



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

Programa de Pós-Graduação em Física

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS  
DE  $\text{SnO}_2:\text{F}$  POR SPRAY PIRÓLISE**

Jaciara Cerqueira Lima

SALVADOR – 2013

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

FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS DE  $\text{SnO}_2:\text{F}$   
POR SPRAY PIRÓLISE

Jaciara Cerqueira Lima

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Salvador - 2013

# Agradecimentos

À Jeová Deus por me conceder sua força ativa.

Ao meu amado esposo Aroldo pelo apoio e compreensão quando sempre precisei.

Ao Prof. Denis pela paciência e auxílio essencial durante a realização desse projeto.

A todos os colegas de Laboratório pelo companheirismo e ajuda nos momentos de dúvida.

À minha família e queridos amigos pelo suporte carinhoso.

À CAPES pelo indispensável apoio financeiro e ao CNPq e à FAPESB pela compra de equipamentos.

## Resumo

Neste trabalho filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados e não dopados com flúor foram depositados em substrato de vidro pelo método de spray pirólise. São apresentados o equipamento de spray pirólise desenvolvido, o procedimento utilizado, bem como os resultados obtidos com filmes preparados com diferentes concentrações de flúor. A caracterização dos filmes mostra que a dopagem afeta não apenas as suas propriedades elétricas e óticas, mas também estequiométricas e microestruturais e aponta qual dopagem é a mais eficiente na obtenção de filmes com boa transparência e melhor condutividade.

## Abstract

In this work non-doped and fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films were deposited on a glass substrate by a spray pyrolysis method. The developed spray pyrolysis equipment, the used procedure and the results obtained with films prepared with different concentrations of fluorine are presented. The characterization of the films shows that doping affects not only their electrical and optical properties, but also the microstructural and stoichiometric ones, and points out which is the most efficient for obtaining films with good transparency and better conductivity.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Célula unitária de SnO <sub>2</sub> , onde se vê: átomos de estanho, esferas cinzas; átomos de oxigênio, esferas pretas.....	15
Figura 2: (a) Energia potencial de um átomo isolado, (b) Energia potencial de vários núcleos individuais igualmente espaçados.....	26
Figura 3: Curva de $f(E)$ versus $E/E_f$ para as temperaturas diferentes.....	30
Figura 4: (a) Diagrama de bandas de energia, (b) função distribuição de FD para um semiconductor intrínseco.....	31
Figura 5: (a) Diagrama de banda de energia, (b) posição do nível de Fermi para um material tipo n.....	32
Figura 6: Variação do nível de Fermi em um semiconductor em função da temperatura e da concentração de impurezas. A concentração de doadores são $N_{D1} > N_{D2} > N_{D3}$ A concentração de aceitadores são $N_{A1} > N_{A2} > N_{A3}$ .....	32
Figura 7: SnO <sub>2</sub> dopado pelo cloro 2,8% (figura superior) e 3,125% (figura inferior). O traço verde representa a banda de valência e o traço vermelho o nível de Fermi.....	34
Figura 8: SnO <sub>2</sub> dopado pelo flúor 2,8% (figura superior) e 3,125% (figura inferior). O traço verde representa a banda de valência e o traço vermelho o nível de Fermi.....	35
Figura 9: Polarização $s$ e $p$ para um sistema de interfaces.....	41
Figura 10: Fenômeno de transmissão e reflexão múltiplas entre duas interfaces...	43
Figura 11: Diagrama de um filme fino de SnO <sub>2</sub> sob substrato de vidro mostrando interfaces.....	44
Figura 12: Diagrama do equipamento de Spray Pirólise.....	49
Figura 13: Componentes do nebulizador.....	50
Figura 14: Esquema do circuito do controle de temperatura.....	51
Figura 15: Relação linear entre $T_s \times T_R$ .....	53

Figura 16: Esquema do espectrômetro ótico, mostrando configuração de transmissão (1) e reflexão (2).....	55
Figura 17: Amostra de espessura $h$ e circunferência arbitrária. Os pontos 1, 2, 3 e 4 são contatos elétricos.....	57
Figura 18: Desenho esquemático da posição dos contatos elétricos de uma amostra semicondutora.....	58
Figura 19: Efeito Hall sob uma corrente de portadores, gerando acúmulo de cargas nas laterais do material.....	58
Figura 20: Esquema de um equipamento XPS em funcionamento, mostrando suas principais funções.....	61
Figura 21: Representação esquemática dos componentes do MEV.....	63
Figura 22: Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra.....	64
Figura 23: Esquema de um microscópio de força atômica.....	68
Figura 24: Espectro XPS dos filmes de $\text{SnO}_2$ fabricados com diferentes proporções de flúor e diferentes temperaturas de pirólise.....	71
Figura 25: Espectro XPS de alta resolução do pico $\text{O}1s$ para a amostra 7.1F3T..	73
Figura 26: Espectro EDS do substrato de vidro utilizado para depositar os filmes de $\text{SnO}_2$ .....	73
Figura 27: Espectros EDS das amostras de $\text{SnO}_2$ preparadas a $320\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes proporções de flúor.....	74
Figura 28: Evolução da concentração atômica do filme como função da proporção de flúor na solução.....	75
Figura 29: Espectros EDS das amostras de $\text{SnO}_2$ preparadas a $290\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes proporções de flúor.....	77
Figura 30: Imagens de MEV das amostras de $\text{SnO}_2$ preparadas a $320\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes proporções de flúor e uma ampliação de $30.000\times$ .....	78
Figura 31: Imagens de MEV das amostras de $\text{SnO}_2$ preparadas a $290\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes proporções de flúor e uma ampliação de $30.000\times$ .....	79

Figura 32: Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de SnO <sub>2</sub> .....	80
Figura 33: Imagens AFM de vista superior e topografia dos filmes preparados a 320 °C com diferentes proporções de flúor.....	82
Figura 34: Imagens AFM de vista superior e topografia dos filmes preparados a 290 °C com diferentes proporções de flúor.....	83
Figura 35: Espectro de transmissão (gráfico superior) e de reflexão (gráfico inferior) do SnO <sub>2</sub> com diferentes proporções de flúor.....	86
Figura 36: Modelização dos espectros de transmissão e reflexão do SnO <sub>2</sub> .....	87
Figura 37: Perfil de profundidade por RNR. a) filmes com espessuras de 450 nm preparados com diferentes concentrações de flúor na solução precursora, B = 0,05%, C = 0,5%, D = 1%, E = 2,5%. b) Série com diferentes espessuras de FTO com concentração 0,5%. Figura extraída da referência [6].....	93
Figura 38: Relação entre condutividade e morfologia do filme de SnO <sub>2</sub> .....	97

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Correspondência entre o nome das amostras e as condições de fabricação.....	69
Tabela 2: Concentração de elementos nos filmes de SnO <sub>2</sub> com suas respectivas energias de ligação determinadas por XPS.....	72
Tabela 3: Concentração de elementos nos filmes de SnO <sub>2</sub> determinada por EDS.	76
Tabela 4: Principais características dos filmes de SnO <sub>2</sub> obtidas por MEV.....	78
Tabela 5: Medida RMS dos filmes de SnO <sub>2</sub> obtidas por MEV.....	84
Tabela 6: Parâmetros de cálculo ajustados para cada filme de SnO <sub>2</sub> .....	88
Tabela 7: Propriedades elétricas dos filmes de SnO <sub>2</sub> determinadas via modelo teórico.....	89
Tabela 8: Espessura dos filmes via medidas óticas.....	89
Tabela 9: Propriedades elétricas dos filmes de SnO <sub>2</sub> .....	90
Tabela 10: Comparação entre espessuras medidas via método ótico e MEV.....	95
Tabela 11: Comparação entre as medidas elétricas obtidas via método ótico e elétrico.....	96

# CONTEÚDO

Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	9
<b>1 Apresentação</b>	<b>13</b>
<b>2 Dióxido de Estanho</b>	<b>15</b>
2.1 Introdução	15
2.2 Aplicações	19
<b>3 Spray Pirólise</b>	<b>22</b>
<b>4 Teoria de Bandas em Sólidos</b>	<b>26</b>
4.1 Introdução	26
4.2 Banda de valência e banda de condução	28
4.3 Distribuição de Fermi-Dirac	29
4.4 Densidade de estado.	33
4.5 Concentração de portadores	36
4.6 Condutividade e mobilidade	37
<b>5 Propriedades Óticas de Filmes Finos</b>	<b>38</b>
5.1 Introdução	38
5.2 Modelo de Drude-Lorentz	38
5.3 Ótica de filmes finos	40
5.4 Modelização dos filmes finos de SnO <sub>2</sub>	43

<b>6 Técnicas Experimentais</b>	<b>46</b>
6.1 Introdução	46
6.2 Solução precursora	46
6.3 Limpeza do substrato	47
6.4 Equipamento de Spray Pirólise	48
6.4.1 Nebulizador	49
6.4.2 Aquecedor	50
<b>7 Métodos de Caracterização</b>	<b>54</b>
7.1 Introdução	54
7.2 Espectroscopia de transmissão e reflexão	54
7.2.1 Introdução	54
7.2.2 Procedimento Experimental	55
7.3 Medidas Elétricas	56
7.3.1 Introdução	56
7.3.2 Método de Van der Pauw	56
7.3.2.1 Procedimento Experimental	57
7.3.3 Efeito Hall	58
7.3.3.1 Procedimento Experimental	61
7.4 XPS	61
7.4.1 Princípios Básicos	61
7.4.2 Procedimento Experimental	62
7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	63
7.5.1 Princípios Básicos	63
7.5.2 Procedimento Experimental	65
7.6 Espectroscopia de Dispersão de Energia	65
7.6.1 Princípios Básicos	65
7.6.2 Procedimento Experimental	66

7.7 Microscopia de Força Atômica	67
7.7.1 Princípios Básicos	67
7.7.2 Procedimento Experimental	68
<b>78 Resultados</b>	<b>69</b>
<hr/>	
8.1 Introdução	69
8.2 Propriedades Composicionais	70
8.2.1 Medidas XPS	70
8.2.2 Medidas EDS	73
8.3 Propriedades Morfológicas	78
8.3.1 Medidas MEV	78
8.3.2 Medidas AFM	81
8.4 Propriedades Óticas	85
8.4.1 Espectroscopia de Transmissão e Reflexão	85
8.5 Propriedades Elétricas	90
<b>9 Discussão dos Resultados</b>	<b>92</b>
<hr/>	
<b>10 Conclusões e Perspectivas</b>	<b>94</b>
<hr/>	
<b>11 Referências</b>	<b>101</b>
<hr/>	

# 1. APRESENTAÇÃO

---

Atualmente, existe uma preocupação crescente da população mundial com as fontes de consumo energético, primeiro por conta da poluição ambiental gerada pela queima de combustíveis fósseis, principal forma de obtenção de energia e, segundo, por se saber que esses recursos são finitos, não acompanhando a demanda energética em longo prazo. Dessa forma, se tem dado bastante ênfase à busca por fontes de energia limpa e renováveis.

