



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado em Física

**PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE
ESTANHO SnO_2 PELO MÉTODO PECHINI PARA
APLICAÇÕES EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

Por

ADILSON CARLOS HERMES

Salvador, Agosto de 2010.

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO SnO₂ PELO MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal da Bahia
como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau
de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Co-orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Salvador

2010

Hermes, Adilson Carlos

**PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ESTANHO SnO₂ PELO
MÉTODO PECHINI PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Co-orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.

Ao meu filho e parceiro, Pedro Hermes, por
representar a parte mais doce da minha vida.
Às minhas “mães” Hildete, Vera Lúcia e
Osvaldina, que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Denis pelo amplo apoio, pela inestimável orientação, compreensão e paciência. Ao professor Cesário pelo acompanhamento e conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Propriedades Ópticas (LAPO) da Universidade Federal da Bahia, em especial ao Prof. Antônio Ferreira da Silva, aos companheiros Tenilson, Eric e Marcus da Silva pelo apoio e auxílio imprescindíveis momentos cruciais.

Aos companheiros da UNEB, Gessivaldo e Luiz Henrique, pela ajuda na realização das análises.

À minha família e amigos que servem como um lastro moral nas minhas condutas.

À Dinah pelo apoio e acalanto em momentos cruciais.

Às agências financiadoras: CNPq pelo suporte através do convênio que possibilitou a aquisição dos equipamentos utilizados na Universidade do Estado da Bahia e à FABESB pela aquisição dos reagentes utilizados propiciada pelo convênio PRONEX/FABESB/CNPq2008.

Muito obrigado!

RESUMO

Considerando serem os métodos químicos em solução uma alternativa economicamente viável para a preparação de filmes finos, foram obtidos filmes finos de SnO₂ através do Método Pechini, utilizando o ácido cítrico (AC) como agente de complexação e o etilenoglicol (EG) como agente de polimerização. No desenvolvimento deste trabalho foram monitorados vários parâmetros que influenciam diretamente no processo de obtenção de filmes finos de SnO₂, esse estudo foi baseado na análise da relevância de vários parâmetros da síntese sobre a microestrutura dos filmes finos de SnO₂ entre eles, a viscosidade da resina, a da razão [SnO₂/Ácido Cítrico] no preparo da resina, a temperatura e a duração do tratamento térmico e a influência dos depósitos multicamadas. O monitoramento foi feito com a variação da razão molar entre o ácido cítrico e o cloreto de estanho II, de 1:1 à relação de 5:1, e a calcinação das resinas obtidas, em substratos de vidro, a temperaturas de 400°C e 500°C. Foi verificado o controle das espessuras dos filmes produzidos, mantendo-se a homogeneidade das amostras, através do recozimento dos substratos após sucessivas imersões na resina e formação de multicamadas. Foi possível o desenvolvimento de filmes com espessuras correspondentes até três imersões, com manutenção da aderência ao substrato de vidro e sem formação de bolhas, apresentando, então, algumas das características necessárias para a utilização em células fotovoltaicas.

Palavras chaves: Células fotovoltaicas, Cloreto de estanho II, Método Pechini

ABSTRACT

Whereas chemical methods are the solution in an economically viable alternative to the preparation of thin films, were obtained SnO₂ thin films via Pechini method using citric acid (CA) as complexing agent and ethylene-glycol (EG) as curing agent. In this work were monitored several parameters that directly influence the process of obtaining thin films of SnO₂, this study was based on analysis of the relevance of various synthesis parameters on the microstructure of SnO₂ thin films between them, the viscosity of the resin, the ratio [SnO₂/citric acid] to prepare the resin, the temperature and duration of heat treatment and the influence of multilayer deposits. The monitoring was done by varying the molar ratio being citric acid and tin chloride, from 1:1 to 5:1 ratio and calcination of the resin obtained on glass substrates at temperatures of 400°C and 500°C. Was found to control the thickness of the films produced, maintaining the homogeneity of the samples by annealing the substrate after successive immersions in the resin and formation of multi-layers. The development of films with thicknesses corresponding to three immersions, with a good adhesion to the glass substrate and without bubbles was demonstrated, presenting, then, some of the characteristics necessary for use in photovoltaic cells.

Keywords: Photovoltaic cells, tin chloride, Pechini Method

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1a	Efeito Hall	22
Figura 3.1b	Efeito Hall	22
Figura 3.2	Efeito fotovoltaico: representação de nível de energia para uma junção pn	24
Figura 3.3	Esquema básico de uma célula fotovoltaica	23
Figura 3.4	Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica	25
Figura 3.5	Espectro solar fora atmosfera e no solo	28
Figura 3.6	Coeficiente de reflexão de uma superfície de silício	49
Figura 3.7	Estrutura cristalina do silício dopada com fósforo	52
Figura 3.8	Estrutura cristalina do silício dopada com índio	53
Figura 3.9	Estrutura cristalina do silício	55
Figura 3.10	Geometria da célula do cristal de SnO ₂	61
Figura 3.11	Planos formando o cristal de SnO ₂	63
Figura 3.12	Representação das ligações químicas de Sn com O na molécula de SnO ₂	63
Figura 3.13	Representação das ligações moleculares no SnO ₂	63
Figura 3.14	Níveis de energia eletrônicos de uma junção p-n	65
Figura 4.1	Esquema do processo de produção da resina de SnO ₂ pelo método Pechini	74
Figura 4.2	Picnômetro	75
Figura 4.3a	Viscosímetro capilar	80
Figura 4.3b	Viscosímetro capilar	80
Figura 4.4a	Equipamento Metler Toledo TG/DTA 50	83

Figura 4.4b	Equipamento Metler Toledo TG/DTA 50	83
Figura 4.5	Espectrômetro (FTIR)	84
Figura 4.6	Prensa manual	85
Figura 4.7a	Máquina de dip coating	85
Figura 4.7b	Máquina de dip coating	86
Figura 4.8	Substratos de vidro	87
Figura4.9	Mufra	88
Figura5.1	Termogramas de termogravimetria (TG) das resinas obtidas	92
Figura 5.2	Termogramas de análise térmica diferencial (DTA) das resinas obtidas	93
Figura 5.3	Espectros de FTIR das resinas obtidas	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Propriedades térmicas e mecânicas do silício	35
Tabela 3.2	Constantes ópticas de alguns materiais no comprimento de onda de 0,5 μm	47
Tabela 3.3	Largura da banda proibida E_g para diversos semicondutores	54
Tabela 5.1	Densidades das resinas produzidas pelo método Pechini	90
Tabela 5.2	Quadro das viscosidades das resinas obtidas pelo método Pechini	91

SUMÁRIO

1.	Introdução	14
2.	Objetivos	17
2.1	Geral	17
2.2	Específicos	17
3.	Revisão bibliográfica	18
3.1	Aproveitamento da energia solar	18
3.2	Conversão direta da luz em energia elétrica	19
3.3	Célula fotovoltaica	25
3.4	Célula solar de silício	32
3.5	Extração e purificação do silício	35
3.5.1.	Silício metalúrgico (MG-Si)	36
3.5.2.	Silício eletrônico (EG - Si)	37
3.5.3.	<i>Silício solar (SG - Si)</i>	37
3.6	Células solares com películas finas	38
3.7	Principais processos de produção de filmes finos	42
3.7.1	Deposição química de vapor (CVD)	42
3.7.2	Banho químico	42
3.7.3	Pirólise de spray	43
3.7.4	Métodos químicos em solução	43
3.7.4.1	Método sol-gel	44
3.7.4.2	Método Pechini	45
3.8	Absorção óptica	46
3.9	Semicondutores	50

3.9.1	Principais propriedades dos semicondutores	50
3.9.1.1	Semicondutor do tipo N	52
3.9.1.2	Semicondutor do tipo P	52
3.9.2	Semicondutores para conversão fotovoltaica	54
3.10	Óxidos	58
3.10.1	Óxidos transparentes-condutores	58
3.10.2	Estrutura do dióxido de estanho II (SnO ₂)	60
3.11	Junções	63
3.11.1	Junção metal-metal	63
3.11.2	Junção metal-semicondutor	63
3.11.3	Junção p-n	64
4.	Procedimentos experimentais	72
4.1	Preparo das resinas	72
4.2	Determinação da densidade das amostras	75
4.3	Determinação da viscosidade das amostras	77
4.4	Análises Térmicas (TG/DTA)	81
4.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	84
4.6	Tratamento térmico	85
5.	Resultados	90
5.1	Medidas da densidade e da viscosidade	90
5.2	Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial das resinas	92
5.3	Análise infravermelha das resinas	95
5.4	Observações importantes sobre o processo de fabricação	96
6.	Conclusões e perspectivas	100
6.1	Conclusões	100

1. INTRODUÇÃO

Fatores como o aumento do processo de industrialização e o crescimento populacional acarretam num aumento da demanda mundial por eletricidade, apesar dos impactos negativos que acompanham algumas formas de geração convencional, tais como a nuclear e a combustível fóssil [1]. Enquanto no Brasil as discussões e propostas de aumento da energia estiveram, historicamente, baseadas em projetos que correspondiam a altos investimentos; nos países desenvolvidos, onde as consequências da crise no fornecimento já se apresentam mais agudas, desde a crise energética mundial ocorrida na década de 70 do século passado, há uma tendência em aumentar esta oferta através de um processo de descentralização, com pequenos produtores ocupando o papel destinado anteriormente à grande e centralizada usina tradicional [1, 2].

É conveniente complementar a produção e energia elétrica em grande escala mediante a produção local de energia elétrica, em escala pequena. Esta solução permite evitar as perdas e os gastos de instalação e manutenção das longas redes elétricas. Algumas comunidades rurais podem usar a energia elétrica de pequenas centrais hidroelétricas utilizando-se rios da região, juntamente com a produção de energia elétrica através do aproveitamento direto da luz solar. A conversão da energia solar em energia elétrica, mediante o uso de células fotovoltaicas já é comercialmente viável para pequenas instalações, seu uso é particularmente vantajoso em regiões remotas ou em zonas de difícil acesso [3].

As pesquisas atuais visando a redução dos custos das células solares fotovoltaica caminham em três direções: (a) diminuição dos custos das células convencionais de silício mediante a produção automática em série, a chamada economia de escala (que requer a produção automatizada e em massa das células solares), (b) uso de heterojunções e de outros sistemas alternativos de geração fotovoltaica (eventualmente em combinação com outros efeitos) [4] e (c) a fabricação de células solares com películas finas mediante o uso de semicondutores amorfos ou policristalinos.

Diante do quadro apresentado, a proposta do presente trabalho é o desenvolvimento de procedimentos economicamente viáveis que possam corroborar com a aplicação de películas finas no processo fotovoltaico, através do preparo de películas finas mediante o uso do método Pechini [5, 6].

Referências

- [1] COMETTA,Emilio. **Energia solar: Utilização e empregos práticos**. 2.ed.Hemus-Livraria,2004.
- [2] PALZ,Wolfgang. **Energia solar e fontes alternativas**.3.ed.Hemus-Livraria Editora Ltda,2003.
- [3] ALDABÓ, Ricardo. **Energia solar**. Artliber editora, 2002.
- [4] EQUER, Bernard. **Energie solaire photovoltaïque** .Ellipses, 1993.
- [5] PECHINI, M.P.« **Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same**», U.S. patent n°3 231 328, 25 de janeiro de 1966.

[6] PECHINI M.P., « **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor** », brevet U.S. n°3 330 697, 11 de julho de 1967.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Preparo de películas finas de SnO_2 para utilização como janelas transparentes em células solares através do método Pechini.

2.2. ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma rota de preparo de filmes finos de SnO_2 através do método Pechini;
- Compreender a influência exercida por alguns fatores no preparo das películas, entre eles a proporção estequiométrica dos reagentes envolvidos, a viscosidade das amostras e as características do tratamento térmico;
- Analisar a viabilidade do uso do método Pechini no preparo de películas finas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. APROVEITAMENTO DA ENERGIA SOLAR

A energia solar é a fonte de energia menos poluente e menos finita conhecida até o momento, a sua disponibilidade na superfície da terra varia conforme o local e a época do ano. Esta característica torna o estudo e a previsão da radiação solar nos meios utilizados para capturar essa energia e na forma de armazenamento o maior desafio para o projetista de sistema de energia solar.

Para que o rendimento do sistema de energia solar seja economicamente viável, se torna necessário um conjunto de coletores espalhados por uma grande área. O armazenamento também representa um desafio econômico quando comparado com as outras formas de energia disponíveis, como os combustíveis fósseis, que apresentam uma maior praticidade de armazenamento. Mesmo com essas desvantagens, a energia solar constitui-se atualmente uma fonte alternativa de energia [1].

A energia solar pode ser usada diretamente ou indiretamente [2], o uso comercial da energia solar ainda é extremamente inferior ao aproveitamento dos outros recursos energéticos convencionais, como os combustíveis fósseis; o principal uso comercial da energia solar, até mesmo em países altamente industrializados, consiste no aproveitamento dos efeitos térmicos da luz solar, com o objetivo de produzir o aquecimento de residências, a secagem agrícola,

etc. Nos países em desenvolvimento, como o Brasil e outras nações do Terceiro Mundo, é importante aproveitar ao máximo esta fonte inesgotável e gratuita. Normalmente estes países apresentam elevadas extensões territoriais e estão situados em zonas tropicais. Sendo assim, o aproveitamento direto e indireto da energia solar pode contribuir para o desenvolvimento futuro dos países do Terceiro Mundo.

Devido às características difusas da energia solar, seu aproveitamento deve ser feito localmente, para o abastecimento energético de residências ou de pequenas comunidades. A energia solar possibilita a utilização de três tipos de processo:

1. Processo térmico: alta temperatura (acima de 1.000°C), média (de 100°C a cerca de 400°C) e baixa temperatura (até 100°C).
2. Processo químico – bioquímico.
3. Processo elétrico.

3.2. CONVERSÃO DIRETA DA LUZ SOLAR EM ENERGIA ELÉTRICA

Aproveitando-se certos efeitos de natureza quântica, é possível transformar a energia luminosa diretamente em energia elétrica, sem a prévia transformação em calor. Os sistemas que utilizam efeitos quânticos para a conversão da energia solar em energia elétrica recebem o nome genérico de células solares. A construção de células solares pode ter como base diversos efeitos quânticos, sendo o que principal efeito quântico envolvido consiste na

absorção dos fótons da luz solar e uma consequente emissão de elétrons ou de outros portadores de carga. Os principais fenômenos que possibilitam a fabricação e a operação das células solares são:

i. Efeito fotoelétrico, ou foto emissivo. Nesse efeito a incidência de um feixe de ondas eletromagnéticas sobre a superfície de um metal pode gerar a emissão de elétrons da superfície do material. É chamado efeito fotoemissivo ou efeito fotoelétrico externo para distingui-lo do efeito fotovoltaico que é conhecido como efeito fotoelétrico interno. A energia radiante atingindo a superfície do metal cede energia suficiente para os elétrons de tal forma que eles são emitidos da superfície para o espaço, ao havendo geração de energia. Numa célula fotoelétrica operando por este princípio, os elétrons emitidos são coletados por um eletrodo positivo, sob a influência de uma tensão aplicada eles criam uma corrente que é linearmente proporcional à intensidade da luz incidente [3].

ii. Efeito fotocondutivo. Denomina-se fotocondutividade (ou efeito fotocondutivo) a geração de portadores de carga provocada pela ação dos fótons da radiação incidente. Isto ocorre por fotoemissão interna dos átomos ou dos íons que constituem o material semicondutor. A criação destes portadores de carga faz aumentar a condutividade elétrica do semicondutor, podendo, portanto, fazer aumentar o valor da corrente inicial. Este efeito não é usado para gerar eletricidade. Contudo, uma célula fotocondutiva pode ser usada no controle automático do nível de iluminação em dispositivos que necessitam de uma corrente variável em função da radiação incidente. No efeito fotocondutivo

a luz modifica a condutividade elétrica do material. Nos semicondutores, a maior parte dos elétrons é fixada nas camadas de valência dos átomos, mas alguns poucos elétrons com energias mais altas tem suas ligações quebradas e se tornam livres para serem portadores de carga na condução. A quantidade de energia necessária para quebrar as ligações é chamada de *gap* de energia (função trabalho). Se a luz carrega suficiente energia, então a absorção da luz irá liberar um elétron e este irá tomar parte no processo de condução no semicondutor. O incremento na condutividade elétrica é proporcional à intensidade da luz recebida e causa um incremento na corrente de um circuito externo. Células fotocondutivas são comumente usadas para ligar e desligar a iluminação de rua e em alguns casos para controlar luzes internas de automóveis [1].

iii. Efeito Dember. Quando um feixe de ondas eletromagnéticas incide sobre um condutor, pode ocorrer a excitação de elétrons e de outros portadores de carga que se difundem no interior do semicondutor e criam uma diferença de potencial nas extremidades do material homogêneo considerado. Este fenômeno é conhecido pelo nome fotodifusão ou efeito Dember. Quando existe uma conexão não ôhmica nos terminais do semicondutor, ou quando existe uma barreira de potencial, a difusão dos portadores de carga dá origem ao efeito fotovoltaico [1].

iv. Efeito fotoeletromagnético ou efeito Hall. A aplicação de um campo magnético incidente produz uma força eletromotriz (*f.e.m.*) nas extremidades do semicondutor exposto à luz [1]. Quando uma corrente i que passa na

direção x , e um campo magnético aplicado na direção z , uma diferença de potencial V_H é criado na direção y , conforme ilustrado nas figuras 3.1a e 3.1b. O efeito desse campo elétrico adicional pode ser considerado como rotação do campo real no cristal, num ângulo θ com a direção x [4].

