e em conseqüência é gerada a onda acústica. A

transferência de calor para o gás ocorre a partir da dilatação térmica não uniforme do material (OLENKA, 1999).

Figura 8- Flexão termoelástica das amostras



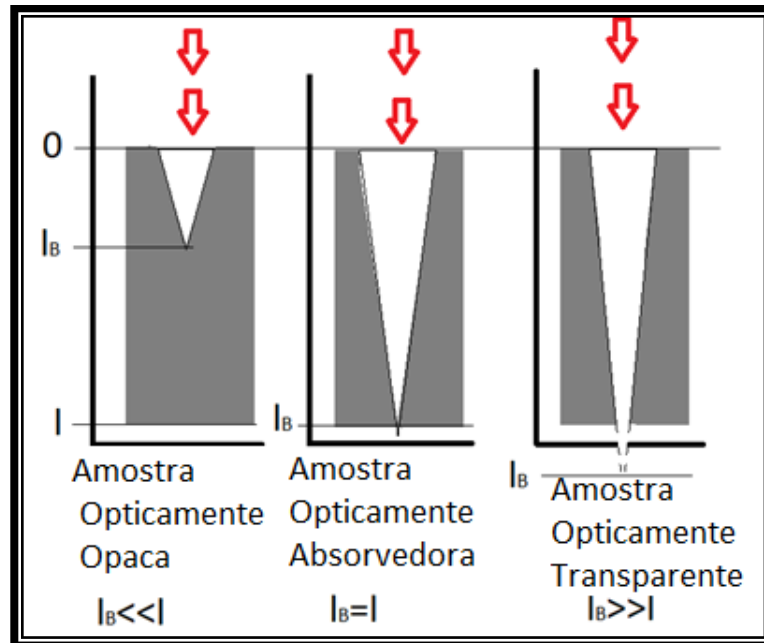
Fonte: Autoria Própria

No momento em que o material é investigado via técnica fotoacústica, pode-se gerar o efeito fotoacústico por um dos três mecanismos citados anteriormente, ou pela combinação de mais de um mecanismo.

2.4.1 Caracterização da Amostra Opaca, Absorvedora e Transparente

Ao penetrar na amostra, a intensidade do feixe luminoso enfraquece segundo uma lei exponencial conhecida como Lei de Beere o comprimento de absorção óptica l_{β} é a distância percorrida pela radiação na amostra até atingir $1/e$ da radiação incidente, caracterizando assim a absorção óptica (β) do material. A amostra pode ser caracterizada em função da distância l_{β} , especificando seu caráter óptico, conforme mostra o esquema da Figura 9. Portanto, a Figura 9 representa a interação de luz com a amostra e o enfraquecimento do feixe relacionado pela distância l_{β} . Parte da radiação que é absorvida pelo material, no caso a luz visível e a ultravioleta, tem a capacidade de excitar um estado eletrônico da molécula. Por outro lado, para o infravermelho, o estado excitado é o vibracional. Quando o elétron retorna ao estado fundamental e a radiação emitida é na forma de calor, pode ocorrer excitação dos estados vibracionais, gerando uma elevação da temperatura da amostra.

Figura 9- Absorção óptica que é dada pela distância l_β



Fonte: Autoria Própria

2.4.2 Caracterização Da Profundidade Amostral

A difusão térmica em dado material pode ser afetada pelas imperfeições na sua estrutura, e pelo grau de cristalinidade (ZIEGLER; HASSELMAN, 1981). Para analisar esta possível mudança mede-se uma grandeza chamada difusividade térmica (α) medida em cm^2/s , que avalia a velocidade com que o calor se propaga num meio, caracterizando fisicamente esse meio (CARVALHO et al, 2013; OLENKA, 1999).

Na amostra, somente os pontos que estão dentro do comprimento de difusão térmica (μ) são capazes de gerar calor, e a análise dessa transmissão é dada por $\mu_i = (2\alpha_i/\omega)^{1/2}$, em que $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência de modulação da luz incidente. Este parâmetro é definido como o ponto onde a amplitude da oscilação térmica se atenua até o ponto $1/e$.

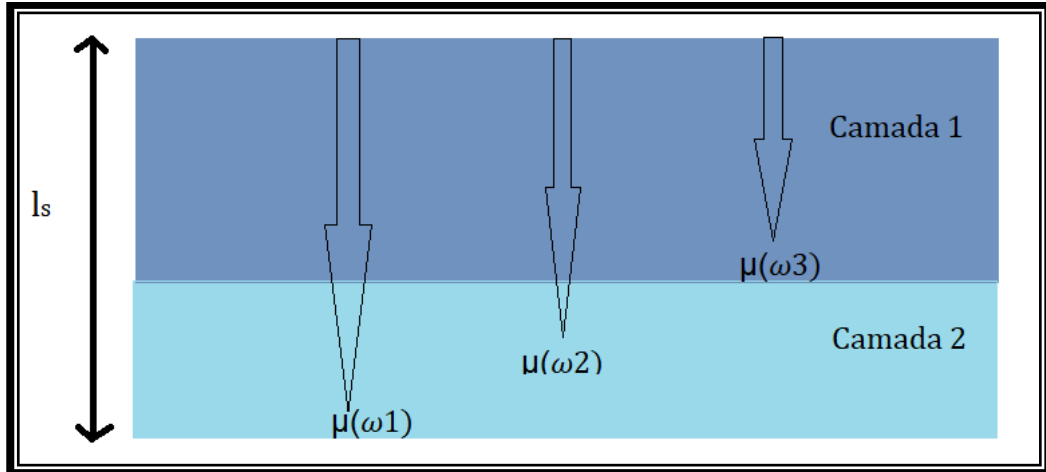
Assim como o parâmetro óptico, l_β caracteriza a amostra em três casos para sua espessura óptica, o parâmetro térmico μ_s classifica o material em duas categorias de espessura térmica:

$\mu_s \ll l_s$ a amostra é considerada termicamente grossa,

$\mu_s \gg l_s$ a amostra é considerada termicamente fina.

Variando a frequência de modulação, é possível analisar o perfil da profundidade do material, por exemplo, de uma dada amostra com duas camadas e espectros distintos, como mostra a Figura 10 (ASTRATH et al, 2010).

Figura 10- Perfil de profundidade em material de duas camadas



Fonte: Autoria Própria

Quanto maior a frequência de modulação da radiação incidida na amostra para a excitação, mais próxima da superfície será a camada que gerará o sinal fotoacústico a ser detectado. Se a frequência de modulação for baixa, o sinal será gerado pela contribuição de todo volume da amostra (DIAS, 2001).

Essa variação de μ com a frequência de modulação permite que a amostra passe de termicamente fina para termicamente grossa, apenas aumentando a frequência de modulação da luz. Denomina-se como frequência de corte (f_c) a frequência na qual ocorre essa transição (ROSENCWAIG, 1976; HELANDER et al, 1981; MANSANARES et al, 1990). A frequência de corte é definida matematicamente por:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l^2}. \quad (1)$$

Com a equação 1 pode-se definir em que região de espessura térmica a amostra está, ou seja, se será termicamente grossa ou termicamente fina, através da faixa de frequência de modulação medida ou pela espessura da amostra, pois a frequência de corte f_c tem dependência com estas grandezas.

2.5 MODELO TEÓRICO

O modelo para se estudar o efeito fotoacústico por meio de difusão térmica em amostras sólidas foi proposto por Rosencwaig e Gersho em 1976. As grandezas consideradas no efeito fotoacústico podem ser classificadas em térmicas, ópticas e geométricas, constituindo a base da teoria, para o modelo fotoacústico (Tabela 1), e serão aplicadas no decorrer do trabalho.

Tabela 1: Definição de parâmetros físicos utilizados na espectroscopia fotoacústica, em que o sub-índice i refere-se aos meios: gás (g), suporte (b), e amostra (s).

Parâmetro	Denominação
K_i	Condutividade térmica
ρ_i	Densidade de massa
C_i	Calor específico
$\alpha_i = \frac{K_i}{\rho_i C_i}$	Difusividade térmica
F	Frequência de modulação da radiação incidente na célula
$f_c = \frac{\alpha}{\pi l_s^2}$	Frequência de corte
$\omega = 2\pi f$	Frequência angular da radiação incidente
$a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{1/2}$	Coefficiente de difusão térmica
$\mu_i = (1/a_i)$	Comprimento de difusão térmica
$\sigma_i = (1 + j)\alpha_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica
$\gamma = \left(\frac{C_p}{C_v}\right)$	Razão entre os calores específicos do gás à pressão e volumes constantes
β	Coefficiente de absorção óptica
$l_\beta = \frac{1}{\beta}$	Comprimento de absorção óptica
P_0	Pressão ambiente
T_0	Temperatura Ambiente
α_t	Coefficiente de dilatação térmica

Fonte: Autoria Própria

2.5.1 Modelo Descrito por Rosencwaig e Gersho (RG) para Difusão Térmica na Amostra

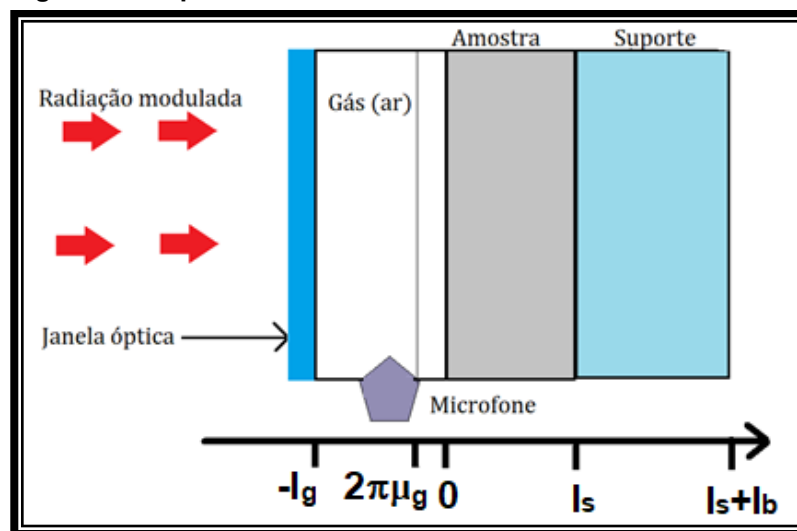
No ano de 1973, após diversos estudos com gases, Parker concluiu que a difusão térmica está envolvida com a geração de um sinal fotoacústico, sendo que a intensidade deste depende da potência de luminosidade. O sinal depende da frequência de modulação da luz que está incidindo na superfície da amostra, e também do comprimento de difusão térmico μ .

A intensidade da luz absorvida é dada pela conhecida Lei de Beer:

$$I(x, t) = I(t)e^{-\beta x}. \quad (2)$$

Rosencwaig e Gersho (RG) resolveram a equação de difusão térmica para três meios: ar; suporte; e amostra, como representado na Figura 11, em que l_i representa o comprimento em cm para cada meio considerado.

Figura 11-Esquema de célula fotoacústica modelo RG



Fonte: Autoria Própria

Nesta célula para casos unidimensionais define-se a seguinte equação de difusão de calor:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0. \quad (3)$$

Esta é uma equação diferencial de primeira ordem em que $f(x,t) = (1/K_i)(\partial/\partial x)I(x,t)$ e representa os termos da fonte de calor. O modelo RG considera que apenas a amostra absorve a radiação incidente. O sistema padrão da

Figura 11 é descrito por equações diferenciais acopladas e é matematicamente modelado para encontrar a flutuação de temperatura nas interfaces. No APÊNDICE A encontram-se as equações principais necessárias para encontrar a flutuação de temperatura na interface amostra-gás $\theta(0)$.

No modelo de RG, se considera que o tamanho da coluna de gás que contribui para a geração do efeito fotoacústico é dada por $2\pi\mu_g$, em que μ_g é o comprimento de difusão térmico do gás. A coluna de gás assume o papel do pistão térmico durante a transformação adiabática. A pressão exercida pela onda acústica no interior da célula fotoacústica é devido a um movimento periódico do pistão e é calculada a partir da lei do gás adiabático (DIAS, 2005). O resultado para a variação de pressão é:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 \theta(0)}{l_g \sigma_g T_0} e^{i\omega t} . \quad (4)$$

O sinal fotoacústico é a parte não temporal de δP , equação 4. As variáveis P_0 e T_0 são a pressão ambiente e a temperatura média na amostra, respectivamente. O parâmetro $\gamma = C_p/C_v$ é a razão entre os calores específicos a pressão e a volume constantes e $\theta(0)$ é a flutuação de temperatura na interface amostra-gás dada pela equação A.7 do Apêndice A.

A versatilidade e disseminação das técnicas fotoacústicas se mostram importantes e promissoras na caracterização de materiais em especial os filmes finos. Desde a década 90 como em Schneider (1996) até as avaliações de Meira (2013), que caracterizam filmes finos via técnicas fotoacústicas.

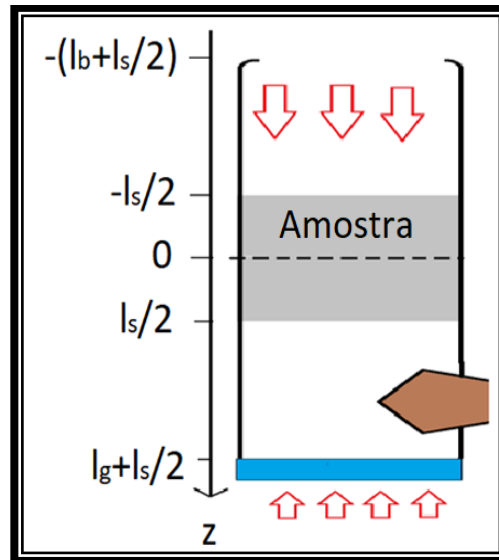
2.6 A TÉCNICA DA DEFASAGEM POR DOIS FEIXES (T2F)

Esta técnica, desenvolvida em 1985 (PESSOA, 1985), relaciona a interação de luz por absorção dianteira e traseira na amostra. A diferença de fase ($\Delta\psi$) entre os sinais frontais e traseiros viabilizam a determinação da difusividade térmica do material. A Figura 12 apresenta o esquema de célula de dois feixes. Quando a luz modulada incide na janela a absorção é denominada dianteira e quando incide no material é denominada absorção traseira.

Quando a incidência é dianteira, a absorção até uma profundidade Z é dada pela Lei de Beer com os parâmetros geométricos sendo analisados, conforme a equação 5:

$$I(z) = I_0(1 - e^{-\beta(\frac{l_s}{2}-z)}). \quad (5)$$

Figura 12- Esquema de célula para T2F



Fonte: Autoria Própria

A solução geral para a geometria, representada pela Figura 12, encontra-se disponível no Apêndice B. A partir das condições de contorno necessárias determina-se a equação B.13 que fornece a razão entre os sinais frontais e traseiros, os provenientes desta resultam na diferença de fase dada pela equação:

$$tg(\Delta\psi) = tgh(l_s a_s) \times tg(l_s a_s), \quad (6)$$

em que:

$$\Delta\Psi = \phi_F - \phi_T. \quad (7)$$

Ao medir os sinais fotoacústicos frontais e traseiros, conseqüentemente a fase dos sinais ϕ_F e ϕ_T respectivamente, e conhecendo a espessura da amostra, determina-se o coeficiente de difusão térmica (a_s). Com uma medida única da frequência de modulação é possível medir a difusividade térmica do material pela relação:

$$\alpha = \pi f \left(\frac{l_s}{z} \right)^2, \quad (8)$$

em que $z = l_s a_s$.

A T2F tem sido aplicada desde amostras opticamente opacas como semicondutores até amostras opticamente transparentes como vidros, polímeros e filmes finos. Para amostras com alto coeficiente de expansão, como polímeros e alguns vidros, a técnica é aplicável somente em baixas frequências de modulação.

2.7 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE GAPVIAPAS

Durante a execução deste trabalho foram usados dois métodos diferentes para estimar a energia de *gap*, são estes o método linear, e o método da derivada, apresentados a seguir.

2.7.1 Método linear

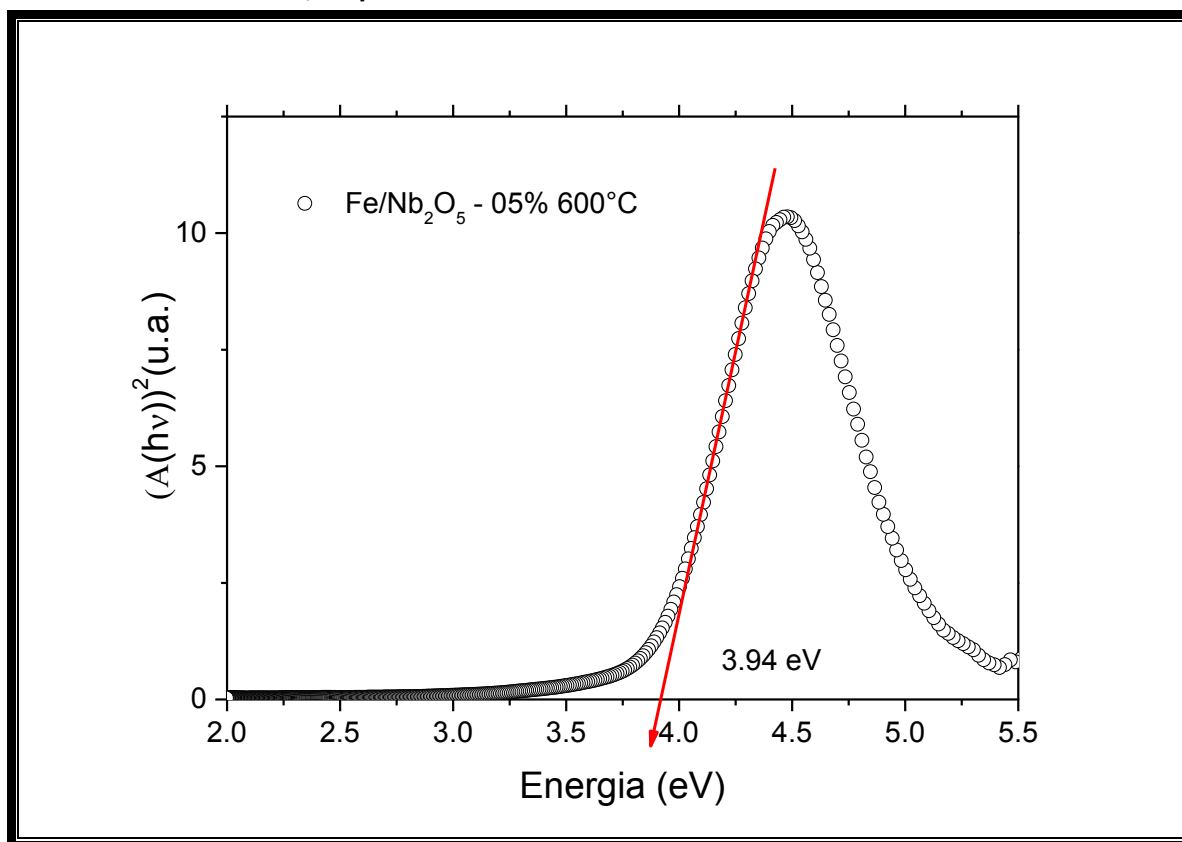
Com base no espectro fotoacústico medido e normalizado, é possível calcular a energia de *gap* usando a intensidade do sinal fotoacústico (MEIRA, 2016). A energia de *gap*, para transições diretas, pode ser estimada usando a equação:

$$(A(h\nu))^2 = C(h\nu - E_g), \quad (9)$$

em que A é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, e C é uma constante. Portanto, o gráfico de $(A(h\nu))^2$ em função da energia do fóton fornece o *gap* de energia na interseção do eixo X.

Como exemplo, a Figura 13 apresenta o gráfico de $(A(h\nu))^2$ em função da energia do fóton para um sistema catalisador semiconductor Fe/Nb₂O₅ imobilizado na forma em pó, com carga nominal de metal 0,5% e calcinado à 600 °C (FIDELIS et al, 2019), em que a extrapolação da reta gerada pela equação (9), e a intersecção com o eixo X estima $E_g = h\nu$.

Figura 13- Método Linear aplicado ao espectro de absorção fotoacústico do catalisador semicondutor Fe/Nb₂O₅ em pó



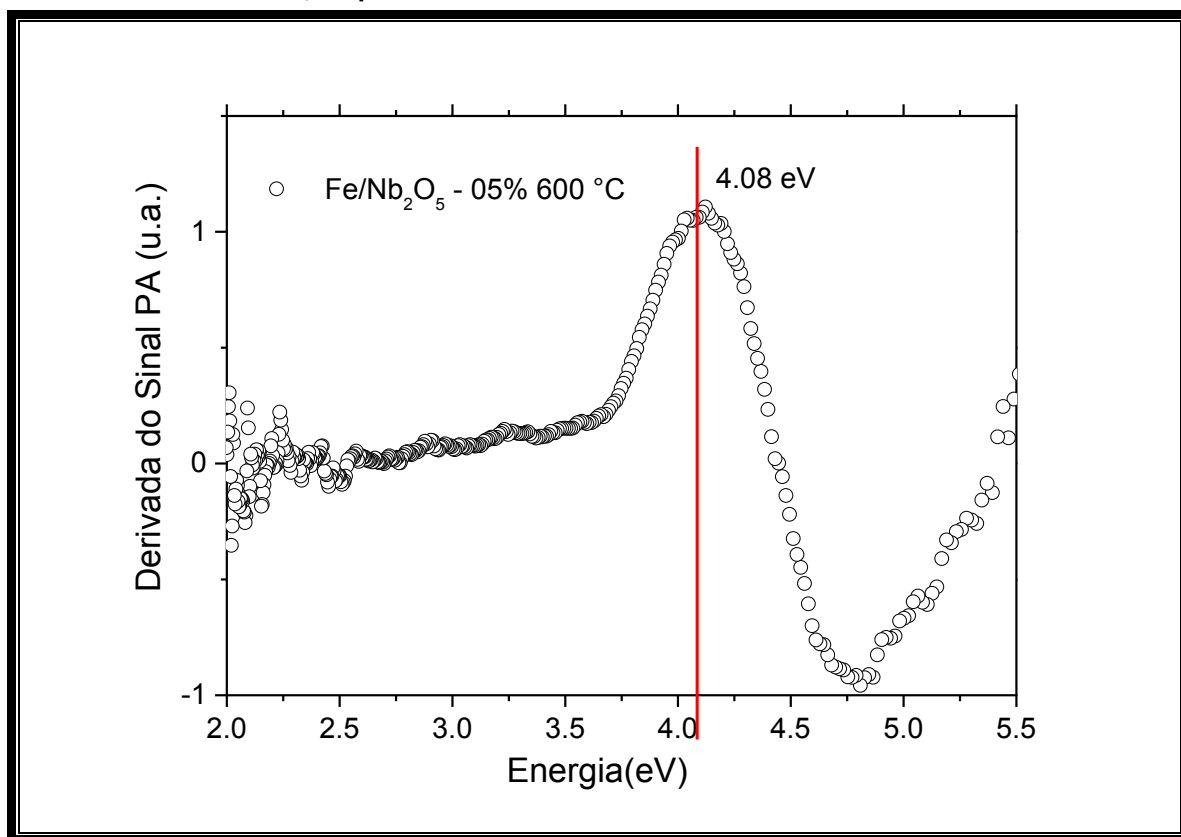
Fonte: Autoria Própria

2.7.2 Método da Derivada

Para a utilização deste método o espectro fotoacústico medido (amplitude do sinal PA, versus comprimento de onda medido em nm) é modificado em um novo gráfico em que a abscissa corresponde à energia em eV.