Como fonte de energia alternativa, tem-se destacado a energia solar, uma vez que o Sol fornece energia limpa, gratuita e abundante que pode ser aproveitada para alimentar tanto dispositivos térmicos (aquecedores, refrigeradores etc.) quanto fotovoltaicos. Os dispositivos fotovoltaicos convertem energia solar em elétrica, e têm a vantagem de ser fáceis de instalar e usar, exigindo pouca manutenção e longo período de funcionamento. Com o avanço das pesquisas nessa área, os painéis solares formados por células fotovoltaicas têm se tornado mais potentes ao longo do tempo ao mesmo tempo em que se reduzem os custos de produção.

No entanto, a nível econômico, a energia fotovoltaica ainda é pouco competitiva quando comparada aos meios de energia tradicional. Por isso, é de extrema importância para o progresso dessa tecnologia o estudo e desenvolvimento de novos materiais como, por exemplo, os óxidos e semicondutores.

Dentro desse contexto, o Laboratório de Propriedades Óticas da UFBA tem se dedicado a fabricação e aprimoramento de materiais visando à obtenção de células fotovoltaicas com bom rendimento no processo de conversão solar/elétrico e menor custo de fabricação. Dá-se ênfase à fabricação de filmes finos de  $\text{CuInSe}_2$  (disseleneto de cobre índio - CIS) como material fotovoltaico, por ter uma boa faixa de absorção ótica, alta eficiência de conversão fotoelétrica e vida útil longa (1). Como também à fabricação de filmes finos de

SnO<sub>2</sub>:F (óxido de estanho dopado com flúor) utilizado como eletrodo na célula solar, por ser transparente à radiação visível e ter boa condutividade. Além disso, ele pode ser fabricado de maneira prática e barata utilizando o método de Spray Pirólise.

Esse trabalho teve como objetivo a fabricação e caracterização de filmes de óxido de estanho dopados e não dopados com flúor voltados a aplicação à energia solar. Dessa forma o estudo se dividiu em duas etapas:

- Desenvolvimento de uma rotina de fabricação do filme fino de SnO<sub>2</sub>:F;
- Caracterização química, ótica, morfológica e elétrica, visando uma compreensão das propriedades dos filmes como função dos parâmetros utilizados na sua fabricação, de maneira a encontrar os parâmetros que maximizam a sua eficiência quando utilizado em células solares.

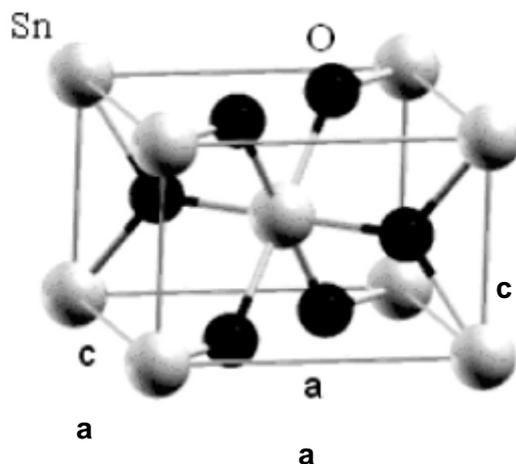
# 2. DIÓXIDO DE ESTANHO

---

## 2.1 Introdução

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) é um semicondutor do tipo n com gap de energia entre 3,6 e 4,2 eV e, na forma de filme fino, encontra-se dentro da classe dos Óxidos Transparentes e Condutores (TCO), materiais que, como o próprio nome sugere, são bons condutores elétricos e apresentam boa transparência à radiação visível quando são corretamente dopados.

O  $\text{SnO}_2$  apresenta uma estrutura cristalina tipo rutilo com simetria tetragonal, sua célula unitária apresenta quatro átomos de oxigênio e dois de estanho. Desse modo, a fórmula da célula elementar é  $\text{Sn}_2\text{O}_4$  que pode ser reescrita como  $2x\text{SnO}_2$ . A Figura 1 mostra a célula unitária do  $\text{SnO}_2$ , onde os oxigênios tri-coordenados formam um tetraedro retorcido em torno dos átomos de estanho. Os parâmetros do rutilo são  $a = 4,738 \text{ \AA}$  e  $c = 3,118 \text{ \AA}$  (2).



**Figura 1:** Célula unitária de  $\text{SnO}_2$ , onde se vê: átomos de estanho, esferas cinzas; átomos de oxigênio, esferas pretas.

A janela de transmissão do  $\text{SnO}_2$  se encontra entre os comprimentos de onda de 0,4 a 1,5  $\mu\text{m}$ , ou seja, filmes de óxido de estanho transmitem bem no espectro visível, alcançando

transmissões entre 80% e 90% (2) (3). Seu limite para comprimentos de onda curtos (altas energias) deve-se ao fato de que a energia de gap do SnO<sub>2</sub> está na região UV do espectro e, conseqüentemente, há absorção de fótons nessa faixa de radiação. Ao passo que a transmissão para comprimentos de onda longos (baixas energias) depende do limiar de plasma do semiconductor. O SnO<sub>2</sub> têm frequência de plasma na região do infravermelho próximo onde torna-se refletor, uma vez que o material interage com radiações de frequência superior à de plasma. Assim, aumentar a condutividade do óxido de estanho leva a uma redução da janela de transmissão no infravermelho devido ao aumento da frequência de plasma, que está diretamente ligado ao acréscimo dos portadores de carga no material, sendo essa relação dada pela equação abaixo:

$$\omega_p = \left| ne^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m^* \right|^{1/2} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $n$  é a concentração de portadores de carga,  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_\infty$  é a permissividade elétrica em alta frequência, e  $m^*$  é a massa efetiva dos elétrons (4).

Por ter uma gap de banda largo, o SnO<sub>2</sub> quando perfeitamente estequiométrico é um bom isolante à temperatura ambiente. Porém, durante a sua fabricação, ocorrem desvios em sua estequiometria tornando-o condutor. Sabe-se que em sua maioria os desvios são formados por vacâncias de oxigênio e em menor proporção presença de estanho intersticial, onde a energia de formação destes defeitos é muito baixa, o que facilita o seu aparecimento. Dessa forma, muitos estudos apontam as vacâncias de oxigênio como principal causadora da condutividade no óxido de estanho puro, mas não estequiométrico, apontando-a como a fonte de elétrons livres que seriam excitados para a banda de condução (4) (5) (6). Por exemplo, uma pesquisa mostrou que, para o SnO<sub>2</sub> não estequiométrico, o nível de energia gerado pelos defeitos das vacâncias de oxigênio está somente 114 meV abaixo do mínimo da banda de

condução, podendo ser facilmente termicamente ionizado. No caso do estanho intersticial o nível de energia encontra-se 203 meV acima do mínimo da banda de condução, doando naturalmente elétrons à banda de condução (4).

Visto que nenhuma evidência experimental indicava que as vacâncias de oxigênio  $V_O$  e o estanho intersticial  $Sn_i$  eram os responsáveis pela condutividade tipo n do  $SnO_2$ , um outro estudo foi realizado para verificar qual o real papel desses dois defeitos nas propriedades elétricas do material. Em contraponto ao apresentado no parágrafo acima, esse estudo utilizou a teoria do funcional da densidade (DFT) para demonstrar que tanto  $V_O$  quanto  $Sn_i$  não influenciam na condutividade do óxido de estanho. Foi mostrado que as vacâncias de oxigênio são doadores profundos cujo nível de energia encontra-se 1,8 eV abaixo da borda da banda de condução, já o estanho intersticial possui uma energia de formação muito alta, em torno de 12 eV o que leva a uma quantidade insignificante no material. Por isso, o estudo procurou explicar as características elétricas do  $SnO_2$  puro em termos de outros defeitos, tais como impurezas de hidrogênio, elemento presente na maior parte dos processos de fabricação do óxido. Por fim, considerando que o hidrogênio pode ocupar sítios de oxigênio no  $SnO_2$  formando ligações tipo Sn-H, conclui-se que este defeito é suficientemente estável para ser uma boa fonte de doadores ao  $SnO_2$ . Foi utilizado o fato de observações anteriores mostrarem que a condutividade tipo n do óxido de estanho aumentou quando esse foi exposto ao ar úmido ou ao  $H_2$  para corroborar essa pesquisa (7).

Adicionalmente, outro estudo (8), que produziu filmes finos de óxido de estanho pelo método de spray pirólise, dá suporte a neutralidade das vacâncias de oxigênio no  $SnO_2$ . A concentração de vacâncias de oxigênio foi determinada por análise química dos resultados XPS obtidos dos filmes e comparadas ao valor da densidade de portadores determinada por efeito Hall. Os resultados mostram que a concentração de  $V_O$  é duas ordens de magnitude mais alta que aquela encontrada para  $n$  o que confirma que as vacâncias de oxigênio não tem

papel doador no óxido de estanho. A concentração de vacâncias depende fortemente do método e parâmetros utilizados na fabricação dos filmes finos de SnO<sub>2</sub>.

Apesar das impurezas intrínsecas conferirem certo grau de condutividade ao SnO<sub>2</sub>, diversos trabalhos têm sido feitos visando torná-lo mais condutor por meio de dopagens, principalmente com flúor (F) ou antimônio (Sb) (3) (5) (9). Esses dois dopantes são bem usados devido à similaridade entre os seus raios atômicos e os raios atômicos dos elementos que constituem o óxido de estanho. O flúor torna-se um bom substituto do oxigênio ( $F^- = 0,117 \text{ nm}$  e  $O^{2-} = 0,122 \text{ nm}$ ) e o antimônio um bom substituto do estanho ( $Sb^{+5} = 0,065 \text{ nm}$  e  $Sn^{+4} = 0,071 \text{ nm}$ ). Além disso, há semelhança também entre a estrutura eletrônica dos elementos que serão trocados, sobrando sempre um elétron quando essa substituição acontece ( $F = 1s^2 2s^2 2p^5$  e  $O = 1s^2 2s^2 2p^4$  ou  $Sb = 4d^{10} 5s^2 5p^3$  e  $Sn = 4d^{10} 5s^2 5p^2$ ) e é esse o fator responsável pela diminuição da resistividade do material (10). Entre esses dois dopantes o que melhor potencializa a condutividade e transmitância do SnO<sub>2</sub> é o flúor sendo, por isso, o mais usado (1).