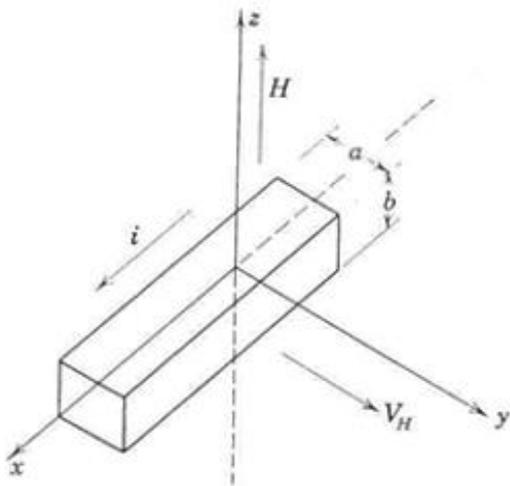


Figura 3.1.a: Efeito Hall [1].

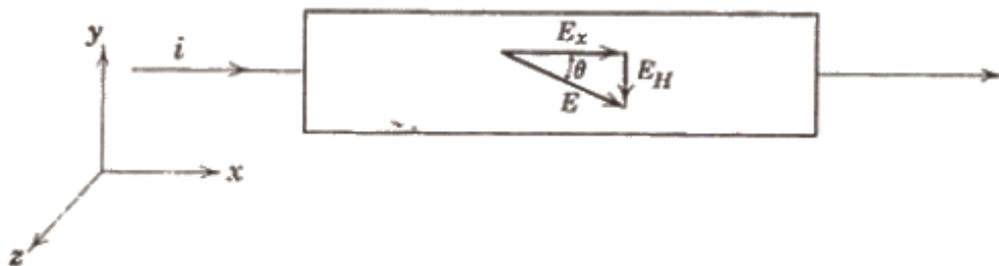


Figura 3.1.b Efeito Hall [1].

v. Efeito fotovoltaico. Quando um feixe de ondas eletromagnéticas incide sobre a junção de dois ou mais semicondutores é possível ocorrer a emissão de elétrons e de outros portadores de carga no interior dos semicondutores. Este fenômeno é conhecido pelo nome de efeito fotovoltaico ou efeito fotoelétrico interno. No efeito fotovoltaico a energia é aplicada a região de junção de um diodo semiconductor. Os fótons incidentes quebram as ligações dos elétrons na região de junção criando cargas livres como pares elétrons-lacunas [1]. Estas cargas livres migram para os dois lados da junção, aumentando a densidade de carga lá e aumentando a voltagem da junção. Os materiais que são disponíveis são sensíveis desde a luz visível até a região do infravermelho. A célula fotovoltaica é única porque converte a luz diretamente em eletricidade e não é necessária qualquer corrente ou tensão externa como ocorre em outros efeitos.

O mecanismo do efeito fotovoltaico pode ser descrito em termos da representação de nível de energia para uma junção pn mostrado na Figura 3.2. Sob iluminação, uma porção dos portadores minoritários na parte eletrônica do tipo p atravessa a barreira e uma porção de portadores minoritários na porção tipo n atravessa a barreira, juntos constituem um fluxo de corrente no sentido inverso da barreira. Se a junção está em curto-circuito, a soma dessas duas correntes é o observado numa corrente de curto-circuito, i_s . Se a junção está em circuito aberto, a tensão é construída através da junção é apenas suficiente para contrabalançar o fluxo de corrente i_s . O valor máximo que a voltagem do circuito aberto, V_0 , pode atingir é V_{max} [4]. Esse valor corresponde à diferença entre a localização dos níveis de Fermi nas duas porções do material antes do

contato, essa diferença se aproxima de um limite superior do gap do material [1].

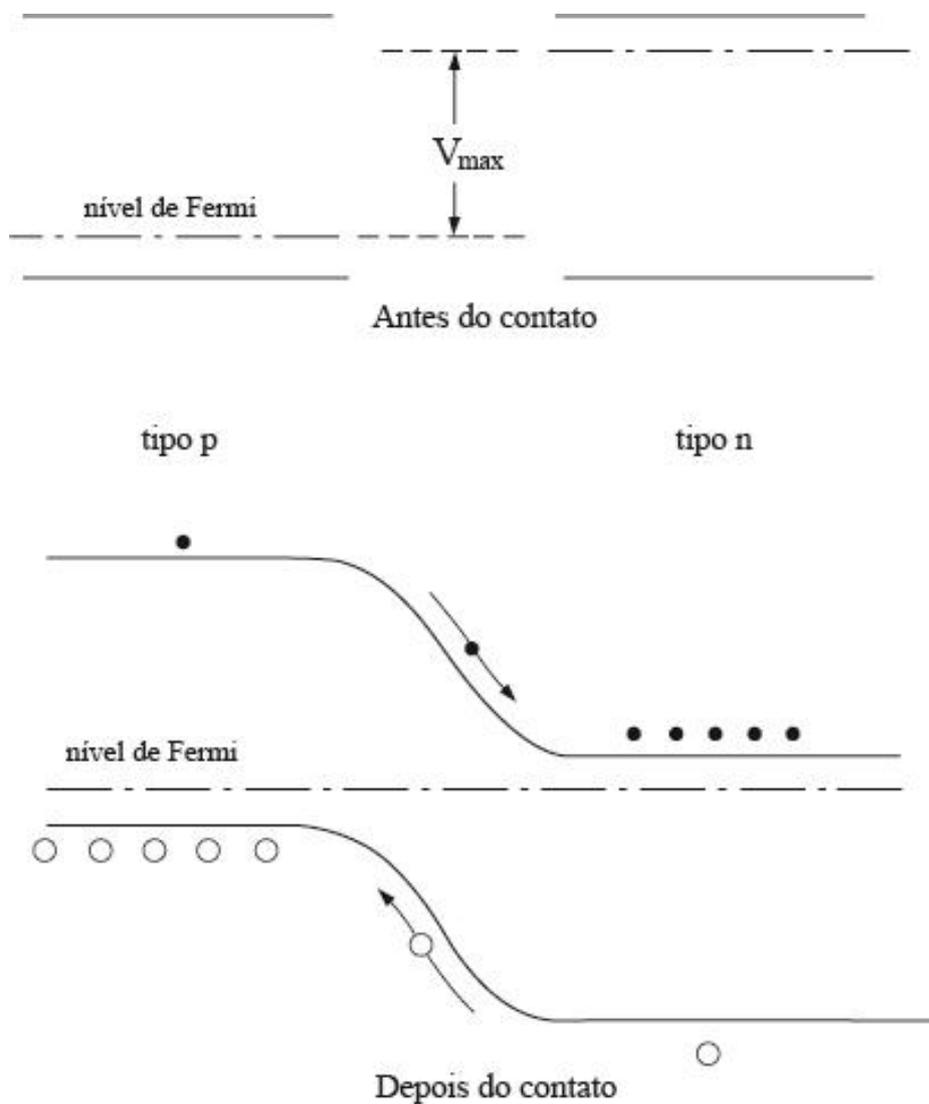


Figura 3.2: Efeito fotovoltaico: representação de nível de energia para uma junção *pn*. [1].

3.3. CÉLULA FOTOVOLTAICA

O principal objetivo das pesquisas sobre conversão da energia solar em energia elétrica consiste em aperfeiçoar células solares que sejam economicamente competitivas com os outros sistemas se concentram no aproveitamento do efeito fotovoltaico mencionado anteriormente. A célula solar fotovoltaica é o melhor sistema atualmente existente para a transformação da energia solar em energia elétrica [1].

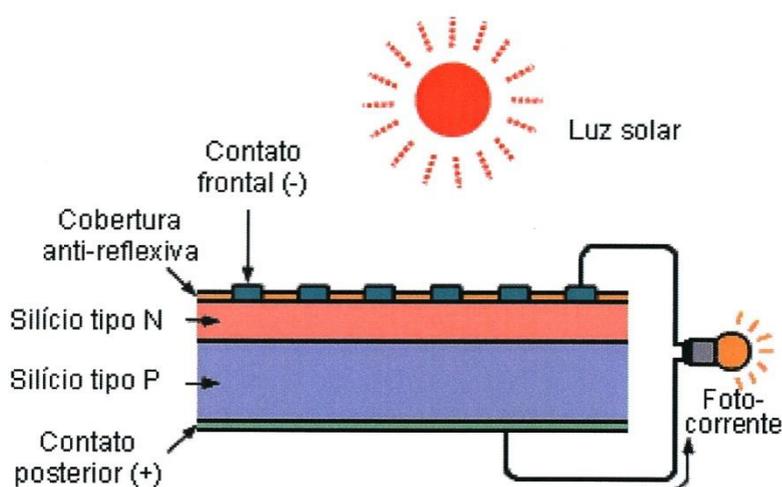


Figura 3.3: Esquema básico de uma célula fotovoltaica

Os fótons incidentes são absorvidos pelo semicondutor p e, para cada fóton absorvido poderá ocorrer a promoção de um elétron para a banda de condução, desde que o fóton absorvido possua uma energia $h \cdot \nu$ maior (ou igual) do que a energia E_g correspondente à largura da banda proibida. A energia mínima deste processo é igual à E_g ; esta energia mínima pode ser chamada de energia de excitação [1].

Todas as células solares possuem diversas características comuns: existe sempre uma camada semicondutora que funciona como base e possui um contato ôhmico (denominado injetor) e uma barreira de energia potencial do outro lado fornecida por uma junção p-n, por uma junção metal-semicondutor, por uma barreira do tipo Schottky ou então por uma heterojunção. As células solares normalmente são colocadas no interior de cápsulas, a fim de protegê-las da ação corrosiva do meio ambiente [1]. Na Figura 3.3 é indicado o esquema básico de uma célula solar fotovoltaica constituída por uma homojunção p-n. Este esquema serve também para ser compreendido o funcionamento de uma célula solar com outros tipos de junções explanadas anteriormente. A densidade de corrente líquida que atravessa a junção p-n ideal é dada pela expressão:

$$j = j_0 e^{eV/kT} - j_0 \quad (3.1)$$

Como a luz excita uma densidade de corrente elétrica que atravessa a célula e como a relação 3.1 indica a corrente efetiva que atravessa o diodo em virtude da diferença de potencial V , concluímos que a densidade de corrente j_R que é efetivamente fornecida para o circuito externo (com resistência R), é dada por:

$$j_R = j_L - j \quad (3.2)$$

onde j_R é a densidade de corrente que atravessa a carga externa cuja resistência vale R , j_L é a densidade de corrente excitada pela luz solar.

O esquema do circuito equivalente de uma célula solar fotovoltaica é indicado na Figura 3.4. A densidade de corrente j_L é obtida em curto-circuito, isto é, quando $V = 0$.

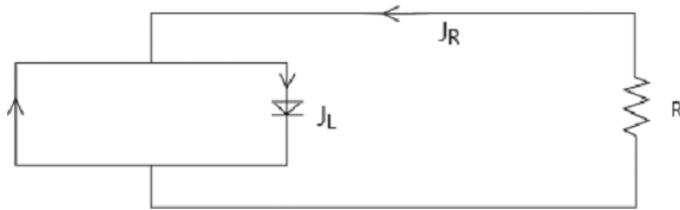


Figura 3.4: Circuito equivalente de uma célula fotovoltaica. [1].

Existem duas perdas básicas que limitam consideravelmente o rendimento efetivo de uma célula solar: as perdas na junção e as perdas devidas ao próprio espectro da luz solar. Na junção p-n, a principal perda é representada pela presença da densidade de corrente dos portadores minoritários (dada por j_0). Observando as relações (3.1) e (3.2) nota-se que, para um mesmo valor de V e de T , um valor elevado de j_0 faz aumentar o valor de j e, portanto, diminuir o valor de j_R . Como a potência útil disponível (no circuito externo) é proporcional a j_R , concluímos que esta diminuição faz diminuir a potência disponível para alimentar o circuito externo; ou seja, o rendimento da célula solar diminui [1]. Para uma célula solar de silício as perdas da junção podem provocar uma significativa diminuição do rendimento da célula solar (de cerca de 10 até 50 % do valor máximo teórico).

As perdas da junção diminuem à medida que a intensidade da radiação aumenta a tensão efetiva V nos terminais da célula. Contudo, à medida que a intensidade da radiação aumenta, ocorre também o aumento paralelo da temperatura da junção. Observando a relação (3.1) nota-se que o aumento de V pode ser anulado pelo aumento de T . As perdas devidas à existência do espectro da luz solar podem ser explicadas do seguinte modo. Se a energia $h \cdot \nu$ do fóton for menor do que a energia de excitação E_g , não ocorre produção de

nenhum par elétron-buraco e sua energia é dissipada sob a forma de calor. Quando a energia do fóton for maior que E_g ocorre formação de um par elétron-buraco e o excesso desta energia transforma em calor [1].

O espectro da luz solar (Fig. 3.5) está compreendido essencialmente entre o comprimento de onda de 3.200 Å (violeta) e 19.000 Å (luz infravermelha próximo). Considerando uma célula solar de silício, neste caso, a energia de excitação E_g vale 1,1 eV. O comprimento de onda de corte pode ser calculado igualando-se E_g com $h.v$ e fazendo-se uso da conhecida relação: $c = \lambda.v$. Obtém-se o seguinte valor para o comprimento de onda de corte:

$$\lambda_c = 11.000 \text{ \AA} \quad (3.3)$$

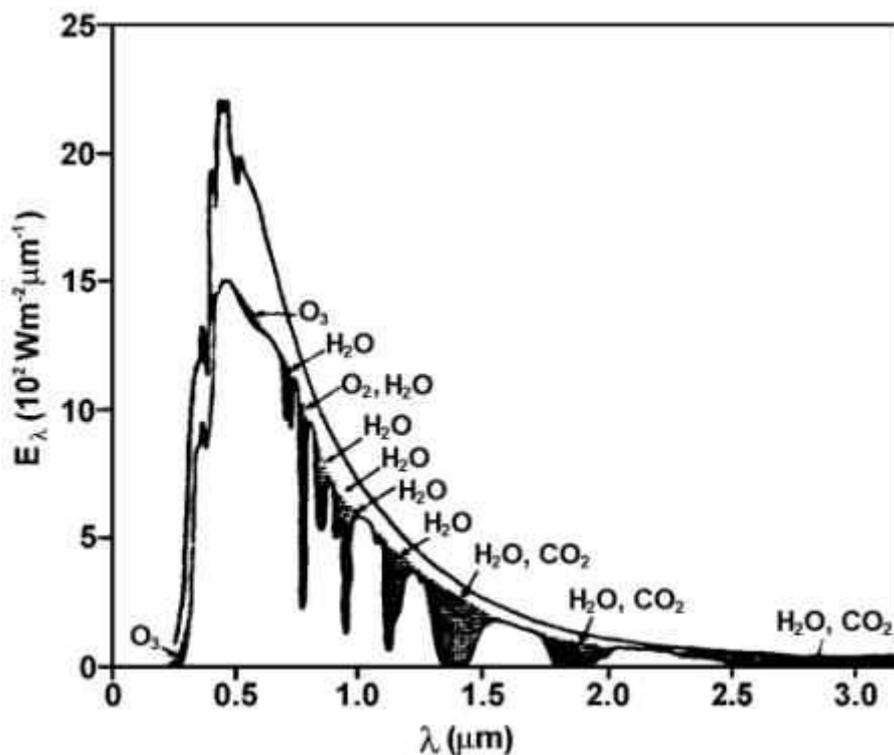


Figura 3.5: Espectro da radiação solar no topo da atmosfera (curva superior) e no nível do mar (curva inferior), para atmosfera média e sol no zênite. [5]

O primeiro efeito da célula é, então, de desperdiçar a radiação indo de 1,1 a 1,9 μm , seja uma perda da ordem de 20%. Para a luz solar de comprimento de onda menor do que o comprimento de onda acima (80%), concluímos quase todos os fótons incidentes produzem a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Concluímos, também, que grande parte da radiação incidente é perdida sob a forma de calor, uma vez que cada fóton da radiação só pode excitar um único elétron e, conforme vimos, a energia excedente ($h \cdot \nu - E_g$) é transformada em calor. Para uma célula solar de silício, verifica-se que cerca de 50% da energia solar incidente é perdida sob a forma calor e somente a outra metade é disponível para o processo de excitação mencionado anteriormente.

As duas perdas acima mencionadas, além de outras, produzem uma limitação do rendimento das células solares. O limite máximo atual do rendimento de uma célula solar fotovoltaica gira em torno de 25%. Uma célula solar fotovoltaica gera corrente contínua e a *f.e.m.* da célula normalmente é da ordem de alguns décimos de volt [1]. Para obter tensões mais elevadas, basta conectar diversas células em série. Depois de atingir a tensão de saída desejada, é necessário ligar outros conjuntos de células em paralelo a fim de se obter a potência útil estipulada em cada aplicação.

As células solares são ligadas entre si ou ao circuito externo mediante conexões ôhmicas; estes contatos devem possuir, necessariamente, uma resistividade quase nula a fim de diminuir as perdas por efeito Joule. As células solares são em geral redondas ou retangulares. As células retangulares são

mais usadas em superfícies planas ou cilíndricas (de raio elevado), como, por exemplo, nos painéis solares dos satélites artificiais. As dimensões das células solares variam desde 2 até 5 cm (de diâmetro) e desde 0,2 até 0,6 mm (de espessura) [1]. Um conjunto de células solares ligadas em série e/ou em paralelo constitui um módulo solar. O painel solar é constituído por conjunto de módulos solares.