Com o auxílio de um *software*, é realizada a derivada numérica dos pontos obtidos experimentalmente. A análise das posições destes pontos de inflexão resulta na determinação da energia de *gap* do material, conforme mostra o exemplo da Figura 14 para a mesma amostra de catalisador Fe/Nb₂O₅ imobilizado (FIDELIS et al, 2019) apresentada anteriormente na Figura 13.

Figura 14- Método da derivada aplicado ao espectro de absorção do catalisador semicondutor Fe/Nb₂O₅ em pó



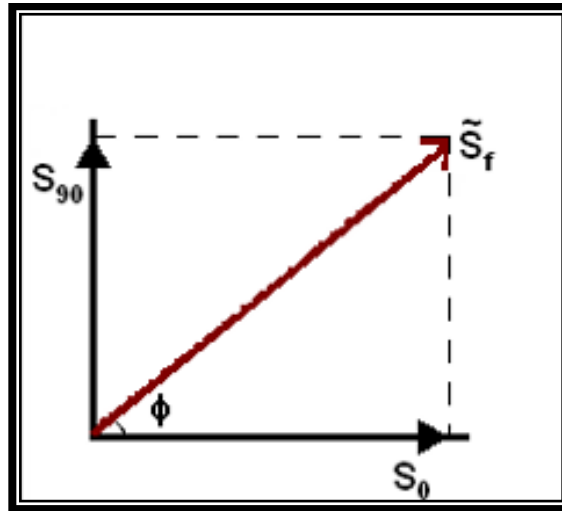
Fonte: Autoria Própria

2.8 SEPARAÇÃO DOS ESPECTROS NA FASE PELO MÉTODO FOTOACÚSTICO

O Método Fotoacústico de Separação de Espectros na Fase (PRPA, do inglês *Phase-Resolved Photoacoustic Method*) explora o perfil e variáveis de profundidade de amostras com dois centros absorvedores ou com duas camadas. Em outras palavras, ocorre uma separação dos espectros de absorção de diferentes camadas, através da análise de qual é a fase dos sinais S_A e S_B de cada camada (centros ou camadas A e B, por exemplo) (CESAR et al, 1984; PESSOA, 1985).

A intensidade do sinal captado (S_f) e a fase (ϕ) nas medidas fotoacústicas são analisadas através de dois sinais em quadratura S_0 e S_{90} , que por convenção estão nas fases 0° e 90° . É comum representar o sinal PA por vetores (conforme Figura 15):

Figura 15- Vetor do sinal fotoacústico



Fonte: Adaptado de Dias (2005).

O modelo matemático será da seguinte forma:

$$\tilde{S} = S_f e^{i\phi_f}. \quad (11)$$

Reescrevendo a equação para 0° e 90° :

$$S_f^2 = S_0^2 + S_{90}^2, \quad (12)$$

$$\psi = \text{tg}^{-1} \frac{S_{90}}{S_0}. \quad (13)$$

O sinal observado experimentalmente S_f resulta de dois vetores distintos com um ângulo ψ entre eles. Tais valores têm comprimento S_A e S_B correspondentes aos sinais do centro de absorção A e B, respectivamente.

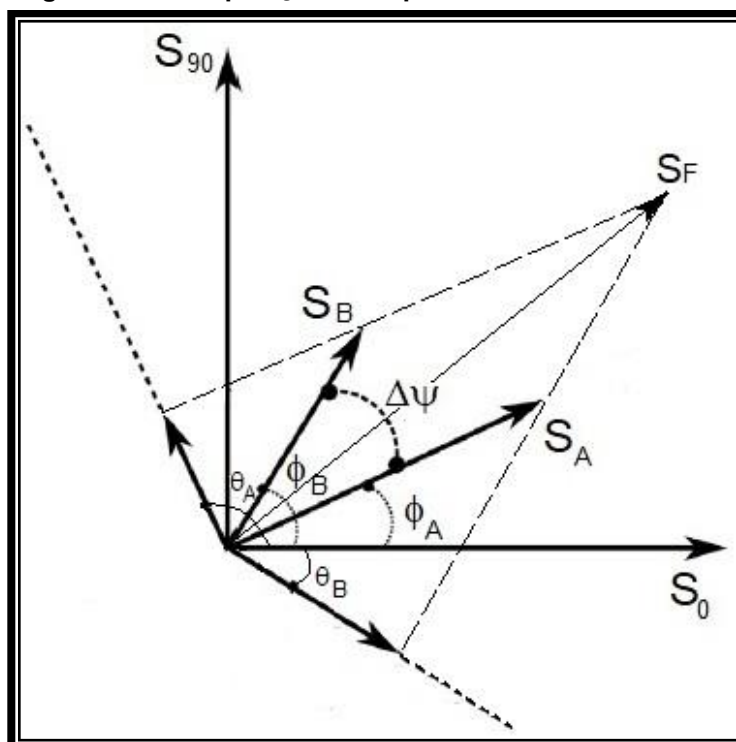
O sinal composto \tilde{S}_f é resultado do somatório entre as contribuições S_A e S_B , que encontram-se defasados em $\psi = \phi_a - \phi_b$.

O PRPA tem como base dois espectros em quadratura $S_0(\lambda)$ e $S_{90}(\lambda)$ e a composição dos espectros das fases ϕ é dada por:

$$S_\theta = S_0 \cos\theta + S_{90} \sin\theta. \quad (14)$$

No momento em que se minimiza a camada A no ângulo ϕ' ou seja, S foi maximizado em $\theta_A = \phi' \pm 90^\circ$, e o espectro da camada B é isolado a ϕ' . Em outras camadas em $\theta_B = \phi'' \pm 90^\circ$ e o espectro da camada A será isolado a ϕ'' , como na Figura 16.

Figura 16 – Composição do espectro em várias fases



Fonte: Adaptado de Dias (2018).

Isolando o espectro obtêm-se θ_A e θ_B para os picos A e B localizados em diferentes comprimentos de onda, por meio de um diagrama fasorial. Para o caso em que os picos de absorção são superpostos, torna-se necessária uma correlação entre o espectro projetado e um espectro obtido com o centro ou camada isolado (LIMA et al, 1987).

O método para a separação dos espectros na fase permite encontrar o sinal da contribuição de cada uma das fases do espectro, conseqüentemente sua diferença de fase ψ entre os dois sinais.

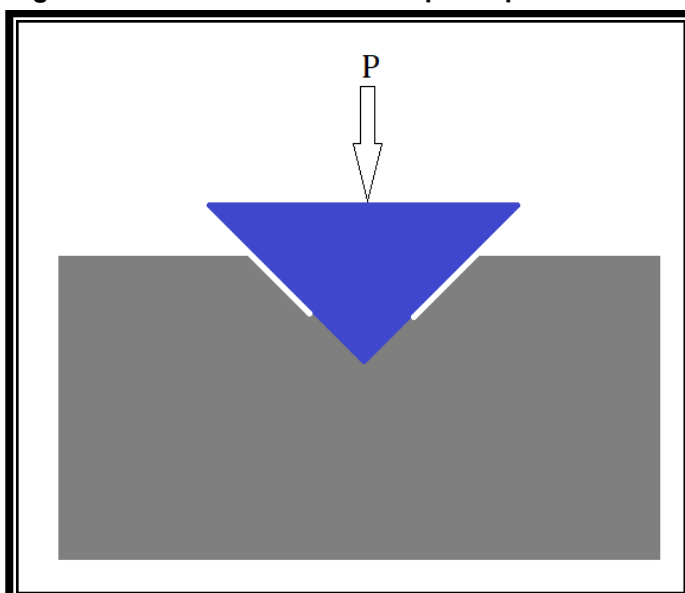
A precisão dos instrumentos para a medida experimental da fase de um componente do espectro deve ser menor até que 1° . Por outro lado, usualmente assume-se que para o espectro fotoacústico gerado por duas camadas adjacentes ou dois centros absorvedores com centros de picos muito próximos, o atraso da fase medida deve ser maior que da instrumentação. Portanto o limite aqui assumido para a diferença de fase será de $\Delta\varphi > 2^\circ$ (DIAS et al, 2018; SOMER et al, 2015).

2.9 NANOINDENTAÇÃO

A medida da dureza, obtida pela penetração de uma ponta esférica, cônica ou piramidal (Figura 17) em um material, é um método rápido e não destrutivo que fornece uma informação significativa sobre suas propriedades mecânicas. Pode-se dividir os ensaios de indentação em três classes: macroindentação, microindentação e nanoindentação. Estas classes se distinguem pela intensidade da força aplicada e pelo método de avaliação da área deformada (YOSHIMASA, 2001). Em todos eles, a dureza H é avaliada como a razão entre a carga P e a área de contato A_c da impressão deixada:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (15)$$

Figura 17 - Nanoindentador com ponta piramidal



Fonte: Autoria Própria

Nos testes convencionais de macro e microindentação, a área é estimada pela medida das dimensões da impressão após a remoção da carga. Por essa razão, esses testes são muito imprecisos, pois eles não consideram os efeitos que ocorrem durante o contato e no descarregamento da carga. O desenvolvimento de um método mais adequado de análise dependeu do avanço no entendimento da mecânica do contato, que se iniciou com H. Hertz no final do século XIX, a qual experimentou uma evolução significativa a partir da segunda metade do século XX. Com a ampliação do emprego tecnológico de filmes finos e superfícies modificadas,

nos anos 1980 houve um esforço para o desenvolvimento de indentadores com sensores de carga e profundidade para a determinação de suas propriedades mecânicas (FISCHER-CRIPPS, 2004). Monitorando-se o carregamento e o descarregamento durante a aplicação da carga, pode-se, assim, ir além da simples determinação da dureza (que não é uma propriedade física, pois ela varia com as condições do teste). A principal informação adicional que se pode obter é o módulo de elasticidade E , uma propriedade intimamente relacionada às ligações químicas existentes entre os constituintes do material. Os equipamentos atuais apresentam resolução de carga e profundidade de nN e nm, respectivamente, sendo assim conhecidos como nanoindentadores. Os resultados são analisados por métodos analíticos, sendo a proposta de Oliver e Pharr (2004) a de maior aceitação.

A Figura 18 esquematiza uma curva de carga P versus profundidade h obtida num teste de nanoindentação. A área de contato A_c é função da profundidade e da geometria do indentador. O penetrador do tipo Berkovich, que é uma pirâmide de base triangular, é amplamente utilizado pela sua maior viabilidade de fabricação, e por permitir que a área projetada de contato produzida no teste seja independente da carga aplicada. Para este penetrador (FISCHER-CRIPPS 2004; OLIVER PHARR, 2004).

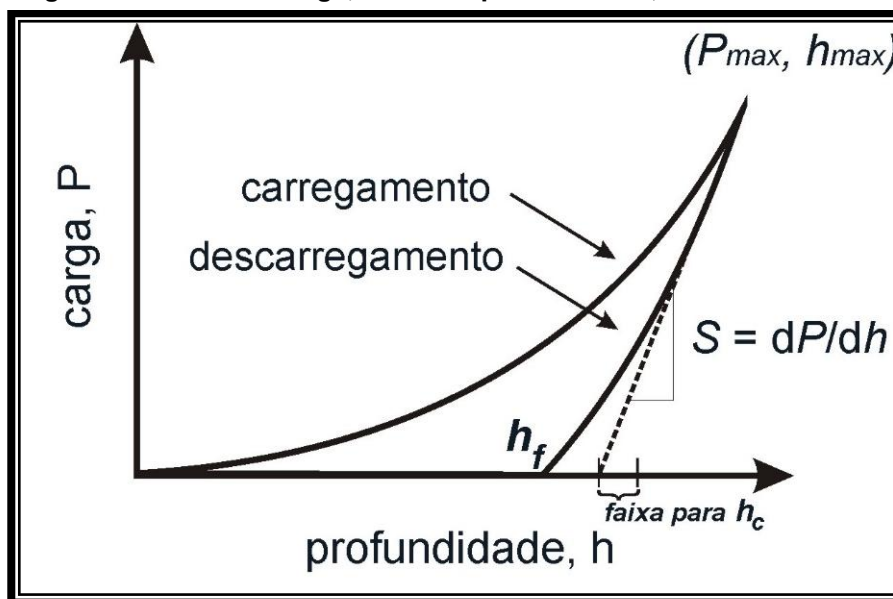
$$A_c(h_c) = 24,5h_c^2 \quad (16)$$

Com a qual se obtém a dureza pela equação 15. Esta área leva em consideração a deflexão da superfície no perímetro de contato entre ponta e amostra. Com a rigidez S , obtém-se o módulo de elasticidade pela relação

$$E_r = \sqrt{\frac{\pi}{A_c} \frac{S}{2\beta}} \quad (17)$$

em que β é uma constante do penetrador e E_r o módulo de elasticidade reduzido, que considera ambos os módulos da amostra e do material da ponta, geralmente de diamante (FISCHER-CRIPPS 2004; OLIVER PHARR, 2004).

Figura 18- Curva de carga, P versus profundidade, h



Fonte: FISCHER-CRIPPS (2004)

Os ensaios são fáceis de executar, pois as amostras não precisam de preparação especial. A principal exigência é que a superfície analisada apresente rugosidade muito baixa. A impressão deixada na superfície tem dimensões microscópicas, o que possibilita análises posteriores por outras técnicas. (YOSHIMASA, 2001, p. 109).

2.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Através da espectroscopia Raman, pode-se obter informações em nível molecular sobre compostos presentes em uma amostra. Ocorre o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética incidente, que interage com as moléculas, de modo que uma fração pequena da radiação espalhada apresenta frequência diferente da incidida. Essa variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais da molécula (ALMEIDA, 2015, p.4). Desta maneira, os espectros Raman fornecem bandas características de determinadas ligações químicas das moléculas e fornecem uma impressão digital da amostra, permitindo assim sua identificação, perante outros materiais. Nos sólidos cristalinos, o espalhamento inelástico ocorre também pela interação da radiação incidente com toda a rede cristalina, produzindo oscilações transversais e longitudinais que ocupam uma banda de energia no material. Este processo pode ser entendido

adotando-se uma abordagem semi-clássica (na qual o meio é descrito pela mecânica quântica, e a radiação incidente como ondas eletromagnéticas senoidais). Basicamente, admite-se que o sólido é composto de cargas que se movem como osciladores harmônicos em torno de suas posições de equilíbrio. A radiação incidente induz nelas um vetor polarização, levando à emissão de radiação cujo campo elétrico é proporcional à carga e ao módulo do vetor polarização (DEVINE, ADAR, 2012 p. 60).

2.11 PLANEJAMENTO FATORIAL n^k

O planejamento fatorial (PF) analisa estatisticamente os resultados experimentais obtidos e permite o uso de diversas variáveis simultaneamente. O PF é realizado com base em variáveis que influenciam significativamente na resposta obtida, estas podem ser tanto quantitativas e quanto qualitativas. Dentro da análise dos dados pode haver mais de uma resposta significativa de interesse. Com este método é possível determinar quando a variável causa efeitos positivos ou negativos nas repostas em interesse.

De modo geral, o planejamento é relacionado por n^k , ou seja, relaciona n fatores ou variáveis em k níveis das variáveis do processo, fornecendo todas as interações possíveis que o experimento pode ter. No PF, as variáveis são exploradas em 2 níveis, comumente codificadas com (+) e (-), e a atribuição destes é realizada de forma arbitrária, esquematizando este em forma de matrizes. A análise das respostas permite identificação do efeito produzido pelas variações de níveis em cada fator, estes são identificados como *principal*, pois representa a variação média da resposta resultante da mudança de nível de um fator, mantendo-se os outros fixos; e de *interação* quando a variação da resposta é decorrente da mudança combinada dos níveis de dois ou mais fatores.

Para o cálculo dos efeitos de cada variável nas respostas escolhidas, monta-se uma matriz planejamento como a representada na Figura 19, tipicamente.

Figura 19- Matriz planejamento para o cálculo dos efeitos

MÉDIA	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

Fonte: Autoria Própria

A matriz da Figura 19 representa o caso típico de fatorial 2^3 , portanto 8 ensaios experimentais. Nesta matriz planejamento, as colunas representam variáveis (fator) e as linhas da matriz os níveis, onde os sinais identificam o nível de cada variável como superior (+) e inferior (-). A essa matriz é acrescentada uma primeira coluna de sinais positivos, para o cálculo da média, e na sequência as colunas que representam os fatores principais (A, B e C) a serem analisados. As colunas de interação entre os fatores de primeira ordem (AB, AC, BC) e segunda ordem (ABC) são determinadas relacionando matematicamente os sinais dos fatores envolvidos. Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, é dito que estas variáveis interagem, e é possível calcular o efeito de interação multiplicando as colunas dos efeitos principais (MEIRA, 2013) conforme a equação:

$$[\text{Matriz Planejamento}]^T \cdot [\text{Matriz Resposta}] = [\text{Matriz dos Efeitos}] \quad (18)$$

No presente trabalho será utilizado o PF 2^2 , ou seja, duas variáveis e dois níveis, com duplicatas, para a análise da influência das variáveis (camadas de deposição (A) e tratamento térmico assistido por pressão (B)), num total de 8 ensaios experimentais. As respostas experimentais avaliadas neste PF serão: energia de *gap*; diferença de fase; difusividade térmica; dureza; e módulo de elasticidade dos materiais.

3 METODOLOGIA

3.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO PRECURSORA

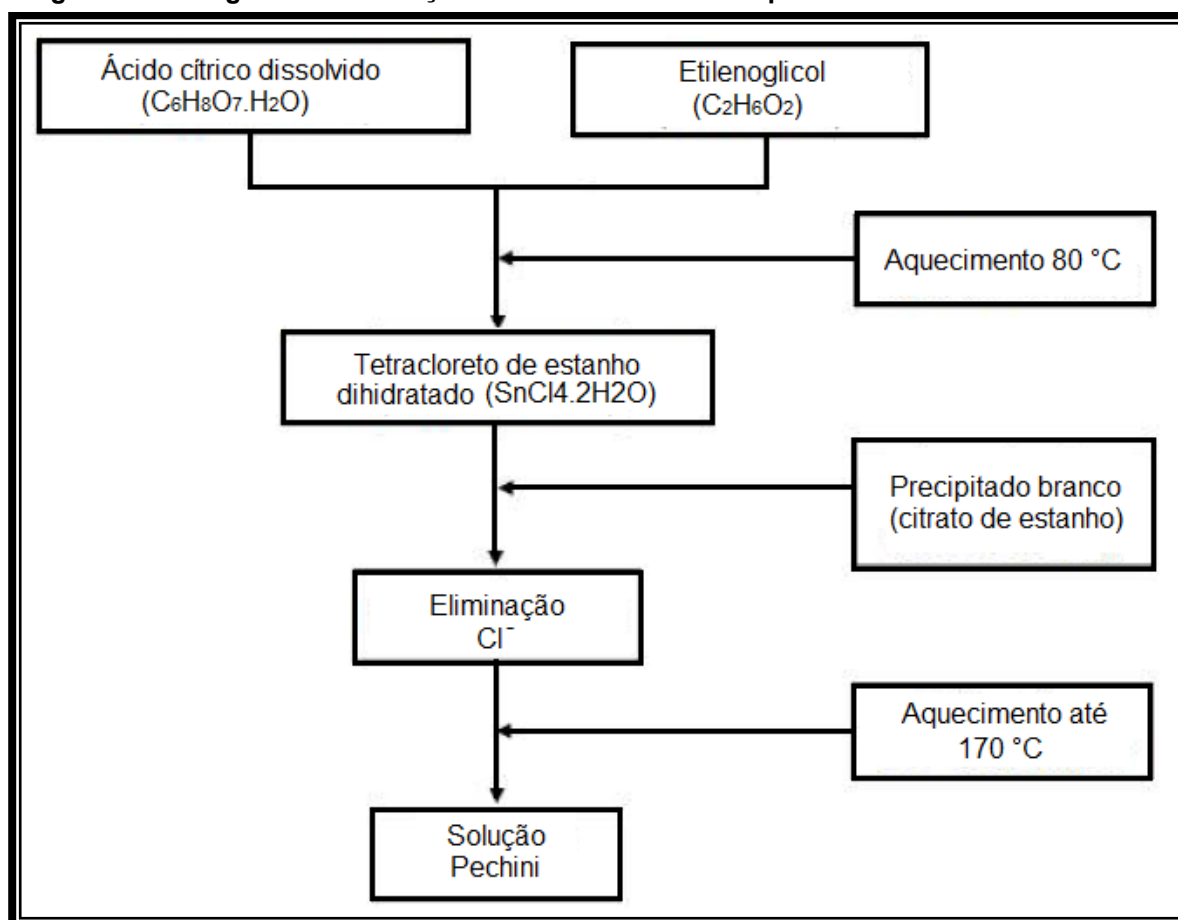
Neste trabalho, o óxido de estanho foi obtido pelo método de precursores poliméricos (método Pechini) (SILVA, 2014), a partir de tetracloreto de estanho dihidratado $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (synth) obtendo-se o citrato de estanho.

Para esse método foi utilizada a razão de 1:2:4 de íon metálico, etilenoglicol (synth) e ácido cítrico (synth), respectivamente. Para isso, o etilenoglicol foi aquecido até 80 °C para facilitar a dissolução do ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se o sal de estanho resultando na formação de uma solução com presença de precipitado branco, referente à formação de citrato de estanho. O material, após resfriado, foi lavado sucessivamente com água destilada para eliminação dos íons cloreto usando-se uma ultracentrífuga. Para o teste negativo da presença de íons cloreto fez-se o gotejamento de nitrato de prata (merck) em amostras do líquido passante do filtrado até que não aparecesse a formação de precipitado branco de cloreto de prata. Em seguida, a solução de citrato de estanho foi aquecida até 170 °C para formação da solução Pechini.

Os filmes de SnO_2 foram obtidos a partir dessa solução Pechini, quando a viscosidade foi fixada em 16 cPo para melhor aderência da solução no substrato de vidro.

A Figura 20 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção da solução Pechini.

Figura 20-Fluxograma de obtenção do dióxido de estanho por Pechini.



Fonte: Autoria Própria

3.2 A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA *SPIN COATING*

Os materiais utilizados no processo de deposição, como pinças, placas de Petri e o substrato de lamínula de vidro, devem ser livres de contaminações. Portanto, antes do início do processo de deposição todos os materiais foram limpos com detergente e esterilizados com álcool isopropílico, em um ultrassom para limpeza (LS-3DA- 1V, LIMPSONIC).