Ainda sobre a dopagem com flúor, outra possibilidade para a incorporação do flúor ao SnO<sub>2</sub> é a de que ele possa estar ocupando o local das vacâncias de oxigênio e não a do íon oxigênio da rede. Medidas de difração de raios X em filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados e não dopados com flúor mostraram que houve um deslocamento do pico (200) após a dopagem com F e isso indica que houve uma expansão da constante de rede. Uma vez que o raio iônico do flúor é menor que o do oxigênio essa expansão revela que o flúor não pode ter substituído o oxigênio, mas visto que o óxido possui uma alta concentração de V<sub>O</sub>, o F pode ter promovido a expansão da rede pela ocupação das vacâncias de oxigênio e criação de defeitos de flúor substitucional (8).

Outras características que tornam os filmes finos de óxido de estanho importantes e aproveitáveis em diversas aplicações são: resistência à corrosão química, resistência mecânica, boa aderência ao vidro e ponto de fusão superior a 1930°C (11).

## 2.2 Aplicações

As propriedades de condutividade e boa transparência têm estimulado o avanço das pesquisas científicas e tecnológicas sobre o óxido de estanho. Sendo um TCO, esse material pode ser empregado como eletrodo em células solares fotovoltaicas (5). Nesse tipo de dispositivo os elétrons produzidos devido ao efeito fotovoltaico na junção p-n precisam ser conduzidos ao circuito elétrico por meio de eletrodos localizados em sua base inferior e superior. Para aumentar a eficiência de captura dos elétrons é importante que o eletrodo recubra toda a superfície da célula fotovoltaica. Na região superior, conseguir isso é impossível se forem usados metais como eletrodos, pois estes impedem que a radiação visível penetre no interior da célula. Dessa forma, os metais são dispostos sobre as células em tiras espaçadas para permitir a passagem da radiação de interesse. A substituição dos eletrodos metálicos na parte frontal da célula fotovoltaica por filmes finos de SnO<sub>2</sub> sob substrato de vidro aumenta a eficiência desse dispositivo, uma vez que esse óxido é um bom condutor e permite a passagem de radiação visível de maneira adequada.

Funcionando também como eletrodos, mas dessa vez em células solares de semicondutores orgânicos, os filmes finos de SnO<sub>2</sub> servem de suporte base para o crescimento desses semicondutores.

A boa refletividade no infravermelho torna o SnO<sub>2</sub> um bom revestimento de janelas térmicas que pode ser usado, por exemplo, em janelas de habitações. Os revestimentos de SnO<sub>2</sub> evitam que parte da radiação solar infravermelha penetre e aqueça o ambiente, diminuindo os gastos com sistemas de refrigeração em locais de clima quente, ou mesmo,

diminuem a saída do infravermelho o que torna o ambiente mais aquecido e agradável em locais de clima frio. Com a mesma finalidade de bloquear a saída de calor esses filmes são utilizados em janelas de fornos (3), (12), (13).

Outra característica bastante interessante do  $\text{SnO}_2$  é que esse material tem sua condutividade elétrica alterada devido a variações de concentração gasosa em seu entorno. Por isso, ele tem sido usado com eficiência na detecção e monitoramento de pequenas concentrações de gases no ambiente, tais como o etanol,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ , etc. (14) (15). O princípio de funcionamento desse tipo de detector baseia-se nas reações que ocorrem entre o oxigênio adsorvido pela sua superfície e os gases que serão detectados. No ar ambiente, a superfície do sensor adsorve oxigênio, tornando-se negativamente carregada. Com isso, o movimento dos portadores no interior do óxido é perturbado. Quando um gás é adsorvido, os íons oxigênio reagem com este e são removidos: assim, quanto maior a concentração gasosa menor será a quantidade de íons oxigênio na superfície do óxido, aumentando a mobilidade dos portadores e, conseqüentemente, a condutividade do material (16). Por exemplo, a resistividade de um sensor de  $\text{SnO}_2$  no ar é  $(1,5 - 2,1) \times 10^6 \Omega$ , mas quando o sensor é submetido a atmosfera de 10.000 ppm de gás  $\text{CH}_4$  a sua resistividade diminui para  $(0,25 - 0,4) \times 10^6 \Omega$  (15). A sensibilidade do sensor está intimamente ligada ao tamanho das partículas que o constitui, sendo mais evidente em materiais nano-estruturados, pois estes possuem uma alta razão superfície/volume, sendo quase totalmente formados por superfície. Entre as aplicações desses sensores de gases cita-se: monitoramento de gases, controle de ventilação em ar condicionado, equipamento de análises de gases, dispositivos detectores de fogo e gases tóxicos e detectores de vazamento de gases em indústrias e residências (16).

O  $\text{SnO}_2$  pode ser utilizado ainda como catalisador de óleos vegetais, atuando na transesterificação do óleo em biodiesel. O óleo vegetal bruto possui cerca de 20% de

glicerina: a transesterificação consiste em utilizar um álcool e um catalisador para separar o biodiesel da glicerina. A ação catalisadora dos óxidos está ligada a sua porosidade o que facilita a adsorção de outros materiais pela sua superfície. Além disso, esses óxidos possuem defeitos como vacâncias, íons intersticiais e/ou buracos e, quando há a recombinação buraco/elétron, esse óxido adquire características de ácido/base de Lewis, tornando-se um bom catalisador. Como exemplo de algumas aplicações, o óxido metálico  $(Al_2O_3)_4(SnO)$  tem bons resultados como suporte catalítico de óleo de soja e o  $SnO_2$  como suporte catalítico de óleo de palma e óleo bruto de coco (14).

Películas finas de óxido de estanho são empregadas também em revestimento de portas de vidro de refrigeradores. Ao abrir essas portas, o vapor de água do ar condensa-se em sua superfície e uma pequena diferença de potencial é aplicada à película eliminando o excesso de umidade, facilitando a visualização dos produtos em seu interior (11).

Entre outras aplicações, temos: mostradores (*displays*) planos; revestimento de telas eletrônicas sensíveis ao toque; dispositivos eletro-ópticos cujo desvio da estequiometria favoreça características óticas e elétricas; resistores elétricos; varistores; dielétricos. Mas para ter um bom desempenho em suas diferentes aplicações os filmes de  $SnO_2$  devem ser fabricados de maneira a obter filmes cujo desvio da estequiometria favoreça características óticas e elétricas.

### 3. SPRAY PIRÓLISE

---

O método de fabricação de filmes finos pode ser denominado como físico ou químico, baseando-se na natureza da deposição. Como métodos físicos podem ser citados PVD (Physical Vapor Deposition), ablação a laser, epitaxia de feixe molecular e sputtering. Como métodos químicos têm-se: Pechini, sol-gel, CVD (Chemical Vapor Deposition), epitaxia de camada atômica e spray pirólise. Entre essas técnicas a Spray Pirólise vem se destacando por ser uma técnica relativamente simples e de baixo custo, que pode ser empregada na fabricação de filmes finos, revestimentos cerâmicos e pós. Mais especificamente, para a fabricação de filmes finos de óxido de estanho a spray pirólise ainda traz as seguintes vantagens: produz filmes de boa qualidade, com boa reprodutibilidade, facilita a inserção de dopantes e tem potencial para aplicações em superfícies amplas, o que é interessante para fabricação em escala industrial (17).

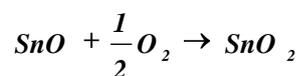
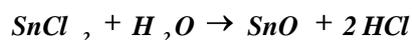
O método de spray pirólise consiste na pulverização de uma solução metálica sob um substrato aquecido onde ocorre a formação do filme (18) (19). Quando as finas gotículas de solução colidem sob o substrato, espalham-se em forma de disco e, em contato com sua superfície quente, sofrem decomposição endotérmica, gerando o óxido. A forma e o tamanho dos discos formados dependem do momento e do tamanho das gotículas, assim como da temperatura do substrato. A sobreposição desses discos acaba por compor o filme (9) (18). Dessa forma, o equipamento de spray pirólise é composto basicamente por: solução precursora, atomizador, substrato aquecido e controle de temperatura. Dentro desse quadro uma série de parâmetros é determinante nas características do filme formado: tipo e proporção dos precursores, distância entre o equipamento de pulverização e o substrato, fluxo da solução pulverizada e temperatura do substrato.

Dentre todos os fatores que influenciam a qualidade do filme, a temperatura do substrato certamente é o mais crítico uma vez que interfere em quase todas as etapas do processo de spray. Entre essas etapas, as principais são: geração e transporte do aerossol, evaporação do solvente, impacto das gotículas com subsequente espalhamento e decomposição do precursor. Apenas durante a geração de aerossol não há interferência da temperatura (18). Estudos mostram que as temperaturas ótimas para produção do filme de óxido de estanho estão entre 250°C e 450°C, pois quando a temperatura do substrato é inferior a 250°C a reação de decomposição térmica não é eficaz, tornando o óxido pouco transparente e com baixa condutividade. Por outro lado, se essa temperatura for superior a 500°C os vapores podem reagir antes mesmo de atingir o substrato formando filmes quebradiços (17).

Outro parâmetro do método de spray bastante importante para a formação química e física dos filmes depositados é a composição da solução precursora, por exemplo, é preciso escolher qual o solvente, o tipo e concentração de sal e quais aditivos darão melhores resultados. Os precursores comumente utilizados na produção de SnO<sub>2</sub> dopado ou não dopado por spray pirólise são: SnCl<sub>2</sub> e SnCl<sub>4</sub>, hidratados ou não, como fonte de estanho; soluções aquosas de etanol ou metanol, como meio de dissolução; NH<sub>4</sub>F, como fonte do dopante flúor ou SbCl<sub>3</sub>, como fonte do dopante antimônio (5) (9) (20) (21).

Para cada tipo de solução precursora têm-se filmes com características distintas porque a reação inicial de formação do SnO<sub>2</sub> é diferente. No caso de soluções compostas de SnCl<sub>2</sub>, existem ligações iônicas entre os átomos de Sn e Cl, enquanto que, em soluções de SnCl<sub>4</sub> são ligações covalentes que mantém a maior parte desses elementos juntos. Dessa forma, a energia necessária para formar filmes de SnO<sub>2</sub> com uma solução de SnCl<sub>2</sub> é maior que aquela usada em soluções de SnCl<sub>4</sub>, uma vez que as ligações iônicas são mais fortes que as covalentes (5).

A formação do filme de óxido de estanho a partir de soluções com SnCl<sub>2</sub> pode ser explicada por meio da seguinte reação:



onde o SnCl<sub>2</sub> decompõe-se parcialmente na água formando SnO e este sofre oxidação no substrato aquecido para formar então o SnO<sub>2</sub> (5) (22).

Alguns trabalhos que utilizam soluções a base de SnCl<sub>2</sub> adicionam HCl à solução para facilitar a formação do filme desejado (5) (19). Nesse tipo de síntese o SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O pode ionizar-se parcialmente em Sn<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> ou mesmo formar moléculas de polímeros de base Sn. Quando HCl é adicionado, a solução torna-se transparente e isso pode ser devido a quebra das moléculas de polímero. Sabe-se também que o SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O reage com o HCl formando o HSnCl<sub>3</sub>: esse último composto é instável e altamente reativo, decompondo-se termicamente na temperatura de pirólise e formando moléculas hidratadas de SnO<sub>2</sub> (19).