A um painel solar normalmente se associa um ou mais dos seguintes dispositivos auxiliares: reguladores de tensão, acumuladores eletroquímicos, conversores, bem como dispositivos óticos ou mecânicos destinados a aumentar o rendimento das células solares.

A utilização de baterias ou acumuladores eletroquímicos, acoplados convenientemente com os painéis solares, é essencial quando se deseja acumular a energia elétrica gerada para uso posterior, durante a noite ou nos dias encobertos.

Geralmente a ligação entre um módulo solar e uma bateria eletroquímica é feita em paralelo e mediante a utilização de um diodo. A função do diodo é permitir que a célula solar possa carregar a bateria; entretanto, quando não existir alimentação de energia solar, o diodo impede o retorno da corrente para a célula solar. A célula solar fotovoltaica é certamente o mais eficiente dispositivo destinado a converter diretamente a energia solar em energia elétrica. As principais vantagens das células solares fotovoltaicas são as seguintes [1]:

- Uma elevada razão entre a potência elétrica gerada e o peso do dispositivo e uma vida média extremamente longa.
- Uma célula solar com pastilhas sólidas pode durar de 5 até 20 anos (ou ainda mais, dependendo do ambiente onde ela é usada e das condições de emprego da célula durante a produção da energia elétrica.
- A célula solar não possui partes móveis e, com ela é constituída por componentes sólidos, possui também uma elevada resistência mecânica.

A principal limitação atual atribuída às células solares é a questão do preço final de cada watt gerado. A questão do preço real da célula solar não é muito fácil de ser avaliada porque é necessário levar em conta dois fatores: (a) o preço do custo final da célula e (b) o fato de que a energia solar é gratuita e, se ela for usada durante certo número de anos, a energia elétrica produzida pode contribuir para a redução dos custos iniciais.

Em regiões de difícil acesso a utilização da energia solar é economicamente vantajosa. Esta observação é particularmente verdadeira para o caso da utilização das células solares para gerar energia elétrica. Além das aplicações nas pesquisas espaciais, destacam-se diversas aplicações na superfície terrestre em que a utilização das células solares tem demonstrado eficiência, segurança e economia; por exemplo, o bombeamento de água para irrigação ou tratamento, alimentação elétrica de aparelhos de baixa potência para regiões desprovidas de uma rede de transmissão elétrica (televisão, rádio, comunicações telefônicas, etc.), estações retransmissoras de televisão, estações meteorológicas, boias luminosas e faróis para navegação, posto de

socorro telefônico em estradas que não possuem rede elétrica, abastecimento de energia elétrica em pequenas ilhas oceânicas, etc . Em resumo, toda vez que for necessário um suprimento automático de energia elétrica em regiões de difícil acesso, o uso das células solares é aconselhável (normalmente em combinação com uma bateria eletroquímica de longa duração).

3.4. CÉLULA SOLAR DE SILÍCIO

A parte externa de uma célula solar de silício é constituída pelo silício do tipo p que é obtido mediante o uso de um dopante da terceira coluna da tabela periódica (boro, alumínio ou gálio). O silício do tipo n é obtido com a introdução de impurezas da quinta coluna da tabela periódica (fósforo, arsênio ou antimônio). A dopagem é feita depois da obtenção do silício puro sob a forma de monocristal.

Atualmente, a maior parte das células solares disponíveis no comércio é de silício monocristalino. As células normais são redondas, por serem fabricadas de discos cortados de hastes monocristalinas que se formam por cristalização controlada, depois do processo de fusão de silício puro.

A tecnologia convencional para a fabricação de uma célula fotovoltaica de silício abrange os seguintes processos: (a) formação de uma haste de monocristal de silício a partir de um banho de silício líquido (a 1410°C), dentro de um cristal de silício; depois o silício é dopado com boro (aceitador) cuja resistividade está compreendida entre 0,1 e 10 ohm.cm; a seguir cortam-se

discos com espessuras da ordem de 0,3 mm; depois estas pastilhas passam por um processo de polimento mecânico e químico; (b) a camada n é formada pela dopagem com fósforo (doador) num forno de difusão cuja temperatura é da ordem de 1000°C, numa atmosfera de óxido de fósforo; (c) os contatos são produzidos sob vácuo, normalmente com três camadas sucessivas: titânio (para aderência), paládio (para proteção contra a umidade) e prata ou outro metal de baixa resistividade (para utilização como condutor da corrente); (d) introdução de camada anti-refletores evaporadas sob vácuo [1].

As tentativas para fazer diminuir os custos de fabricação das células solares de silício são orientadas para obter: (a) a diminuição dos custos dos processos convencionais de dosagem e de fabricação dos monocristais de silício, (b) a automatização das etapas de fabricação das células solares, (c) a utilização de heterojunção, (d) o uso de barreira de Schottky e (e) a utilização de silício policristalino [1]. Destacaremos as três últimas possibilidades citadas.

Uma célula solar de silício com heterojunção pode ser fabricada através do uso de um material que possua uma largura grande para a energia da região proibida E_g (tais como o SnO_2 , o In_2O_3 , o CdS , e o GaP); o material deve ser depositado sobre um substrato de silício do tipo n do tipo p [1].

Uma barreira Schottky é formada mediante a conexão de um metal com um semicondutor, com uma intermediária de um óxido. Um substrato de silício é recoberto com uma fina camada de óxido (da ordem de 10 a 20 Å); a seguir aplica-se uma fina película metálica (de 75 a 150 Å) sobre o óxido. As células

com barreira Schottky de Al/óxido/pSi possuem rendimento da ordem de 8 % com fotocorrentes de 26 mA/cm² e tensões de saída da ordem de 0,45V [1].

O custo do silício policristalino é muito inferior ao custo de fabricação de um monocristal de silício. Sendo assim, a utilização de finas camadas de silício policristalino pode ser uma das mais promissoras técnicas para a diminuição dos custos de produção das células solares. Contudo, os contornos dos grãos inibem o fluxo eletrônico e, neste caso, as cargas separadas podem se recombinar, anulando o efeito fotovoltaico. Atualmente uma grande parte das pesquisas está direcionada para a otimização das dimensões dos grãos e as técnicas para a fabricação de películas e substrato policristalino, e de outros materiais.

As células solares de silício cristalino representavam, em 1995, mais de 80% das vendas mundiais de painéis solares. Os problemas existentes no presente momento não estão condicionados ao desempenho ou confiabilidade das células, estes estão mais relacionados com as perspectivas de produção em massa. Inicialmente há o problema da disponibilidade de matérias-primas, visto que seu suprimento ainda enfrenta a concorrência da manufatura de componentes eletroeletrônicos da indústria eletrônica; por outro lado, deve-se considerar dimensionamento das instalações de produção e técnicas de fabricação que são utilizados. O Brasil possui grandes reservas de quartzo e de silicatos; portanto, a fabricação de células solares de silício é um bom investimento para o Brasil, tanto para consumo interno quanto para exportação.

O Brasil exporta quartzo, no entanto, ainda importa diversos componentes eletrônicos fabricados com silício [1].

Na perspectiva de um eventual uso maciço da energia solar, devem ser revistos cuidadosamente a estratégia atual sobre estes dois pontos. Até agora, a indústria de PV foi capaz de comprar com resíduos (cabeças e caudas de lingotes) da indústria eletrônica.

3.5. EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO

Mesmo sendo o silício o segundo elemento em abundância da crosta terrestre, encontra-se numa proporção de 25,8 % em peso; sua presença é verificada, na maioria das vezes, na sua forma oxidada (areia, sílica, quartzo) [3].

Tabela 3.1 - Propriedades térmicas e mecânicas do silício.[3].

Peso atômico	28,085 u.m.a.
Densidade atômica	5×10^{22} átomos/cm ³
Ponto de fusão	1410°C
Ponto de ebulição	2355°C
Densidade (a 25°C)	2,329g/ cm ³
Calor de fusão	1,8kJ/g
Calor de vaporização	16 kJ/g
Volume de contração em fusão	9,5%

A qualidade do silício é estabelecida pelo seu grau de pureza, para 10⁴ partes por milhão (ppm) de impurezas, teremos um silício puro a 99% (identificada por 2N), valor que classifica esse material como de qualidade

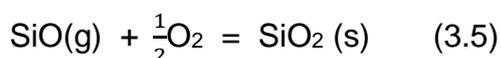
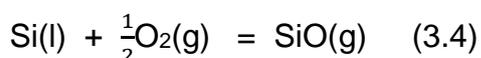
metalúrgica. Para aplicações eletrotécnicas as impurezas devem estar na ordem de 1 ppm (ou 99,9999%, 6N). Para aplicações solares o silício 4N deve ser suficiente. Em [3] têm-se os métodos básicos de obtenção dessas matérias-primas, assim são destacados:

3.5.1. Silício metalúrgico (MG-Si)

O silício metalúrgico, também chamado de silício metálico, com uma pureza de 98,5% típica é Si produzido em forno elétrico a arco submerso. O forno é constituído essencialmente por um cadinho de quartzo e cheios de materiais de carbono. O silício é liberado pela redução carbotérmica da sílica de acordo com a reação:



As matérias-primas, tanto quartzo e carbono, são selecionados a fim de atingir alta qualidade do produto (silício e sílica vapores), para maximizar a performance da fornalha e para minimizar os danos ambientais (ou seja, SO_2 e NO_x). A reação de co-produto, monóxido de carbono CO gasoso (g), é ainda oxidado a CO_2 dióxido de carbono gasoso(g) em fornos abertos e liberados a atmosfera. Em fornos abertos, as reações secundárias, levando à formação de fumos de sílica desempenham um papel importante para a economia global do processo:



Dependendo da qualidade das matérias-primas utilizadas e da estratégia operacional e competências, o rendimento varia de 80 a 90%.

3.5.2. Silício Eletrônico (EG - Si)

O processo Siemens é o padrão atual para purificação de silício para o nível de grau eletrônico (silício eletrônico: EG-Si). Uma camada de pó fino da MG-Si é misturada com ácido clorídrico, na presença de um catalisador (cobre) para iniciar a reação a seguir:



Em seguida, é realizada uma decomposição pirolítica do SiHCl_3 , também conhecida como CVD, e representada pela expressão a seguir:



O vapor é separado e purificado SiHCl_3 foi reduzido pelo hidrogênio à 1000°C , resultando na deposição de silício ultra-puro sobre a superfície quente de uma ponte em forma de U invertido. São produzidas, simultaneamente, seis barras de 1 m de comprimento e 12 cm de diâmetro de silício policristalino ao custo de consumo de energia elevado (cerca de 150 kWh/kg) e um rendimento relativamente baixo (25%).

3.5.3. Silício Solar (SG - Si)

A produção mundial de MG-Si é a mesma que a de Zn ou Cu, ou cerca de 200.000 t/ano. Em 1995, as necessidades do mundo para a EG-Si na indústria

de semicondutores representavam apenas 7% deste volume, 14.000 t. O volume de necessidades da indústria de eletrônicos cresceu 9% por ano durante 10 anos, enquanto o percentual do aumento das necessidades desta matéria-prima na produção mundial de células solares já alcança a barreira dos dois dígitos (estima-se algo em torno de 12%). Desta maneira, sendo mantida a curva ascendente do volume do mercado de células solares resultará numa crise de abastecimento de matéria-prima num futuro próximo.

3.6. CÉLULAS SOLARES COM PELÍCULAS FINAS

O grande investimento a ser realizado para a extração e purificação desse silício, como foi demonstrado acima, apresenta-se como mais um obstáculo no uso dessa matéria-prima na fabricação de células solares [3]. Diante desse panorama, outras técnicas são estudadas entre elas podemos destacar a fabricação de células solares com películas finas mediante o uso de semicondutores amorfos ou policristalinos.

As células solares fotovoltaicas necessitam de uma barreira de potencial para separar as cargas produzidas pela excitação da luz (efeito fotoelétrico interno). Assim sendo, é possível fabricar diversas modalidades de células solares com base em diferentes tipos de barreira potencial. As principais estruturas são a junção p-n, junção metal-semicondutor, junção p-i-n, junção MOS (metal-óxido-semicondutor), a heterojunção e a junção semicondutor-eletrólito.

Na célula solar que utiliza junções de metais com semicondutores, a barreira de potencial é oriunda da diferença de energia de Fermi entre dois metais diferentes. O semicondutor se encontra no meio de dois metais diferentes e a *d.d.p.* é igual à diferença entre os potenciais de Fermi dos metais utilizados [6]. É possível obter também células solares com apenas uma junção de um metal com um semicondutor; neste caso, os portadores de carga são separados pela barreira de Schottky existente entre o metal e o semicondutor.

Na célula solar com junção *p-i-n*, a barreira de potencial é oriunda do campo elétrico interno existente entre um semicondutor *p* e um semicondutor *n*. Entre o material *p* e o material *n* existe uma fina camada de um semicondutor intrínseco.

A junção MOS é constituída pela superposição de uma camada metálica sobre uma camada de óxido aplicada sobre uma camada de um semicondutor. Neste tipo de célula os portadores de carga se locomovem através do efeito túnel, atravessando uma fina camada de óxido (da ordem de Angström).

A célula solar com junção eletrólito-semicondutor é uma alternativa para a célula com junção metal-semicondutor. Existe uma barreira de Schottky entre um semicondutor e um eletrólito (sólido ou líquido). Outra variação de células solares utiliza o chamado efeito fotovoltaico anômalo. De acordo com [7], um cristal fotoferroelétrico pode ser empregado na construção de um novo tipo de célula solar. Os custos do sistema fotovoltaico são determinados principalmente pela área do coletor que, por sua vez, depende da eficiência

com que a radiação solar é convertida para eletricidade. Isso é válido para a célula plana (onde a área principalmente é de material fotovoltaico ativo) e também para concentradores (área coberta por lentes ou espelhos).

Também, em [1], são destacadas as principais estratégias para solucionar problema de limitação na eficiência da célula fotovoltaica:

- A luz que é refletida, ou perdida, pela superfície da célula pode ser minimizada por meio de tratamento da superfície.
- A perda da luz que é refletida por contatos elétricos na parte frontal da célula pode ser minimizada com a utilização de contatos elétricos transparentes.
- A quantidade da luz que passa através do material semicondutor sem colidir com algum elétron pode ser limitada pela seleção de materiais com alto índice de absorção. Alguns tipos de filmes possuem espessura inferior a 1 micrometro, absorvendo 90% da luz solar. Cristal simples e silício policristalino devem possuir espessura entre 50 e 150 μm para apresentar absorção efetiva.
- Elétrons e lacunas criados pelos fótons podem se recombinar antes de alcançar a junção e formar corrente elétrica. Ligas de hidrogênio são usadas para prevenir essa recombinação em materiais policristalinos amorfos (não cristalinos). A resistência elétrica no interior do semicondutor pode ser minimizada durante a etapa de projeto.

As pesquisas atuais visando à redução dos custos das células solares fotovoltaica caminham em três direções: (a) diminuição dos custos das células

convencionais de silício mediante a produção automática em série (economia de escala), (b) fabricação de células solares com películas finas mediante o uso de semicondutores amorfos ou policristalinos e (c) uso de heterojunções e de outros sistemas alternativos de geração fotovoltaica (eventualmente em combinação com outros efeitos) [8]. A chamada economia de escala requer a produção automatizada e em massa das células solares.

É conveniente complementar a produção e energia elétrica em grande escala mediante a produção local de energia elétrica, em escala pequena. Em muitas zonas rurais, torna-se economicamente competitivo gerar e usar a energia elétrica, em pequena escala, no próprio local de consumo. Esta solução permite evitar as perdas e os gastos de instalação e manutenção das longas redes elétricas. Algumas comunidades rurais podem usar a energia elétrica de pequenas centrais hidroelétricas utilizando-se rios da região, juntamente com a produção de energia elétrica através do aproveitamento direto da luz solar.

Outra aplicação importante para a geração fotovoltaica no Brasil é a seguinte: em diversas regiões, principalmente no Nordeste, o abastecimento de água é um problema de difícil solução. A energia solar poderia ser usada nestas regiões para destilação, bombeamento e armazenamento de água.

3.7. PRINCIPAIS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES FINOS

3.7.1 Deposição química de vapor (CVD)

É uma tecnologia madura para a preparação de filmes finos inorgânicos [8]. Na sua forma mais básica, a CVD descreve qualquer processo em que precursores fase vapor reagem quimicamente com uma superfície para produzir uma película fina e sólida. É amplamente utilizada na indústria de semicondutores e encontrada em praticamente todas as plantas de fabricação de circuitos integrados do mundo [9]. É usada principalmente para depositar filmes finos inorgânicos, está se tornando uma tecnologia cada vez mais relevante para a preparação de filmes finos de polímeros [11, 12].

3.7.2 Banho químico

Comparado com outras técnicas de deposição de película, este método apresenta vantagens como a simplicidade de preparo, o baixo custo e boa uniformidade de grandes áreas de deposição de filmes semicondutores [13], é uma técnica simples para a deposição de baixa temperatura e cristalização de filmes finos semicondutores, fazendo-a bastante indicado para a preparação de dispositivos optoeletrônicos para células solares. Particularmente, na produção de filmes de Cu_2InSe , esta técnica utiliza banhos diluídos contendo íons metálicos e íons sulfeto ou seleneto [14].

3.7.3 Pirólise de spray

Métodos baseados na pirólise de um sol representam uma alternativa menos dispendiosa quando comparadas à outras técnicas de evaporação. A desvantagem destes métodos reside no aumento do número de deposição e nas dificuldades em controlar as variáveis do processo [15 - 17]. Este fato torna as condições ideais muito difíceis de serem alcançadas e, conseqüentemente, produzir filmes de qualidade comparável aos produzidos por evaporação ou pulverização catódica [18]. No entanto, filmes de excelente qualidade, em termo de transparência no visível e condutividade foram obtidos [19].