Para a formação dos filmes finos via *spin coating* utilizou-se um agitador magnético (MS-H280-PRO, Lab 1000), com capacidade máxima de rotação de 1500 rpm, e nele foi fixado uma haste giratória com a função de formar os filmes no decorrer da rotação.

As lamínulas de vidro, com espessura entre 130-160 μm , foram fixadas na haste com um pouco de vaselina sólida, para que o substrato não desprendesse durante a rotação. Posteriormente, o agitador foi ligado até que atingisse a rotação

de 1500 rpm. Então, a solução líquida de SnO₂, com viscosidade de 16 cPo, pôde ser depositada, conforme a Figura 4(a) e 4(b) (seção 2.2).

Para iniciar a primeira etapa da Figura 4(b), da seção 2.2, foram depositadas sobre o substrato de vidro 10 gotas de solução de SnO₂. Após isso, manteve-se a rotação por 30 s. Finalizado este processo, as amostras foram encaminhadas para o recozimento em um forno específico.

O recozimento dos filmes para eliminação de matéria orgânica e calcinação do filme foi feito num forno do tipo tubular, com uma taxa de aquecimento de 2 °C por minuto de aproximadamente 20 °C até 550 °C com atmosfera gasosa de ar. Após atingir a temperatura desejada, esta foi mantida por 1 h, para então iniciar o processo de resfriamento natural que durou em média 3 h.

A deposição deve conter várias camadas de SnO₂ para a formação do filme fino, então este processo foi realizado com diversas repetições até que o filme fosse uniforme, com espessura desejada. Portanto, o processo de deposição pelo método *spin coating* durou em média de 8-9 h, a cada deposição e seu posterior recozimento.

Para o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP), separou-se metade das amostras de filme com objetivo de posterior comparação. Neste trabalho, a pressão utilizada foi de 2,1 MPA, o tempo de tratamento 48 h e a temperatura dentro da câmara de 120 °C. Estas variáveis foram escolhidas de acordo com estudos prévios do grupo de pesquisa em materiais semicondutores (SEQUINEL et al, 2011; BERGER et al, 2016; SCHMIDT et al, 2015).

As amostras foram preparadas segundo um planejamento fatorial 2², com duplicata, conforme a Tabela 2. Em que, (A) representa a variável de deposição número de camadas, e (B) o tratamento térmico assistido por pressão após deposição. Portanto, foram produzidas 4 amostras de filmes finos de SnO₂ e suas duplicatas, num total de 8 ensaios. Os ensaios foram codificados em relação ao número de camadas, como 3C e 5C, e com ou sem a realização do tratamento térmico assistido por pressão, como cp esp, respectivamente. Portanto, por exemplo, o primeiro ensaio da Tabela 2, amostra 3Csp, significa filme de SnO₂ depositado em 3 camadas e sem a realização de tratamento térmico assistido por pressão.

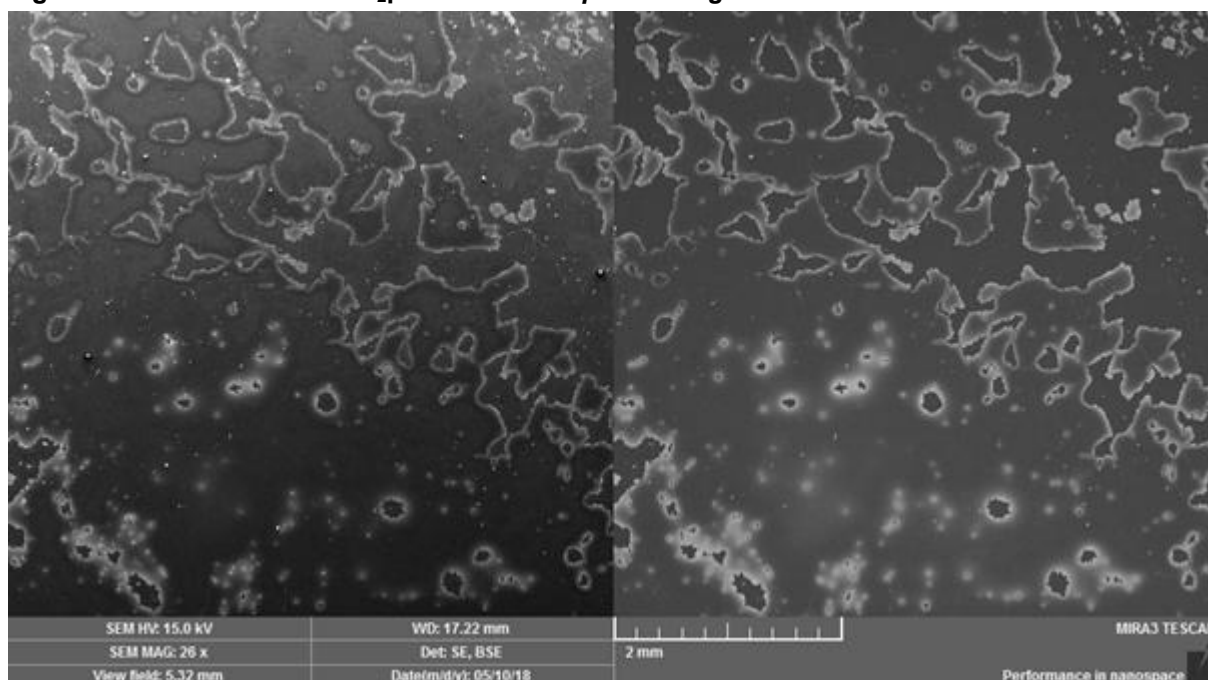
Tabela 2- Preparação das amostras e suas duplicatas (DUP) via PF.

Níveis		-	+
FATORES	A: CAMADAS	3	5
	B: TTAP	NÃO	SIM
ENSAIOS: sp/cp sem/com TTAP		A	B
1	3Csp	-	-
2	3Csp (DUP)	-	-
5	5Csp	+	-
4	5Csp (DUP)	+	-
5	3Ccp	-	+
6	3Ccp (DUP)	-	+
7	5Ccp	+	+
8	5Ccp (DUP)	+	+

Fonte: Autoria Própria

A Figura 21 mostra a aparência, em microscopia eletrônica de varredura, de um filme de SnO₂ produzido via *spin coating* em substrato de vidro.

Figura 21 - Filme fino de SnO₂ produzido via *spin coating*

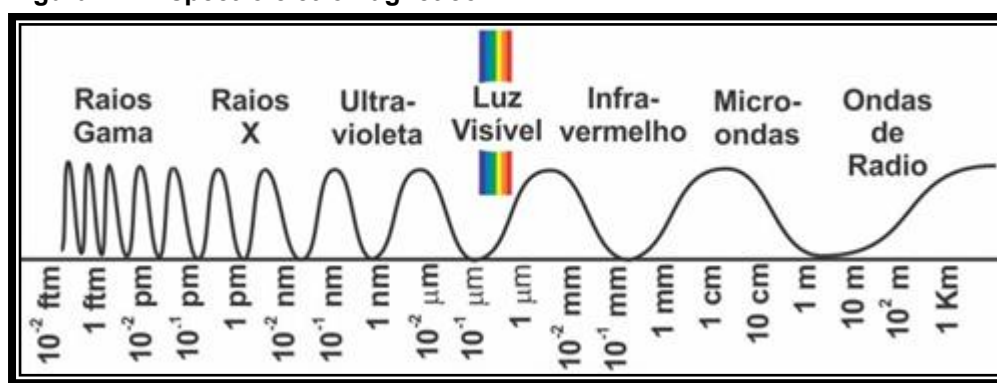


Fonte: Autoria Própria

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A PAS é uma técnica espectroscópica que utiliza uma lâmpada de Xenônio (Xe) com potência de 1000 W (66926, Newport Corporation/Oriel). Esta lâmpada abrange comprimentos de onda específicos entre ultravioleta (UV) e infravermelho (IV) médio. A Figura 22 apresenta a escala de radiações eletromagnéticas e observa-se que o espectro da lâmpada de Xe utilizada está compreendido entre as ondas eletromagnéticas: raios x; e micro-ondas.

Figura 22 - Espectro eletromagnético

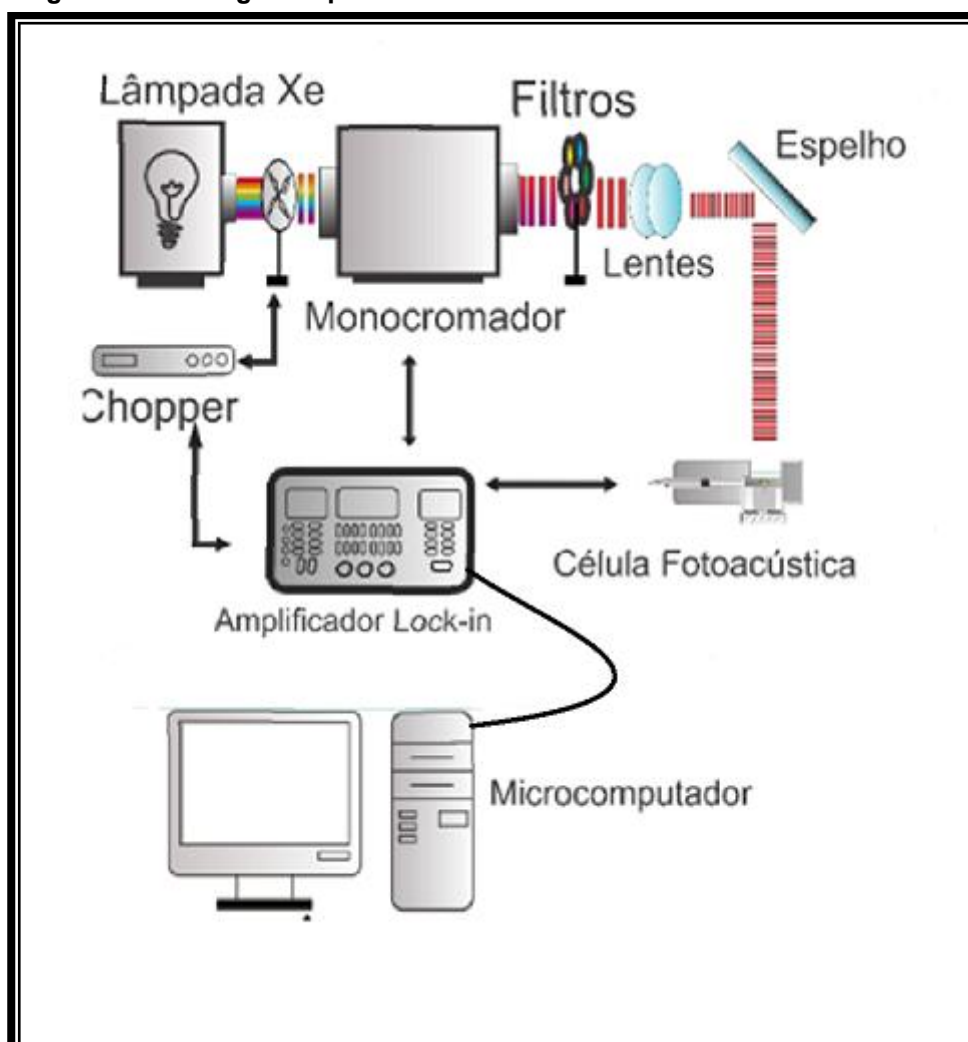


Fonte: Tipler (2010).

O esquema representativo da montagem PAS pode ser observado na Figura 23. A luz policromática proveniente da lâmpada de Xe foi modulada por um modulador mecânico modelo (SR540, *Stanford Research System*). O sinal proveniente do modulador é fornecido para um canal de amplificação de um amplificador *lock-in* de duas fases (SR830, *Stanford Research System*). A luz modulada é então difratada, em um comprimento de onda selecionado por um monocromador (74100, *Newport Corporation/Oriel*) que possui grades de difração para: o ultravioleta/visível (UV/VIS) (74060, *Newport Corporation/Oriel*); o infravermelho próximo (IVP) (74070, *Newport Corporation/Oriel*); e o infravermelho médio (IVM) (74070). Portanto, com estas grades de difração a região espectral de varredura foi de 225 a 700 nm (55555 - 14285 cm^{-1}), de 800 a 1600 nm (12500 - 6250 cm^{-1}) e de 1600 a 2550 nm (6250 - 4444 cm^{-1}). A luz monocromática modulada percorre um caminho através de uma fenda estreita com cerca de 3 mm, sendo então direcionada por espelho côncavo revestido com alumínio (distância focal efetiva 5 cm) e colimada por duas lentes biconvexas de quartzo (distância focal

efetiva 10 cm e 15 cm) até a amostra dentro da célula fotoacústica. É importante ressaltar que picos de segunda ordem de difração são eliminados por filtros específicos com corte em: 400; 570; 830; e 1600 nm. A célula fotoacústica possui inserido na parede lateral um microfone pré-polarizado (4953, Brüel & Kjaer) que é capaz de gerar 50 mV/Pa com pré-amplificador (2669-L, B&K) em canal de condicionamento (2690-A-0S1, B&K). O microfone também está conectado ao canal de referência do amplificador *lock-in* detectando assim, a intensidade e a fase do sinal fotoacústico. Toda a instrumentação é controlado pelo computador via linguagem *Phyton*.

Figura 23- Montagem experimental da técnica PAS

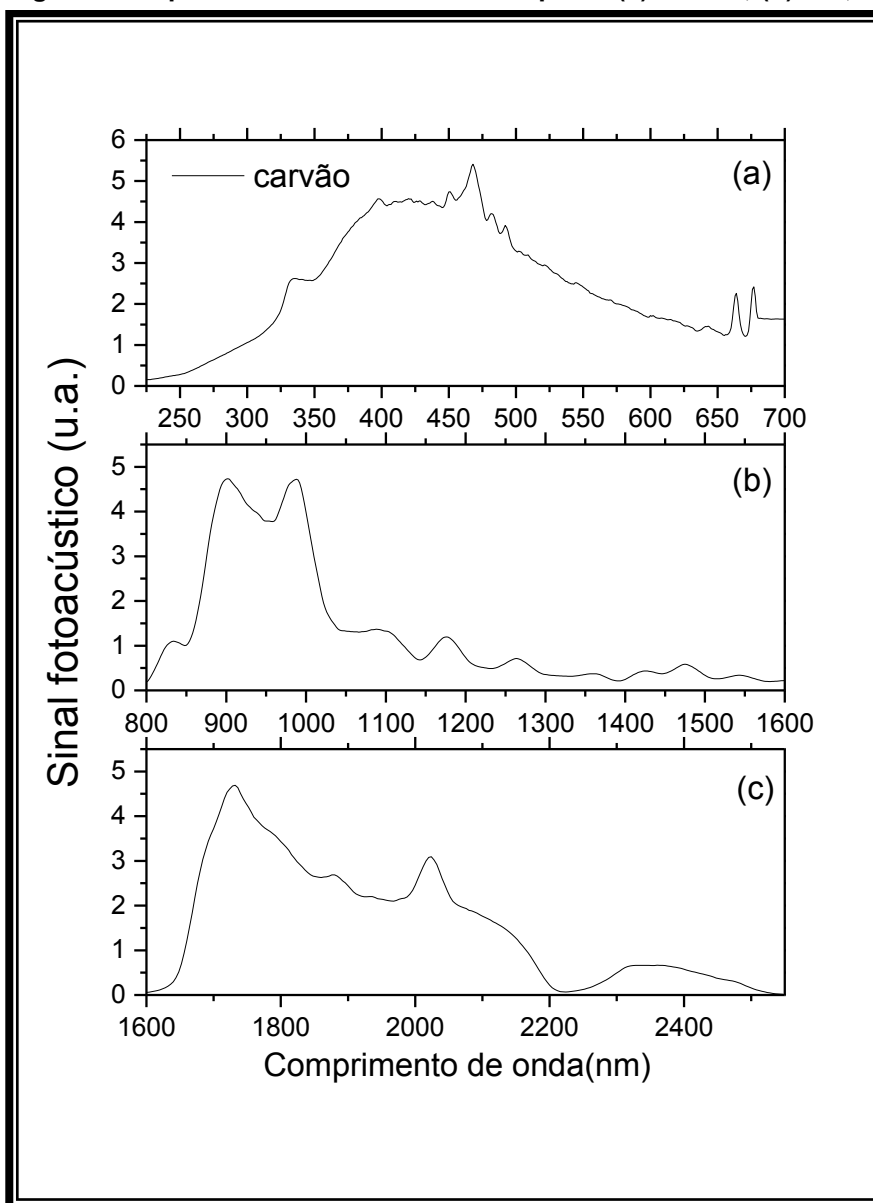


Fonte: Autoria Própria

A célula fotoacústica projetada em alumínio possui uma janela óptica para a entrada de luz e o microfone é acoplado em seu interior, conforme a Figura 23.

Como a lâmpada não emite igualmente em todos os comprimentos de onda, o espectro fotoacústico necessita ser normalizado (dividido) pelo espectro de emissão da mesma. Portanto para a normalização do sinal obtido experimentalmente (intensidade do sinal fotoacústico da lâmpada + amostra) utiliza-se o espectro de um carvão puro, como da Figura 24, pois este material absorve toda radiação incidente na faixa de comprimento de onda de interesse (intensidade do sinal fotoacústico da lâmpada). Os espectros normalizados das amostras foram medidos, com luz incidente em 800 W de potência, 23 Hz de modulação e fenda de entrada e saída de 3 mm, no Laboratório multiusuário de Propriedades Termo-Ópticas (LAPTO).

Figura 24-Espectro PA de emissão da lâmpada: (a) UV/VIS; (b) IVP; e (c) IVM.

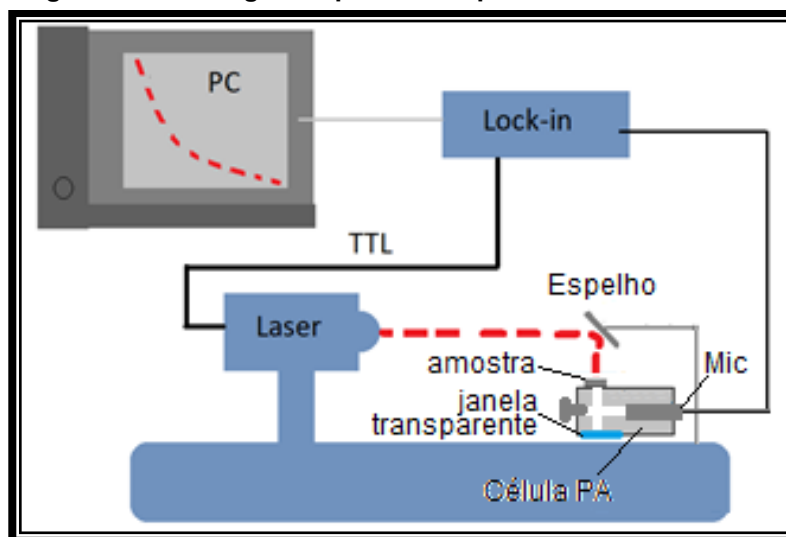


Fonte: Autoria Própria

3.4 MEDIDA DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA COM A T2F

A Figura 25 mostra um esquema da técnica fotoacústica para a determinação da difusividade térmica usando a técnica da defasagem dos dois feixes, utilizada no LAPTO. Nesta configuração, a luz foi emitida por um laser de estado sólido (650 nm, 300 mW vermelho) modulado pelo amplificador (SR830, *Stanford Research System*) via TTL. A luz modulada foi refletida e direcionada para a célula PA por um espelho de prata de 25 mm de diâmetro e foco 5 cm. A célula PA para dois feixes possui um microfone capacitivo (4943-L-001, Brüel & Kjaer) acoplado e conectado ao *lock-in* amplificador. Posteriormente, a aquisição de dados da intensidade e fase do sinal PA é analisada no computador via linguagem *Python*.

Figura 25 - Montagem experimental para a T2F



Fonte: Autoria Própria

A célula fotoacústica usada na T2F possui uma coluna de gás bem estreita e com forma cilíndrica. Esta coluna de gás é fechada de um lado por uma janela de quartzo, e do outro lado pela própria amostra. Desta câmara fechada (6 mm de diâmetro; 5 mm de altura) saem dois dutos; um que liga esta à câmara do microfone (1 mm de diâmetro; 12 mm de comprimento), e outro que liga a um parafuso removível, a fim de evitar uma sobre pressão no condensador do microfone, quando se coloca a amostra na célula. Com esta célula fotoacústica pode-se fazer incidência traseira (iluminando diretamente a amostra, portanto o sistema de detecção encontra-se posterior a amostra) e dianteira (iluminando a amostra através da janela de vedação, portanto o sistema de detecção encontra-se anterior a amostra). Como

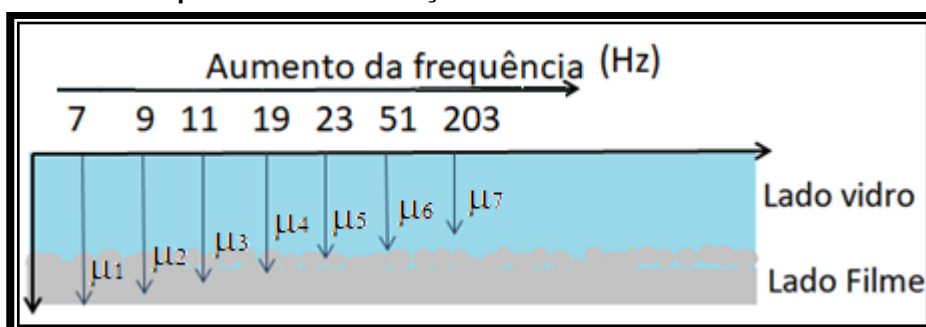
os filmes finos de SnO₂ eram transparentes foi necessária a aderência de um alumínio termicamente fino (aproximadamente 10 μm de espessura) pintado de preto para garantir a opacidade do material.

3.5 COMPRIMENTO DE DIFUSÃO TÉRMICA: PERFIL DE PROFUNDIDADE

O conhecimento do valor da difusividade térmica do material em estudo é extremamente relevante para a técnica de PAS, pois com a escolha da frequência de modulação da luz e a difusividade térmica da amostra é possível determinar a espessura da camada atingida em μm (NADAL et al, 2019; ASTRATH, 2007; ASTRATH, 2011).

Para a realização do perfil de profundidade e análise de possível difusão de deposição para o substrato, os espectros foram medidos nas frequências de modulação de: 7; 9; 11; 19; 23; 51 e 203 Hz e com a iluminação da amostra no lado vidro (substrato), conforme a Figura 26. Uma vez determinada a difusividade térmica do vidro medido pela T2F ($\alpha_{\text{vidro}}=0,06 \text{ cm}^2/\text{s}$) calculou-se os comprimentos de difusão térmica no material ($\mu_v = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$) para as respectivas frequências de modulação, obtendo-se: 165; 146; 132; 100; 91; 61 e 31 μm, representados na Figura 26.