Soluções à base de SnCl<sub>4</sub> dissolvido em metanol resultam numa reação exotérmica onde parte dos subprodutos formados são íons Sn<sup>+4</sup> e Cl<sup>-</sup> e a outra parte reage com o álcool formando complexos ligados SnCl<sub>4</sub>.2CH<sub>3</sub>OH e SnCl<sub>4</sub>.5CH<sub>3</sub>OH. Esses dois complexos podem decompor-se na temperatura de pirólise para formar a molécula hidratada de SnO<sub>2</sub> no substrato (23).

Estudos mostram que filmes fabricados a partir do sal SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O apresentaram maior taxa de crescimento e menor resistência de folha que aqueles produzidos com o SnCl<sub>4</sub> anidro (24). Segundo os autores, para obter filmes com melhor transparência e condutividade, é necessário que as gotículas de tamanho adequado vaporizem imediatamente antes de atingirem o substrato numa reação heterogênea. Quando as gotículas são muito pequenas vaporizam bem acima do substrato (as moléculas do reagente e as moléculas do produto estão na fase de vapor) numa reação homogênea; essas moléculas se condensam na forma de

microcristalitos levando a um precipitado de pó sobre o substrato. Acreditando que a taxa de crescimento heterogêneo é afetada por componentes homogêneos, foi suposto que a solução a base de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  é mais propensa a reações heterogêneas que a com cloreto anidro, ou seja, a energia térmica necessária para formar filmes a partir de  $\text{SnCl}_4$  é menor que aquela necessária quando se usa o sal hidratado. Concluiu-se que as moléculas de água influenciam na formação do filme, principalmente na sua taxa de crescimento.

Outro estudo avaliou como a quantidade de dopante  $\text{NH}_4\text{F}$  na solução precursora interfere na taxa de deposição do filme, foi observado que existe uma relação de crescimento linear entre ambas, por exemplo, um aumento na concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  de 1 para 2,4 g resulta num aumento na taxa de deposição de 2,54 para 5,75 Å/s (22).

Os parâmetros analisados acima são os que mais influenciam as propriedades e estrutura dos filmes formados por spray pirólise.

# 4. TEORIA DE BANDAS EM SÓLIDOS

---

## 4.1 Introdução

Um cristal é um sólido cujos constituintes (átomos, moléculas ou íons) estão arranjados de maneira regular e repetitiva no espaço. Nesse arranjo, a distância entre átomos é fixa, formando uma rede cristalina. Considerar que os elétrons em um cristal se movimentam sob um potencial com a mesma periodicidade da rede leva a teoria de que este sólido possui algumas regiões ou bandas de energia permitidas e outras proibidas. Para entender como surgem as bandas de energia em um cristal será feita uma análise do que acontece quando átomos isolados são colocados tão próximos quanto numa rede cristalina.

A energia potencial de um elétron em um átomo isolado é mostrada na Figura 2.a. Ao aproximarem-se vários átomos iguais, a energia potencial total do sistema é dada pela soma das energias potenciais dos núcleos individuais (Figura 2.b), é fácil ver que entre os núcleos essa energia passa a ser bem menor.

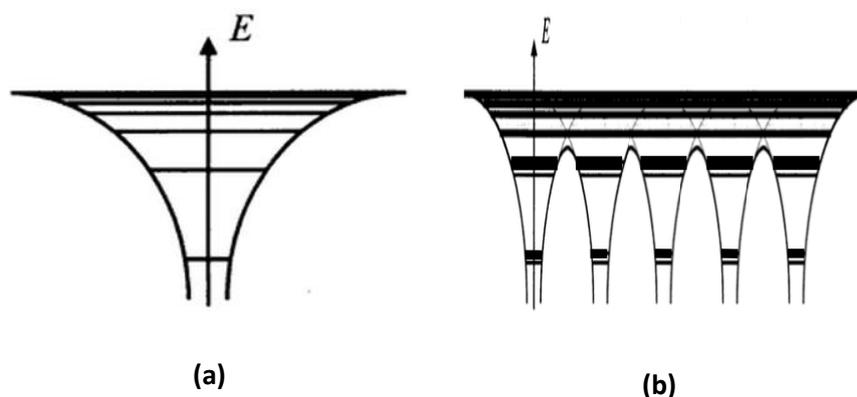


Figura 2: (a) Energia potencial de um átomo isolado; (b) Energia potencial de vários núcleos individuais igualmente espaçados.

A energia total de um elétron em um átomo, cinética mais potencial, tem valor discreto e esses valores são mostrados pelas linhas horizontais na Figura 2.a. O ajuntamento de muitos átomos na forma de uma rede cristalina permite a interação de um átomo com o seu adjacente por meio da força elétrica. Como resultado, ocorre o desdobramento de cada nível de energia presente no átomo isolado em outros níveis de energia. O número de novos níveis de energia que surgem é igual ao número de átomos presentes no cristal e os elétrons são distribuídos aos pares por nível de energia, obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli. Nessa situação, há uma diferença mínima de energia entre dois níveis subsequentes de modo que o conjunto dos níveis que surgem de cada nível do átomo isolado é chamado de banda de energia. As bandas de energia são representadas esquematicamente na Figura 2.b.

O padrão dos níveis de energia do átomo isolado e a distância interatômica no cristal determinam qual será a largura da banda. Como os níveis de energia mais baixos são poucos afetados pela interação entre os átomos subsequentes, formam-se bandas estreitas. No entanto, os níveis de energia mais altos formam bandas mais largas, pois são mais fortemente afetados pela interação atômica. A distância entre os átomos de um cristal influi na largura de sua banda, quanto mais próximos estiverem os átomos mais larga serão as bandas de energia. Como já foi dito, a quantidade de níveis de energia cresce se o número de átomos aumentar, no entanto, esse número não influencia na largura da banda em cada nível. Dessa forma, o que acontece é que adicionando mais átomos dentro do cristal, a diferença entre os níveis de energia na banda será reduzida. Uma vez que um cristal possui muitos átomos ( $10^{29} \text{ m}^{-3}$ ) a diferença de energia entre os níveis numa mesma banda é tão ínfima que a passagem entre dois níveis consecutivos pode ser considerada contínua.

Os elétrons tendem a ocupar primeiro as bandas de energia mais baixas de maneira que estas tendem a ser completamente preenchidas. As bandas de energia mais altas podem estar completamente vazias ou parcialmente preenchidas por elétrons. Uma banda incompleta

pode surgir de um nível de energia parcialmente preenchido ou da sobreposição de uma banda completa e uma banda vazia. Existem intervalos de energia entre bandas subsequentes que não podem ser preenchidos por elétrons, estes são chamados de gap de energia proibida <sup>[18]</sup>.

## 4.2 Banda de valência e banda de condução

Num cristal a  $T = 0$  K (estado fundamental), há várias bandas preenchidas com elétrons, a última banda preenchida é chamada de *banda de valência* e pode estar completa ou não. A banda de energia imediatamente superior é chamada de *banda de condução*. A diferença de energia entre o nível mais baixo da banda de condução  $E_c$  e o nível mais alto da banda de valência  $E_v$  é chamada de energia de gap  $E_g$ .

As propriedades de condução do cristal dependem de como suas bandas estão preenchidas. Em um condutor a banda de valência está parcialmente cheia e sobreposta à banda de condução que esta vazia. Dessa forma, a energia necessária para excitar os elétrons para a banda de condução é muito pequena e sob a ação de um campo, os elétrons da banda de valência movem-se facilmente para a banda de condução, tornando-se livres. Em um isolante a banda de valência está completamente cheia e separada por uma larga energia de gap da banda de condução completamente vazia, assim, é extremamente difícil excitar elétrons para a banda de condução. Semicondutores têm características intermediárias entre os condutores e isolantes.

Materiais semicondutores a baixas temperaturas possuem a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução completamente vazia, nessas condições, não há possibilidade de condução, pois todos os estados disponíveis estão ocupados. Quando a temperatura é maior que zero, elétrons da banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingir a banda de condução. Nessa transição, os elétrons que se movem para a

banda de condução acabam por deixar estados vazios (buracos) na banda de valência que funcionam como portadores de carga positiva. O número de elétrons que atingem a banda de condução cresce com o aumento da temperatura ou quando a energia de gap diminui (25). A energia de gap de um semiconductor é da ordem de 1 eV e o número de elétrons livres varia entre  $10^7$  e  $10^{28}$  elétrons/m<sup>3</sup>, esses dois fatores fazem com que esse material conduza bem à temperatura ambiente quando sob a ação de um campo elétrico.

A condutividade do material depende do número de elétrons que estão na banda de condução e este número pode ser calculado probabilisticamente, conforme será visto nas próximas seções.

### 4.3 Distribuição de Fermi-Dirac

Os elétrons livres na banda de condução estão numa região de potencial aproximadamente constante com pequenas variações nas regiões muito próximas aos íons. Assumindo que o volume total disponível para o movimento dos elétrons é muito maior que as porções de descontinuidade devido aos íons, pode-se considerar que os elétrons estão em um espaço equipotencial. Existe um grande número de elétrons livres ( $10^{23}$  cm<sup>-3</sup>) movendo-se aleatoriamente devido a sua energia térmica e, por isso, o conjunto dos elétrons pode ser chamado de gás de elétrons. Para explicar o comportamento médio desse gás de elétrons serão empregados princípios de mecânica estatística, onde as partículas são consideradas indistinguíveis e obedecem ao princípio da exclusão de Pauli. Uma ferramenta útil é a *função distribuição de Fermi-Dirac* (FC) que pode ser usada para determinar a distribuição de probabilidades de um elétron está em um nível de energia a uma temperatura T, conforme expresso abaixo:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde  $f(E)$  é a probabilidade de ocupação de um dado estado com energia  $E$ ,  $E_F$  é a energia característica (situada na banda proibida) e é chamado de *nível de Fermi*,  $T$  é a temperatura absoluta e  $K_B$  é a constante de Boltzmann ( $K_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K).

Para  $T = 0$  K, a função distribuição pode assumir os valores  $f(E < E_F) = 1$  ou  $f(E > E_F) = 0$ . Isso mostra que os níveis de energia abaixo do nível de Fermi estão todos ocupados enquanto que os níveis acima estão desocupados. Então, o nível de Fermi é o mais alto nível de energia que pode ser ocupado por elétrons a uma temperatura nula. Agora para  $T > 0$  K,  $f(E) > 0$ , isso mostra que os elétrons adquirem energia térmica suficiente para vencer a gap de energia e alcançar níveis superiores ao da  $E_F$ . Ainda para temperaturas superiores a 0 K, tem-se que  $f(E = E_F) = 1/2$ , isso significa que o nível de Fermi é aquele que tem metade da probabilidade de ocupação a uma temperatura não nula. O comportamento da função FD é representado na Figura 3.