3.7.4 Métodos químicos em solução

Os métodos químicos em solução são uma alternativa para a preparação de filmes finos [20]. A principal vantagem desses métodos em comparação com os demais é maior facilidade de manipulação e seu baixo custo [21]. Com algumas variações de processo, como o controle da temperatura e do pH da solução de trabalho, pode-se estabelecer um método base para esse processo: trata-se da síntese de uma cadeia organometálica solúvel, na qual os cátions são aleatoriamente dispersos, seguida da eliminação da parte orgânica e a obtenção do óxido desejado, no presente caso, SnO_2 . Esses métodos geralmente resultam em compostos muito homogêneos e com uma estequiometria bem controlada, possibilitando a formação de filmes uniformes destas resinas.

3.7.4.1 Método Sol-gel

O processo químico sol-gel é uma aplicação bastante versátil para a fabricação de materiais [13, 22, 23]. Este método tem sido utilizado na fabricação de materiais leves e de cerâmicas mais resistentes [24]. No processo Sol-gel podem-se formar partículas de dimensões nanométricas que ligadas dão origem a redes sólidas tridimensionais. Esta técnica é utilizada para modificar composições de estruturas de materiais em pequenas dimensões. Além disso, este processo pode ser variado objetivando produzir materiais de diversas formas, tais como pós, filmes, fibras e monólitos [22]. Por exemplo, um gel pode ser secado num processo Sol-gel para gerar aerogels, uma classe especial de materiais de baixíssimas densidades. No processo Sol-gel, precursores moleculares simples são convertidos em partículas da ordem nanométrica para formar uma suspensão coloidal, ou uma solução. As nanopartículas coloidais são ligadas umas às outras, dando origem a uma rede coloidal [25].

O método usado para remover o líquido da solução poderá afetar nas propriedades do Sol-gel. Por exemplo, produzir aerogels de baixa densidade usa-se uma técnica denominada "secagem supercrítica". Se, em vez disso, o gel for secado lentamente num processo de evaporação, a rede estrutural do gel será quebrada, o que pode gerar um material de alta densidade denominado xerogel.

Os precursores mais comuns para o Sol-gel são os alcoóxidos, resultado da reação de um álcool e um metal alcalino [26]. Entretanto, os alcoóxidos podem ser bastante reativos e são comercializados, normalmente, numa limitada variação de elementos, o que limita as possibilidades de formação de materiais. Entre as principais vantagens da técnica Sol-gel em relação às demais técnicas destacam-se: A excelente homogeneidade da amostra gerada, o maior controle das espessuras do filme, a possibilidade do processamento ser simples e de baixo custo e a facilidade para a produção de filmes ultrafinos.

3.7.4.2 Método Pechini

O processo Pechini utiliza a aptidão de certos ácidos ahidroxicarboxílicos, inclusive o ácido cítrico, para formar um composto no qual o íon metálico está preso numa pinça entre átomos eletronegativos, ligados a um radical orgânico, denominado quelato, com os íons metálicos tais como o estanho, o titânio, o zircônio e o nióbio [27, 28]. São obtidas soluções estáveis que, quando aquecidas na presença de polioliol, como o etileno glicol, dá origem a géis, devido a poliesterificação dos quelatos. Esse fenômeno, ligando os íons metálicos por cadeias poliméricas assegura uma boa homogeneidade desses íons na mistura [20]. No momento da eliminação, por aquecimento, do solvente em excesso, nenhuma cristalização ou segregação é produzida, gerando uma resina sólida e transparente, contendo os íons metálicos repartidos de maneira homogênea [29].

Após o aprofundamento no trabalho de pesquisa visando à definição do método mais indicado para a obtenção dos filmes de óxido de estanho, a

opção se delineou entre as possibilidades da utilização do método Sol-gel e o método Pechini. A escolha recaiu pelo método Pechini por este, entre outros fatores, pela diversidade de compostos existentes no mercado que possibilitam a produção dos filmes, além da relativa maior facilidade na manipulação e conservação dos reagentes e produtos.

3.8. ABSORÇÃO ÓPTICA

Conforme [30], a análise dos coeficientes de absorção de semicondutores é precedida pelo estudo da forma de como otimizar a entrada da radiação solar no material analisado. De acordo com a Teoria de Drude-Lorentz, as constantes nas equações de Maxwell estão ligadas por relações:

$$\hat{\epsilon}_r = \epsilon_r - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (3.8)$$

$$\hat{n} = n - ik \quad (3.9)$$

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (3.10)$$

$$\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} = 2nk \quad (3.11)$$

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 - k^2} \quad (3.12)$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica relativa, n o índice óptico real, k é o coeficiente de extinção, σ a condutividade elétrica, r a intensidade do coeficiente de reflexão no ar.

Tabela 3.2 Constantes ópticas de alguns materiais no comprimento de onda de 0,5 µm.

[30]

Material	ϵ_r	r_i	k	r	$\alpha[\text{cm}^{-1}]$
Silício cristalino	11,9	3,97	0,03	0,36	$4,5 \times 10^3$
Silício amorfo	19	4,36	0,69	0,40	$2,4 \times 10^4$
As-Ga	12,9	3,94	0,24	0,36	$5,4 \times 10^4$
Germânio	16	5,75	1,63	0,52	
CdS	9	2,4			1×10^{-2}
CdTe	7,2	2,87	0,26	0,24	$3,1 \times 10^4$
CuInSe ₂					$1,2 \times 10^5$
SiO ₂	3,8	1,55	0,04	0,04	50
SnO ₂	5,2	1,79	0,05	0,08	500

A maioria dos materiais semicondutores tendo um índice de refração superior a 3, eles exibem uma alta reflectância no visível e deve ser coberto com uma camada anti-reflexo para reduzir o percentual de luz refletida.

Uma camada anti-reflexo é uma placa de quarto de onda. Esta espessura permite um contraste de fase das duas ondas refletidas de ambas as faces.

Para um material de índice de n_3 coberto com uma camada de índice de n_2 , de espessura d , imerso em um meio de índice n_1 , as amplitudes dos coeficientes de reflexão nas duas interfaces são, respectivamente:

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (3.13) \quad \text{e} \quad r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (3.14)$$

Dando para o coeficiente complexo da onda refletida:

$$r_{13} = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-i\varphi}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-i\varphi}} \quad (3.15)$$

$$\text{com } \varphi = 4\pi \frac{n_2 d}{\lambda} \quad (3.16)$$

A anulação da onda refletida $r = 0$ ou $= r_{12} - r_{23} e^{-i\phi}$, impõe duas condições:

$\Phi = (2k + 1) \pi$, que dá a espessura possível da camada:

$$d = \frac{(2k + 1)\lambda}{4n_2} \quad (3.17)$$

$r_{12} = r_{23}$, que dá o índice da camada intermediária:

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3} \quad (3.18)$$

Se o índice médio da área externa é de vidro, $n_1 = 1,5$, ou de um polímero (acetato de vinil etileno, por exemplo), normalmente muito próxima do índice de vidro, o material é considerado silício cristalino, $n_3 = 3,5$, os parâmetros que caracterizam o revestimento anti-reflexo para um comprimento de onda de 590 nm, são:

$$n_2 = 2,3 \text{ e } d = 65 \text{ nm}$$

Materiais adequados são os óxidos transparentes com um baixo coeficiente de absorção no visível cujos índices estão mais próximos dos índices calculados [30]:

TiO₂ $n_2 = 2,4$

Ta₂O₅ $n_2 = 2,1$

ZnO $n_2 = 2,0$

Al₂O₃ $n_2 = 1,6$

SiO₂ térmico $n_2 = 1,85$

A Figura 3.5 mostra o efeito de uma camada anti-reflexo de uma célula solar de silício (pentóxido de tântalo: Ta_2O_5). Quando a superfície não for tratada, a camada anti-reflexo tem uma cor azul escura que corresponde ao mínimo de reflexão no verde-amarelo. O olho humano é detector de cor muito sensível, para $0,6 \mu\text{m}$, pode-se verificar a camada anti-reflexo que tem a espessura correta. A transmissão pode ser reforçada através de uma superfície texturizada. A Figura 3.5 mostra que a melhoria da transmissão é obtida desta vez em todo o espectro, daí o nome de células solares negras para este tipo de dispositivo.

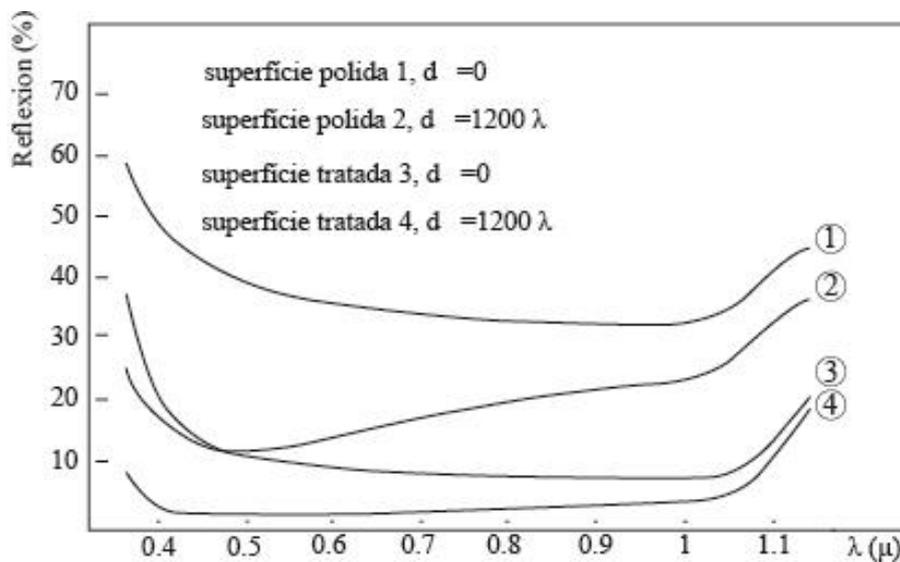


Figura 3.6: Coeficiente de reflexão de uma superfície de silício [30].

- 1) uma superfície polida, 2) superfície polida com uma camada anti-reflexo,
 3) textura da superfície, 4) anti-reflexo camada mais superficial texturizada.

3.9. SEMICONDUTORES

3.9.1 Principais propriedades dos semicondutores

Os semicondutores são materiais que possuem uma resistência situada entre a dos materiais condutores e isolantes. Os principais semicondutores utilizados na eletrônica são o Germânio (Ge) e o Silício (Si), nesses materiais a camada de valência possui quatro elétrons (Si sendo, atualmente, o mais importante). Como o material tende a possuir oito elétrons na camada de valência, e o elemento semiconductor só possui quatro, este acomoda os seus átomos, simetricamente entre si, constituindo uma estrutura cristalina através de ligações covalentes. O comportamento eletrônico dos semicondutores é explicado pela teoria de bandas [25].

Os principais dispositivos práticos que podem ser construídos com semicondutores são os seguintes: os diodos (ou retificadores), os transistores, os moduladores, os detectores, os termistores, as células fotoemissivas e as células fotovoltaicas. Os cristais mais usados na fabricação de células fotovoltaicas e em diodos de um modo geral são o silício e o germânio. Outros cristais semicondutores importantes são os seguintes: o óxido cuproso (CuO), o selênio, o PbTe, o Pbs, InSb, o GaAs, a grafita, entre outros.

Denomina-se condutividade intrínseca a condutividade de um semiconductor puro; quando o semiconductor é dopado com impureza sua condutividade denomina-se extrínseca. No zero absoluto a banda de condução

de um semicondutor puro permanece vazia. A banda de valência permanece cheia, estando situada abaixo da banda de condução. A banda de condução é separada da banda de valência por um intervalo de energia que constitui a chamada banda proibida. A largura da banda proibida E_g é a diferença de energia entre o ponto inferior da banda de condução e o ponto superior da banda de valência [26]. À medida que a temperatura aumenta, os elétrons ficam excitados e passam da banda de valência para a banda de condução. Cada elétron que migra para a banda de condução deixa um buraco no interior da banda da valência. Tanto os elétrons como os buracos contribuem para a condutividade elétrica do semicondutor.

Um semicondutor intrínseco é um semicondutor no estado puro. À temperatura de zero grau absoluto (-273°C) comporta-se como um isolante, mas à temperatura ambiente (20°C) já se torna um condutor porque o calor fornece a energia térmica necessária para que alguns dos elétrons de valência deixem a ligação covalente (deixando no seu lugar uma lacuna) passando a existir alguns elétrons livres no semicondutor.

O aparecimento de pares elétron-lacuna livres no interior de um cristal semicondutor pode ser conseguido através da energia térmica, ou fazendo com que um feixe de luz incida sobre o material semicondutor, contudo é necessário um cristal semicondutor em que o número de elétrons livres seja bem superior ao número de lacunas, ou de um cristal onde o número de lacunas seja bem superior ao número de elétrons livres. Isto é conseguido tomando-se um cristal semicondutor puro (intrínseco) e adicionando-se a ele (dopagem), por meio de

técnicas especiais, uma determinada quantidade de outros tipos de átomos, este semicondutor puro (intrínseco) passa a denominar-se por semicondutor extrínseco [6].

3.9.1.1 Semicondutor do tipo N

A introdução de átomos pentavalentes num semicondutor intrínseco faz com que apareçam elétrons livres no seu interior, como esses átomos fornecem elétrons ao cristal semicondutor eles recebem o nome de impurezas doadoras ou átomos doadores. O cristal de Silício ou Germânio, dopado com impurezas doadoras é designado por semicondutor do tipo N (N de negativo, referindo-se à carga dos elétrons).

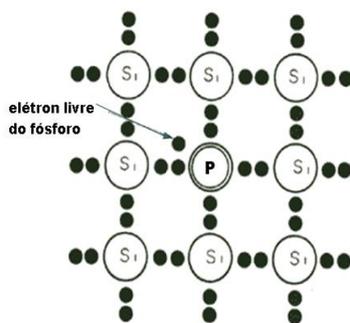


Figura 3.7: Estrutura cristalina do silício dopada com fósforo

3.9.1.2 Semicondutor do tipo P

A introdução de átomos trivalentes num semicondutor intrínseco faz com que apareçam lacunas livres no seu interior, como esses átomos recebem elétrons eles são denominados impurezas receptoras ou átomos receptores. O cristal puro de Silício ou Germânio, dopado com impurezas receptoras é

designado por semiconductor do tipo P (P de positivo, referindo-se à falta da carga negativa do elétron).

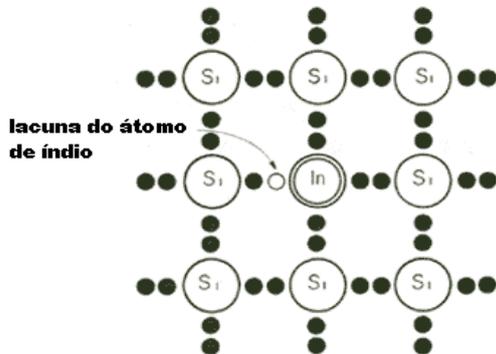


Figura 3.8: Estrutura cristalina do silício dopada com índio

Quando um cristal (por exemplo, metal) possui a banda de condução parcialmente cheia, a aplicação de um campo elétrico externo produz uma corrente elétrica no material. Quando uma banda de energia dos elétrons está completamente vazia não pode ocorrer condução elétrica. Analogamente, quando uma banda de energia está completamente cheia não é possível ocorrer uma corrente elétrica no material. Um bom isolante é aquele que possui a banda de valência completamente cheia e a banda de condução completamente vazia; além disto, a largura da banda proibida é tão grande que dificilmente um elétron da banda de valência pode ser promovido para a banda de condução. Um semiconductor possui comportamento análogo ao do isolante, contudo, a largura da banda proibida de um semiconductor é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a largura da banda proibida de um isolante.

Quando as impurezas possuem excesso de elétrons é dito que o material extrínseco é um semicondutor do tipo n. Se nas impurezas faltam elétrons o material é denominado por semicondutor do tipo p. As impurezas adicionadas em geral são elementos trivalentes (boro, alumínio, índio) ou então pentavalentes (arsênio, antimônio, fósforo). As primeiras produzem buracos no semicondutor e denominam-se impurezas aceitadoras e as segundas fornecem elétrons ao semicondutor e denominam-se impurezas doadoras.

Tabela 3.3 - Largura da banda proibida E_g para diversos semicondutores [30].

MATERIAL	E_g (eV)	MATERIAL	E_g (eV)
Si	1,1	GaAs	1,4
CdS	2,6	B	1,5
Se (Hex.)	1,6	SiC (β)	2,6
As_2Se_3	1,6	Sb_2Se_3	1,2
AlSb	1,6	GaP	2,2
$CdAs_2$	1,0	InP	1,2
ZnSe	2,6	ZnTe	1,7
CdSe	1,7	CdTe	1,4
Ca_2Si	1,9	Ca_2Se_3	1,9
Cu_2O	2,0	In_2Te_3	1,2
Cu_2S	1,8	Sb_2S_3	1,5
Cu_2Se	1,3	InN	2,5
$CdAs_2$	1,0	B Sb	2,6

3.9.2 Semicondutores para a conversão fotovoltaica

Entre os principais semicondutores utilizados no processo fotovoltaico pode-se destacar o silício (Si), o germânio (Ge), o CdS e o CIS. Considerando-se, como exemplo, o germânio que possui uma banda proibida com apenas 0,7 eV de largura. Quando a luz solar atinge uma junção p-n de germânio pode

ocorrer o chamado efeito fotoelétrico interno, ou seja, a energia comunicada pelo fóton a um elétron da banda de valência é suficiente para promovê-lo para a banda de condução. Quanto maior a temperatura e quanto maior for a intensidade da radiação incidente, maior é o número de elétrons promovido para a banda de condução, aumentado, assim, a condutividade do material.