Figura 26 - Configuração do perfil de profundidade no substrato+SnO₂ via PAS com diferentes frequências de modulação



Fonte: Autoria Própria

3.6 NANOINDENTAÇÃO

O nanoindentador utilizado (UNAT,ASMEC) está instalado no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-LabMu) da UEPG. Os ensaios foram realizados com

uma ponta piramidal de diamante com geometria Berkovich. A função de área da ponta foi determinada através de ensaios em padrões de sílica e safira.

O equipamento permite o emprego de cargas de 0,02 mN a 2000 mN. Nos filmes produzidos neste trabalho, após testes em condições diferentes, optou-se pelo emprego de cargas máximas de 50 mN, aplicadas segundo o método de QCSM (*Quasi-Continuous Stiffness Measurement*). Com esta rotina, é possível obter vários pontos para dureza e módulo de elasticidade tanto na região do filme como na sua transição para o substrato.

3.7 TÉCNICAS COMPLEMENTARES

3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um equipamento que realiza a exploração da superfície da amostra através de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro e transmite o sinal do detector para uma tela catódica sincronizada com o feixe incidente. As imagens em MEV foram obtidas no C-LABMU da UEPG, em um equipamento (MIRA 3, TESCAN) com filamento por emissão de campo (FEG). As amostras receberam eletrodeposição de ouro para possibilitar a condutividade elétrica e então monitorou-se o crescimento dos filmes e determinou-se a espessura das amostras e com realização do TTAP.

3.7.2 Espectroscopia Raman

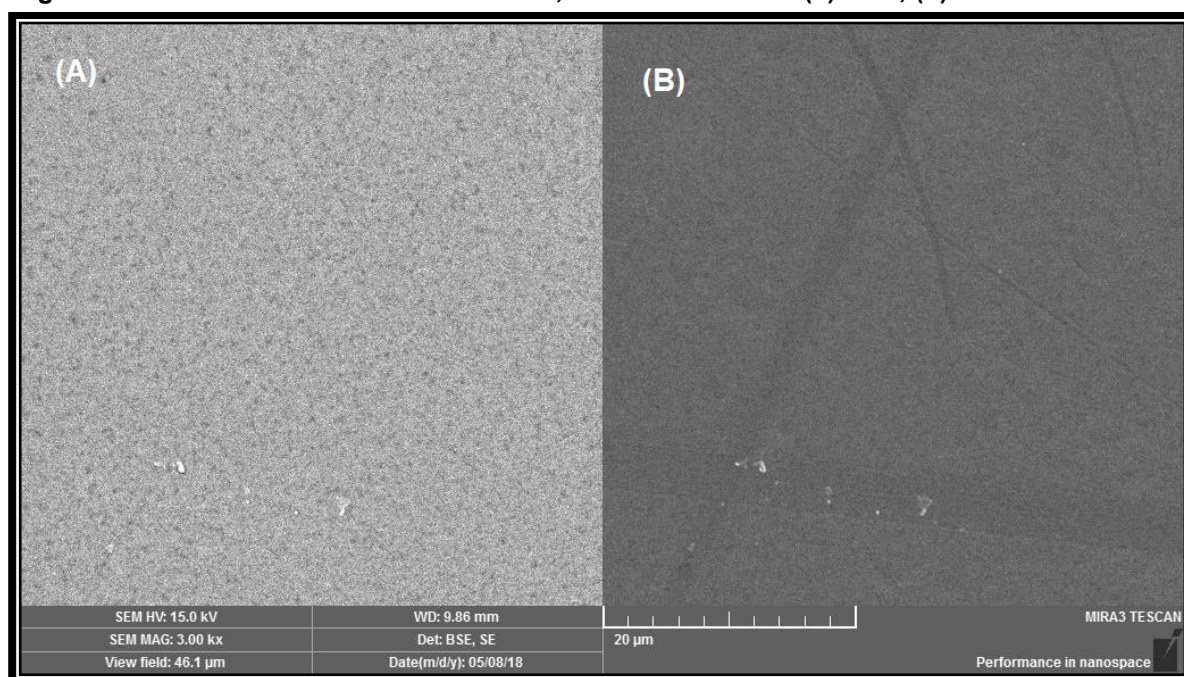
Empregou-se um equipamento micro-Raman (Xplora Plus, Horiba) no C-LABMU/UEPG, que opera com laser de 532 nm diretamente em pontos localizados na superfície da amostra. Em cada amostra, obteve-se cinco espectros com o feixe não polarizado, com abertura de lente 50 x, tempo de integração 30 s e 2 condições. Como não houve diferenças significativas entre as diferentes regiões, calculou-se os espectros médios para cada superfície. Realizou-se também análises em profundidades crescentes a partir da superfície (método de *slice*), com intervalos de 50 nm entre cada espectro.

4 RESULTADOS

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 27 apresenta a imagem por MEV do substrato de vidro para detectar possíveis imperfeições e posterior deposição de filme. Em: Figura 27(a) elétrons retroespalhados (*backscatteringelectron- BSE*); e Figura 27(b) elétrons secundários (*secondaryelectron - SE*). Na escala avaliada, observa-se que a superfície é lisa e uniforme.

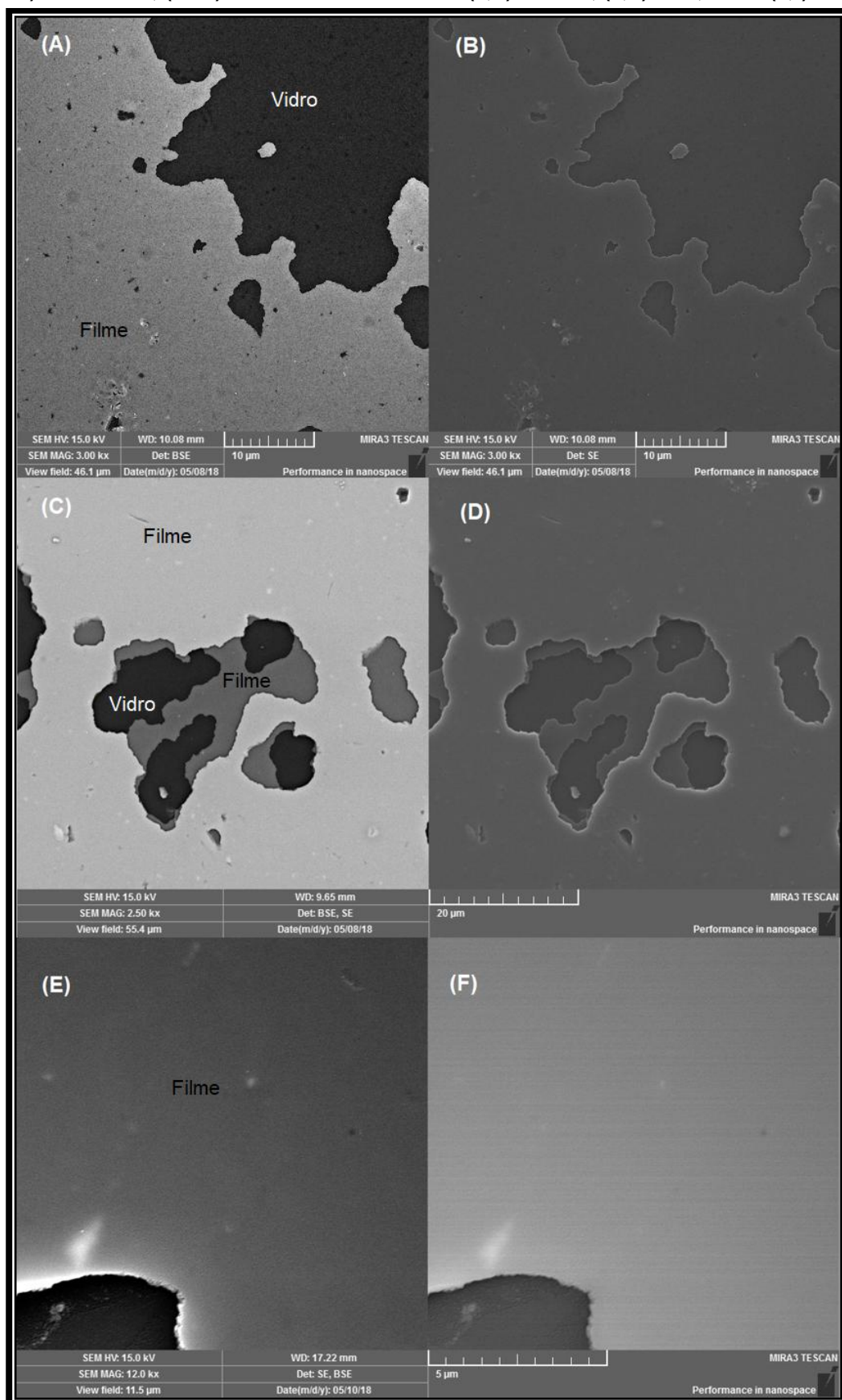
Figura 27 - MEV/FEG do substrato de vidro, aumento de 3 k x: (a) BSE; (b) SE



Fonte: Autoria Própria

A deposição das camadas de SnO₂, realizada via *spin coating*, foi monitorada por meio do MEV/FEG, até o limite de 3 camadas. A Figura 28 ilustra as imagens por MEV dos filmes de SnO₂ em substrato de vidro para: 1 camada (Figura 28(a)); 2 camadas (Figura 28(b)); e 3 camadas (Figura 28(c)). As imagens em formato de ilha (regiões) em primeiro e segundo plano nas Figuras 28(a-c) representam a formação de filmes finos, desde a primeira deposição.

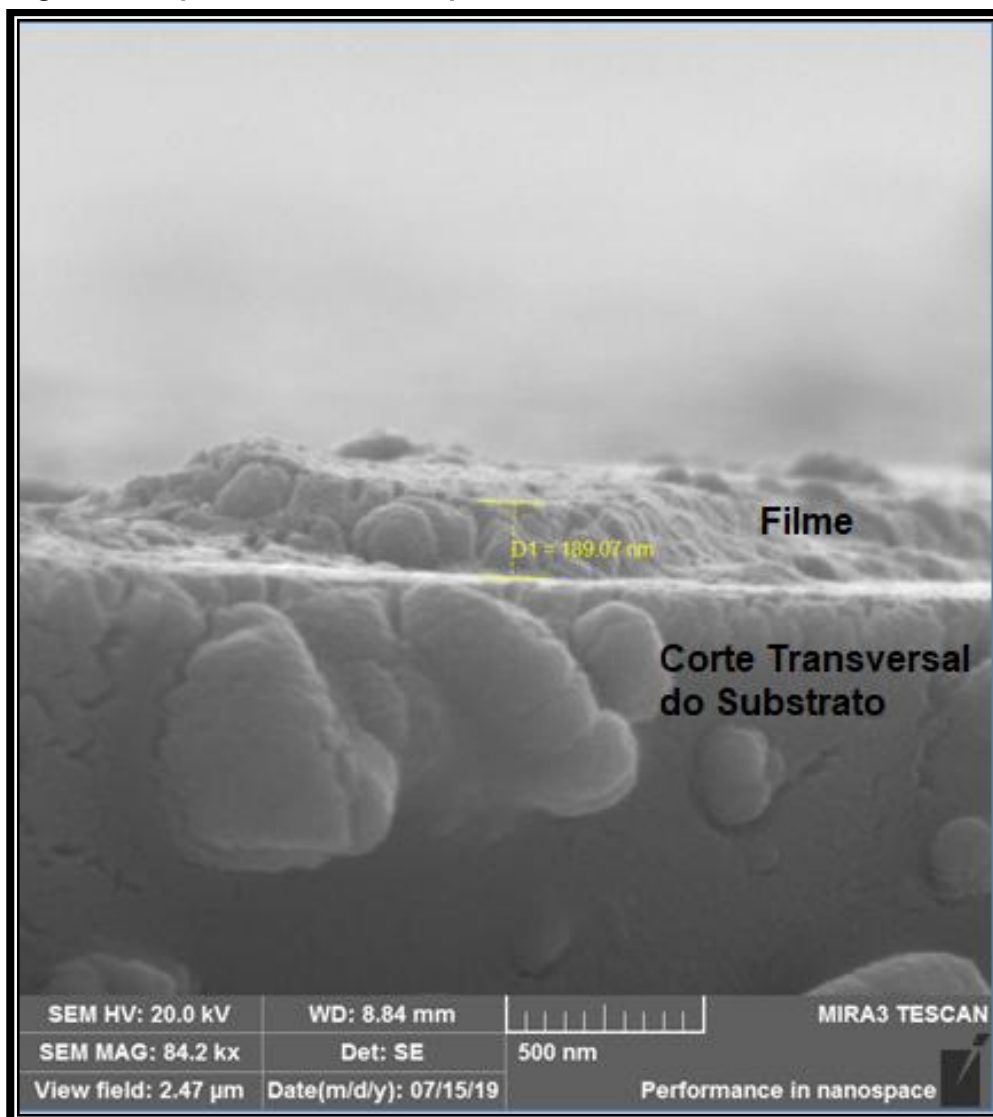
Figura 28 - MEV/FEG dos filmes de SnO₂ em substrato de vidro: (a e b) 1 camada; (c e d) 2 camadas; (e e f) 3 camadas. Aumentos: (a,b) de 3 kx, (c,d) de 2,5 kx e (e,f) de 12 kx



Fonte: Autoria Própria

A Figura 29 apresenta a determinação da espessura do filme via MEV/FEG após 5 camadas depositadas e com TTAP (5Ccp). O valor médio encontrado foi de (200 ± 3) nm de espessura para este filme.

Figura 29- Espessura do filme 5Ccp via MEV/FEG. Aumento de 84.2 kx



Fonte: Autoria Própria

Na Tabela 3 encontra-se a média das espessuras aferidas por MEV/FEG dos quatro ensaios de deposição do planejamento fatorial (lembrando que, C=camadas; sp=sem TTAP;cp= com TTAP). O valor médio para filmes com 3 camadas e sem tratamento de pressão foi de (162 ± 3) nm. Portanto, manteve-se uma espessura média de 54 nm por camada depositada. A Tabela 3 mostra também que após o TTAP a deposição das camadas de SnO_2 sofrem uma compactação

formando estruturas mais finas, em torno de 30 % e 22 % para 3 camadas e 5 camadas, respectivamente.

Tabela 3- Espessuras médias dos filmes finos de SnO₂.

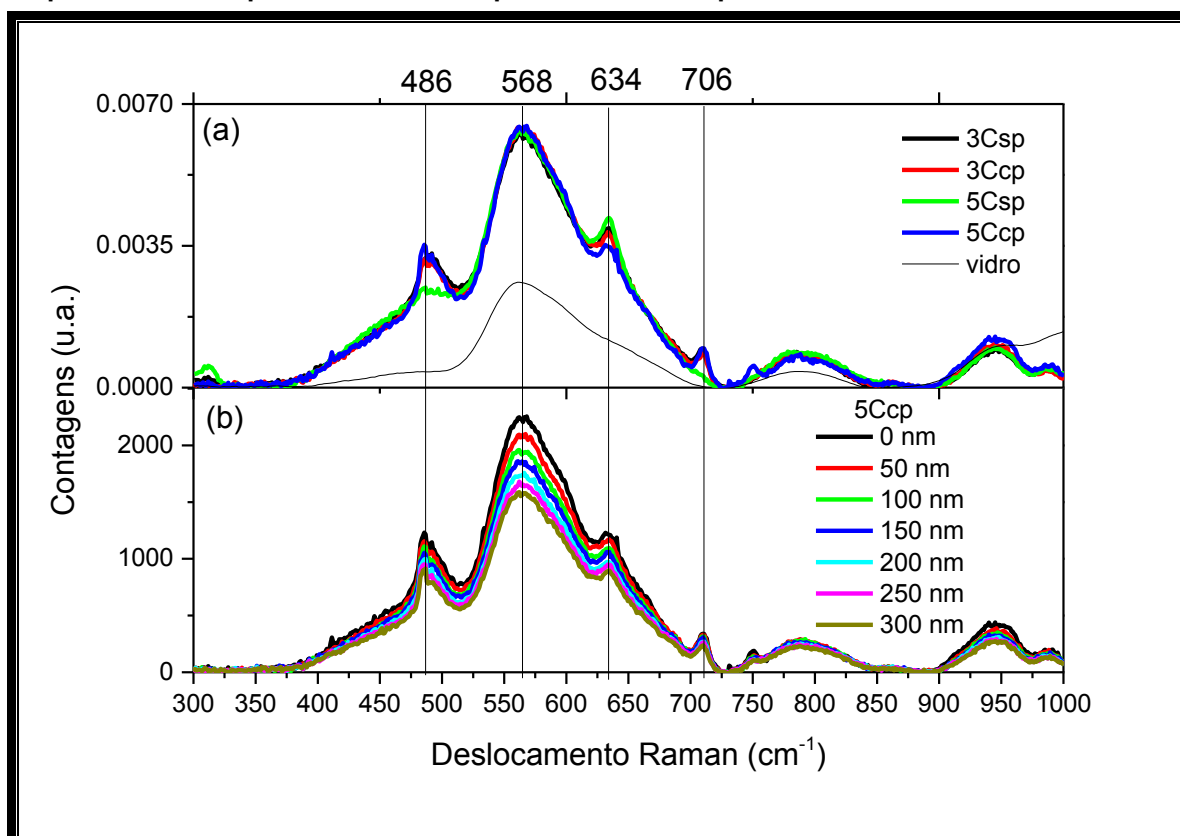
Amostra	Espessura média (nm)
3Csp	162±3
3Ccp	120±3
5Csp	270±3
5Ccp	200±3

Fonte: Autoria Própria

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 30 apresenta espectros Raman dos filmes de SnO₂, normalizados pela integral da curva. A Figura 30(a) apresenta os espectros referentes as amostras: 3Csp; 3Ccp; 5Csp; 5Ccp; e o substrato de vidro.

Figura 30- (a) Espectros Raman das amostras 3Csp, 3Ccp, 5Csp, 5Ccp e o substrato. (b) Espectros Raman para a amostra 5Ccp de 0-300 nm de profundidade



Fonte: Autoria Própria

Em todas as condições após as deposições, os espectros Raman apresentaram espalhamentos em 486 cm^{-1} , 568 cm^{-1} , 634 cm^{-1} e 706 cm^{-1} , todos característicos do SnO_2 , de acordo com resultados da literatura (DIÉGUEZ 2001; ABELLO 1997; PEERCY, 1973). Entretanto, diferentemente destes autores, o pico para os filmes de SnO_2 com maior intensidade encontra-se em 568 cm^{-1} e não em 634 cm^{-1} . Esse resultado poderia indicar a possível contribuição do substrato de vidro (SiO_2), que apresenta um pico significativo de espalhamento em $\approx 568\text{ cm}^{-1}$, conforme Figura 30 (a).

Para analisar essa possibilidade, espectros Raman foram obtidos em diferentes profundidades na amostra 5Ccp, pelo método de *slice* que são apresentados na Figura 30(b). Cada espectro corresponde à focalização do feixe monocromático com passos de 50 nm de profundidade em relação ao feixe anterior. Além de não apresentarem diferenças significativas, os espectros da Figura 30(b) indicam que o SnO_2 está presente em profundidades de até 300 nm, indicando uma possível difusão de material no substrato. Visto que o substrato parece não influenciar nos espectros, a discordância entre estes resultados e os da literatura (Diéguez, 2001, Abello 1997, e Peercy 1973) pode estar relacionada ao método de deposição dos filmes ou à sua fração cristalina. A análise desta questão vai além dos objetivos deste trabalho, e é sugerida para investigações futuras.

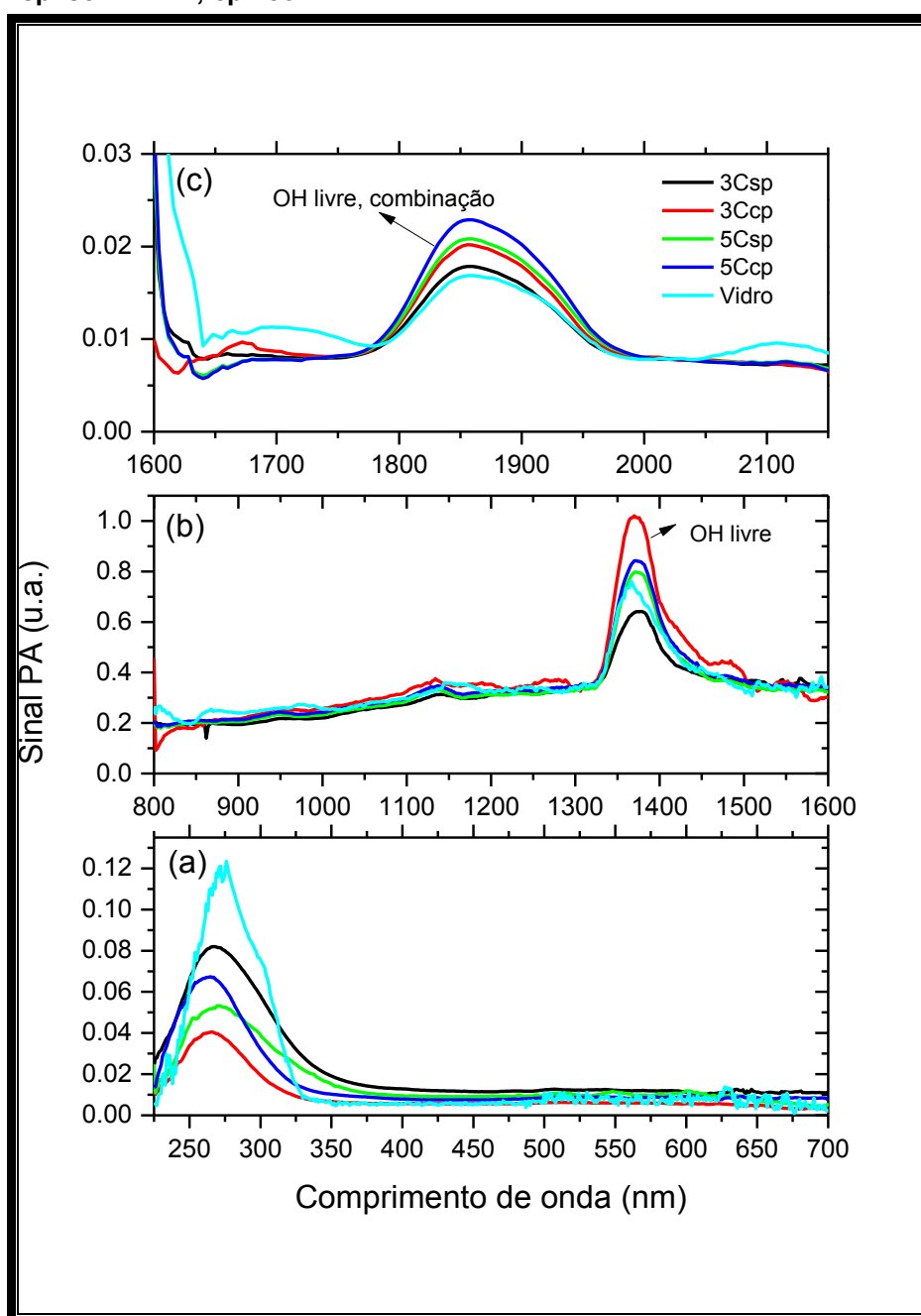
Observa-se que o TTAP não produziu alterações nos modos de vibração do SnO_2 , sendo que a intensidade e a largura dos picos (que poderia trazer informações sobre o grau de cristalinidade da amostra) são aproximadamente os mesmos em todos os casos (DEVINE, ADAR, 2012).