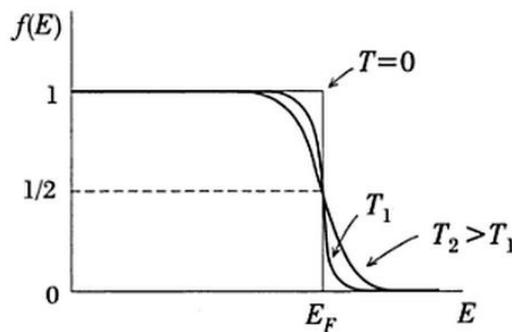


Figura 3: Curva de  $f(E)$  versus  $E/E_F$  para as temperaturas diferentes.

Como esse trabalho trata da fabricação de um semicondutor puro (intrínseco) e dopado (extrínseco), é interessante analisar o comportamento da função distribuição de Fermi-Dirac para esses dois casos.

A distribuição de Fermi-Dirac para semicondutores intrínsecos é mostrada na Figura 4, tendo um comportamento semelhante ao que foi discutido acima. O nível de Fermi em  $T = 0$  K está localizado praticamente no meio da banda proibida e à medida que a temperatura

aumenta até a temperatura ambiente ( $T = 300 \text{ K}$ ), os elétrons ganham energia térmica suficiente para atravessar o gap de energia, então, próximo à borda da banda de condução a função distribuição FD passa a ter um valor não nulo, o que indica a presença de elétrons nessa região e, próximo à borda da banda de valência, a função distribuição FD apresenta um valor diferente da unidade, devido às lacunas deixadas pelos elétrons que saltaram para a banda de condução.

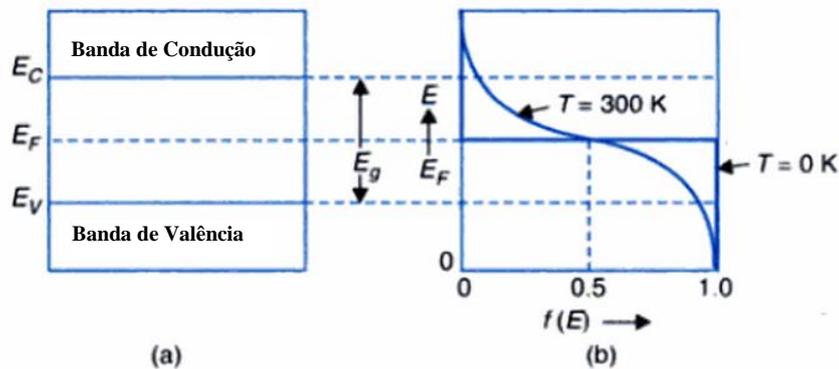


Figura 4: (a) diagrama de banda de energia; (b) função distribuição de FD para um semiconductor intrínseco.

Para semicondutores extrínsecos, ou seja, dopados com impurezas doadoras (tipo n) ou aceitadoras (tipo p) o nível de Fermi é deslocado. A Figura 5 mostra a função FD para um semiconductor tipo n, onde  $E_D$  refere-se ao nível de impureza doadora. A uma temperatura de  $0\text{K}$  todos os elétrons se encontram no nível de energia mais baixo disponível, assim os elétrons dos átomos doadores estão ligados aos seus átomos e ocupam o nível  $E_D$ , logo abaixo de  $E_C$ . À temperatura ambiente todos os átomos doadores estão ionizados e seus elétrons estão ocupando os estados mais próximos do limite inferior da banda de condução. Com isso, fica mais difícil para os elétrons da banda de valência chegarem à banda de condução por agitação térmica e, assim, as lacunas na banda de valência diminuem. Como a energia de Fermi tem probabilidade de ocupação igual a um-meio, ocorre um deslocamento do nível de Fermi para uma região mais próxima da banda de condução. No caso dos semicondutores tipo p, há um deslocamento do nível de Fermi para a região mais próxima da banda de valência.

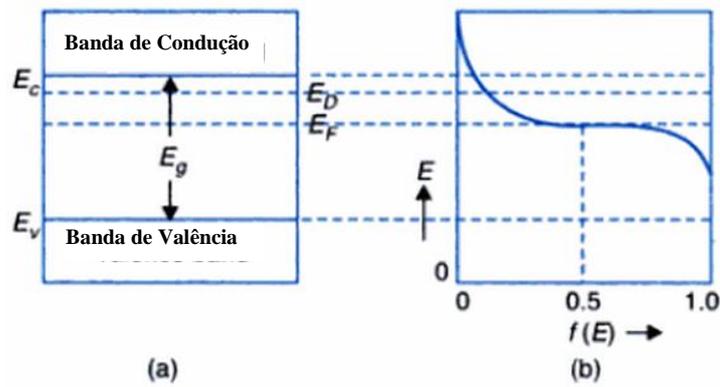


Figura 5: (a) Diagrama de banda de energia; (b) posição do nível de Fermi para um material tipo n.

À medida que a temperatura do semiconductor aumenta, elétrons da banda de valência recebem energia térmica suficiente para alcançar a banda de condução. Então, a contribuição de elétrons para essa banda passa a ser predominantemente de elétrons oriundos da banda de valência e os elétrons provenientes dos átomos doadores tornam-se minoria. Com isso, o material comporta-se como semiconductor intrínseco e o nível de Fermi move-se para o centro da banda proibida (Figura 6) (26).

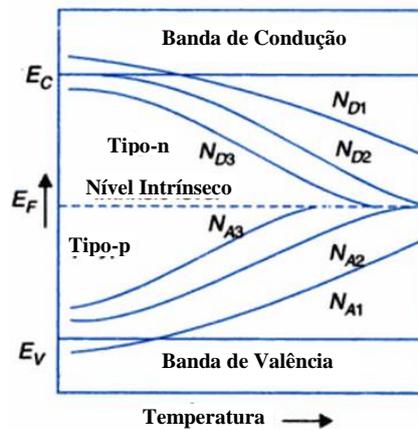


Figura 6: Variação do nível de Fermi em um semiconductor em função da temperatura e da concentração de impurezas. A concentração de doadores são  $N_{D1} > N_{D2} > N_{D3}$ . A concentração de aceitadores são  $N_{A1} > N_{A2} > N_{A3}$ .

A distribuição de Fermi-Dirac dá a probabilidade de ocupação de um dado estado de energia. Para calcular o número de elétrons em uma determinada faixa de energia é necessário conhecer também qual o número de estados nessa faixa. Esse número é dado pela densidade de estados, que será considerado na próxima seção.

## 4.4 Densidade de Estados

A densidade de estados,  $D(E)$ , é definida como o número de estados disponíveis por intervalo unitário de energia de um sistema. Essa grandeza é importante no estudo de materiais, especialmente semicondutores, pois pode determinar diversas propriedades, tais como: ótica, termodinâmica e de transporte eletrônico.

Para semicondutores perfeitos a banda de energia proibida não possui nenhum estado disponível. Como foi mostrada na seção anterior, a inserção de um dopante no material causa uma perturbação no potencial periódico da rede, de tal forma que podem surgir novos estados de energia dentro da banda proibida. No caso de dopantes tipo  $n$ , os novos estados ou estados doadores estão localizados bem próximos e logo abaixo da banda de condução (Figura 5).

A densidade de estados do semicondutor  $\text{SnO}_2$  com e sem dopagem com flúor ou cloro foi calculada utilizando o programa VASP (Tenilson Souza da Silva, comunicação privada), os resultados dos cálculos são mostrados nas Figuras 7 e 8. É possível notar que quando a concentração do dopante com respeito à concentração de oxigênio é de 2,08% ocorre o deslocamento do nível de Fermi para dentro do gap de energia com o surgimento de novos estados próximos a banda de valência e quando essa concentração aumenta para 3,125% surgem novos estados bem próximos à banda de condução com o deslocamento do nível de Fermi para dentro dessa região. Assim, esses cálculos demonstram claramente a transição de isolante para condutor quando a concentração de cloro ou de flúor alcança aproximadamente 3% do oxigênio.

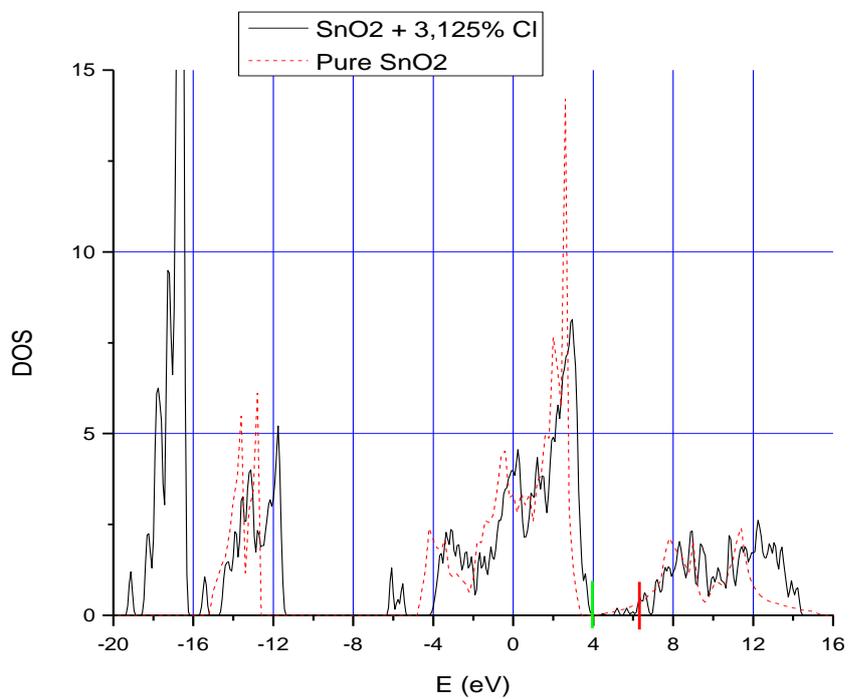
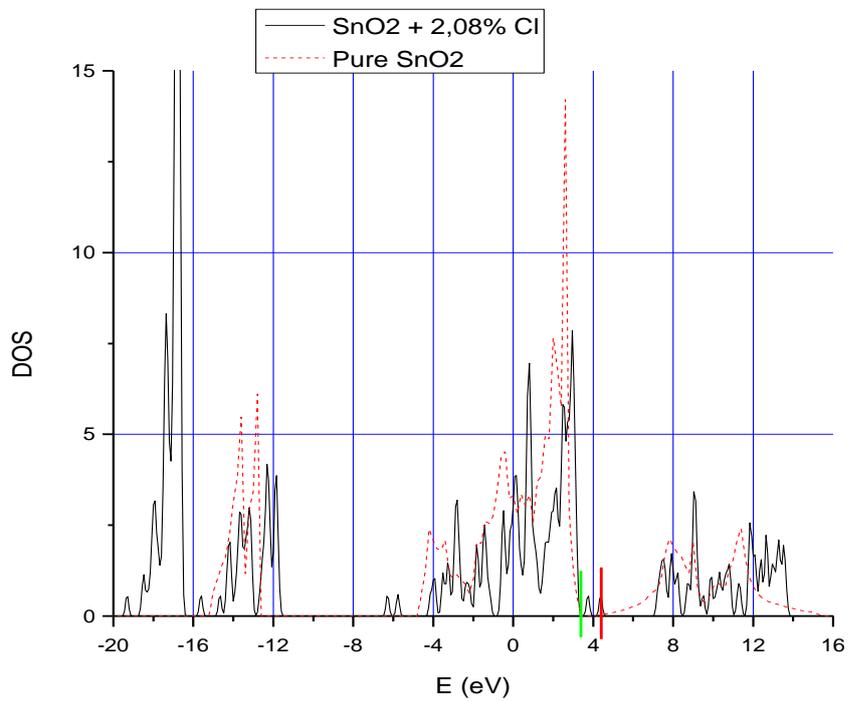


Figura 7: SnO<sub>2</sub> dopado pelo cloro 2,08% (figura superior) e 3,125% (figura inferior). O traço verde representa o topo da banda de valência e o traço vermelho o nível de Fermi.