Cada elétron promovido para a banda de condução deixa em seu lugar um buraco; este mecanismo denomina-se produção de um par elétron-buraco. O nível de Fermi E_F de um semicondutor intrínseco se encontra no meio da banda proibida (cuja largura é E_g); ou seja, temos $E_F = E_g/2$. A condutividade de um semicondutor extrínseco é muito maior do que a condutividade de um semicondutor intrínseco [3].

O Germânio e o Silício possuem uma estrutura cristalina cúbica, nessa estrutura cristalina cada átomo (representado por Si) une-se a outros quatro átomos vizinhos, por meio de ligações covalentes, e cada um dos quatro elétrons de valência de um átomo é compartilhado com um elétron do átomo vizinho, de modo que dois átomos adjacentes compartilham os dois elétrons.

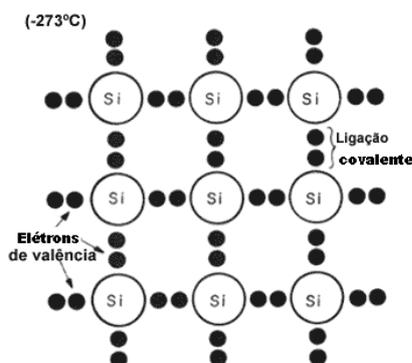


Figura 3.9: Estrutura cristalina do silício

Na prática, esta estrutura cristalina ilustrada na figura 3.6, só é conseguida quando o cristal de silício é submetido à temperatura de zero grau absoluto (ou -273°C), nessas condições todas as ligações covalentes estão completas, os átomos têm oito elétrons de valência, o que faz com que o átomo tenha estabilidade química e molecular, logo não há elétrons livres e, conseqüentemente o material comporta-se como um isolante [3].

Depois das células solares de silício, as fotopilhas mais desenvolvidas são as chamadas células de sulfeto de cádmio. Estas células são constituídas pela junção de dois materiais diferentes: o sulfeto de cádmio (CdS) e o sulfeto de cobre (Cu_2S). Não se trata de uma homojunção p-n. A separação de cargas ocorre pela ação conjunta de dois materiais com bandas de energia diferente; trata-se, portanto, de uma heterojunção. A largura efetiva da banda proibida E_g é da mesma ordem de grandeza da largura E_g da banda proibida do silício (1,1 eV); este valor difere da largura da banda proibida E_g do CuS (1,8 eV) e do valor de E_g do CdS (2,6 eV). A característica mais importante deste tipo de célula é que ela pode ser fabricada com películas policristalinas mediante técnico de deposição a vácuo ou através de método químicos.

Esta célula consiste de um substrato de CdS (da ordem de $20\ \mu\text{m}$) sobre o qual é depositada uma fina película de Cu_2S . A célula é hermeticamente fechada numa cápsula de vidro. As películas são policristalinas e podem ser depositadas diretamente sobre camadas de vidro. Estima-se que o rendimento teórico máximo deste tipo de célula seja da ordem de 11 a 15 %. As células com películas de $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ possuem rendimentos da ordem de 6 a 9 %.

Embora o rendimento desta célula solar seja menor do que o rendimento de uma célula de silício, seu custo de fabricação é bastante menor. Além disto, estas células poderiam ser mais facilmente fabricadas automaticamente em grandes quantidades (o que faria diminuir ainda mais o custo de fabricação). O custo projetado para estas células, supondo uma produção automática em massa, seria da ordem de 1 décimo de dólar (americano) para um rendimento de 5 % e supondo uma radiação solar com intensidade média de kW/m^2 [30]. Contudo, estas células possuem grande estabilidade, principalmente para as temperaturas maiores do que 100°C . As recentes produções de células solares de CdS estáveis até a cerca de 90°C já permitem o seu uso para o aproveitamento da luz solar, tomando-se o cuidado, no entanto, de não usar estas células em sistemas que possam superar este limite de temperatura [3].

A célula de arsenieto de gálio (GaAs) é, atualmente, uma das mais pesquisadas (depois das células de silício e das células de sulfeto de cádmio). O rendimento de uma célula solar de GaAs é da ordem de 27 %. O custo de uma célula de GaAs é mais elevado do que o de uma célula de CdS. Entretanto, diferentemente da célula de CdS e da célula de silício, seu desempenho aumenta para temperatura maiores do que 100°C . Esta particularidade permite o uso de concentradores solares aumentar o rendimento da conversão.

Quanto às células solares que utilizam concentradores, estas possuem diversas vantagens. Em primeiro lugar, verificamos que o custo global do sistema de conversão da luz solar em energia elétrica pode ser reduzido se o

sistema de concentração tiver um preço muito inferior ao das células solares (por m^2). Outra vantagem consiste no aproveitamento simultâneo dos efeitos térmicos e dos efeitos elétricos da radiação solar. Neste caso, os sistemas usados para o aproveitamento térmico da luz solar podem ser empregados simultaneamente com as células solares. Algumas experiências indicam que as células de GaAs são as mais apropriadas para o uso em sistemas que utilizam concentradores solares [3]. O rendimento de uma célula de GaAs, que é da ordem de 12% para temperatura de 20 a 80°C, aumenta de 15 até 19% para temperatura maiores do que 100°C. No entanto, convém observar que não há concentração de luz possível com a presença de nebulosidade, o que reduz drasticamente a área onde elas poderiam ser utilizadas eficientemente.

3.10. ÓXIDOS

3.10.1 Óxidos transparentes-condutores

Desde meados do século passado, os filmes finos transparentes de óxidos condutores começaram a ser amplamente usados em dispositivos eletrônicos, particularmente filmes de SnO_2 e In_2O_3 , obtidos por vários métodos de deposição físicos e químicos. Podem obter-se revestimentos finos condutores e transparentes através de dois tipos de materiais, semicondutores e metais [3]. As propriedades elétricas dos revestimentos semicondutores dependem basicamente da sua estequiometria e da quantidade e natureza dos elementos dopantes.

O avanço tanto das técnicas de obtenção dos filmes, assim como do entendimento fundamental de suas estruturas física e química, tem levado a resultados promissores. A alta transparência e as propriedades elétricas destes materiais, combinadas com a resistência mecânica e boa aderência em diferentes substratos, tem contribuído para a sua uma ampla aplicação, principalmente na indústria eletroeletrônica.

Filmes finos não-estequiométricos de óxidos de estanho, índio, cádmio, zinco e diversas ligas destes materiais, depositados por diferentes técnicas, apresentam elevada transmissão na região visível do espectro eletromagnético, elevada reflexão na região infravermelha e condutividade muito próxima dos materiais metálicos. Os óxidos condutores transparentes apresentam propriedades como alta transparência, e alta condutividade elétrica. Podem ser usados em dispositivos que refletem e aquecem, podendo ser aplicados em células solares, dispositivos para painéis de aviões, desembaçadores de vidros de automóveis, descongeladores de janelas de freezers, entre outros [3].

A ocorrência simultânea de elevada transparência óptica (superior a 80%) na região visível com elevada condutividade (aproximadamente $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, ou mais) não é possível em materiais intrínsecos estequiométricos. A única forma de obter filmes finos transparentes com boa transparência e condutores é criar óxidos degenerados de elétrons em uma banda óptica proibida longínqua (superior a 3eV), controlando a introdução de dopantes apropriados não-estequiométricos. Essas propriedades são convenientemente obtidas em

óxidos de cádmio, estanho, índio, zinco e ligas destes materiais, quando depositados sob a forma de revestimentos [30].

3.10.2 Estrutura do dióxido de estanho - SnO₂

O dióxido de estanho (SnO₂) é um sólido cristalino com uma estrutura cristalina tetragonal, como representado na figura 3.10, um semicondutor tipo n, de bandgap largo (cerca de 3,5 eV), com alta refletividade no infravermelho devido a interação de fótons com elétrons na banda de condução e facilmente depositado em substrato de vidro quando utilizados na fabricação de janelas seletivas em painéis solares térmicos na forma de filmes finos, devido à sua boa aderência ao vidro [31- 33].

Este óxido é um material condutor transparente, caracterizando-se por uma alta transmissão óptica (80-90%) com bandgaps diferentes, um gap direto que varia 3,6-4,6 eV à temperatura ambiente e bandgap indireta de cerca de 2,6 eV, sendo de grande importância o fato de ser mais quimicamente estável no ambiente atmosférico entre os outros óxidos metálicos. Sua resistividade elétrica pode ser diminuída através do processo de dopagem; por exemplo, quando dopado com flúor (SnO₂:F) ou antimônio(SnO₂:Sb) tornando-se um semicondutor do tipo n [26, 34].

Mesmo caracterizado por ligações iônicas na sua estrutura, camadas de dióxidos de estanho depositadas em substratos apresentam algum grau de

condução, devido à dopagem não intencional com Cl⁻, ou mais frequentemente, por um razoável número de vacâncias de oxigênio na rede. Essas vacâncias contêm elétrons dos átomos de oxigênio removidos, os quais podem ser excitados para a banda de condução.

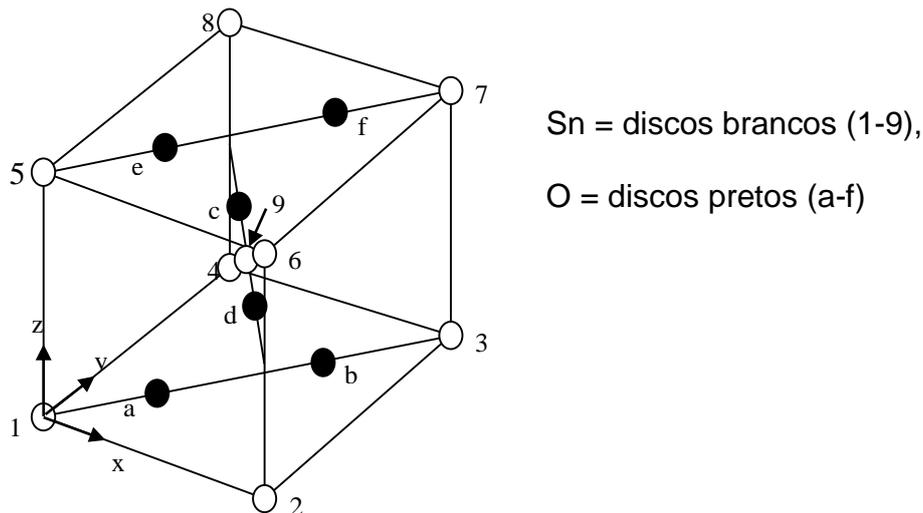


Figura 3.10: Geometria da célula do cristal de SnO₂

Os 8 átomos de estanho nos cantos da célula elementar são compartilhados por 8 células. Eles são então equivalentes a 1 átomo de estanho. Com o outro átomo de estanho no centro da célula, cada célula contém 2 átomos de estanho. Quatro átomos de oxigênio são compartilhados por duas células vizinhas; eles contam de fato por 2 átomos de oxigênio. Com os dois outros átomos de oxigênio no meio da célula, cada célula contém 4 átomos de oxigênio. A fórmula da célula elementar é então Sn₂O₄, seja 2 x SnO₂ [35]. A base da célula é quadrada e tem como lado $a = 4,738 \text{ \AA}$. A célula tem uma altura $c = 3,118 \text{ \AA}$. O SnO₂ pertence ao grupo de simetria tetragonal.

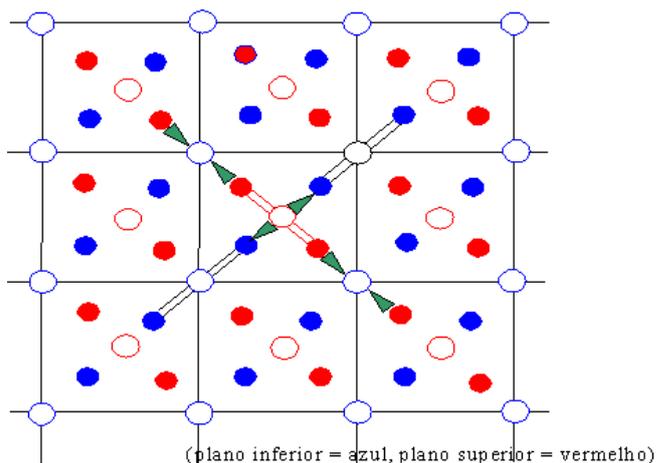
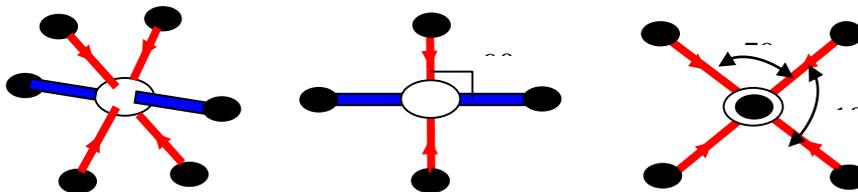


Figura 3.11: Planos formando o cristal de SnO₂.

Na figura 3.11, as linhas paralelas mostram as moléculas O-Sn-O dentro dos planos, enquanto os triângulos mostram as ligações O-Sn-O entre planos.



(perspectiva, paralelo e perpendicular)

Figura 3.12: Representação das ligações químicas de Sn com O na molécula de SnO₂

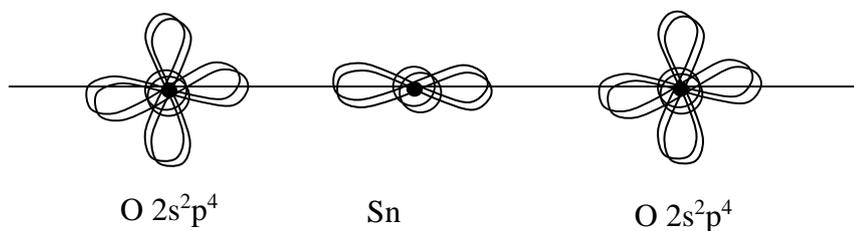


Figura 3.13: Representação das ligações moleculares no SnO₂

3.11. JUNÇÕES

Uma junta ou junção entre dois materiais possui propriedades elétricas que dependem dos materiais conectados, os três tipos de junções mais usados na prática são: junção de um metal com outro metal, junção de um metal com um semicondutor e junção de um semicondutor do tipo p com um semicondutor do tipo n (denominada abreviadamente junção p-n). Destaquemos os principais tipos de junções [1]:

3.11.1 Junção metal-metal

É possível a ocorrência de diversos fenômenos termoelétricos nestas junções. Através da região de transição de um metal B com um metal A surge uma tensão elétrica V dada por:

$$eV = \phi_B - \phi_A \quad (3.19)$$

Onde ϕ_B é a função trabalho do metal B e ϕ_A é a função trabalho do metal A, a tensão V denomina-se potencial de contato entre os dois metais.

3.11.2 Junção metal-semicondutor

A região de uma junção de um metal com um semicondutor apresenta uma barreira de potencial V_D . Chama-se função trabalho interna (ϕ_i) a diferença entre o nível de Fermi e a parte inferior da banda de condução de um

semicondutor. A função trabalho externa (ϕ_e) é definida como a energia necessária para remover um elétron do semicondutor. Denomina-se função trabalho ϕ_s do semicondutor a soma destas duas funções, ou seja,

$$\phi_s = \phi_e + \phi_i \quad (3.20)$$

A barreira de potencial V_D entre um metal e um semicondutor na região de transição da junção é dada por:

$$eV_D = \phi_m - \phi_s \quad (3.21)$$

Onde ϕ_m é a função trabalho do metal e ϕ_s é a função trabalho semicondutor calculada pela equação 3.20.

3.11.3 Junção p-n

A junção entre um semicondutor do tipo p com um semicondutor do tipo n possui inúmeras aplicações técnicas. Uma junção p-n pode ser usada como um diodo ou retificador. A mais importante aplicação de uma junção p-n (do ponto de vista da geração de energia) é sua utilização numa célula solar fotovoltaica. Existem dois tipos básicos de junções p-n: as homojunções e as heterojunções. Uma homojunção é obtida por difusão ou por implantação de impurezas num mesmo semicondutor. A heterojunção é feita mediante a junção de uma película de um dado material com um substrato de outro

material, através de pulverização catódica ou qualquer outro processo de deposição.

Numa junção p-n ocorre uma brusca variação da quantidade de impurezas doadoras e aceitadoras no interior do mesmo cristal. Na figura 3.13 é indicado um diagrama para ilustrar a disposição dos níveis de energia eletrônicos de uma junção p-n. No lado p da junção existem buracos livres com uma concentração igual à das cargas negativas produzidas na ionização dos átomos das impurezas aceitadoras, de modo que existe uma neutralidade macroscópica das cargas.