4.3 ESPECTROS FOTOACÚSTICOS

A Figura 31 apresenta os espectros fotoacústicos para as amostras 3 camadas e 5 camadas com e sem tratamento térmico assistido por pressão e para o substrato de vidro. A Figura 31(a) mostra os espectros ultravioleta visível (UV-VIS) normalizados. O espectro PA na região UV-VIS para as amostras apresenta uma banda de absorção larga entre 225-350 nm para as amostras 3Csp e 5Csp e entre 225-325 nm para as amostras 3Ccp e 5Ccp. Portanto, nota-se um deslocamento de centro de absorção para o azul (*blueshift*) após o TTAP que possivelmente induziu

nanoestruturas cristalinas nas amostras. O pico característico apresentado entre 225-350 nm (Figura 31(a)) pode corresponder às espécies Sn^{4+} e a posterior transferência de carga $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$, e transições entre níveis S \rightarrow P ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^2\text{P}_2$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$) (POPECSU et al, 2001). Ainda nesta região espectral encontra-se o espectro UV-VIS para o substrato vidro sem deposição de filme com uma banda de absorção intensa em aproximadamente 269 nm.

Figura 31- Espectros PA para o SnO_2 : (a) UV-VIS, (b) IVP e (c) IVM. C=camadas; sp=sem TTAP; cp= com TTAP



Fonte: Autoria Própria

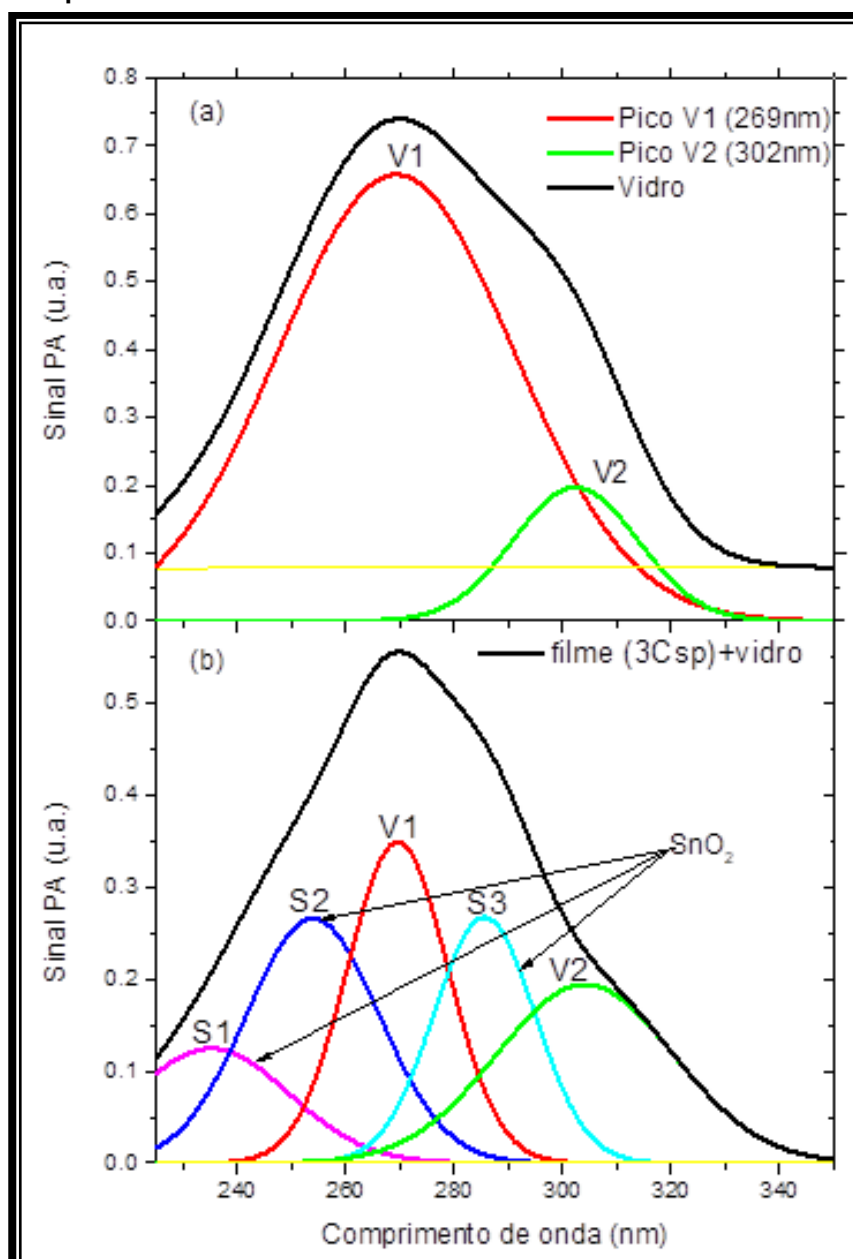
As Figuras 31(b) e 31(c) apresentam os espectros fotoacústicos da região infravermelho próximo (NIR) e médio (MIR). Na Figura 31(b) a banda de absorção entre 1350-1450 nm é referente ao harmônico de vibração de OH livre, $2\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})$. Esta banda de absorção deve corresponder às ligações de hidrogênio mais fracas e é representativa de moléculas de água da periferia, sugerindo uma banda de absorção de OH livre associada à ocorrência de água fracamente ligada (DIAS et al, 2017). Percebe-se um aumento da intensidade desta banda de absorção para as amostras que apresentaram o *blueshift* (Figura 31(a)) e este efeito é mais significativo para as amostras em 3 camadas.

Nos comprimentos de onda entre 1800-2000 nm, Figura 31(b), há a presença de uma banda larga referente à combinação OH livre. Acredita-se que essa banda de absorção pode ser atribuída às ligações de hidrogênio mais fortes e pertença a moléculas de água com mobilidade restrita, que interage com a estrutura (DIAS et al, 2017). Novamente, houve um aumento desta banda de absorção para as amostras que apresentaram o *blueshift*. Entretanto, pode-se perceber que os picos de absorção característicos de combinação OH apresentam maior intensidade para amostras com 5 camadas, sugerindo que a amostra 5Ccp apresenta maior quantidade de hidroxilas, ou maior conteúdo de hidrogênio.

Para avaliar o possível deslocamento dos centros absorvedores das amostras de SnO_2 na região UV-VIS (Figura 31(a)) os centros de cada banda de absorção foram encontrados usando ajuste gaussiano, conforme mostra a Figura 32 para o substrato de vidro (Figura 32(a)) e a amostra 3Csp (Figura 32(b)), tipicamente.

A Figura 32(a) mostra que o substrato apresenta dois picos de absorção centrados em 269 nm e 302 nm denominados pico V1 e pico V2, respectivamente. Por outro lado, as amostras com filme depositado apresentaram cinco picos de absorção, sendo que, por comparação de espectros apenas três são referentes ao SnO_2 , denominados pico S1; pico S2; e pico S3.

Figura 32 - Espectro PA UV-VIS em 23 Hz para:(a) vidro e (b) amostra 3Csp+vidro



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 4 apresenta os centros de absorção para o pico S2 e pico S3 referentes ao SnO₂ para os filmes em estudo. Comparando os deslocamentos dos centros de absorção para o pico S3 entre as amostras de 3 camadas percebe-se um deslocamento para o azul de 4 nm após o TTAP (comparando pico S3 entre as amostras 3Csp e 3Ccp). Ademais, as amostras com 5 camadas apresentaram um *blueshift* de 84 nm (comparando pico S3 entre as amostras 5Csp e 5Ccp).

PEPECSU et al (2001) determinaram a presença de dois centros absorvedores diferentes em 220 nm e 280 nm, em cassiterita (forma bruta do SnO₂).

Valores maiores que 300 nm como o obtido para a amostra 5Csp (Tabela 4), podem ser decorrente da destruição dos centros absorvedores Sn^{2+} devido a migração de oxigênio em direção a superfície do filme (PEPECSU, 2001).

Tabela 4- Planejamento fatorial e resposta experimental relativa aos centros de bandas de absorção UV-VIS.

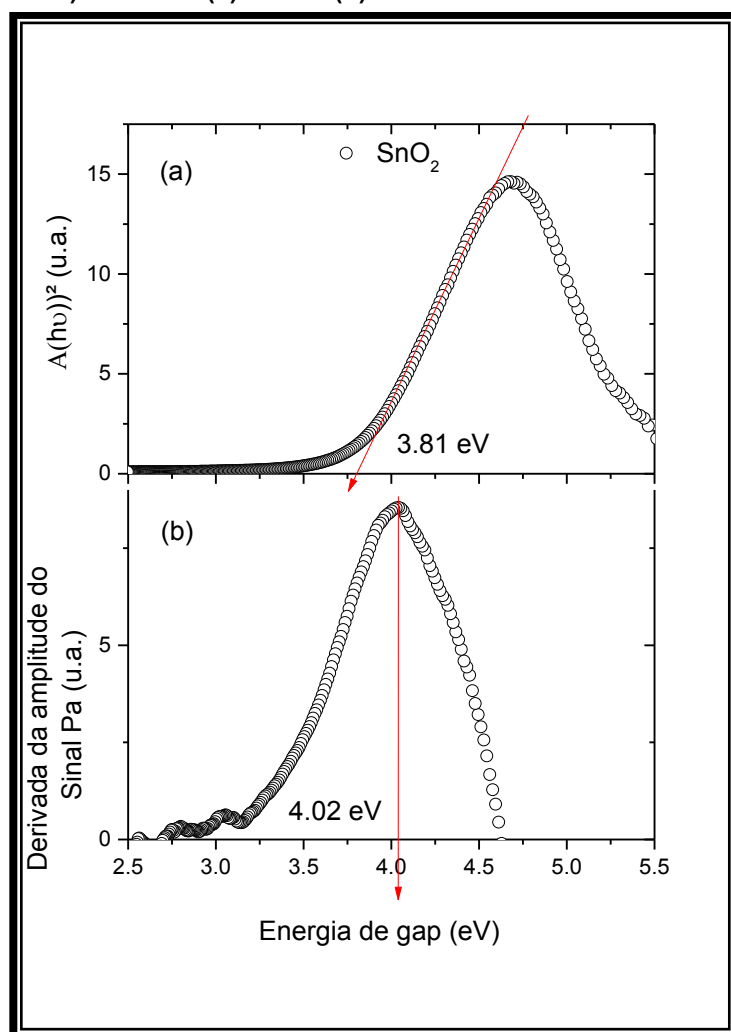
Níveis		-	+	RESPOSTA
FATORES	A: CAMADAS	3	5	
	B: TTAP	NÃO	SIM	
ENSAIOS: sp/cp sem/com TTAP		A	B	Centros absorvedores (nm)
1	3Csp	-	-	252 _{S2}
2	3Csp (DUP)	-	-	284 _{S3}
5	5Csp	+	-	267 _{S2}
4	5Csp (DUP)	+	-	375 _{S3}
5	3Ccp	-	+	252 _{S2}
6	3Ccp (DUP)	-	+	280 _{S3}
7	5Ccp	+	+	252 _{S2}
8	5Ccp (DUP)	+	+	291 _{S3}
LITERATURA (PEPECSU, 2001):				220 _{S2}
				280 _{S3}

Os subíndices S2 e S3 referem-se aos centros absorvedores analisados.

Fonte: Autoria Própria.

Ainda com base nos espectros fotoacústicos na região UV-VIS (Figura 31(a)) foi possível a determinação da energia de *gap* dos filmes finos de SnO_2 e do vidro pelos métodos: linear; e da derivada, conforme especificado na seção 2.7. A Figura 33 mostra a aplicação destes métodos para a amostra de SnO_2 com 3 camadas sem tratamento térmico assistido por pressão, tipicamente.

Figura 33 - Energia de *gap* determinada para amostra de SnO₂(3Csp DUP)métodos: (a) Linear (b) da Derivada



Fonte: Autoria Própria

Na Tabela 5 encontram-se os valores médios da energia de *gap*, entre os métodos linear e derivada, para todas as amostras do planejamento fatorial. Os valores encontrados variaram de 3,69 a 4,15 eV. Chiodini et al (2006), apresentaram *gap* ótico na faixa de 3,5 a 4,5 eV para nanoclusters de SnO₂ cristalino crescidos em vidro, a partir de sílica dopada com estanho, preparados pelo método sol-gel. Por outro lado, Summitt et al (1964) estimaram energias de *gap* direto de 3,93 e 3,57 eV para radiação polarizada paralela e perpendicular ao eixo do cristal puro de SnO₂. Guet al (2004) depositaram quatro vezes filme fino de SnO₂ em substrato de vidro (soda-cal) usando um método simples de *spin-coating* após o processo calcinaram a amostra à 600 °C. Estes autores encontraram um valor de *band gap* de 4,38 eV. Os autores atribuíram o fato deste valor de *gap* ser maior que o valor para o

SnO₂ a granel de 3,6 eV (JARZEBSKI, MARTON, 1976) devido à contribuição do efeito do tamanho quântico do filme fino de SnO₂ estudado.

Tabela 5 - Planejamento fatorial e resposta experimental energia de *gap* média entre os métodos linear e derivada.

Níveis		-	+	RESPOSTA
FATORES	A: CAMADAS	3	5	
	B: TTAP		NÃO	SIM
ENSAIOS: sp/cp sem/com TTAP		A	B	$\overline{E_g}$ ± 0,11(eV)
1	3Csp	-	-	3,69
2	3Csp (DUP)	-	-	3,92
5	5Csp	+	-	3,83
4	5Csp (DUP)	+	-	3,75
5	3Ccp	-	+	4,05
6	3Ccp (DUP)	-	+	4,09
7	5Ccp	+	+	4,15
8	5Ccp (DUP)	+	+	4,04
VIDRO SUBSTRATO:				3,02
LITERATURASnO ₂ gapdireto (JARZEBSKI, MARTON, 1976):				3,6

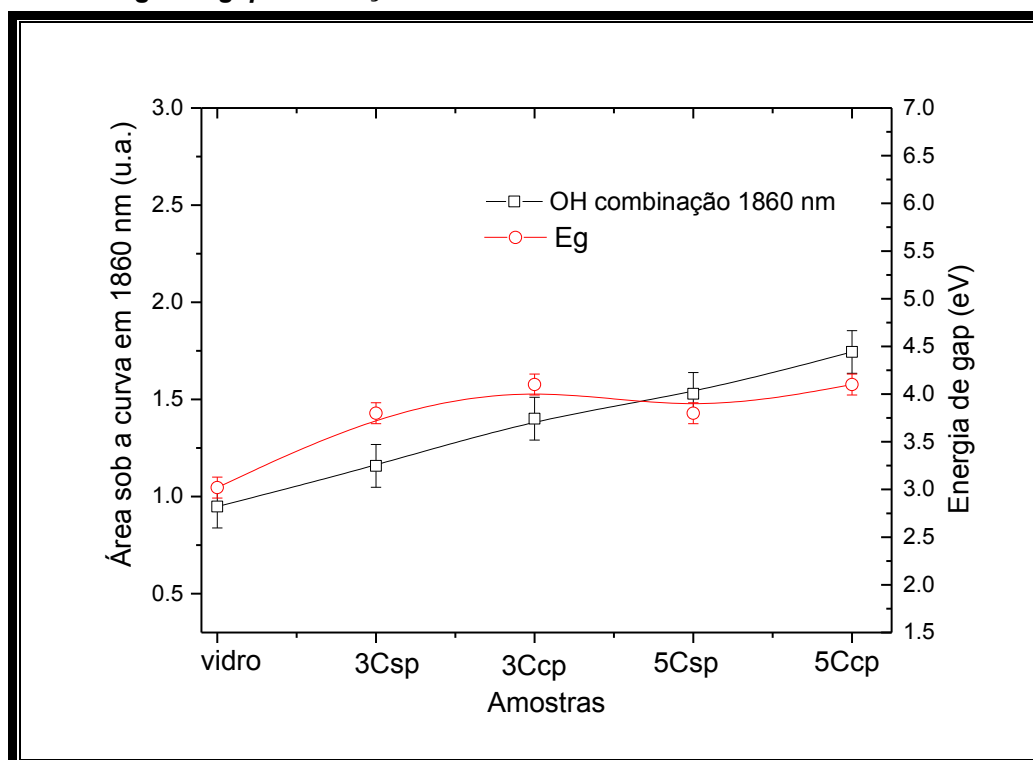
Fonte: Autoria Própria.

Analisando os valores apresentados na Tabela 5 obtidos em relação ao tratamento térmico assistido por pressão, observou-se que o *gap* é provável que diminua sem este tratamento. Obteve-se valores menores de *band gap* para amostras com menor quantidade de camada. A amostra 5Ccp apresentou o maior valor de energia *gap* de 4,15 eV, enquanto a amostra 3Csp teve menor valor de energia *gap* de 3,69 eV. Este último resultado (3,69 eV) sugere que este filme é absorvedor em regiões mais próximas da região visível do espectro eletromagnético. Isso significa que requer menos energia para transições eletrônicas. De um modo geral, pode-se notar que o valor obtido para a energia de *gap* no filme de SnO₂ aumentou para amostras tratadas com pressão, sugerindo que o TTAP levou a um aumento do *band gap* deste material. Os resultados fotoacústicos parecem indicar

que o uso do tratamento térmico assistido por pressão levou a uma mudança substancial nos níveis do SnO_2 causando possivelmente uma mudança no parâmetro de rede do mesmo, fazendo com que os espectros de absorção fossem deslocados da região do azul para a região do ultra-violeta do espectro, como pôde ser observado também na Figura 31(a) e Tabela 4.

O aumento da energia de *gap* com aumento de camadas e com o TTAP parece ter relação com o aumento das bandas de absorção de OH combinação (Figura 31(c)). A Figura 34 mostra que houve um leve aumento linear da área sob a curva de absorção da banda OH combinação (1860 nm) em função do aumento de camadas e tratamento térmico assistido por pressão. Na Figura 34 faz-se ainda uma comparação com o aumento sutil da energia de *gap* em função das amostras. Como a banda de absorção em 1860 nm refere-se à OH que interage com a estrutura (DIAS et al, 2017) acredita-se que um aumento de área desta banda em função das amostras represente maior quantidade de oxigênio não ligado presente no material. Guet al (2004) motivam o estudo do papel das vagas de oxigênio no processo de luminescência de filmes finos de SnO_2 , pois vacâncias de oxigênio aumentam a energia de *gap* do material.

Figura 34-Comportamento da área sob a curva em 1860 nm referente a OH combinação e da energia de *gap* em relação as amostras estudadas



Fonte: Autoria Própria

Recentemente foram estudadas as propriedades óticas de filmes finos de ZnO tratados por TTAP (BERGER et al, 2013). Os resultados desta pesquisa indicaram que o uso deste método levou a uma mudança substancial nos níveis de defeito do ZnO, fazendo com que os espectros de fotoluminescência fossem deslocados da região do verde para a região do amarelo-laranja do espectro conhecido como *redshift*. Efeito semelhante foi verificado no estudo da influência do TTAP nas propriedades fotoluminescentes de filmes de titanato de cálcio e cobre (CCTO) (SEQUINEL et al, 2014) onde, o tratamento térmico assistido por pressão, proporcionou uma diminuição do *band gap* deste material estimulando a emissão fotoluminescente na região de energia mais baixa.

A influência do TTAP para os diferentes óxidos semicondutores depositados não pode ser negligenciada. Devido a este tratamento as medidas de espessura, Tabela 3, sugerem que o filme fino teve sua estrutura compactada e reorganizada, podendo alterar suas propriedades em relação a materiais não tratados.

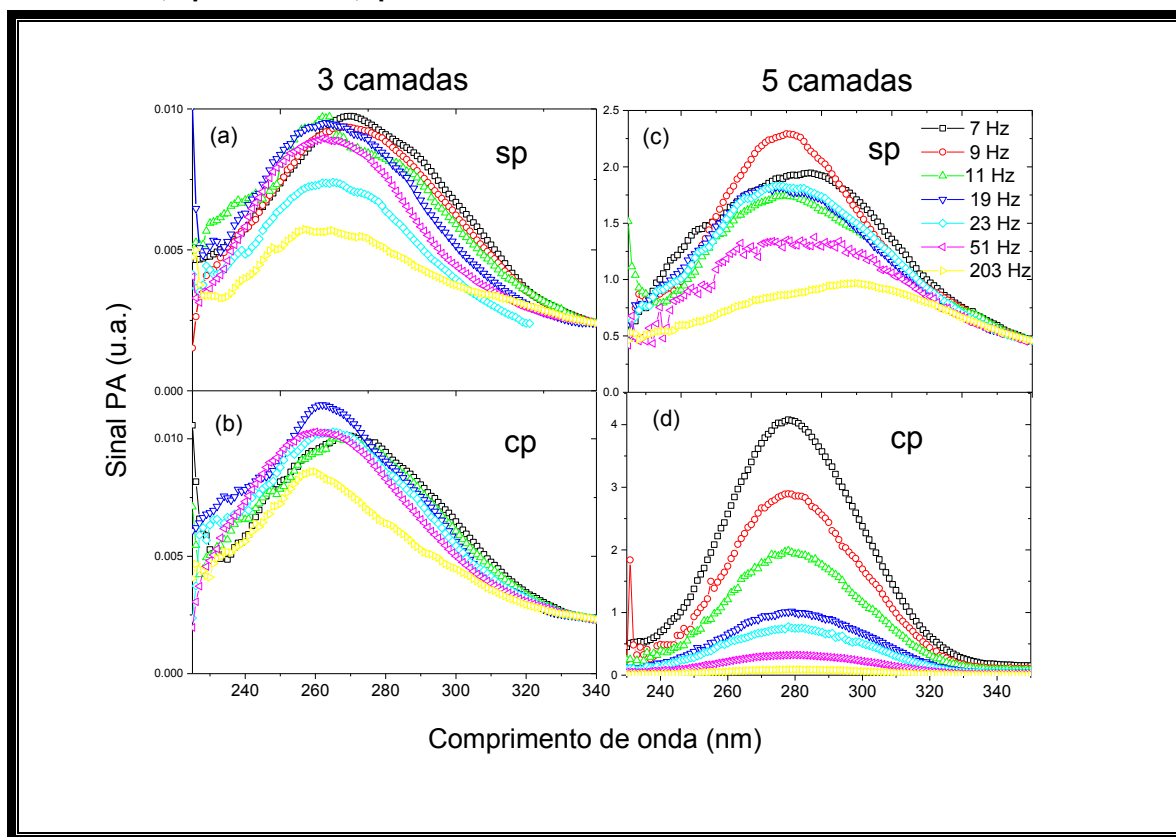
4.3.1 Análise da difusão de SnO₂ no substrato de vidro

Durante o processo de fabricação dos filmes finos, para a eliminação de matéria orgânica, estes são submetidos a um processo de calcinação até 550 °C e esta temperatura elevada submetida após cada camada depositada pode ter ocasionado uma interação da solução precursora para o substrato de vidro, bem como o TTAP aplicado após a deposição.