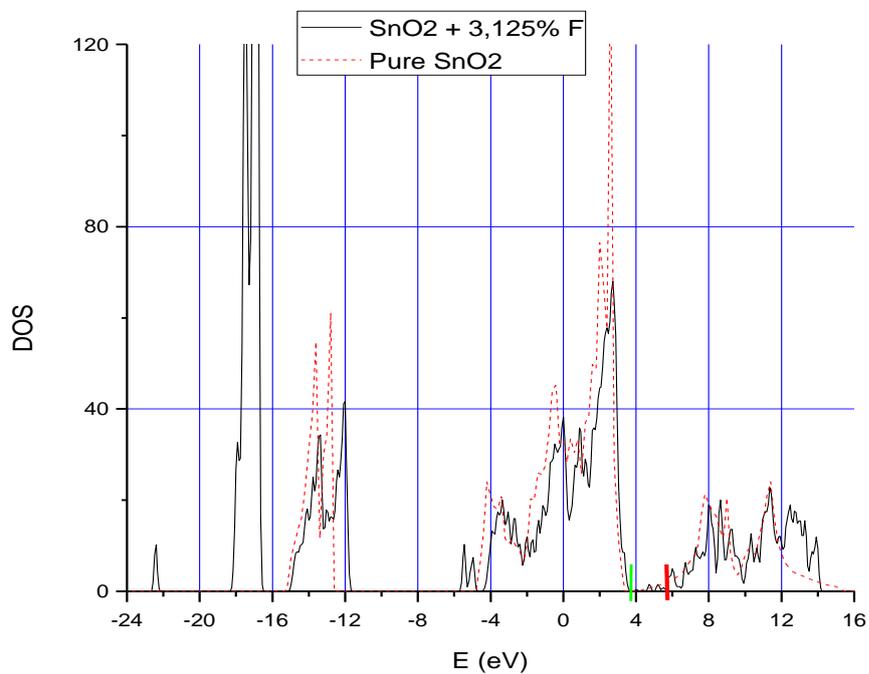
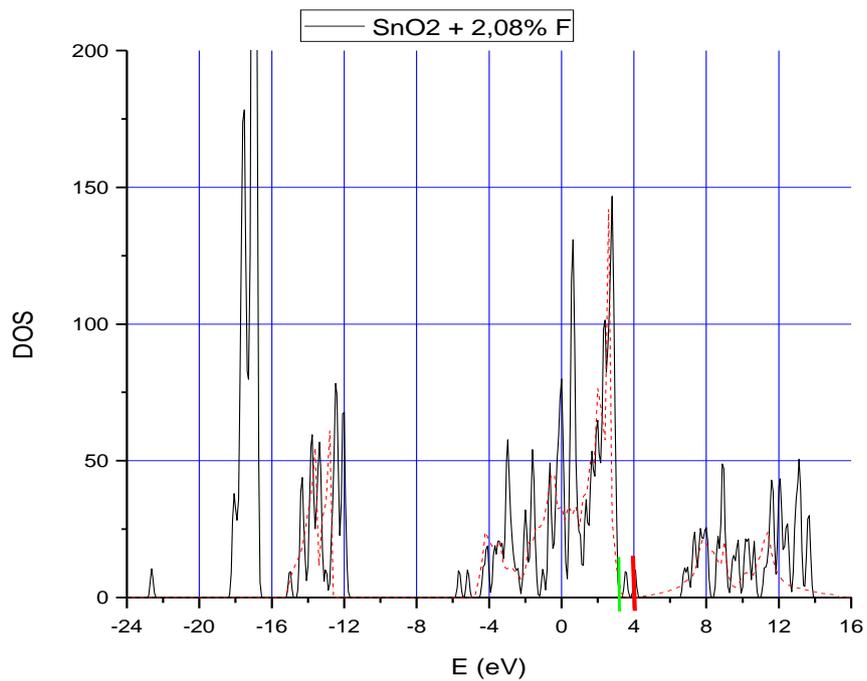


Figura 8: SnO<sub>2</sub> dopado pelo flúor 2,08% (figura superior) e 3,125% (figura inferior). O traço verde representa o topo da banda de valência e o traço vermelho o nível de Fermi.

## 4.5 Concentração de Portadores

Em temperaturas acima de 0 K, a concentração de portadores depende da probabilidade de ocupação dos estados  $f(E)$ . Para temperaturas não muito altas de maneira que na banda de condução de um semiconductor  $E - E_F \gg K_B T$ , a função distribuição de Fermi-Dirac pode ser escrita como:  $f(E) \approx e^{\frac{E_F - E}{K_B T}}$ . Os elétrons que participam da corrente elétrica estão dentro da banda de condução de tal forma que a densidade de estados pode ser reescrita para valores de energia que estão acima da borda da banda de condução:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_C)^{1/2}, \text{ onde } m^* \text{ é a massa efetiva do elétron na banda de condução}$$

e  $E_C$  é a energia da borda da banda de condução. Então:

$$\int_0^{E_F} D(E) f(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{K_B T}} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} e^{\frac{-E}{K_B T}} dE \quad \text{Equação 4.2}$$

integrando, encontra-se a concentração de elétrons na banda de condução:

$$n = 2 \left( \frac{m^* K_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_C}{K_B T}} \quad \text{Equação 4.3}$$

Considerando que os buracos são a ausência de elétrons, para calcular a concentração de equilíbrio dos buracos é só usar a relação  $f_b = 1 - f_e$  (27).

## 4.6 Condutividade e Mobilidade

A condutividade elétrica  $\sigma$  (inverso da resistividade  $\rho$ ) indica com quanta facilidade um material é capaz de conduzir corrente ao ser exposto a um campo elétrico externo  $\vec{E}$ . Em um semicondutor a corrente pode ser formada por elétrons ou buracos que, ao serem acelerados pelo campo, poderiam alcançar uma velocidade infinita. No entanto, os portadores sofrem colisões com os íons da rede, perdem energia e mudam a direção de sua trajetória e o que realmente acontece é que estes se movimentam com uma velocidade média  $v$  na direção do campo elétrico.

A velocidade entre as colisões dos portadores de carga  $q$  e massa  $m$  no instante  $t$  é dada por  $v = at$ , onde  $a = \frac{qE}{m}$  é a aceleração dos portadores. Dessa forma, a velocidade é proporcional ao campo elétrico, da seguinte forma:

$$v = \mu E \quad \text{Equação 4.4}$$

onde a constante de proporcionalidade  $\mu$ , definida como a mobilidade eletrônica, varia com a temperatura e com as características do material, como defeitos e vibrações da rede cristalina. A relação entre a condutividade e a mobilidade do material é dada por:

$$\sigma = nq\mu \quad \text{Equação 5.5}$$

# 5. PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES FINOS

---

## 5.1 Introdução

Para um entendimento mais completo do comportamento ótico dos filmes finos de SnO<sub>2</sub> fabricados nesse trabalho, fez-se necessário o utilização de um modelo teórico. Para isso, esta seção trata da teoria utilizada e das principais características do modelo.

Inicialmente, será analisada a interação de uma onda eletromagnética com materiais condutores pelo modelo teórico de Drude-Lorentz, utilizado na descrição da função dielétrica desses materiais. Em seguida, aborda-se o comportamento da luz ao atravessar meios planos de índice de refração diferentes. Finalmente, é relatado o modelo desenvolvido para descrever as propriedades óticas dos filmes de SnO<sub>2</sub> depositados sob substrato de vidro.

## 5.2 Modelo de Drude-Lorentz

A matéria é caracterizada por possuir íons negativos e núcleos positivos. A teoria de Drude-Lorentz descreve a resposta de partículas carregadas, que constituem o material, ao serem expostas a um campo eletromagnético, que trataremos como osciladores harmônicos clássicos (elétrons fortemente ligados ao núcleo, ou seja, íons) ou como partículas livres (elétron livres) (28).

A equação clássica do movimento para o oscilador forçado amortecido unidimensional é:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE_m}{m} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde  $e$  e  $m$  são a carga da partícula e  $E_m$  é o campo molecular. A constante de amortecimento  $\gamma$  tem dimensão de frequência e  $\omega_0$  é a frequência natural do oscilador não amortecido.

Uma possível solução para a Equação 5.1, que descreve a oscilação de um elétron, é  $x(t) = \hat{x}e^{-i\omega t}$ . Assim, a amplitude de oscilação da partícula proporcionada pelo campo impulsor  $E_m$  é dada por:

$$\hat{x} = \frac{eE_m/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad \text{Equação 5.2}$$

Tem-se que  $x$  está associado a um momento de dipolo,  $p = ex$ . Dessa forma, a relação entre o deslocamento  $x$  das partículas microscópicas e a resposta elétrica macroscópica do meio pode ser obtida por meio da densidade de polarização  $P$ .

$$P = Np = \frac{N e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_m \quad \text{Equação 5.3}$$

onde  $N$  é o número de partículas por unidade de volume. Utilizando algumas relações do eletromagnetismo e simplificações (28), é possível determinar a função dielétrica do material:

$$\varepsilon = 1 + \sum \frac{\omega_{p_i}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad \text{Equação 5.4}$$

que considera que o material possui  $N_i$  partículas com propriedades diferentes e  $\omega_{p_i}^2 = \frac{N_i e^2}{\varepsilon_0 m_i}$  é

a frequência de plasma, onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo.