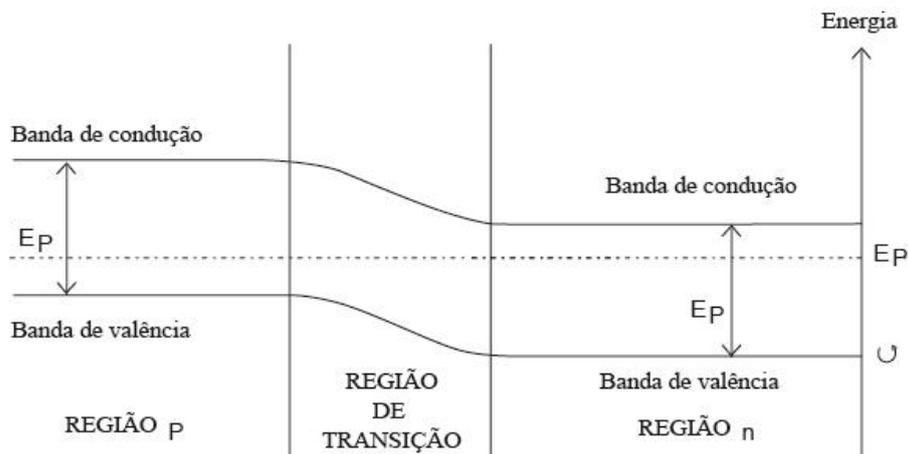


Figura 3.14: Níveis de energia eletrônicos de uma junção p-n

Do lado n da junção, existem elétrons livres em número igual ao dos átomos doadores. Os portadores de carga mais importantes para este dispositivo são os buracos do lado *p* e os elétrons do lado *n*.

Os elétrons do lado *n* tendem a se difundir do lado *n* para o lado *p* e a difusão dos buracos do lado *p* ocorre em sentido contrário. Contudo, as duas difusões tendem a produzir uma neutralidade elétrica. À medida que uma

pequena quantidade de cargas se transfere por difusão, surge do lado p um excesso de átomos aceitadores (-) ionizados e, do lado n, um excesso de átomos doadores ionizados (+). Esta dupla camada de cargas cria um campo elétrico orientado da região n para a região p o qual inibe a difusão e mantém a separação entre os dois tipos de portadores. Por causa deste campo, o potencial eletrostático no interior do cristal sofre um salto na região de transição da junção. Este salto denomina-se barreira de potencial da junção p-n.

Na extremidade direita da Figura 3.14, o eixo vertical indica os níveis de energia eletrônicos. O nível de Fermi E_F permanece constante em todas as regiões da junção p-n. As fronteiras das bandas se dobram na região de transição, uma vez que no equilíbrio o nível de Fermi E_F deve permanecer constante. A largura da banda proibida E_g do lado p é igual à largura da banda proibida do lado n. O nível de Fermi E_F se encontra mais próximo da fronteira superior da banda de valência na região p, entretanto, o nível de Fermi E_F se encontra mais próximo da fronteira inferior da banda de condução na região n.

A densidade de corrente líquida que atravessa a junção p-n ideal é dada por:

$$j = j_0 \exp(eV/kT) - j_0 \quad (3.22)$$

onde V é a diferença de potencial nos terminais da junção p-n, k é a constante de Boltzmann e j_0 é a densidade de corrente de saturação (algumas vezes chamada de densidade de corrente no escuro). A densidade de corrente

de saturação é aquela obtida quando se aplica uma tensão externa contrária a V ; a tensão externa aplicada deve ser suficientemente elevada para que ocorra o fluxo dos portadores minoritários (elétrons dirigindo-se para a região n e os buracos dirigindo-se para a região p).

Quando um feixe de luz incide sobre o material p, isto é, sobre o lado esquerdo da junção p-n indicada na Figura 3.13, surge através da junção uma diferença de potencial líquida V que pode alimentar um circuito externo.

REFERÊNCIAS

- [1] LUIZ A. M. **Como aproveitar a energia solar**. Editora Edgard Blücher Ltda.191p. 1985.
- [2] COPPE/UFRJ - **Energia e desenvolvimento**. Editora Marco Zero,1986.
- [3] LUQUE, A & HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [4] BUBE, Richard H. **Photoconductivity of solids**. John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [5] <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/cap2-7.html>
- [6] KITTEL Charles, **Introduction to solid state physics**, 8th ed., Wiley. New York,p.401,2005.
- [7] FRIDKIN, V. M. **Photo-ferroelectrics**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1979.

- [8] ALLEN, R. CHARLES ET AL - **Simulation assisted design of a gallium phosphide n-p photovoltaic junction.** Solar Energy Materials & Solar Cells,2010.
- [9] MOL, A.M.B. Van, **Chemical vapor deposition of tin oxide thin films,** Eindhoven.Technische Universiteit Eindhoven, 2003. Proefschrift. – ISBN 90-386-2715-7.
- [10] ZEGHNI, A.E.; HASHMI, M.S.J. - **The effect of coating and nitriding on the wear behavior of tool steels.** Journal of Materials Processing Technology 155–156, 2004. 1918–1922.
- [11] QUINTO,D. T. **Technology perspective on CVD and PVD coated metal-cutting tools - Itzt. J. of Metals Materials** 14 (1906) 7-20,1994.
- [12] SALMAAN, H. BAXAMUSA ET AL - **Initiated and oxidative chemical vapor deposition: a scalable method for conformal and functional polymer films on real substrates.** Physical Chemistry Chemical Physics, 2009.
- [13] KONG-WEI CHENG, CHIA-JUI LIANG. **Preparation of Zn–In–S film electrodes using chemical bath deposition for photoelectrochemical applications.** Department of Chemical and Materials Engineering Chang Gung University,Taoyuan,Taiwan, 2002.
- [14] CHENG, KONG-WEI, LIANG, CHIA-JUI - **Preparation of Zn–In–S film electrodes using chemical bath deposition for photo electrochemical applications.** Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010.
- [15] XU G., ZHANG Y.W., LIAO C.S., YAN C.H., Solid State Comm. 121- 45, 2002.
- [16] ZHANG Y.W., YANG Y., TIAN S.J., LIAO C.S., YAN C.H., J. Mater. Chem. 12-219, 2002.

- [17] TSAI P. P., CHEN I. C., TZENG M. H., **“Tin Oxide (SnOx) alcohol sensor from metal organic decomposed (MOD) Thick Film”**. Sensors and Actuators B 13-14, 610-612, 1993.
- [18] ALLAH, A.KADI ET AL- **Microstructural properties of ZnO:Sn thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process**. J Mater Sci: Mater Electron. 21:179–184, 2010.
- [19] Roman, L. S. Yadava, Y. P. Denicoló, G. Arias, A. C. Hümmelgen, I. A. **Preparation and characterization of transparent conducting tin oxide thin film electrodes by chemical vapour deposition from reactive thermal evaporation of SnCl₂**. Materials Chemistry and Physics, Vol.48, pp. 263,1997.
- [20] ZHANG, Y.; LI, A.; YAN, Z.; XU, G.; LIAO, C.; YAN, C. **solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 1—gel formation and calcination behaviors**. Journal of Solid State Chemistry 7, 2003.
- [21] WEBER I. T., LONGO E., LEITE E. R., **“SnO₂Nb₂O₅ films for ethanol sensor, obtained by deposition of alcoholic suspension”**, Mater. Lett. 43 166-169, 2000.
- [22] G. ZHANG, M. LIU, **Preparation of nano-structured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol**. Journal of Materials Science 34. 3213 – 3219,1999.
- [23] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.; **Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing**. Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
- [24] ANDERSON, H.U.; PENNELL, M.J.; GUHA, J.P. *Ceramic Powder Science* 21. 91-98,1987.

- [25] WOLD, Aaron & Dwight, Kirby – **Solid State Chemistry : Synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides** – Chapman & Hall, Inc.,1993.
- [26] BANERJEE, A.N., **Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by Sol-Gel method.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 28, 105–110, 2003.
- [27] RAZPOTNIK, TANJA; MACEK, JADRAN. **Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method.** *Journal of the European Ceramic Society* 27.1405–1410,2007.
- [28] KWON, S.W.; PARK, S.B.; SEO, G.; HWANG, S.T. *Journal of Nuclear Materials* 275, 172-179,1998.
- [29] CARDOSO D., **Introdução à catálise heterogênea** - UFSCar,1987.
- [30] RICAUD, A. - **Photopiles solaires** - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,1997.
- [31] JONES, F.H. ET ALM - **The surface structure of SnO₂(110)(4 × 1) revealed by scanning tunneling microscopy.** *Surface Science*, Volume 376, Issues 1-3, 10 April 1997.
- [32] Tin oxide / Cassiterite <http://www.webmineral.com/data/Cassiterite.html>
Acesso em: 11 dez.2009.
- [33] BATZILL, MATTHIAS; KATSIEV, KHABIBULAKH - **Surface morphologies of SnO₂(1 1 0).** *Surface Science*, Volume 529, Issue 3, 10 April 2003.
- [34] CANESTRARO, CARLA D. ET AL, **Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide.** *Applied Surface Science*,2008.

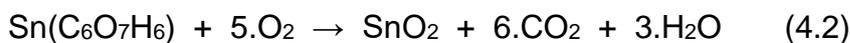
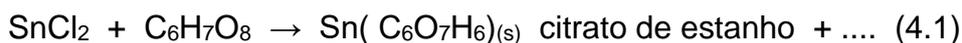
[35] SILVA, Marcus Vinicius, **Estudo de filmes finos de SnO₂ por espectroscopia infravermelha**. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física- Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. PREPARO DAS RESINAS

O método escolhido para a formação dos filmes finos de SnO₂ no desenvolvimento do presente trabalho foi o processo Pechini, que utiliza água como solvente, o ácido cítrico (AC) como agente de complexação e o etileno glicol (EG) como agente de polimerização.

Síntese do SnO₂



No desenvolvimento deste trabalho foram monitorados vários parâmetros que influenciam diretamente na microestrutura dos filmes finos de SnO₂, a saber: a viscosidade da resina, a variação da razão [SnO₂/Ácido Cítrico] no preparo da resina, a temperatura e a duração do tratamento térmico e a influência dos depósitos multicamadas. O procedimento adotado para o depósito da resina sobre os substratos de vidro para a manufatura dos filmes finos foi o processo de dip coating.

A síntese foi desenvolvida através adição, num erlenmeyer de 250 ml, de 4,8 g de ácido cítrico anídrico a 38,8 g de etilenoglicol, e 5,6 g cloreto de estanho II bi-hidratado, sendo essa mistura foi mantida à temperatura de 80°C

e sob agitação contínua, resultando numa solução transparente. O ácido cítrico possui dois papéis fundamentais nesse processo de reação, ele é responsável pelo controle do pH da solução e do como participante no processo de quelação dos íons metálicos assim, neste trabalho, testamos as influências da variação da presença estequiométrica deste ácido. O procedimento descrito anteriormente foi repetido, com a obtenção de amostras relacionadas às razões molares de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, produzidas a partir da manutenção das mesmas quantidades de cloreto de estanho e de etileno glicol utilizadas anteriormente, e com quantidades de ácido cítrico correspondentes a 9,6 g, 14,4 g, 19,2g e 24,02 g, respectivamente. Em seguida as amostras obtidas foram mantidas à uma temperatura de 120°C e sob agitação contínua durante 3h. Durante o aquecimento em temperatura moderada ocorre a poliesterificação e o excesso de água é removido. Por resultado foi obtida uma resina transparente e viscosa, sem visível separação de fases, ou material em suspensão.

Produção de resina pelo Método Pechini

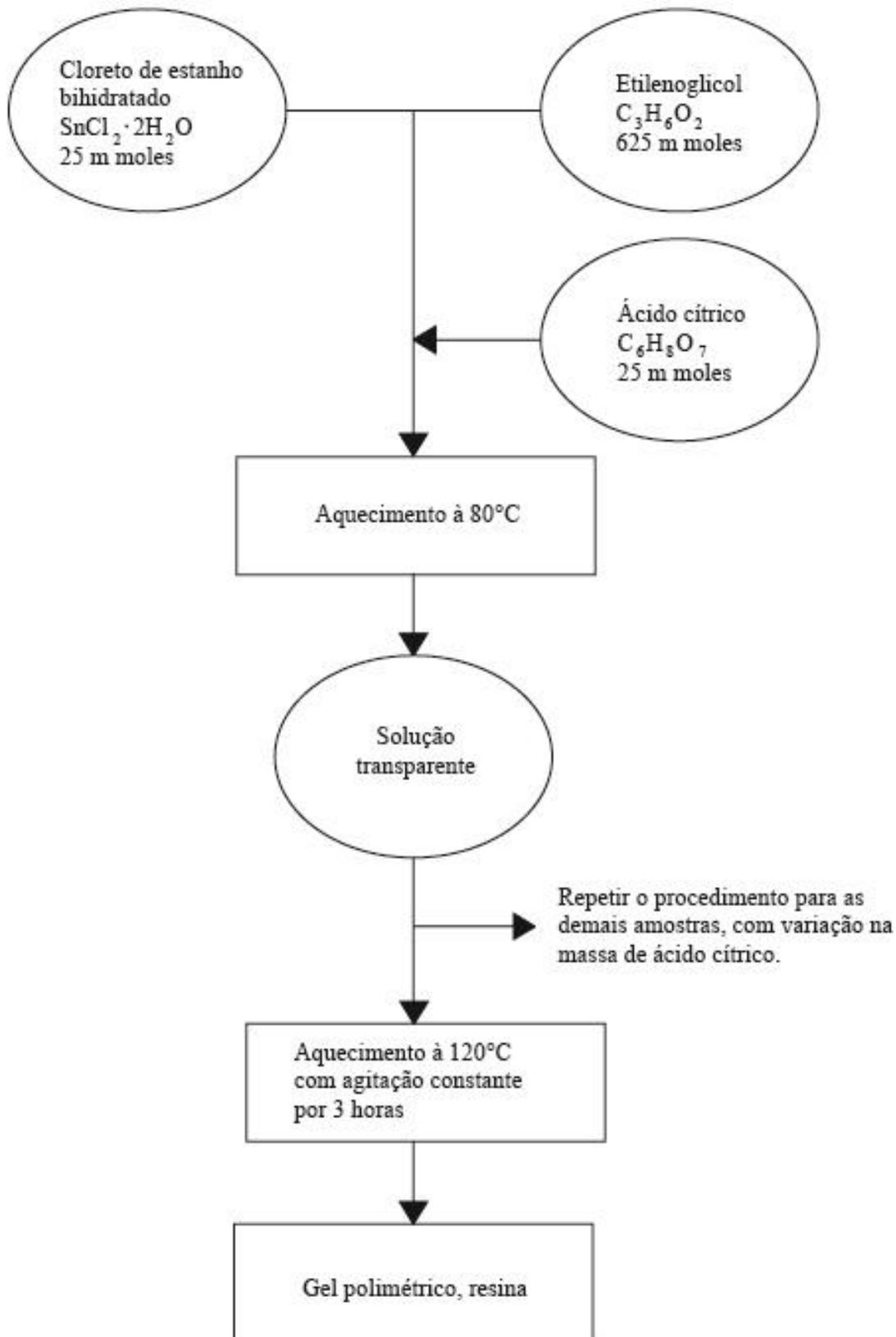


Figura 4.1: Esquema do processo de produção da resina de SnO₂ pelo método Pechini

4.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS AMOSTRAS

Materiais Utilizados:

Picnômetro de 50 mL

Balança Analítica

Pipetador

Béquer de 100ml



Figura 4.2: Picnômetro

Foram realizadas três pesagens do picnômetro com a água destilada a 29°C. Subtraindo a massa do picnômetro contendo água pela massa do mesmo vazio, obtivemos a massa da água nele contida.

Calculando a densidade da amostra utilizando o volume do picnômetro e a massa da amostra, obtidos anteriormente.

Determinação do volume do picnômetro

Massa do picnômetro vazio: $m_p = 34,0944\text{g}$

Cálculo do volume do picnômetro

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{picnômetro cheio}} - m_{\text{picnômetro vazio}} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 58,9895 - 34,0944 \quad (4.4)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 24,8951\text{g} \quad (4.5)$$

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9959761\text{g/cm}^3 \text{ a } 29^\circ\text{C} \quad (4.6)$$

$$V_{\text{Prático}} = m_{\text{H}_2\text{O}}/d_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.7)$$

$$V_{\text{Prático}} = 24,8951 / 0,9959761 \quad (4.8)$$

$$V_{\text{Prático}} = \mathbf{24,9957\text{cm}^3} \quad (4.9)$$

Erro

$$E = [(V_{\text{Teórico}} - V_{\text{Prático}}) / V_{\text{Teórico}}] \cdot 100\% \quad (4.10)$$

$$E_A = [(25 - 24,9957) / 25] \cdot 100\% \quad (4.11)$$

$$E_A = 0,01728\% \approx \mathbf{0,02\%} \quad (4.12)$$

Assim:

$$V_{\text{pic}} = \mathbf{24,9957\text{cm}^3 \pm 0,02} \quad (4.13)$$

Determinação da densidade da amostra 1 (relativa à proporção molar 1:1 entre o cloreto de estanho e o ácido cítrico):

$$m_{\text{amostra 1}} = m_{\text{pic. amostra A1}} - m_{\text{pic. vazio}} \quad (4.14)$$

$$m_{\text{amostra 1}} = 65,8515 - 34,0944 \quad (4.15)$$

$$m_{\text{amostra 1}} = 31,7571\text{g} \quad (4.16)$$

$$d_{\text{amostra 1}} = m_{\text{amostra 1}} / V_{\text{pic}} \quad (4.17)$$

$$d_{\text{amostra 1}} = 31,7571 / 24,9957 \quad (4.18)$$

$$d_{\text{amostra 1}} = \mathbf{1,2705 \text{ g/cm}^3} \quad (4.19)$$

O mesmo procedimento foi realizado na determinação das densidades das demais amostras de resinas obtidas e encontram-se registradas na tabela.