Para avaliar esta possível difusão de material para o substrato de vidro foram realizadas varreduras na amostra com iluminação no lado substrato com o seguinte perfil de profundidade conforme especificado na Figura 26 da seção 3.5.

A Figura 35 mostra os espectros PA-perfil de profundidade de 225-350 nm, para as amostras em 3 camadas (Figura 35(a) e 35(b)) e 5 camadas (Figura 35(c) e 35(d)) sem e com tratamento térmico assistido por pressão, conforme Figuras 35(a) e 35(c) e Figuras 35(b) e 35(d), respectivamente. Percebe-se a diminuição do sinal PA com o aumento de frequência, ou seja, com a passagem da camada filme para o vidro. Entretanto o espectro ainda apresenta as características do filme.

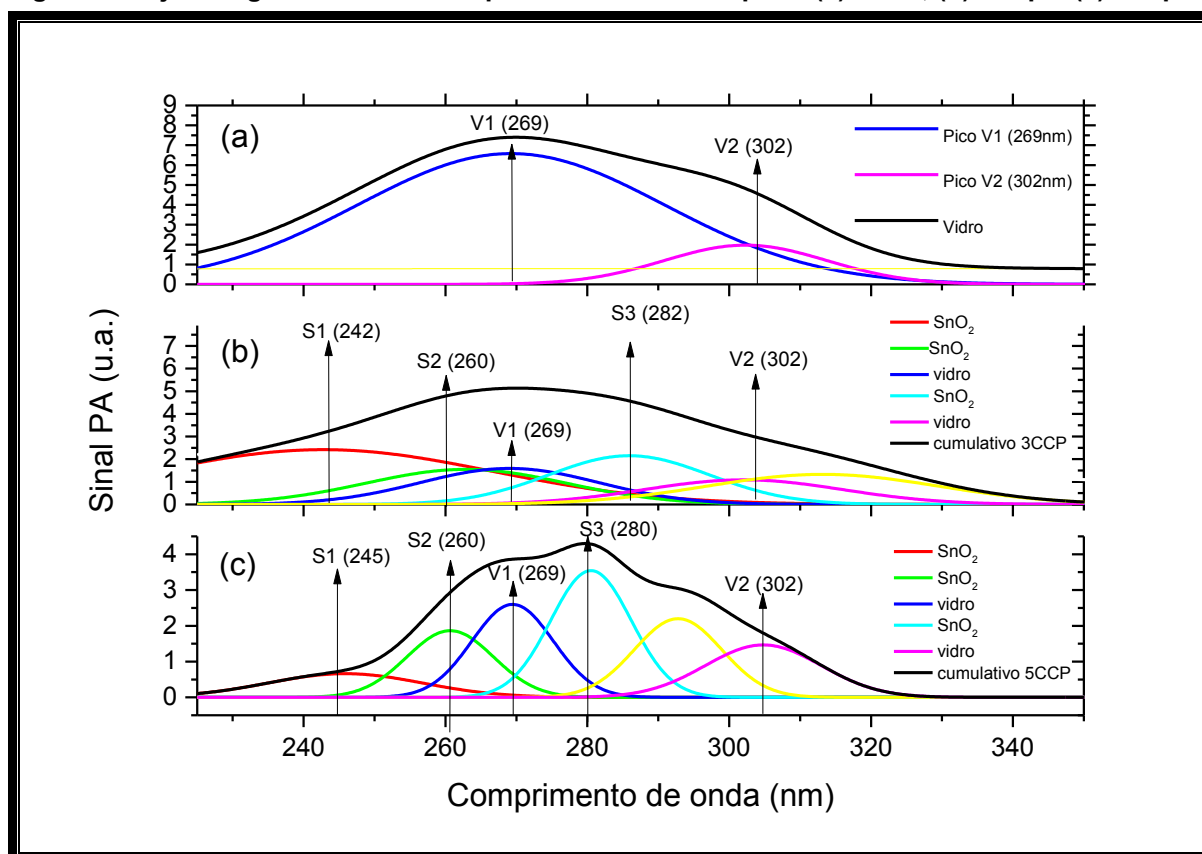
Figura 35- Espectros PA- Perfil de profundidade (a) 3Csp, (b) 3Ccp (c) 5Csp e (d) 5Ccp. C=camadas; sp=sem TTAP;cp= com TTAP



Fonte: Autoria Própria

A interpretação das medidas do perfil de profundidade exigiu a realização de ajustes gaussianos para tais espectros, a fim de determinar os centros absorvedores de SnO_2 , conforme mostra a Figura 36 para a varredura de 7 Hz das amostras substrato (Figura 36(a)), 3Ccp(Figura 36(b)) e 5Ccp(Figura 36(c)), tipicamente. O espectro do substrato de vidro mostrou, novamente, duas bandas significativas centradas em 269 nm e 302 nm (picos V1 e V2), conforme pode ser visualizado na Figura 36(a). As amostras de vidro com filme depositado, figuras típicas, Figura 36(b) e Figura 36(c), apresentaram um total de cinco bandas de absorção centradas aproximadamente em: 240 nm; 260 nm; 269 nm (pico V1); 280 nm e 302 nm (pico V2). Portanto, na Figura 36(b), os picos S1, S2 e S3 foram determinados como referentes ao filme de SnO_2 .

Figura 36- Ajustes gaussianos dos espectros PA em 7 Hz para: (a) Vidro, (b) 3Ccp e (c) 5Ccp

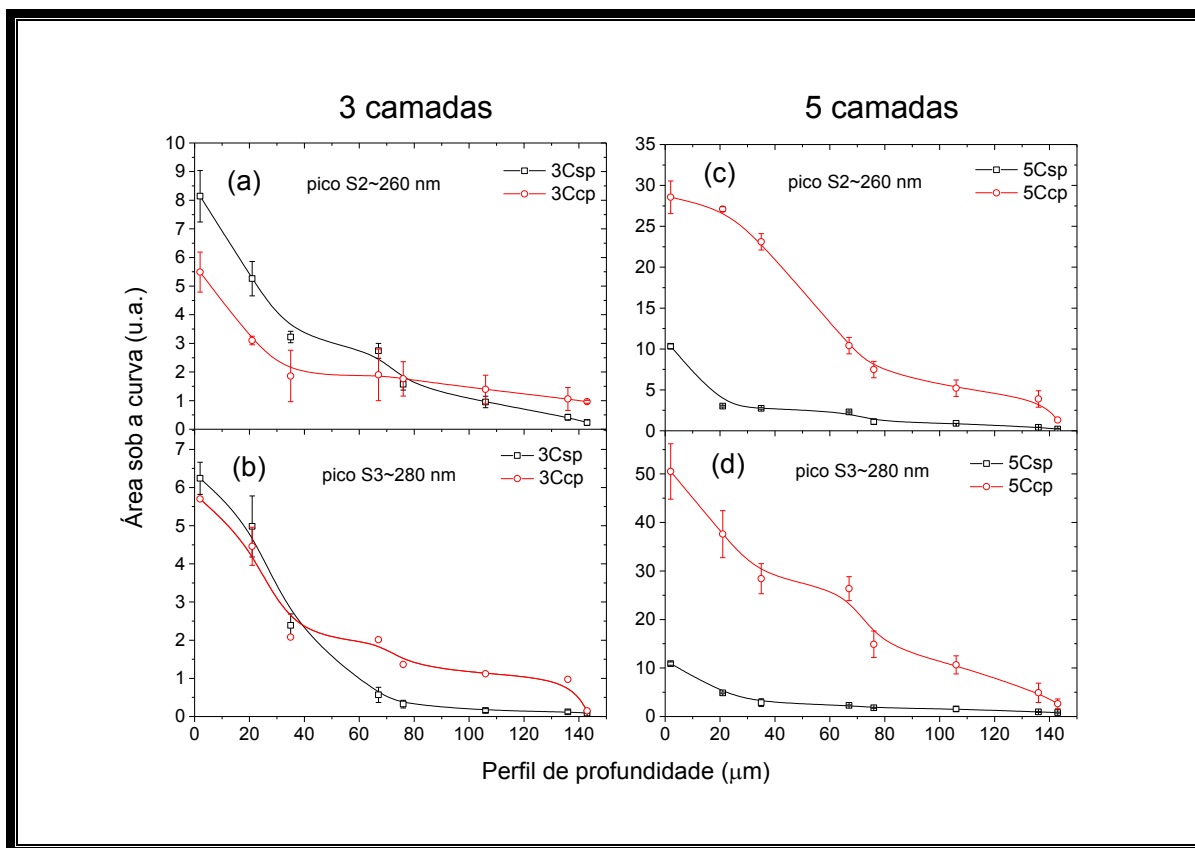


Fonte: Autoria Própria

Os espectros obtidos pela PAS-perfil de profundidade e posteriormente analisados servem de base para a análise da possível interação de SnO_2 no substrato de vidro em função do comprimento de difusão térmica. Portanto, a sugestão de difusão de material é avaliada utilizando a área sob curva gaussiana do pico S2 (~260 nm) e do pico S3 (~280 nm) que se mostraram mais intensos e bem definidos para o SnO_2 .

A Figura 37 apresenta o perfil de profundidade em função da área de absorção abaixo dos dois picos de SnO_2 . Lembrando que, na análise de perfil de profundidade a iluminação da amostra foi no lado substrato, conseqüentemente, usando os comprimentos de difusão térmica determinados na seção 3.5, o perfil de profundidade avaliado no filme foi de: 2; 21; 35; 67; 76; 103; 136; 143 μm .

Figura 37-Perfil de profundidade em função da área de absorção sob curva de SnO₂ para amostra 3C picos: (a) S2 e (b) S3; e amostra 5C picos: (c) S2 e (d) S3. C=camadas; sp=sem TTAP; cp= com TTAP



Fonte: Autoria Própria

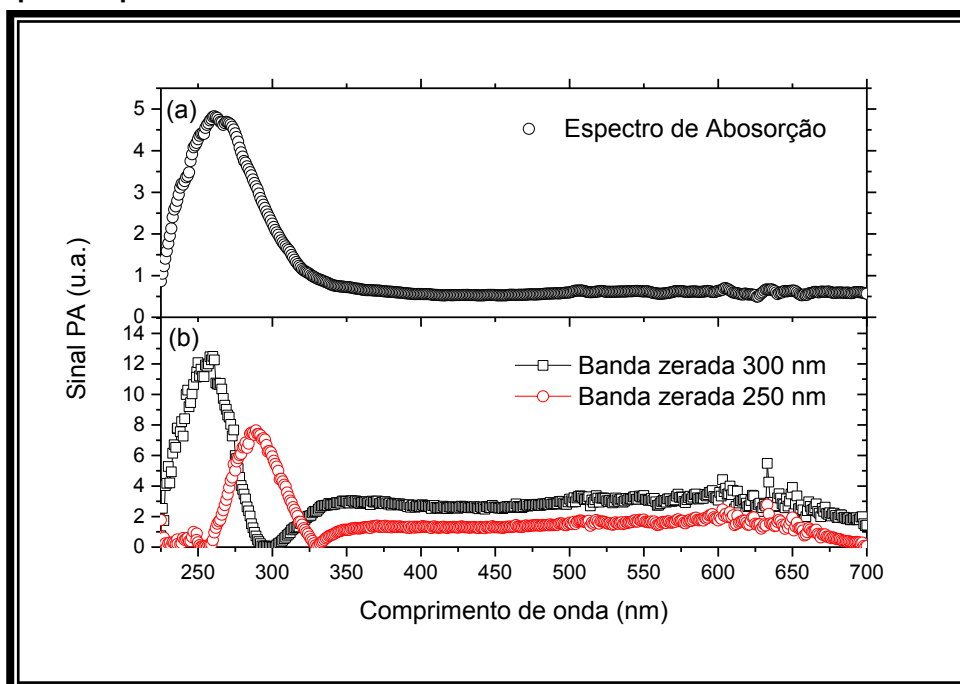
Nota-se nas Figuras 37(a) e 37(b) que a amostra 3Csp teve seu sinal atenuado rapidamente em aproximadamente 60 μm e zera em torno de 90 μm. Na amostra 5Csp, Figuras 37(c) e 37(d) o comportamento é semelhante porém a atenuação rápida ocorre até 40 μm, zerando a intensidade em 50 μm. Para a amostra 3Ccp ocorre uma atenuação rápida até 40 μm seguida de uma atenuação lenta até 140 μm. Enquanto que, a amostra 5Ccp apresentou intensidade maior do sinal PA e uma atenuação lenta até 140 μm.

Portanto, a interação de SnO₂ no substrato pode ser sugerida a partir da análise em camada e consequente diminuição do sinal PA. De um modo geral, sugere-se que a deposição via *spin coating*, possivelmente ocasionou a difusão do SnO₂ através do substrato talvez devido a posterior aplicação da temperatura de calcinação em cada camada depositada. Ademais, percebe-se que houve uma maior interação de SnO₂ no substrato de vidro em amostras que passaram por TTAP, pois observa-se que todas as amostras têm seu sinal atenuando até 140 μm.

4.3.2 Separação de espectros na fase

A superposição de bandas de absorção no espectro UV-VIS (Figura 31(a)) das amostras de SnO₂ e a apresentação do *blueshift* estabeleceram a necessidade da análise por método de separação espectral na fase (PRPA) e correlação do TTAP nestes parâmetros. Portanto, aplicou-se o método PRPA aos espectros de todos os ensaios do planejamento fatorial e observou-se que duas bandas de absorção foram zeradas pelo método. Um dos picos de absorção comportou-se com centro variante entre 250-265 nm provavelmente devido ao *blueshift*, e portanto, referente ao SnO₂ (semelhante ao pico S1, nas Figuras 36(b) e 36(c)) e em um pico de absorção de centro invariante em aproximadamente 300 nm, provavelmente relacionado ao substrato de vidro (\approx pico V2 na Figura 36). Tipicamente para a amostra 5Ccp, a banda de absorção referente ao pico S1 diminui até desaparecer por completo em torno de um ângulo de fase de 9,3° o que significa que o pico máximo de absorção desta banda ocorre para um ângulo de fase de 99,3°, conforme a expressão $\theta = \phi \pm 90^\circ$ da seção 3.4. Do mesmo modo o pico V2 zera em torno de 15,5° e apresenta pico máximo em 105°. Na Figura 38(a) encontra-se o espectro original para amostra 5Ccp e a Figura 38(b) a projeção espectral zerando os picos.

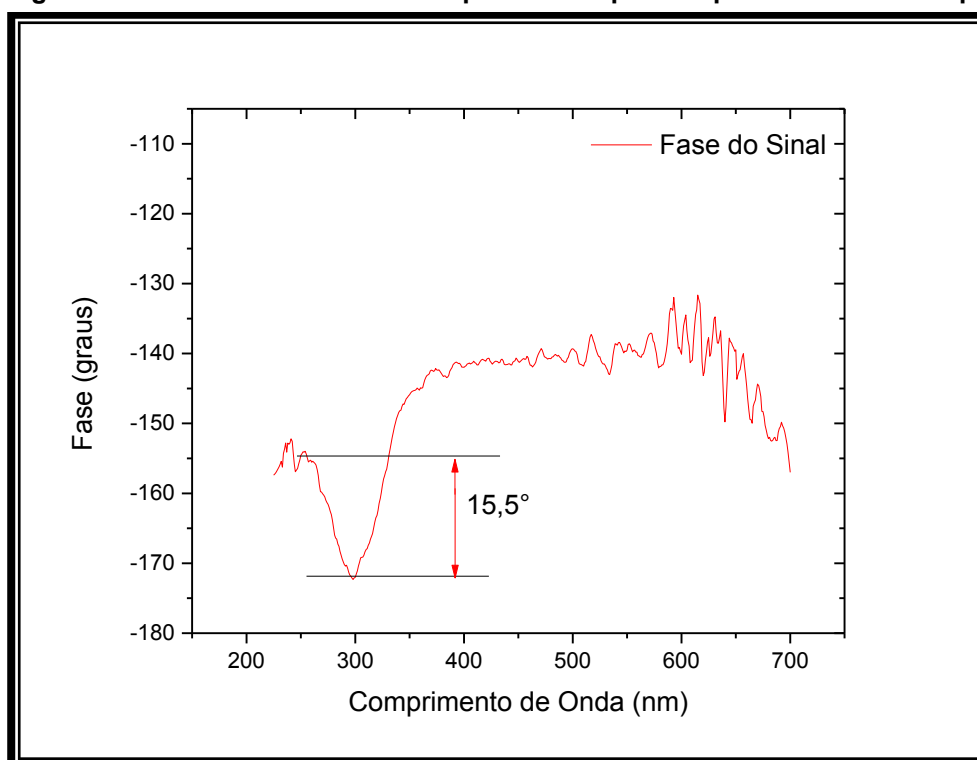
Figura 38-(a) Espectro original para amostra 5Ccp e (b) a separação espectral na fase para os picos S1 e V2.



Fonte: Autoria Própria

Portanto a banda de absorção entre 225-325 nm apresenta dois centros absorvedores diferentes, uma vez que a diferença de fase (Figura 39) entre o pico S1 e o pico V2 foi de $\Delta\Psi_{S1,V2}=15,5^\circ$, concordando com os resultados de maior *blueshift* para esta amostra, conforme Tabela 4.

Figura 39- Fase do Sinal PA entre o pico S1 e o pico V2 para a amostra 5Ccp



Fonte: Autoria Própria

Esta diferença de fase não se refere apenas as amostras tratadas por pressão, porém nestas pode-se perceber que $\Delta\Psi_{S1,V2}$ foi maior para amostras após tratamento térmico assistido por pressão, conforme apresenta a Tabela 6.

Na Tabela 6, percebe-se um possível aumento gradual da diferença de fase após tratamento de pressão e aumento de camadas, tendência semelhante a observada para a energia de *gap* do material, apresentada na Figura 34. Em adição, como a diferença de fase analisada pode ser considerada como uma razão entre os picos ($\Delta\psi = |\phi_{S1} - \phi_{V2}| = (S_{S1}/S_{V2})$) (Dias, 2005) este resultado concorda com os encontrados para a difusão de material para o substrato. Lembrando que na análise da diferença de fase, ou seja, medidas dos espectros da Figura 31, a amostra foi iluminada no lado filme (representação contrária a da Figura 26, utilizada apenas na análise de difusão de SnO₂ para o substrato).

Tabela 6 - Planejamento fatorial e resposta experimental diferença de fase entre o pico S1 e o pico V2.

Níveis		-	+	RESPOSTA
FATORES	A: CAMADAS	3	5	
	B: TTAP		NÃO	SIM
ENSAIOS: sp/cp sem/com TTAP		A	B	$\Delta\psi_{S1,V2}$ (graus)
1	3Csp	-	-	3,3
2	3Csp (DUP)	-	-	
5	5Csp	+	-	8,4
4	5Csp (DUP)	+	-	
5	3Ccp	-	+	7,3
6	3Ccp (DUP)	-	+	
7	5Ccp	+	+	15,5
8	5Ccp (DUP)	+	+	

Os subíndices S1 e V2 referem-se aos centros absorvedores analisados.

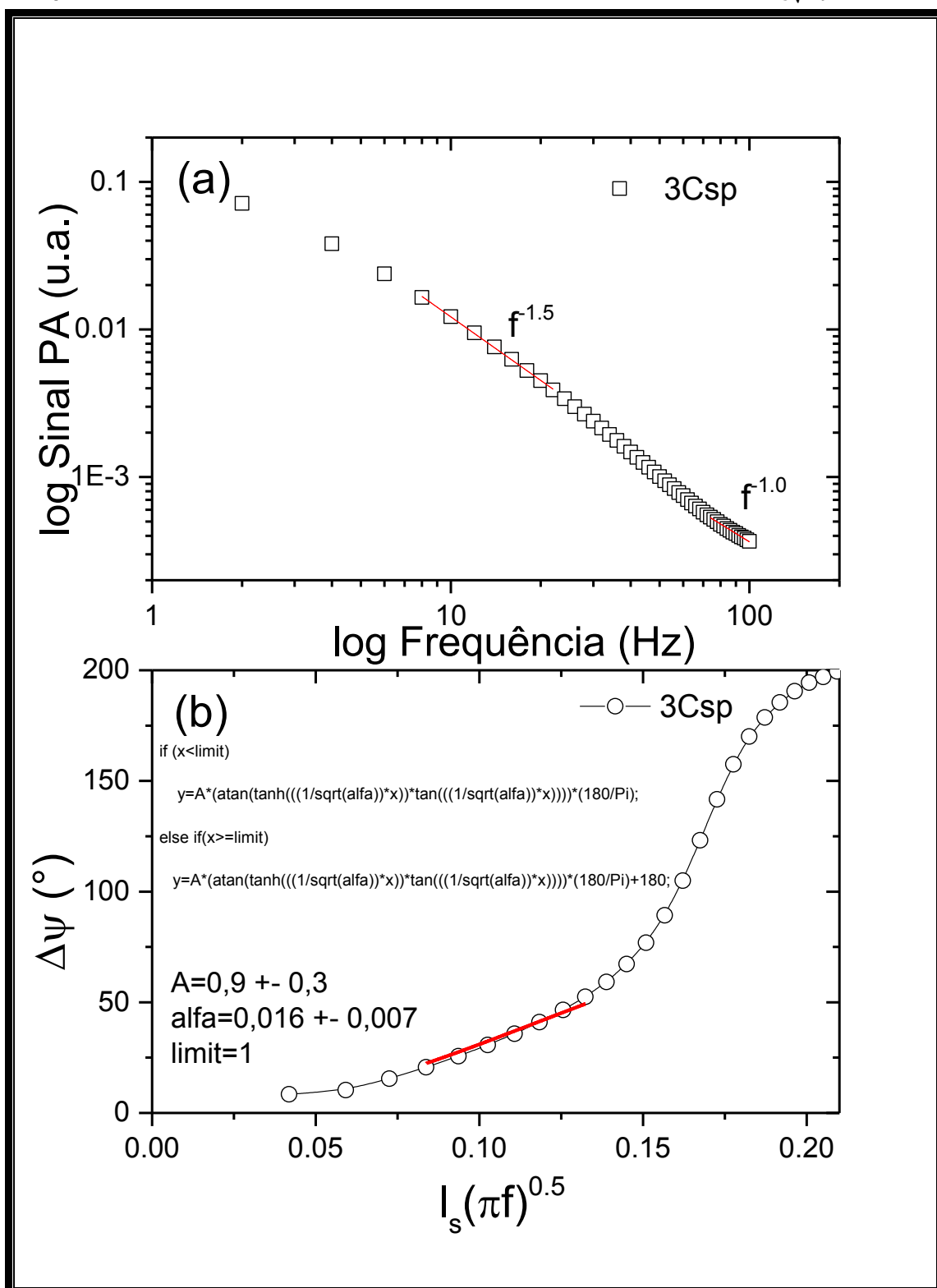
Fonte: **Autoria Própria.**

4.4 DIFUSIVIDADE TÉRMICA

A Figura 40(a) apresenta o logaritmo da intensidade do sinal traseiro em função da frequência de modulação de 2-100 Hz para amostra 3Csp, tipicamente. O comportamento do tipo $f^{-1,5}$ mostra que região em que a contribuição de difusão térmica predomina está compreendida entre 8-20 Hz. Para frequências altas de modulação o mecanismo termoelástico é predominante ($f^{-1,0}$).