A partir desse resultado é possível determinar expressões para a dispersão do índice de refração  $n$  e do coeficiente de extinção  $k$  como função da frequência. O índice de refração complexo dado por  $\hat{n} = n + ik$  está relacionado com a função dielétrica por  $\hat{n} = \sqrt{\varepsilon}$ . Dessa forma:

$$n = \text{Re} \sqrt{\varepsilon} \quad k = \text{Im} \sqrt{\varepsilon} \quad \text{Equação 5.5}$$

## 5.3 Ótica de Filmes Finos

Quando uma onda plana incide na interface entre dois meios homogêneos, dielétricos e isotrópicos de índice de refração diferentes,  $n_1$  e  $n_2$ , parte da energia incidente é refletida na direção simétrica a normal a interface, com um ângulo de reflexão  $\theta_2$  igual ao ângulo de incidência  $\theta_1$ . Enquanto a outra parte é refratada ao segundo meio se propagando numa direção que segue a lei de Snell:  $n_1 \text{sen } \theta_1 = n_2 \text{sen } \theta'_2$ .

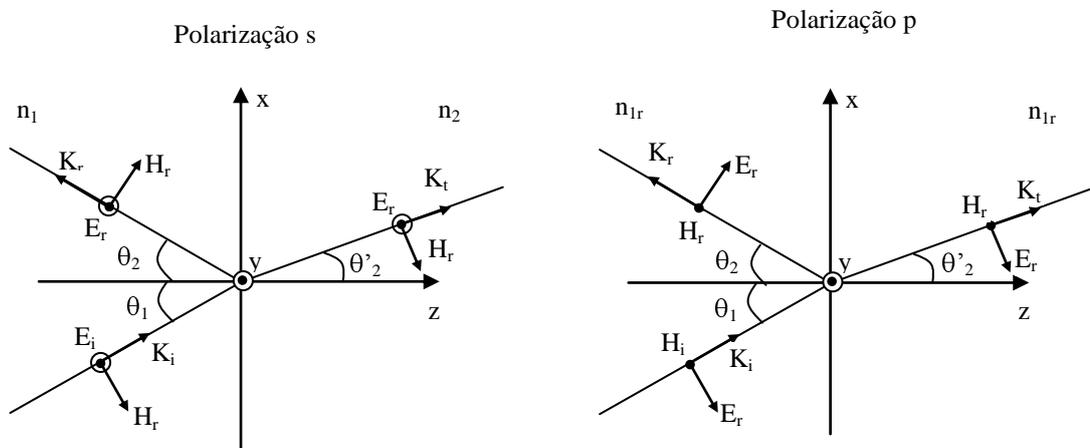


Figura 9: Polarização  $s$  e  $p$  para um sistema de interfaces.

Considerando o sistema de coordenadas da Figura 9, onde o eixo  $z$  tem o sentido perpendicular em relação à interface entre os meios 1 e 2, enquanto  $x$  e  $y$  estão na interface entre eles. A trajetória das ondas incidente, refletida e transmitida (ou refratada) é descrita pelos vetores de onda  $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_r$  e  $\mathbf{k}_t$ , respectivamente. A onda eletromagnética pode ser decomposta nos campo elétrico e magnético,  $E = E_x \hat{x} + E_y \hat{y} + E_z \hat{z}$  e  $H = H_x \hat{x} + H_y \hat{y} + H_z \hat{z}$  que possuem componentes perpendiculares entre si,  $s$  (perpendicular ao plano de incidência) e  $p$  (paralela ao plano de incidência).

O campo eletromagnético resultante do sistema é encontrado utilizando as equações de Maxwell e impondo as condições de contorno aos campos elétrico e magnético na interface entre os dois meios (28). Com isso, é possível determinar os coeficientes de reflexão  $r$  e de transmissão  $t$ , que são dados pelas razões entre as amplitudes dos campos refletido  $\hat{E}_r$  e transmitido (ou refratado)  $\hat{E}_t$  e a amplitude incidente  $\hat{E}_i$ , respectivamente:

$$r = \frac{\hat{E}_r}{\hat{E}_i} \qquad t = \frac{\hat{E}_t}{\hat{E}_i} \qquad \text{Equação 5.6}$$

As expressões dos coeficientes de reflexão e transmissão para a polarização  $s$  são dadas por:

$$\hat{r}_{12s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \qquad \hat{t}_{12s} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \qquad \text{Equação 5.7}$$

e para a polarização  $p$  são dadas por:

$$\hat{r}_{12p} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \qquad \hat{t}_{12p} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \qquad \text{Equação 5.8}$$

Esses coeficientes são também chamados de coeficientes de Fresnel. É possível determinar o coeficiente de Fresnel global para um sistema composto por várias interfaces entre meios de índice de refração diferentes. Aqui, será tratado o caso de duas superfícies de descontinuidade, planas, infinitas e paralelas.

Nesse sistema uma onda incide de um meio 1 sendo parcialmente refletida e parcialmente transmitida na interface com o meio 2; a onda transmitida é parcialmente refletida e parcialmente transmitida na interface com o meio 3; esta onda refletida volta a primeira interface onde é parcialmente refletida e parcialmente transmitida e assim continua, conforme a Figura 10.

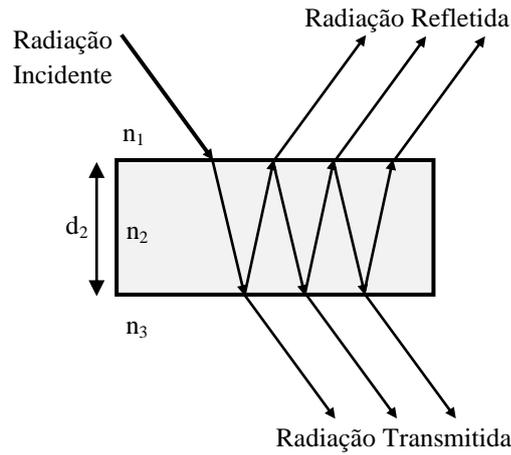


Figura 10: Fenômeno de transmissão e reflexão múltiplas entre duas interfaces.

O coeficiente de Fresnel global será dado pela soma das diferentes contribuições à onda resultante refletida de volta ao meio 1 e à onda resultante transmitida ao meio 2. Fazendo esses cálculos <sup>[21]</sup> encontram-se para o coeficiente de reflexão global:

$$\hat{r} = \frac{\hat{r}_{12} + \hat{r}_{23} e^{2i\beta}}{1 + \hat{r}_{12} \hat{r}_{23} e^{2i\beta}} \quad \text{Equação 5.9}$$

e para o coeficiente de transmissão global:

$$\hat{t} = \frac{\hat{t}_{12} \hat{t}_{23} e^{i\beta}}{1 + \hat{r}_{12} \hat{r}_{23} e^{2i\beta}} \quad \text{Equação 5.10}$$

que variam com o tipo de polarização, sendo  $\beta = dk_2 \cos \theta_2$  a diferença de fase de cada fração de onda a ser somada e  $d$  a distância entre as interfaces. A relação de dispersão  $k = \frac{\omega}{c} n$  relaciona o vetor de onda com o índice de refração.

Os coeficientes de Fresnel relacionam as amplitudes dos campos que interagem com o material, na prática, porém, o que é medido são suas intensidades. Uma forma de relacionar as grandezas de interesse é por meio da transmitância ou da refletância que são definidas como a razão entre a potência transmitida ou refletida e a potência incidente, respectivamente.

Quando os meios de incidência, reflexão e transmissão final são os mesmos, a refletância e a transmitância podem ser escritas em termo dos coeficientes de Fresnel como:

$$R = |\hat{r}|^2 \quad T = \frac{n_3 \cos \theta_3}{n_1 \cos \theta_1} |\hat{t}|^2 \quad \text{Equação 5.11}$$

Quando não há absorção no meio tem-se a relação  $R + T = 1$ , mas quando o meio é absorvedor satisfaz-se a relação  $R + T + A = 1$ , onde  $A$  representa todas as absorções do meio.

## 5.4 Modelização dos filmes finos de SnO<sub>2</sub>:F

A teoria de Drude-Lorentz foi utilizada no desenvolvimento de um modelo para determinar a função dielétrica dos filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com flúor e depositados sob substrato de vidro. A equação abaixo representa a função dielétrica dos filmes, conforme Equação 5.4 com algumas mudanças de variável, onde foi considerado que a energia média para promover uma transição interbanda é  $E = \hbar\omega$ . O primeiro termo da equação está relacionado com os elétrons da banda de valência e o segundo com os elétrons livres da banda de condução. Nesse modelo se despreza os efeitos dos fônons (ressonâncias no infravermelho) e do gap (parada abrupta da absorção para  $E < E_g$ ).

$$\varepsilon = \frac{A_0}{E_0^2 - E^2 - iE\Delta E_0} - \frac{A_1}{E^2 + iE\Delta E_1} \quad \text{Equação 5.12}$$

onde o termo  $E_0$  é a frequência de ressonância para a banda de valência,  $A_0$  e  $A_1$  são os coeficientes de amplitude (concentração eletrônica) e  $\Delta E_0$  e  $\Delta E_1$  são as larguras da ressonância na banda de valência e de condução, respectivamente. Os valores tipicamente encontrados foram  $E_0 = 10$  eV,  $\Delta E_0 = 2$  eV,  $A_0 = 330$  eV<sup>2</sup>,  $\Delta E_1 = 0,2$  eV e  $A_1 = 0,5$ eV<sup>2</sup>.

Além da função dielétrica, com esse modelo, é possível determinar também as seguintes propriedades elétricas dos filmes:

- Concentração eletrônica dada pela relação  $N = \frac{Am \varepsilon_0}{\hbar^2}$ .
- Constante de amortecimento (ou frequência de relaxação, tempo entre duas colisões) através da equação  $\gamma = \frac{e\Delta E}{\hbar}$ .
- Mobilidade  $\mu = \frac{\hbar}{m_{ef}\Delta E}$ , onde  $m_{ef}$  é a massa efetiva dos elétrons livres.
- Condutividade  $\sigma = \mu_e N$ .

A caracterização ótica dos filmes depositados foi feita por espectroscopia de transmissão e reflexão. Um modelo foi elaborado com o objetivo de comparar a função dielétrica calculada com os espectros de reflexão e transmissão adquiridos. Nesse modelo, foram consideradas as reflexões múltiplas dentro do filme, buscando reproduzir as possíveis interferências e sua descrição aborda o sistema de interfaces ar\filme e filme\vidro, conforme Figura 11.



Figura 11: Diagrama de um filme fino de SnO<sub>2</sub> sob substrato de vidro, mostrando interfaces.