4.3. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DA AMOSTRA

A viscosidade é um dos parâmetros que influenciam na qualidade da resina gerada que será analisado neste trabalho [1] . Ela é definida como a resistência que uma de suas camadas sofre para mover-se em relação a uma camada vizinha e o índice numérico que mede o grau de dificuldade quanto ao deslizamento dessas camadas entre si é o coeficiente de viscosidade (η), em geral, conhecido simplesmente como viscosidade dinâmica, medido em unidades poise (1 poise = 0,1 pascal-segundo). Mediante procedimentos

teóricos, Poiseuille determinou que a viscosidade do líquido seja dada matematicamente por:

$$\eta = r^4 p t \pi / 8 v L \quad (4.20)$$

Onde:

p = pressão hidrostática sobre o líquido (proporcional à densidade do líquido)

t = tempo de escoamento em segundos;

r = raio do capilar em centímetros;

L = comprimento do capilar, em centímetros;

v = volume do líquido, em centímetros cúbicos;

A determinação da viscosidade absoluta traz certa dificuldade, motivo pelo qual se opta por determinar a viscosidade de um líquido em relação a outro, a viscosidade relativa. Comparando dois líquidos, um padrão e outro cuja viscosidade se deseja determinar, sendo as pressões sobre os líquidos no viscosímetro proporcionais às densidades, e uma vez que r , v e L são constantes para um mesmo viscosímetro, conhecendo-se os tempos de escoamento de iguais volumes de ambos, pode-se deduzir que a razão entre a viscosidade deles é igual a:

$$\eta_1 / \eta_2 = d_1 \cdot t_1 / d_2 \cdot t_2 \quad (4.21)$$

Sendo:

η_1 e η_2 = viscosidades;

d_1 e d_2 = densidades;

t_1 e t_2 = tempos de escoamento;

Em geral, a viscosidade de um líquido depende do tamanho, da forma e da natureza química de suas moléculas. E diminui ligeiramente com o aumento de temperatura.

A variação da viscosidade de um líquido com a temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius:

$$\eta = A.e^{E/RT} \text{ ou } \ln \eta = E/RT + \ln A \quad (4.22)$$

Onde:

A = constante;

E = energia necessária para deslocar o volume que fica acumulado entre os meniscos, através do capilar;

T = temperatura (em K);

R = constante dos gases.

Outra equação que relaciona viscosidade e temperatura é a de Andrade:

$$\eta V^{1/3} = A.e^{C/VT\pi} \quad (4.23)$$

Onde:

V = o volume específico à temperatura absoluta T;

A e C = constantes particulares de cada líquido.

Materiais Empregados

Viscosímetro capilar de Ostwald Quimex, A 25, 500

Bomba de Vácuo

Pipetador

Béquer de 100ml

Cronômetro



Figura 4.3a: Viscosímetro capilar de Ostwald Quimex, A 25, 500



Figura 4.3b: Viscosímetro capilar de Ostwald Quimex, A 25, 500

Fixando o viscosímetro na posição vertical, com o auxílio de um béquer, adicionamos a amostra ao tubo de maior diâmetro até uns 7 cm abaixo da primeira marca de aferição.

Utilizando um pipetador, a solução foi aspirada através do tubo de menor diâmetro até uma altura acima do menisco superior. Este procedimento foi repetido três vezes, registrando-se os tempos de escoamento de cada amostra entre os meniscos superior e inferior.

O mesmo procedimento foi repetido substituindo as resinas pela água, que foi utilizada como padrão para a determinação da viscosidade relativa da amostra. A viscosidade da amostra em relação à água foi encontrada utilizando a densidade e viscosidade da mesma, obtidos no manual de engenharia química, a densidade da amostra calculada anteriormente, e os tempos de escoamento coletados. As viscosidades encontradas para as amostras estão expressas na tabela 8.

4.4. ANÁLISES TÉRMICAS (TG/DTA)

A termogravimétrica (TG) permite observar a perda de massa das amostras em função da temperatura. Corresponde a um método dinâmico onde a variação da massa de uma amostra é relacionada com a variação de temperatura a que ela é submetida. Através da curva obtida dessa relação é possível obter-se informações sobre a estabilidade térmica, sua composição inicial, a formação de compostos intermediários e composição de resíduos, em

virtude de produtos voláteis resultantes de mudanças físicas e/ou químicas. Nem todas as transições, tais como fusão, cristalização e transição vítrea, resultam em perda de massa o que impossibilita a sua visualização por esta técnica. Fenômeno como evaporação, absorção, sublimação e decomposição, são facilmente observados.

Na Análise Térmica Diferencial (Differential Thermal Analysis, DTA), a amostra a ser analisada, assim como uma amostra de um material de referência inerte são submetidas, simultaneamente, a um processo de aquecimento (ou resfriamento) programado. Havendo neste processo quaisquer alterações físicas e/ou químicas promovidas pela troca de calor, estas serão caracterizadas por uma diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. Como o método diferencial permite a detecção de pequenas variações de temperatura, essa diferença é registrada em função da temperatura de um dos sistemas (amostra analisada, forno, ou material de referência).

Na análise das curvas relacionadas a esse método, quando os picos apresentados são de natureza endotérmica podem corresponder a: a. uma transição de fase; b. desidratação, redução; e/ou formação de reações de decomposição. Os picos de caráter exotérmicos estão relacionados a: a. cristalização do material; b. oxidação e reações de decomposição.

No presente trabalho o comportamento térmico das amostras analisadas foi realizado com a utilização de, aproximadamente, 8,0 mg de cada amostra

em uma cela de alumina refratária a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, numa varredura de 30° a 600°C , com o uso de nitrogênio como gás de arraste, em fluxo de $30\text{ ml}/\text{min}$. O equipamento utilizado para essa análise foi o Metler Toledo TG/DTA 50.



Figura 4.4a: Equipamento Metler Toledo TG/DTA 50



Figura 4.4b: Equipamento Metler Toledo TG/DTA 50

4.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste na recolha de um espectro resultante da aplicação de um feixe de comprimento de onda, na gama do infravermelho. O feixe de radiação infravermelho é conduzido através de um interferômetro que, ao atravessar a amostra, é medido sob a forma de interferograma. Posteriormente, é aplicada a transformada de Fourier ao sinal resultando num espectro idêntico ao obtido de forma convencional.

Os espectrômetros (FTIR) são menos dispendiosos que os convencionais, as medições são mais rápidas devido à informação de todas as frequências serem obtidas em simultâneo. Para a realização da análise das resinas por esse método, as amostras correspondentes forma prensadas em forma de pastilhas e colocadas em celas. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer, modelo Sprettrum One.



Figura 4.5: Espectrômetro (FTIR)- Perkin Elmer, modelo Sprettrum One



Figura 4.6: Prensa manual

4.6. TRATAMENTO TÉRMICO

A qualidade dos filmes finos gerados a partir das soluções cujos preparos foram descritos no tópico anterior, está intimamente vinculada aos procedimentos adotados no tratamento térmico adotado para a fixação das resinas no substrato de vidro utilizado.

Inicialmente as resinas foram depositadas nos substratos de vidro através do procedimento de “dip coating”, como destacado anteriormente na descrição dos principais métodos utilizados para a produção de filmes finos, a definição por esse procedimento teve como principais razões a relativa facilidade operacional e a possibilidade de controle da deposição realizada. Para a

viabilização dessa etapa do trabalho foi desenvolvida no LAPO uma máquina com um dispositivo, comandado por um motor de passo, visando o controle da velocidade de imersão e, principalmente, da velocidade de emersão deste substrato do recipiente contendo a resina utilizada.

Precedendo à sua utilização para a deposição da resina, os substratos de vidro foram tratados por dois procedimentos distintos visando à eliminação de impurezas que influenciassem nas propriedades físicas do filme produzido. Inicialmente foi realizado um banho dos substratos em acetona e uma posterior lavagem com água deionizada. Num segundo procedimento, os substratos foram lavados com uma solução de ácido sulfúrico a 50°C e, posteriormente, lavados com água deionizada.



Figura 4.7a: Máquina de dip coating



Figura 4.7b: Máquina de dip coating.

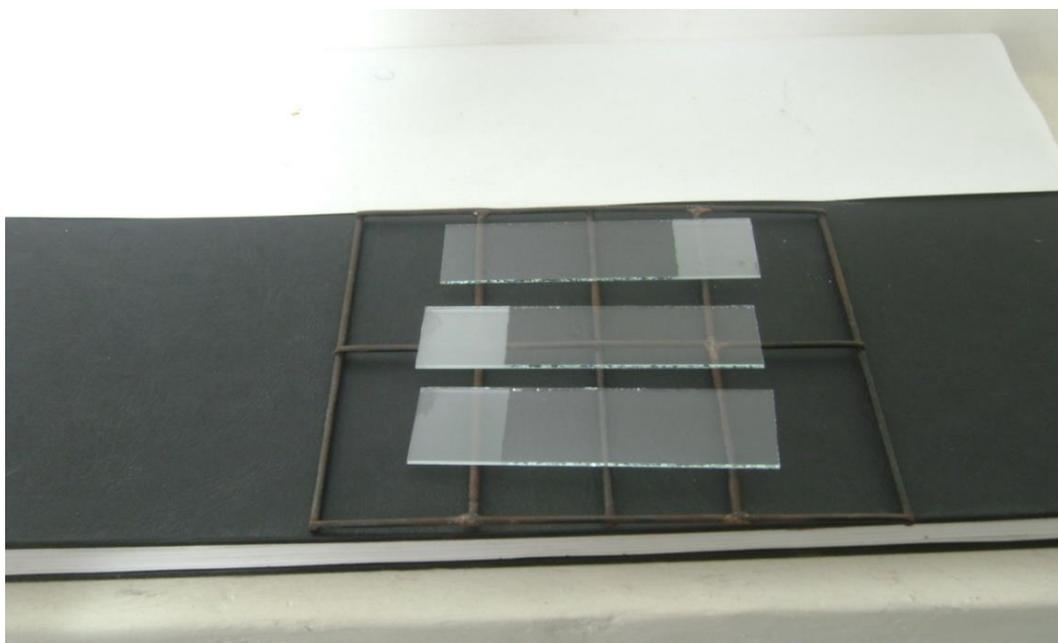


Figura 4.8: Substratos de vidro

Balizados por trabalhos semelhantes [2 - 4], e após vários testes, foram encontrados como procedimentos ideais para este trabalho a realização da emersão do substrato da resina a uma taxa de 8 cm/min e um tratamento térmico com uma programação onde o substrato com a resina é submetido a um aquecimento a 120°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/ min., mantido a essa temperatura por 15 minutos e, posteriormente, aquecido até 400°C.

O procedimento de recozimento foi realizado seguindo as mesmas taxas acima citadas, após uma nova imersão do substrato no recipiente contendo a resina. Após o último recozimento o substrato é submetido a um aquecimento à 500°C.



Figura 4.9: Mufla

REFERÊNCIAS:

- [1] PILEGGI, G. ET AL, **Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas**. CERÂMICA 46 (299), 2000.
- [2] XU G., ZHANG Y.W., LIAO C.S., YAN C.H., Solid State Comm. 121. 45, 2000.
- [3] ZHANG Y.W., YANG Y., TIAN S.J., LIAO C.S., YAN C.H., J. Mater. Chem. 12. 219, 2000.
- [4] WANG Z., CHEN Z. Q., ZHU J., WANG S. J., GUO X., Rad. Phys. Chem. 58- 697, 2000.

5. RESULTADOS

A princípio, a síntese foi desenvolvida através da diluição prévia do ácido cítrico em água destilada a 60°C e, posteriormente, foi feita a adição do cloreto de estanho, e do etileno glicol com elevação da temperatura a 120°C. Entretanto a consistência da resina encontrada (baixa densidade em relação às encontradas posteriormente) dificultava a sua aderência a superfície do substrato de vidro, portanto foi optada a diluição do ácido cítrico diretamente no etilenoglicol, aproveitando a sua solubilidade neste agente para a faixa de temperatura utilizada.

5.1. MEDIDAS DA DENSIDADE E DA VISCOSIDADE

Tabela 5.1 Densidades das resinas produzidas pelo método Pechini

Amostra	m_p (g)	$m_{pic. + amostra}$ (g)	$m_{amostra}$ (g)	V_{pic} (cm ³)
1	34,0944	65,8515	31,7571	24,9957
2	34,0944	66,5455	32,4511	24,9957
3	34,0944	67,2233	33,1289	24,9957
4	34,0944	67,8860	33,7916	24,9957
5	34,0944	68,0363	33,9419	24,9957

Como apresentada na tabela 5.1, foi verificada a alteração crescente da densidade das resinas obtidas com o aumento das frações molares do ácido cítrico.

Entre as tentativas de composição dos reagentes para a formação da amostra de SnO₂, apresentaram-se como as mais eficiente as composições formadas pelas proporções molares de 2:25:1 e 3:25:1 entre o ácido cítrico, etilenoglicol e cloreto de estanho, respectivamente; para proporções inferiores da relação entre o ácido cítrico e o cloreto de estanho houve dificuldade de aderência uniforme da resina formada ao substrato de vidro durante o tratamento térmico. Para proporções maiores, foram encontrados sinais de cristalização nos filmes resultantes da calcinação dessas soluções.

É notado, pelos dados da tabela 5.2, o esperado aumento da densidade das resinas obtidas, em função do aumento da quantidade de ácido cítrico nas soluções preparadas.

Tabela 5.2 Quadro das viscosidades das resinas obtidas pelo método Pechini

Amostra	Relação molar (AC/Cloreto de estanho II)	Viscosidade(cP)
1	1:1	22,1
2	2:1	36,6
3	3:1	150,8
4	4:1	339,1
5	5:1	347,8

É observado no quadro das viscosidades apresentado que a viscosidade das resinas aumenta substancialmente com o aumento da participação do ácido cítrico na composição da resina. Este aumento não pode ser creditado apenas ao aumento da densidade das soluções e, possivelmente, tenha como um dos seus geradores a existência de ligações intermoleculares que potencializam, assim, a viscosidade das resinas.

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS RESINAS

Nas figuras abaixo relacionadas, 5.1, 5.2 e 5.3, temos as seguintes representações:

A1: a amostra com relação molar entre ácido cítrico/cloreto de estanho II 1:1

A2: a amostra com relação molar entre ácido cítrico/cloreto de estanho II 2:1

A3: a amostra com relação molar entre ácido cítrico/cloreto de estanho II 3:1

A4: a amostra com relação molar entre ácido cítrico/cloreto de estanho II 4:1

A5: a amostra com relação molar entre ácido cítrico/cloreto de estanho II 4:1

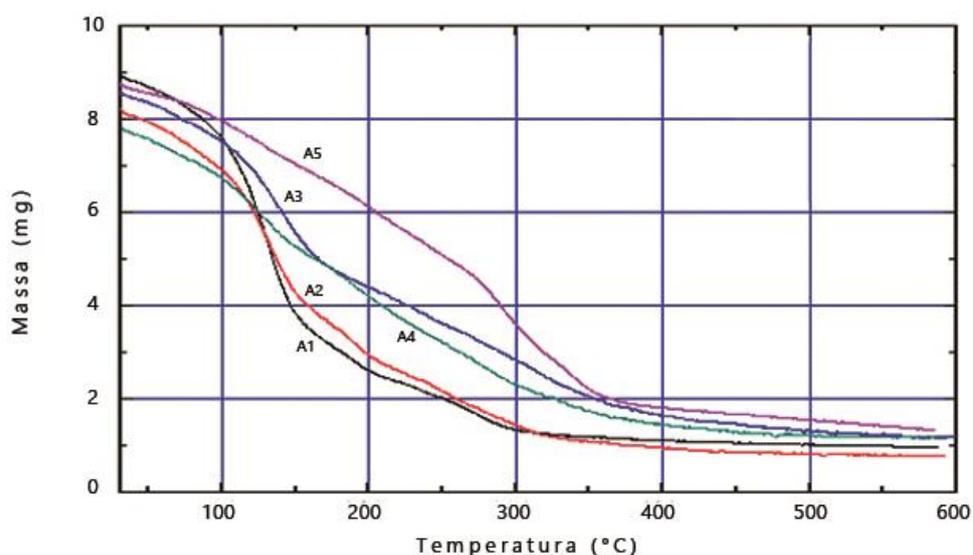


Figura 5.1 Termogramas de termogravimetria (TG) das resinas obtidas.