A Figura 40(b) mostra a dependência da diferença de fase entre o sinal frontal e o sinal traseiro em função de $(l_s \sqrt{\pi f})$, tipicamente para a amostra 3Csp. A linha sólida representa o ajuste da equação(6) na região em que o mecanismo de difusão térmica é predominante. O valor da difusividade térmica obtida pelo ajuste da curva foi de $(0,016 \pm 0,007)$ cm²/s. O valor da difusividade térmica para o SnO₂ puro foi relatado como sendo de 0,0145 cm²/s (AIZA et al, 2008).

Figura 40 - (a) Log-log da intensidade do sinal PA versus frequência de modulação (b) Dependência da diferença de fase entre os sinais frontal e traseiro com $l_s\sqrt{\pi f}$.



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 7 apresenta o resultado médio para a difusividade térmica efetiva para todas as amostras do planejamento fatorial incluindo o substrato de vidro. Os

resultados variaram de 0,015-0,019 cm^2/s para os filmes, enquanto o substrato de vidro apresentou valor de 0,006 cm^2/s . O valor de α para o vidro está de acordo com o encontrado na literatura para vidro tipo crown (sodalime+10% Potássio) (ROSENCWAIG A, 1980). As amostras com cinco camadas apresentaram o menor (5Csp) e o maior (5Ccp) valor para a difusividade térmica efetiva dos filmes. Os resultados obtidos da difusividade térmica efetiva com a T2F, apresentam um valor sutilmente maior conforme as amostras passam por TTAP. Comportamento mais expressivo foi observado na energia de *gap* das amostras. A obtenção de tais propriedades termo-ópticas aumentadas refere-se exclusivamente ao tratamento aplicado aos filmes, que possivelmente reorganiza as moléculas de SnO_2 compactando a estrutura.

Tabela 7 - Planejamento fatorial e resposta experimental difusividade térmica.

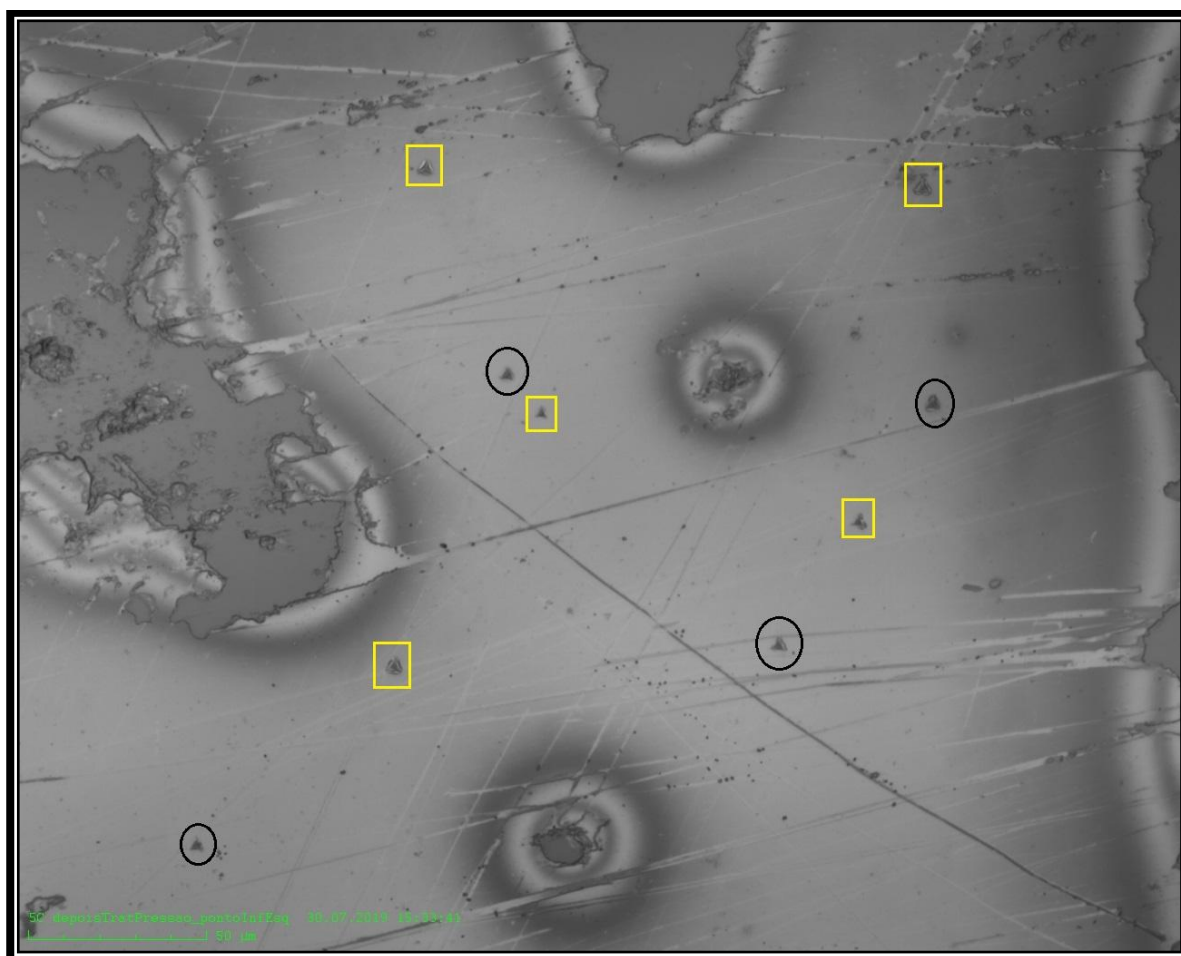
Níveis		-	+		
FATORES	A: CAMADAS	3	5	RESPOSTA	
	B: TTAP	NÃO	SIM		
ENSAIOS: sp/cp sem/com TTAP		A	B	Espessura (nm) (± 3)	α (cm^2/s) ($\pm 0,001$)
1	3Csp	-	-	162	0,016
2	3Csp (DUP)	-	-		0,016
5	5Csp	+	-	270	0,016
4	5Csp (DUP)	+	-		0,015
5	3Ccp	-	+	120	0,017
6	3Ccp (DUP)	-	+		0,018
7	5Ccp	+	+	200	0,018
8	5Ccp (DUP)	+	+		0,019
VIDRO SUBSTRATO:				167×10^3	0,006
LITERATURA SnO_2 puro (AIZA, 2018):					0,0145
LITERATURA VIDRO (ROSENCWAIG, 1980):					0,006

Fonte: Autoria Própria

4.5 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Os ensaios de penetração realizados no CLABMU-UPEG possibilitaram a determinação da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes de SnO₂. Com base nos ensaios descritos no capítulo 3, o filme analisado foi apenas o depositado em cinco camadas devido à sua maior espessura. Foram realizados quinze testes em cinco regiões diferentes para a amostra em cinco camadas sem TTAP. Depois a mesma amostra sofreu o tratamento térmico assistido por pressão e exatamente as mesmas cinco regiões foram indentadas novamente. Na Figura 41, encontram-se representações das indentações realizadas neste filme, onde os retângulos amarelos representam testes antes do tratamento térmico assistido por pressão e as elipses pretas após o tratamento. Nota-se que as indentações apresentam o efeito conhecido como *pile-up* (deslocamento de material para as bordas).

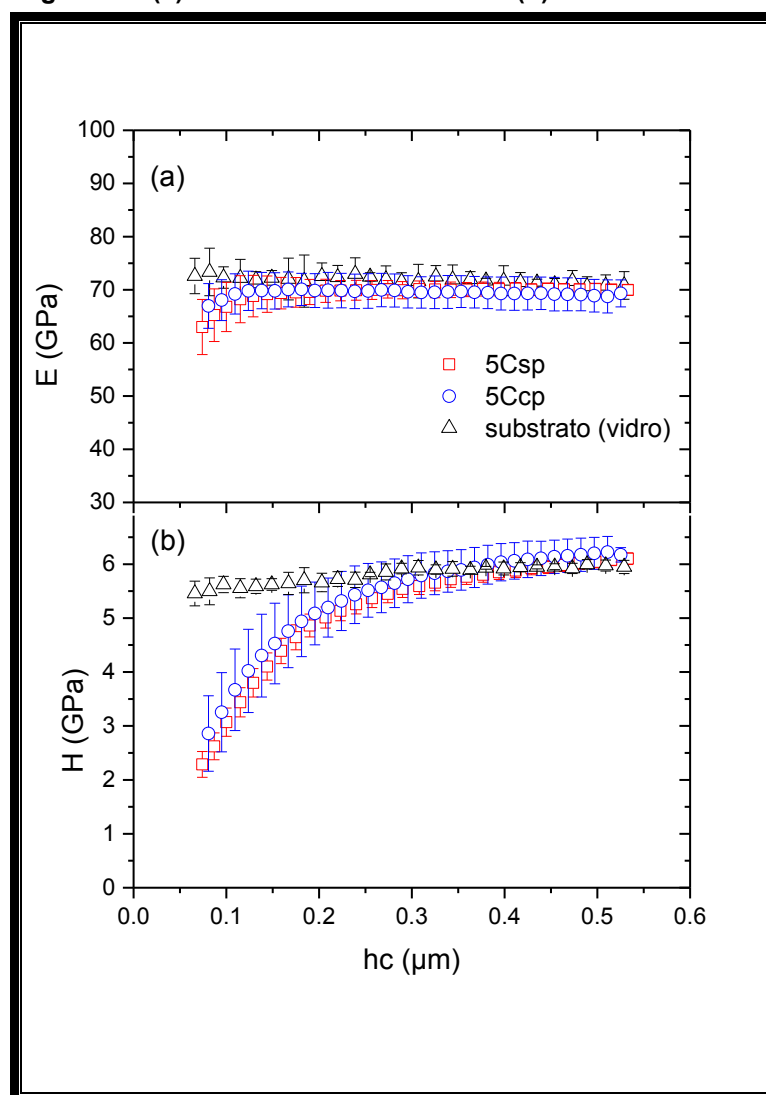
Figura 41- Padrão de indentações no filme em cinco camadas.



Fonte: O Autor (2018)

Na Figura 42 encontram-se as comparações gráficas para o módulo de elasticidade Figura 42(a), e a dureza Figura 42(b). Os perfis de dureza e módulo de elasticidade das cinco regiões avaliadas foram semelhantes entre si, o que corrobora à uniformidade do comportamento mecânico do filme de SnO₂ produzido sobre o substrato de vidro. A uniformidade se manteve após o tratamento térmico assistido por pressão.

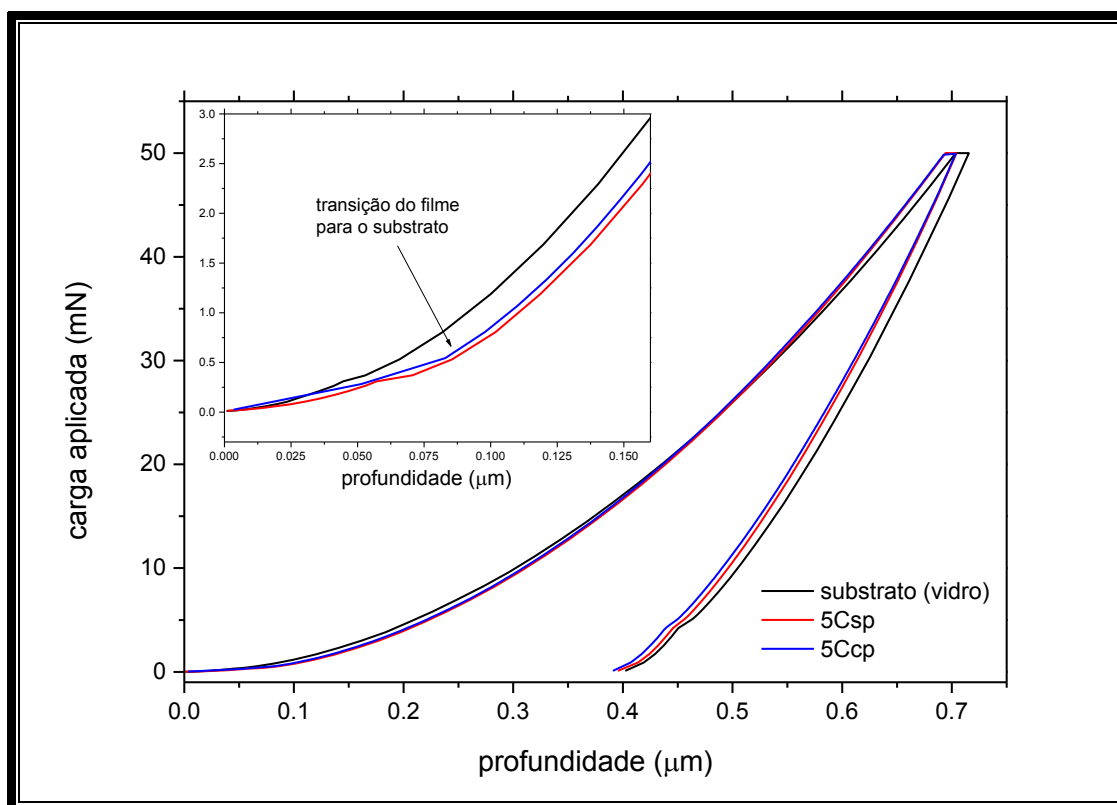
Figura 42- (a) módulo de elasticidade e (b) dureza



Fonte: Autoria Própria

A Figura 43 apresenta a profundidade obtida pela indentador em que a ponta transitou na interface entre o filme macio e o substrato duro, em torno de 100 nm (figura inserida), que corresponde aproximadamente à espessura do filme.

Figura 43 - Interface vidro-filme



Fonte: Autoria Própria

Considerando a formação de filmes o perfil de dureza é típico de filme macio sobre substrato duro, no qual os pontos medidos possuem contribuição de ambos os materiais (filme e substrato) em toda a faixa de profundidades analisadas, inclusive para além da interface o perfil indicou que o filme possui dureza de $(2,00 \pm 0,03)$ GPa. O valor encontrado na literatura para a microdureza do SnO_2 , em fase normal, foi de 2,67 GPa (CARAVACA et al, 2014).

O módulo de elasticidade apresentou um valor baixo da ordem de $(12,6 \pm 0,1)$ GPa,. Note que o perfil do módulo de elasticidade (Figura 42(a)) foi menos afetado pela presença do substrato que o perfil de dureza (Figura 42(b)), pois os campos de deformação elástica produzidos pela indentação têm maior alcance que os campos de deformação plástica.

Pode-se concluir que o tratamento de pressão não muda significativamente as propriedades mecânicas do material na mesma amostra analisada antes e depois do TTAP.

4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

Para uma conclusão estatística das respostas experimentais encontradas deve-se analisar a significância dos efeitos das variáveis utilizadas na montagem do planejamento fatorial. Portanto, as repostas experimentais de difusividade térmica (Tabela 7), energia de *gap* (Tabela 5) e diferença de fase (Tabela 6) para o planejamento fatorial adotado foram analisadas em *software* específico (*Design Expert Demo*) que otimiza produtos e processos via planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta.

Resposta fotoacústica difusividade térmica

Apesar da difusividade térmica se apresentar sutilmente maior para amostras depositadas e que sofreram TTAP o modelo estatístico, se apresentou não significativo $R^2 < 1$, logo adotou-se a média dos valores mostrados na Tabela 7, portanto, um valor de $\alpha = (0,017 \pm 0,002) \text{ cm}^2/\text{s}$ para as amostras analisadas.

Resposta fotoacústica energia de gap

Entretanto, o modelo matemático analisado para a energia de *gap* (Tabela 5) mostrou-se significativo quando analisado de maneira linear com 85% de precisão. Neste caso a pressão é um fator que torna este modelo mais significativo. A equação 20 representa o valor previsto para a energia de *gap* (\widehat{E}_g) com as variáveis codificadas. A equação 21 estima a energia de *gap*, em que o fator (B) referente ao uso de TTAP se mostrou mais significativo que o número de camadas, denominado como fator (A).

$$\widehat{E}_g = \overline{E}_g + a.A + b.B \quad (20)$$

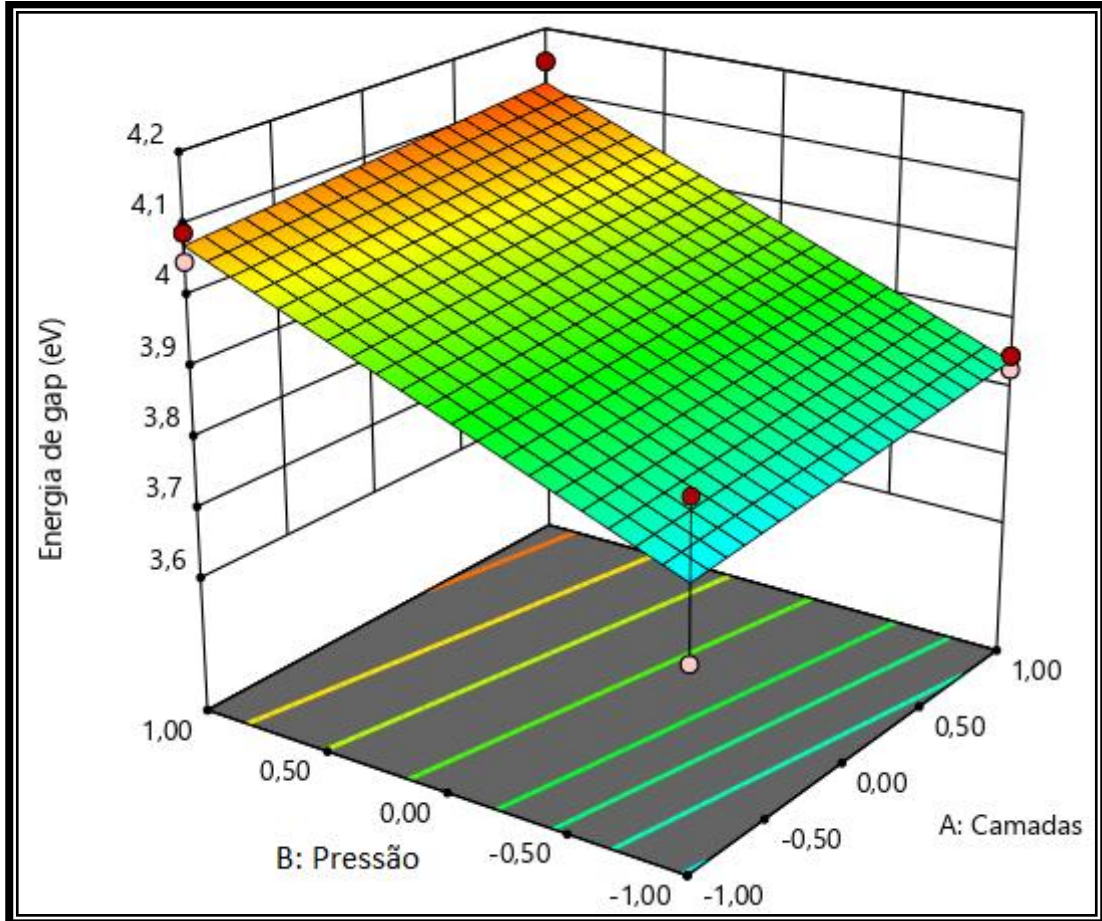
$$\widehat{E}_g = 3,96 + 0,02 * A + 0,14 * B \quad (21)$$

$\pm 0,03 \quad \pm 0,03 \quad \pm 0,03$

Na Figura 44 é mostrada a superfície de resposta para a energia de *gap* gerada pela equação 21. O ponto ótimo avaliado se encontra para valores maiores de energia de *gap*, ou seja, em nível superior de TTAP e foi levemente maior para

nível superior de camada. Menores valores de E_g são alcançados sem TTAP e com quantidade de camadas irrelevante.

Figura 44 - Superfície de resposta para a energia de *gap* gerada pela equação (21)



Fonte: Autoria Própria

Resposta fotoacústica diferença de fase

O modelo proposto (equação 22) para a diferença de fase ($\hat{\psi}_{S1,V2}$) que estima os dados experimentais da Tabela 6 ($\psi_{S1,V2}$) apresentou nível de confiança de 98%. A equação 23 apresenta o modelo que estima a resposta diferença de fase:

$$\hat{\psi}_{S1,V2} = \bar{\psi}_{S1,V2} + a.A + b.B + c.(A.B) \quad (22)$$

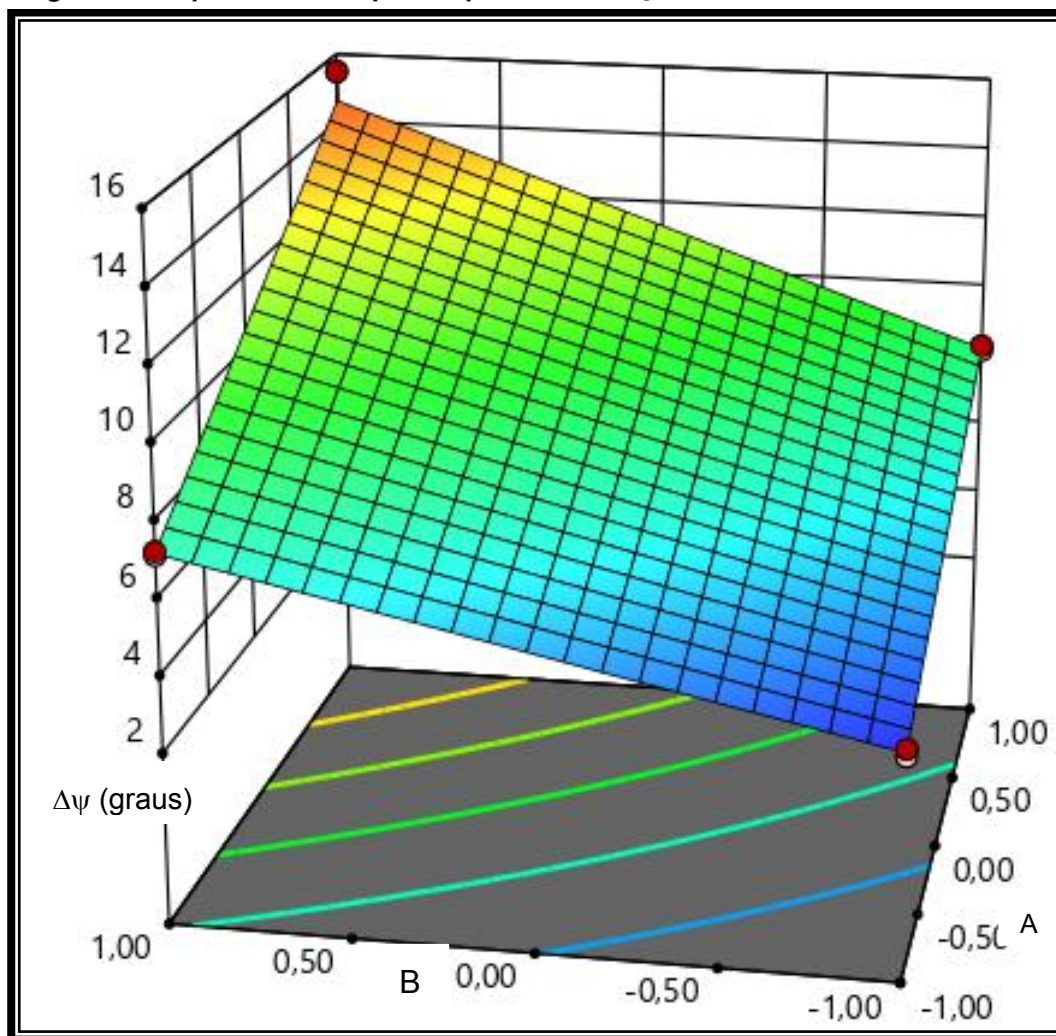
$$\hat{\psi}_{S1,V2} = 8,40 + 3,6 * A + 2,57 * B + 0,63 * AB \quad (23)$$

±0,21 ±0,21 ±0,21 ±0,21

O valor de $P= 0,0002$ para os coeficientes mostrou-se muito menor que o valor esperado que é $P=0,05$, representando a significância de ambos os fatores para a esta resposta.