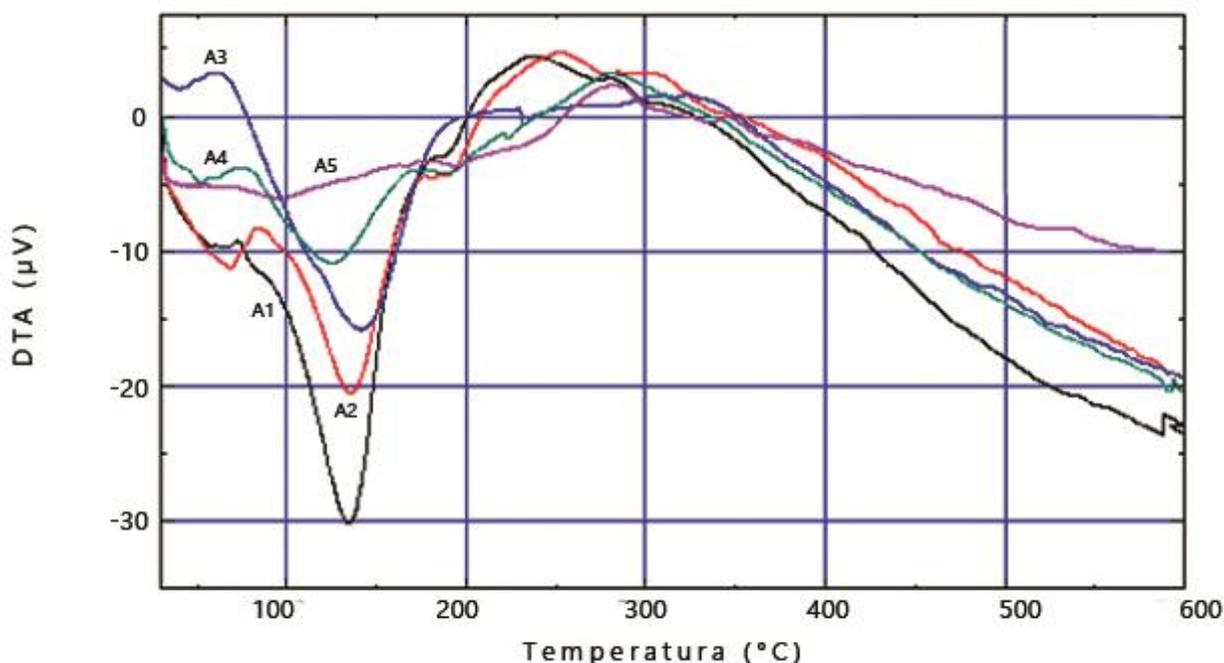
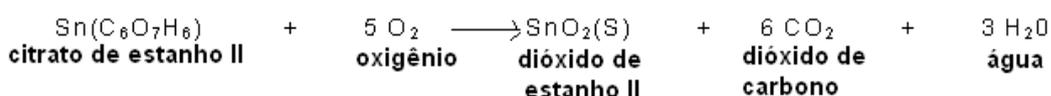


Figura 5.2. Termogramas de análise térmica diferencial (DTA) das resinas obtidas.

De acordo com a literatura, picos endotérmicos abaixo de 200°C são característicos de dessorção de água de cristalização de organometálicos [1]. Este efeito foi observado em todas as amostras analisadas. Nas figuras 5.1 e 5.2., estão colocados os resultados das análises térmicas. No intervalo de 230 a 400°C aparecem picos exotérmicos com perda de massa associados à eliminação de CO₂ e água. A reação envolvida no processo é:



(5.1)

Nessas condições, a decomposição do citrato de Estanho II elimina moléculas de dióxido de carbono (CO₂) e água. Na termogravimetria da amostra é notada uma região onde há uma pequena redução na intensidade

do decréscimo da massa, entre 250°C e 300°C, este fato pode estar relacionado à formação de SnO e, posteriormente, à sua oxidação, com formação de SnO₂(s), como mostrado na reação a seguir:

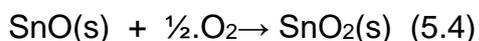
Reação geral:



1ª Etapa (oxidação parcial):



2ª Etapa (oxidação do SnO):



Excetuando a amostra correspondente à relação molar 5:1 entre o ácido cítrico e o cloreto de estanho II, as demais mostraram uma baixa variação de massa para temperaturas superiores a 400°C, mantendo-se em cerca de 2%. Este fato reforça a possibilidade, aplicada nesse trabalho, de ser utilizada a temperatura de 400°C para a calcinação das resinas.

5.3. ANÁLISE INFRAVERMELHA DAS RESINAS

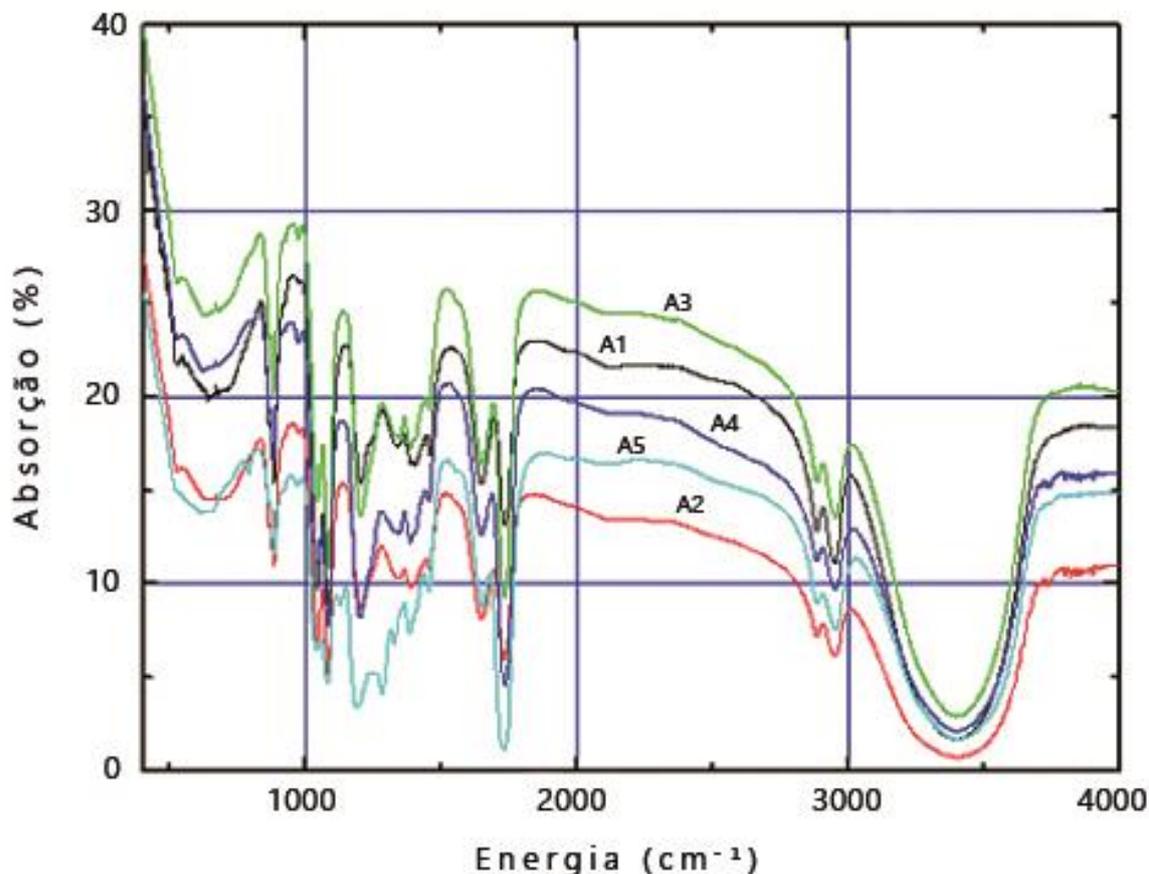


Figura 5.3 Espectros de FTIR das resinas obtidas

Os espectros de absorção na região do infravermelho, em todos os casos, indicam os modos de estiramento e as deformações dos grupos hidroxila (OH), da parte orgânica das amostras, presentes na região de 3400 cm^{-1} , além de uma banda em torno de 1650 cm^{-1} devido à deformação angular da água [2, 3]. Mediante a comparação com as curvas de espectros correspondentes para o ácido cítrico [4] e para o etilenoglicol [5], assim como, com os espectros correspondentes a amostras de Cloreto de estanho II [6,7], podemos identificar regiões, possivelmente, as bandas na região de 1500 cm^{-1} como atribuídas ao

estiramento assimétrico das ligações COO^- , $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$. As bandas na região de 1410 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento simétrico das ligações COO^- , $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$. As bandas na região de 1340 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de deformação das vibrações COH , δCOH . O estiramento da ligação C-C , $\nu\text{C-C}$, na região de 880 cm^{-1} . Enfim, as bandas na região de 640 cm^{-1} poderiam corresponder aos modos de estiramento das ligações O-Sn-O , $\nu\text{O-Sn-O}$.

5.4. OBSERVAÇÕES IMPORTANTES SOBRE O PROCESSO DE FABRICAÇÃO

A relevância do controle da velocidade de emersão do substrato está relacionada à homogeneidade da deposição da resina sobre o substrato; assim como na espessura da camada da resina depositada, visto que quanto maior a velocidade de retirada do substrato da solução, mais delgada se torna a espessura desse depósito. Para efeito de comparação com trabalhos anteriores que versam sobre objetivos semelhantes, foram utilizados alguns parâmetros previamente testados e utilizados nestes trabalhos, entre os quais destacamos a concentração da solução, sua viscosidade e a velocidade de emersão do substrato.

Torna-se de importante relevância o método utilizado para a calcinação da resina, no tratamento térmico um dos fatores primordiais para a garantia de uma maior uniformidade do filme gerado é a maneira como a umidade presente é extraída das amostras das resinas depositadas nos substratos. Visto que os materiais sólidos podem conter água quimicamente ligada ou água presente

como contaminante oriunda da atmosfera ou da solução em que a substância se formou. De tal maneira que a água é elemento participante na composição da amostra e, como citado anteriormente, a sua presença, evaporação e/ou forma de evaporação terá grande importância na forma e nas características do filme produzido [8].

No procedimento para a formação dos filmes foram observados alguns fatores que influenciam nos aspectos dos filmes gerados como nas suas características físicas e sua homogeneidade. Entre estes se destacam a viscosidade, a densidade da resina utilizada, o controle da velocidade de imersão e, principalmente, emersão do substrato de vidro na amostra da resina e o processo do tratamento térmico.

Os filmes produzidos apresentaram uma excelente adesão ao substrato de vidro, mostrando-se aptos à finalidade desse experimento. Notou-se, também, uma coloração escura nos filmes, em tons de caramelo, o que denota a presença de substâncias orgânicas residuais no processo térmico. O próximo passo neste trabalho será a retirada dessas substâncias, antes do tratamento térmico, um dos procedimentos a ser adotados neste intento será a filtração da resina em filtros de carvão ativo para posterior formação dos filmes.

Estes filmes mantiveram a consistência e homogeneidade durante o processo de depósito em múltiplas camadas, até a terceira camada, a partir desta foi identificada a formação de bolhas e, conseqüentemente, o comprometimento da homogeneidade.

Em relação ao tratamento térmico, propriamente dito, foram testados diversos procedimentos, observando-se como variantes a taxa de aquecimento e a temperatura terminal utilizadas no processo, visto que a falta de controle no aquecimento do material pode gerar, entre outras consequências, um processo denominado por crepitação, que ocorre quando há o despedaçamento repentino dos cristais, devido à pressão de vapor formada pela umidade contida nas cavidades internas. Outra preocupação existente é a garantia da retirada gradual e controlada dos resíduos orgânicos presentes na resina através da evaporação, além de promover uma maior fluidez a fim de evitar a formação de camadas superpostas e/ou geração das bolhas na superfície do sólido.

Inicialmente, o trabalho de obtenção dos filmes finos baseou-se na determinação empírica das resinas que viabilizassem a melhor adesão e formação de camadas e no substrato de vidro. Neste desenvolvimento as que demonstraram melhor desempenho foram as amostras 2 e 3, com viscosidades 36,6 e 150,8 cp, respectivamente, resinas com viscosidades menores resultavam em camadas irregulares devido à dispersão da resina sobre o substrato. Para resinas com valores de viscosidade superiores, apresentaram fissuras nos filmes gerados, decorrentes de processos de cristalização, assim como a formação de bolhas na sua superfície.

REFERÊNCIAS

- [1] NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. V.1. New York Wiley, Holden Dey, San Francisco. P.135, 1978.
- [2] PIANARO,S.A;BUENO,P.R;LONGO,E. & VARELA, J.A. ANEW, **SnO₂ – based varistor system**. J.mat.Sc.Lett.v.14,p.692-694,1985.
- [3] TERRIER,C.; CHATELON, J.P.; ROGER, J.A., **Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method**, Thin Solid Films. 95-100, 1997.
- [4] GOODARZI, A. ET AL,**Aqueous ferrofluid of citric acid coated magnetite particles**. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 789. Materials Research Society, 2004.
- [5] ZHANG, JIAN BIN ET AL - **Hydrogen bonding interactions between ethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study**. Science in China Series B: Chemistry. SCIENCE IN CHINA PRESS, 2008.
- [6] ANTUNES, AUGUSTO C. ET AL, **Preparação de dióxido de estanho via decomposição de organometálicos**. PUBLICATIO UEPG, 2000.
- [7] GUINESI, LUCIANA S. ET AL - **Preparação e caracterização do complexo sólido de estanho (II) EDTA e influência do tratamento térmico sobre a morfologia do resíduo SNO₂**.Eclética química. 27, 2002.
- [8] OHLWEILER O. A. **Química analítica quantitativa**, Vol.1,3. ed. Editora LTC S.A.,1986.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. CONCLUSÕES

Através do presente trabalho foi demonstrada a possibilidade de manufatura de filmes finos de SnO₂ com adesão necessária aos substratos de vidro. Por conseguinte, pode concluir-se que o método Pechini é uma alternativa possível, que dá resultados satisfatórios para a preparação de filmes finos de SnO₂. Dentre as principais vantagens em relação aos demais métodos estão a relativa facilidade na obtenção de filmes limpos, monofásicos e densos, não necessitando para tal o uso de condições muito específicas tais como uma atmosfera controlada, solventes específicos ou produtos delicados e/ou nocivos ao meio ambiente.

Houve o controle das espessuras dos filmes produzidos, mantendo-se a homogeneidade das amostras, através do recozimento dos substratos após sucessivas imersões na resina e formação de multicamadas.

Observou-se o desenvolvimento de filmes com espessuras correspondentes até três imersões, com manutenção da aderência ao substrato de vidro e sem formação de bolhas, apresentando, então, características necessárias para a utilização em células fotovoltaicas.

O controle da viscosidade realizou-se através do da variação da proporção molar entre o cloreto de estanho (SnCl₂) e o ácido cítrico, dissolvidos

no etilenoglicol, essa proporção foi variada de 1:1 a 1:5, resultado em amostras com viscosidades entre, aproximadamente, 22 e 347 cP. O ajuste de viscosidade através da adição de água à mistura foi ineficiente por apresentar uma viscosidade que, mesmo em seus valores limites, não possibilitaram uma boa formação de filmes finos.

As resinas com altas viscosidades, valores superiores a 150 cP, geraram filmes com espessuras elevadas. Para resinas de baixas viscosidades, valores próximos a 20 cP, foi observada a dificuldade da sua adesão ao substrato de vidro, caracterizada por uma dispersão da amostra, e resultado numa formação irregular do filme.

A constatação do aparecimento de fissuras nos filmes depositados de resinas com viscosidades superiores a 22 cP está relacionado com a decomposição do material orgânico que, no caso dos filmes com maior espessura causa rachaduras na superfície do substrato. Isso não é observado para os filmes preparados com primeira amostra, com viscosidade de 22 cP, pois a quantidade de material orgânico na superfície do substrato é menor, assim como há maior facilidade da sua retirada durante o tratamento térmico, conseqüentemente não sendo notado o aparecimento de fissuras na superfície do filme.

No procedimento de depósito em multicamadas foram observadas imperfeições na estrutura do filme obtido, acarretando na variação das características ópticas do material produzido, este fato teve o seu aumento

diretamente correspondido com o número de camadas depositadas no substrato, sendo resultado, principalmente, de interdifusão de oxigênio e/ou de defeitos estruturais na interface.

Os filmes produzidos através deste método apresentaram ainda uma coloração em tons de caramelo denotando, ainda, a presença de materiais orgânicos na resina submetida ao tratamento térmico fator que dificulta a sua utilização em janelas das células solares por diminuir a sua eficiência.

O controle da viscosidade, o processo de tratamento térmico e velocidade de imersão e retirada do substrato da resina, mostraram-se muito fatores muito importantes a serem considerados na elaboração de filmes finos por este processo.

6.2. PERSPECTIVAS

Visando o aumento desta adesão será estudado o tratamento prévio do substrato de vidro, antes do processo de dip coating e, assim, a obtenção de filmes na ordem do micrômetro.

A demanda pela manufatura de equipamentos e aparelhagem específicos para o desenvolvimento do presente trabalho resultou na necessidade de postergar alguns dos objetivos iniciais dessa pesquisa, entre eles alguns parâmetros físicos para uma concisa caracterização dos filmes obtidos, indicando a sua realização no próximo momento.

Na segunda etapa desse trabalho serão realizados os testes necessários que possam verificar a viabilidade do uso desses filmes em células solares entre eles, transparência superior a 80% para comprimentos de luz entre 0,4 e 1,5 μm e condutividade superior a valores de 10^{-5} Siemens [1, 2].

Será analisado o desenvolvimento de procedimentos que visem a melhor eficiência desses filmes, como a dopagem e a sinterização de óxidos [3 - 5]. Objetivando a retirada da matéria orgânica residual na resina, serão investigados métodos que possibilitem a sua retirada, como a filtração da resina em carvão ativado.

REFERÊNCIAS

- [1] STJERNA B. and GRANQVIST C. G., **Optical properties of SnOx thin films: Theory and experiment**, Appl. Phys. Lett. 57 (19), 5 November 1990
- [2] XU G., ZHANG Y.W., LIAO C.S., YAN C.H., Solid State Comm.121- 45, 2002.
- [3] KUPCHAK, L. ET AL, **Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema SnO₂:ZnO**. Cerâmica 51. 308-312, 2005.
- [4] SEQUINE, T. ET AL. **Sinterização e caracterização de segunda fase em sistemas SnO₂ – ZnO**. Cerâmica 51. 269-273, 2005.
- [5] Canestraro, C ; Oliveira, M ; Valaski, R ; Dasilva, M ; David, D ; Pepe, I ; Silva, A ; Roman, L ; Persson, C . **“Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide”**. Applied Surface Science, v. 255, p. 1874-1879, 2008.