A Figura 45 apresenta a superfície de resposta para a diferença de fase em função dos níveis A e B gerada pela equação 23. Devido ao valor significativo da interação AB a resposta $\hat{\psi}_{S1,V2}$ não pode ser analisada individualmente para cada fator. Da Figura 45 percebe-se que para uma maior diferença de fase os filmes devem ser depositados com maior quantidade de camadas e ser realizado o TTAP. Por outro lado, amostras depositadas em menor quantidade de camadas e sem TTAP apresentam menor diferença de fase.

Figura 45- Superfície de respostas para a diferença de fase nas amostras



Fonte: Autoria Própria

5 CONCLUSÃO

O método Pechini se mostrou eficiente na síntese de SnO₂ e o *spincoating* na deposição dos filmes sobre substrato de vidro. O TTAP se apresentou como um tratamento inovador, utilizando temperaturas abaixo das utilizadas em tratamentos convencionais o que possibilita obter dispositivos com custos reduzidos.

Imagens por MEV-FEG mostraram o crescimento das camadas de SnO₂ no substrato de vidro. A avaliação da espessura média das camadas de SnO₂ permitiu concluir que o TTAP compacta o filme depositado em torno de 30% e 22% para amostras em 3 camadas e 5 camadas, respectivamente.

A espectroscopia Raman demonstrou que o TTAP não alterou os módulos de vibração das moléculas e comprovou a deposição do filme para além da espessura determinada por MEV-FEG.

A espectroscopia fotoacústica mostrou um *blueshift* na banda de absorção referente ao SnO₂ e aumento de hidroxila após o TTAP. Na região UV-VIS, usando dois métodos diferentes, encontrou-se o *gap* das amostras que apresentou aumento com o aumento do número de camadas e após o TTAP. Um perfil de profundidade na região UV-VIS e conseqüente de convolução gaussiana possibilitou avaliar uma possível difusão de material para o vidro provavelmente devido a temperatura de calcinação bem como o TTAP aplicado nas amostras. Observou-se uma atenuação lenta de sinal PA relativo ao SnO₂ até 140 μm para a amostra 5Ccp.

O PRPA possibilitou a realização da separação das bandas de absorção referentes ao SnO₂ (pico S1) e ao vidro (pico V2) e mostrou um aumento linear da diferença de fase em função dos níveis superiores dos fatores do planejamento fatorial, ou seja, aumento de camada de deposição e tratamento térmico assistido por pressão. Este resultado também sugere interação de material com o substrato.

O valor da difusividade térmica efetiva média medida por T2F foi de $\alpha=(0,017\pm0,001)$ cm²/s, e está de acordo com o encontrado na literatura.

As propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade sugerem que a amostra avaliada não sofreu alteração nas propriedades mecânicas após o TTAP.

Com base nos resultados encontrados, o planejamento fatorial mostrou que para produzir um material novo com interação de filme e substrato e com propriedades óticas aumentadas a condição ótima de preparo são amostras depositadas em cinco camadas com TTAP, considerando a fabricação de diversos tipos de dispositivos optoeletrônicos e spintrônicos.

6 PERSPECTIVAS

- Avaliar a possível difusão do material no substrato de vidro antes e após retirada do filme e usando outras técnicas como: Difração de Raios X; Espectroscopia Raman; e Espectroscopia de Infravermelho.
- Estudar o TTAP no SnO₂ obtido a partir de outras formas de síntese e métodos de deposição.
- Investigar filmes finos de SnO₂ em diferentes tipos de substrato para avaliar a interação entre o substrato e o filme e suas possíveis mudanças nas propriedades com o TTAP
- Realizar o TTAP com diferentes níveis de fatores: como tempo; pressão; e temperatura, gerando alterações na estrutura do óxido e avaliar os efeitos causados sobre as propriedades óticas.
- Avaliar o TTAP, verificando os efeitos da variável tempo.
- Testar outros óxidos a respeito dos efeitos dos parâmetros de tratamento, principalmente a pressão. Adquirindo conhecimento do comportamento de óxidos com diferentes estruturas cristalinas.

REFERÊNCIAS

- ABELLO, L.; et al. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, n. 1, p. 78-85, 1998.
- AFUYONI, M.; NASHED, G.; NASSER, I. TiO₂ doped with SnO₂ and studying its structural and electrical properties. **Energy Procedia**, v. 6, p.11-20, 2011.
- AIZA, M. M.; et al. Thermal Diffusivity Measurement of SnO₂ -CuO Ceramic at Room Temperature. **Pertanika Journal of Science & Technology**, v. 16, n. 2, p. 265 - 273, 2008.
- ALMEIDA, M. R. D. **Espectroscopia Raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia**. 2015. 177 f. Tese (Doutorado em química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2015.
- ASTRATH, F. B. G. **Determinação de propriedades térmicas de materiais odontológicos utilizando a técnica fotoacústica com célula aberta**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- ASTRATH, A. C. N. **Espectroscopia fotoacústica: determinação das taxas de difusão de complexos nanoencapsulados na pele e de fotossensibilizadores na dentina**. 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.
- ASTRATH, A. N.; et al. An open-photoacoustic-cell method for thermal characterization of a two-layer system. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 4, p. 043514-043523, 2010.
- BANG, J. H. et al. New type of doping effect via metallization of surface reduction in SnO₂. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 8129, 2019.
- BELL, A. G. Selenium and the photophone. **American Journal of Science**, v. 20, p. 305-324, 1880.
- BERGER, D.; et al. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v. 28, n. 6, p. 942-947, 2013.

BERGER, D.; et al. **Preparing thin or ultra-thin films, metal oxide nanocomposites or metal nanoparticles for impregnating or coating glass, polymer, wood and metal substrates, involves selecting metal oxide powders and/or metals**: Itajara Minerios Ltda, 2008.

BERGER, D.; et al. Improved photoluminescence emission and gas sensor properties of ZnO thin films. **Ceramics International**, v.42, n.12, p.13555-13561, 2016.

BROVELLI, S.; et al. Energy transfer to erbium ions from wide-band-gap SnO₂ nanocrystals in silica. **Physical Review B**, v. 73, n. 7, p. 73406-43413, 2006.

CARAVACA, M. A.; et al. Model for Vickers microhardness prediction applied to SnO₂ and TiO₂ in the normal and high pressure phases. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3791-3800, 2014.

CARVALHO, A. P. N.; et al. In vitro thermal diffusivity measurements as aging process study in human tooth hard tissues. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 1947051-1947055, 2013.

CAVA, S.; et al. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1-2, p. 877-881, 2009.

CAVA, S.; et al. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 21, p. 5889-5891, 2010-a.

CAVA, S.; et al. Nanomechanical properties of glass-ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 4-5, p. 215-219, 2010-b.

CESAR, C. L.; VARGAS H.; PELZL J. Phase-resolved photoacoustic microscopy: application to ferromagnetic layered samples. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 10, p. 3460-3464, 1984.

CHIODINI, N.; et al. SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 9, p. 1702-1704, 2002.

CHAVARRÍA-CASTILLO, K. A.; FERNÁNDEZ G. Synthesis and Microstructural Characterization of SnO₂: F Thin Films Deposited by AACVD. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p.97-102, 2016.

COUFAL, H. Photothermal spectroscopy using a pyroelectric thin-film detector. **Applied Physics Letters**, v. 44, n. 1, p.59-61, 1984

DEVINE, T. M.; ADAR, F. **Characterization of Materials: Raman spectroscopy of solids**. Kaufmann E. N. ed. New York: John Wiley & Sons, 2012.

DIAS, D. T.; et al. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy to monitor dental plaque on tooth enamel. **Spectroscopy Letters**, v. 51, n. 2, p.96-103, 2018.

DIAS, D. T.; et al. Thermo-optical properties of sulfonatedtetrafluoroethylene-based fluoropolymer-copolymer membrane: an investigation of hydration based on absorption spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 71, p. 2504-2511, 2017.

DIAS, D. T. **Caracterização óptica e térmica de materiais poliméricos via métodos foto térmicos**. 2005. 165 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

DIAS, D. T. **Estudo da reticulação do polietileno silano enxertado e copolimerizado usando métodos fototérmicos**. 2001. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.

DIEGUEZ, A.; et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e Meio Ambiente no Brasil**. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2005

FIDELIS, M. Z.; et al. Experimental Design and Optimization of Triclosan and 2.8-Diclorodibenzeno-p-dioxina Degradation by the Fe/Nb₂O₅/UV System. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 343-361, 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R. **Catalise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York: Springer-Verlag, 2004.

GU F.; et al. Luminescence of SnO₂ thin films prepared by spin-coating method. **Journal of Crystal Growth**, v.262, p.182-185, 2004.

HELANDER, P.; LUDSTRÖM, I.; MCQUEEN, D. Photoacoustic study of layered samples. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 3, p. 1146-1151, 1981.

HUANG, L.; et al. UV-Sintered Low-Temperature Solution-Processed SnO₂ as Robust Electron Transport Layer for Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 26, p.21909-21920, 2017.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials I. Preparation and defect structure. **Journal of Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. 199C-2015C, 1976.

KAMBLE, D. L.; et al. Characterization and NO₂ gas sensing properties of spray pyrolyzed SnO₂ thin films. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 127, p. 38-46, 2017.

KAUR, M.; et al. RF sputtered SnO₂: NiO thin films as sub-ppm H₂S sensor operable at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 389-403, 2017.

LIMA, G. A. R.; CARVALHO, M. Phase-resolved photoacoustic spectroscopy application to metallic-ion-doped glasses. **Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 36, n. 18, p. 9812-9815, 1987.

LIN, J.; et al. Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO₂ Composite Anodes for Lithium Ion Batteries. **Acs Nano**, v. 7, n. 7, p.6001-6006, 2013.

MANSANARES, A.; et al. Photoacoustic measurements of the thermal properties of two-layer system. **Physical Review B - Condensed Matter**, v. 42, n. 7, p. 4477-4486, 1990.

MAROUF, S.; et al. Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Dip Coating Method. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p.88-95. 2016.

MEIRA, M. V. C. **Análise espectroscópica de óxidos semicondutores usando a técnica fotoacústica**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

MORAIS, E. A.; et al. Optical characteristics of Er³⁺-Yb³⁺ doped SnO₂xerogels. **Journal of alloys and compounds**, v. 344, n. 1-2, p. 217-220, 2002.

NADAL, J. M.; et al. Adapalene-loaded poly(ϵ -caprolactone) microparticles: Physicochemical characterization and *in vitro* penetration by photoacoustic spectroscopy. **PLoS ONE**, v. 14, n.3, p. e0213625, 2019.

OLENKA, L. **Caracterização do polietileno tereftalato tingido usando espectroscopia fotoacústica**: monitoramento do processo e propriedades térmicas. 1999. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 1999.

OLIVER W. C.; PHARR G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3-20, 2004.

PHARR, G.M.; OLIVER, W.C. Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. **Materials Research Society**, v. 17, n. 27, pp. 28-33, 1992.

PEERCY, P. S.; MOROSIN, B. Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂. **Physical Review B**, v. 7, n. 6, p. 2779, 1973.

PESSOA, O. Jr. **Aplicações de medidas de fase do efeito fotoacústico**, 1985. 93 f. Dissertação (Mestrado em física) – Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.

POPESCU, D. A.; et al. Nanosized tin dioxide: Spectroscopic (UV-VIS, NIR, EPR) and electrical conductivity studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 12, p. 2522-2530, 2001.

REGAN, K.; SWIERK, J.N.; SCHMUTTENMAER P. Frequency-Dependent Terahertz Transient Photoconductivity of Mesoporous SnO₂ Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 29, p.15949-15956, 2017.

ROSENCWAIG, A. **Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy**, New York: John Wiley & Sons, 1980.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 64-69, 1976.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Photoacoustic effect with solids: A theoretical treatment. **Science**, v. 190, n. 4214, p. 556-557, 1975.

SANTOS, M. R.C.; et al. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 2, p. 161-167, 2001.

SCALVI, L. V. A.; et al. Improved conductivity induced by photodesorption in SnO₂ thin films grown by a sol-gel dip coating technique. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 13, n. 1-3, p. 793-798, 1998.

SCHMIDT, S.; et al. Effect of pressure-assisted heat treatment on photoluminescence emission of α -Bi₂O₃ needles. **Inorganic chemistry**, v. 54, n. 21, p. 10184-10191, 2015.

SCHNEIDER, D.; SCHWARZ, T. A photoacoustic method for characterising thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 136-146, 1997.

SEQUINEL, T.; et al. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 488-491, 2014.

SEQUINEL, T.; et al. IR reflectance characterization of glass-ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1533-1536, 2011.

SIGAUD, L. M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. 2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física - Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005

SILVA, M. C.; et al. Síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) na relação 4: 1 de ácido cítrico: cátion metálico: efeito da temperatura de calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 130-136, 2014.

SOMER, A.; et al. Polyvinylpyrrolidone Quantification in Paracetamol Using Phase-Resolved Photoacoustic Method. **Spectroscopy Letters**, v. 48, n. 6, p. 427-430, 2015.

SUMMITT, R.; et al. The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO₂). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, n. 12, p. 1465-1469, 1964

TEBCHERANI, S. M.; et al. **Equipamento para manufatura de filmes finos ou ultra-finos e nanocompósitos de óxidos metálicos e/ou metais impregnados**

e/ou depositados em substratos vítreos, poliméricos, madeiras, metais e outros. LTDA, I. M. Brasil. PI08060100, 2008.

VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 3, p.841-845, 1995

YOSHIMASA, G. **Fundamentos de nanoindentação e aplicações em vidros com superfícies modificadas por migrações iônicas**. 2001. 140 f. Tese (Doutorado em física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

YU, H.; et al. Superfast Room-Temperature Activation of SnO₂ Thin Films via Atmospheric Plasma Oxidation and their Application in Planar Perovskite Photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 30, n. 10, p. 1704825, 2018.

ZIEGLER, G.; HASSELMAN, D. P. H. Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride. **Journal of Material Science**, v. 16, n. 2, p. 495-503, 1981.

APÊNDICE A - Modelo RG

SOLUÇÕES MATEMÁTICAS DO MODELO RG

O sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio (ROSENCWAIG, 1980; DIAS, 2005), da Figura 11(seção 2.5.1), será:

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial^2 x} - \frac{1}{\alpha_s} \left(\frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} \right) - \frac{\beta I_0 \eta e^{\beta x}}{2K_s} (1 + \cos \omega t) = 0 \quad 0 \leq x \leq l_s(\text{amostra}) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial^2 x} - \frac{1}{\alpha_g} \left(\frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} \right) = 0 \quad -l_g \leq x \leq 0 (\text{gás})(\text{A.2})$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial^2 x} - \frac{1}{\alpha_b} \left(\frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t} \right) = 0 \quad l_s \leq x \leq l_s + l_b(\text{Suporte}) \quad (\text{A.3})$$

O resultado obtido para uma média de distribuição das temperaturas moduladas no gás é descrito por:

$$T_g(x,t) = \theta(x) e^{j\omega x} \quad (\text{A.4})$$

Para as condições de contorno de continuidade da fluidez de calor entre as fronteiras da amostra e do gás temos:

$$T_i = T_j \quad (\text{temperatura})(\text{A.5})$$

$$K_i \frac{dT_i}{dx} = K_j \frac{dT_j}{dx} \quad (\text{fluxo de calor})(\text{A.6})$$

Sendo i e j os meios adjacentes, utilizando as condições de contorno a temperatura de flutuação na interface amostra-suporte é descrita da seguinte forma:

$$\theta(0) = \frac{\beta_s I_0}{2K_s(\beta_s^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{\delta_i - \beta l}}{((g+1)(b+1)e^{\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l})} \right] \quad (\text{A.7})$$

em que, $\theta(0)$ é a temperatura na face exterior da amostra e os parâmetros de acoplamento do modelo são definidos por:

$$b = \frac{K_b \alpha_b}{K_s \alpha_s} \quad g = \frac{K_g \alpha_g}{K_s \alpha_s} \quad \text{e} \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2\alpha_s}$$

A mais importante fonte de geração do sinal fotoacústico é durante a transferência de calor do sólido para o gás ($x=0$). Ao longo do tempo a temperatura do gás varia conforme o tempo de exposição e depende da distância entre a interface amostra-gás, este processo varia a temperatura conforme a solução da equação A.2.

$$T_g(x,t) = \theta(0) e^{-\alpha_g x} e^{j\omega t} \quad (\text{A.8})$$

APÊNDICE B - T2F

SOLUÇÕES MATEMÁTICAS DA TÉCNICA DE DEFASAGEM DE DOIS FEIXES

A solução da equação geral para a geometria da Figura 12 (seção 2.6) é dada por:

$$\theta(z) = -\frac{1}{\sigma_s} \int \left(\frac{(b-1)e^{-\sigma_s(z+\frac{l_s}{2})} - (b+1)e^{\sigma_s(z+\frac{l_s}{2})}}{(g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} - (g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s}} \right) f(z) \cdot dz. \quad (B1)$$

Todo calor produzido na amostra é proveniente da absorção de luz modulada diretamente sobre a amostra, e a fonte é dada pela equação:

$$f(z) = \frac{-I_0\beta}{K_s} e^{-\beta(\frac{l_s}{2}-z)}. \quad (B2)$$

A integração da equação (B1) dentro do intervalo $(l_s/2)$ a $(-l_s/2)$ fornece a flutuação de temperatura na interface amostra-gás para o modelo RG descrita na equação (B3), em que $r = \beta/\sigma_s$.

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s^2 K_s^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{[(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]} \right). \quad (B3)$$

Durante a iluminação traseira, quando a absorção é homogênea, será expressa pela equação:

$$I(z) = I_0 \left(1 - e^{-\beta(\frac{l_s}{2}+z)} \right). \quad (B4)$$

Os dados desta fonte de calor para a absorção obedecem a equação:

$$f(z) = \frac{(I_0\beta)}{K_s} e^{-\beta(\frac{l_s}{2}+z)}. \quad (B5)$$

A integral da equação (B1) se resume a equação (B6), nos limites da espessura da amostra, dando a oscilação térmica devida à iluminação traseira:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta}{\sigma_s^2 K_s^2 (r^2 - 1)} \left(\frac{[(b+1)(r-1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)(r+1)]e^{-\beta l_s} - 2(b-r)}{[(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]} \right). \quad (B6)$$

As equações anteriores são simplificadas para o caso de amostras fortemente absorvedoras como $\beta \gg a_s$ e $\beta l \gg 1$, logo a absorção superficial pode ser entendida como uma função δ para a profundidade z_0 , e a fonte de calor para tais casos é descrita pela equação (B7). Em que β_s é o coeficiente de absorção superficial sendo este adimensional.

$$f(z) = -\frac{(I_0\beta_s)}{K_s} \delta(z_0). \quad (B7)$$

E a integral da equação (6) se resume a equação (B8):

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta_s}{\sigma_s K_s} \left(\frac{(b+1)e^{\sigma_s(z_0+\frac{l_s}{2})} - (b-1)e^{-\sigma_s(z_0+\frac{l_s}{2})} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right) \quad (\text{B8})$$

Quando $l_s \gg 1$, que é o limite termicamente grosso a equação (B8) se resume à equação:

$$\theta\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{I_0\beta_s}{\sigma_s K_s} e^{-\sigma_s(\frac{l_s}{2}-z_0)}. \quad (\text{B9})$$

Um dos casos mais importantes da absorção superficial é o qual toda a radiação incidente seja depositada na forma de calor na superfície da amostra. Quando a incidência é frontal isto é $z_0 = l_s/2$, ou traseira quando $z_0 = -l_s/2$ a equação (B9) pode ser simplificada usando $g=b \sim 0$, tendo em vista que o suporte da amostra será o próprio ar, logo temos a equação:

$$\theta_s\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{(I_0\beta_s) \cosh\left(\sigma_s\left(z_0+\frac{l_s}{2}\right)\right)}{\sigma_s K_s \sinh(\sigma_s l_s)}. \quad (\text{B10})$$

Na equação anterior $\theta_s(l_s/2)$ significa a oscilação térmica na superfície frontal da amostra, para esta incidência com $z_0 = l_s/2$:

$$\theta_F\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{l_s\beta_s}{\sigma_s K_s} \frac{\cosh(\sigma_s l_s)}{\sinh(\sigma_s l_s)}, \quad (\text{B11})$$

e para a incidência traseira com $z_0 = -l_s/2$:

$$\theta_T\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{l_s\beta_s}{\sigma_s K_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s l_s)}. \quad (\text{B12})$$

A partir das equações (B11) e (B12) obtém-se a defasagem que permite o cálculo da difusividade térmica. Portanto, a expressão teórica para aplicação da técnica dos dois feixes foi derivada do modelo de difusão térmica RG e utiliza condições para absorção $\beta l \gg 1$ e $\beta \gg a_s$. A razão entre as equações (B11) e (B12) do sinal fotoacústico será dada pela equação:

$$\frac{s_F}{s_T} = \frac{I_f\beta_f}{I_t\beta_t} [\cosh^2(l_s a_s) - \sinh^2(l_s a_s)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B13})$$