O coeficiente global de Fresnel foi calculado segundo as equações apresentadas na seção 4.3, onde o índice de refração do ar  $n_1$  foi tomado igual a 1, o índice de refração do vidro  $n_3$  igual a 1,5 e o índice de refração complexo do filme  $n_2$  foi determinado por meio da função dielétrica, utilizando a Equação 5.5. O ângulo de incidência da radiação no filme foi de 25°, os ângulos de emergência no filme e no substrato foram calculados pela lei de Snell.

Como o coeficiente de Fresnel esta associado ao tipo de polarização  $s$  ou  $p$ , nos cálculos são obtidos os coeficientes referentes à polarização perpendicular ao plano de incidência  $r_s$  e  $t_s$  e à polarização paralela ao plano de incidência  $r_p$  e  $t_p$ . As intensidades resultantes da reflexão são dadas pelo quadrado do módulo de cada fator  $R_s = \text{Re}(r_s)^2 + \text{Im}(r_s)^2$ ,  $R_p = (\text{Re}(r_p)^2 + \text{Im}(r_p)^2)$ , enquanto que as intensidades resultantes da transmissão  $T_s = (\text{Re}(t_s)^2 + \text{Im}(t_s)^2).n_2$  e  $T_p = (\text{Re}(t_p)^2 + \text{Im}(t_p)^2).n_2$  são multiplicadas pelo índice de refração do vidro para levar em conta a conservação da energia. Por fim, as intensidades de transmissão e de reflexão em luz natural são dadas por:

$$T_{nat} = \frac{T_p + T_s}{2} \qquad R_{nat} = \frac{R_p + R_s}{2} \qquad \text{Equação 5.13}$$

# 6. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

---

## 6.1 Introdução

Os filmes finos de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  foram preparados pelo método de Spray Pirólise, que consiste na pulverização de uma solução precursora sobre um substrato de vidro aquecido onde ocorre a formação do filme. Essa seção descreve o procedimento experimental realizado, que pode ser dividido da seguinte forma: preparação da solução precursora, limpeza do substrato de vidro, pulverização da solução sobre o substrato e caracterização dos filmes obtidos. Uma série de ensaios com quantidades variadas de flúor na solução foi realizada para cada uma das seguintes temperaturas do substrato:  $320^\circ\text{C}$  e  $290^\circ\text{C}$ .

## 6.2 Solução Precursora

Utilizou-se o cloreto de estanho IV penta-hidratado ( $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich®) como fonte de estanho, o fluoreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{F}$ , Sigma Aldrich®) como dopante de flúor, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Sigma Aldrich®) e água destilada como diluentes.

O  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  é um sal solúvel em água ou álcool, mas quando em contato com a água reage formando ácido clorídrico, vapores de óxido de estanho e aguarrás (17) (3). Dessa forma, como solvente do  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi utilizado o metanol. Por outro lado, o  $\text{NH}_4\text{F}$  é um sal pouco solúvel em alcoóis, por isso, primeiramente é dissolvido em água. O procedimento de preparação da solução é descrito como se segue:

- Preparo da Solução 1: Diluiu-se 2,4 g de  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 40 ml de metanol;
- Preparo da Solução 2: Diluiu-se  $\text{NH}_4\text{F}$  em 20 ml de água destilada;

- Preparo da Solução Precursora: Misturou-se as duas soluções anteriores, o que resulta num volume de 60 ml de solução final.

Todas as soluções foram preparadas à temperatura ambiente com agitação manual.

Buscando obter filmes com diferentes concentrações de flúor, variou-se a quantidade de  $\text{NH}_4\text{F}$  na solução precursora. Para cada uma das séries de filmes fabricados nas temperaturas  $290^\circ\text{C}$  e  $320^\circ\text{C}$  foram utilizadas as seguintes massas de  $\text{NH}_4\text{F}$ : 0 g; 0,12 g; 0,24 g; 0,48 g e 0,75 g. Dessa forma, as proporções em massa de flúor em relação ao estanho na solução foram de: 0%; 7,5%; 12,3%; 24,6% e 38,5%, o que equivale a concentrações atômicas iguais a: 0%; 46,9%; 76,8%; 153,7% e 240,6%, respectivamente. Durante a exposição dos resultados serão utilizadas as proporções em massa.

## 6.3 Limpeza do Substrato

Foram utilizados substratos de vidro de dimensões  $(7,5 \times 2,5)\text{cm}^2$ , lâminas de microscópio. A limpeza dos substratos inicia-se pela sua imersão em solução sulfonítrica. Essa solução é formada pela adição do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ao ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) na proporção de 1:1 em volume, gerando uma solução altamente corrosiva e oxidante devido à natureza dos dois ácidos componentes. A reação que ocorre entre eles é exotérmica e, quando os substratos são imersos, a temperatura da solução é de aproximadamente  $72^\circ\text{C}$  e vai diminuindo gradativamente até aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  (não há aquecimento externo da solução). Deve-se tomar a precaução de adicionar o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ao  $\text{HNO}_3$  sempre nessa ordem e aos poucos, observando em um termômetro o aumento gradativo da temperatura, isso evitará o superaquecimento da solução e possível explosão. Os substratos permanecem imersos por no mínimo 1 h.

Quando retirados da solução sulfonítrica os substratos são enxaguados primeiramente com água destilada e depois com acetona ou álcool isopropílico utilizando uma piceta, sendo secos com jato de nitrogênio. O processo de limpeza é realizado imediatamente antes do início da pirólise de spray.

A solução sulfonítrica produzida em cada ensaio precisa ser neutralizada antes de ser descartada na rede de esgoto. Essa solução pode ser armazenada em um recipiente de vidro com tampa até o momento da neutralização. Como agente neutralizante pode ser utilizado NaOH ou KOH que é adicionado aos poucos à solução sulfonítrica e diluído com a ajuda de um agitador magnético em temperatura ambiente. A medida do pH da solução foi realizada com um pH-gametro e quando esta apresenta um pH entre 6,5 e 7,5 pode ser descartada.

## 6.4 Equipamento de Spray Pirólise

O equipamento de spray pirólise contém os seguintes componentes:

- Pulverizador: composto por nebulizador, mangueira sanfonada, funil de vidro e seringa de reabastecimento.
- Aquecedor: formado por placa metálica, aquecedor elétrico e controlador de temperatura.

A solução precursora é transformada numa nuvem de finas gotículas microscópicas no nebulizador, seguindo por uma mangueira sanfonada e um funil de vidro até atingir o substrato, num percurso de 40 cm com um fluxo de 0,8 ml/min. A saída do funil foi colocada a uma distância de aproximadamente 0,5 cm da placa metálica. O substrato de vidro é fixo à placa nas duas extremidades menores por parafusos, o que garante a aderência durante todo o processo. A fabricação dos filmes finos foi realizada dentro de uma capela de vidro, onde a

deposição da solução sob o substrato sofreu influência do exaustor. A Figura 12 traz esquema do Equipamento de Spray.

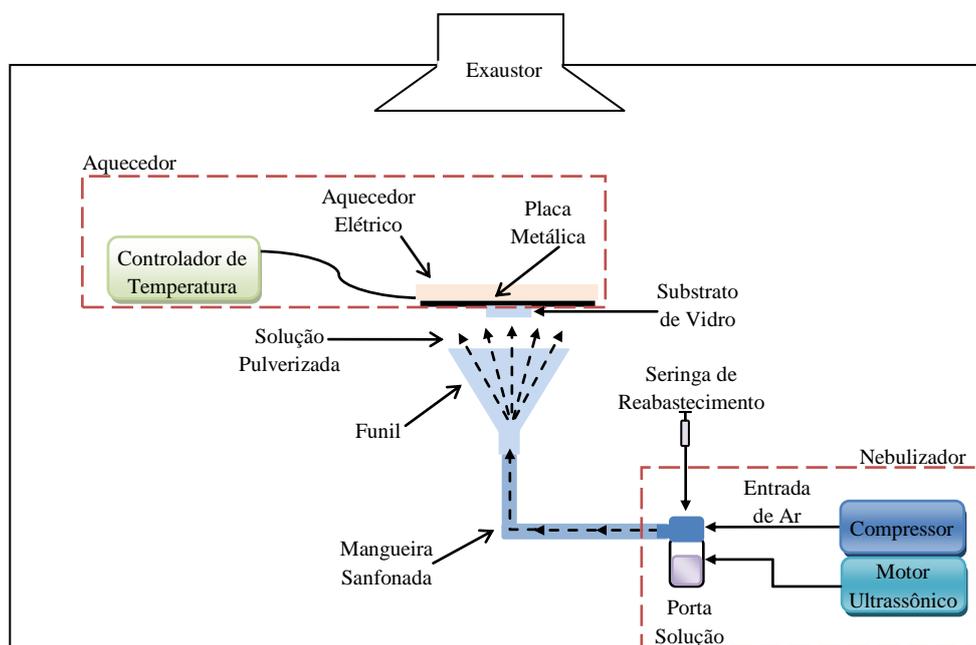


Figura 12: Diagrama do equipamento de Spray Pirólise.

### 6.4.1 Nebulizador

Foi utilizado o Nebulizador Ultrassônico Respira Max NS<sup>®</sup>. Este é formado por um transdutor piezelétrico localizado no fundo de um recipiente com água; parcialmente imerso na água encontra-se um invólucro de fina película plástica que comporta a solução. Quando acionado, o sensor vibra numa frequência ultrassônica (1,7 MHz), transmitindo as vibrações à água, ao invólucro e, conseqüentemente, à solução. Nessa frequência, a solução líquida transforma-se numa fina névoa de gotículas microscópicas e escapa para o compartimento superior do invólucro onde sob a ação de um compressor de ar atmosférico é empurrada para o interior da mangueira sanfonada. A Figura 13 ilustra o nebulizador.



Figura 13: Componentes do nebulizador.

Visto que o compartimento da solução comporta apenas 10 ml e o volume utilizado em cada ensaio era de 60 ml, foi necessário adaptar um sistema prático de reabastecimento. Para isso, utilizou-se uma seringa interligada a uma mangueira que foi introduzida no porta solução por meio do acesso à entrada de ar.

## 6.4.2 Aquecedor

Como fonte de calor usou-se um aquecedor elétrico, formado por uma placa cerâmica vazada ( $\varnothing$  20 cm) onde está disposta uma resistência elétrica (600 W/127 V). Este aquecedor foi revestido com cimento refratário e recoberto com uma placa de alumínio que serve de suporte para o substrato durante os ensaios. Para permitir o controle da temperatura da placa de alumínio numa faixa interessante (180°C a 480°C) foi feito um circuito eletrônico. O esquema do circuito eletrônico é mostrado na Figura 14.

Basicamente, o controle de temperatura é feito com um termopar tipo K ( $40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) utilizando um triac. Para entender o funcionamento do controlador de temperatura o esquema abaixo foi montado em blocos:

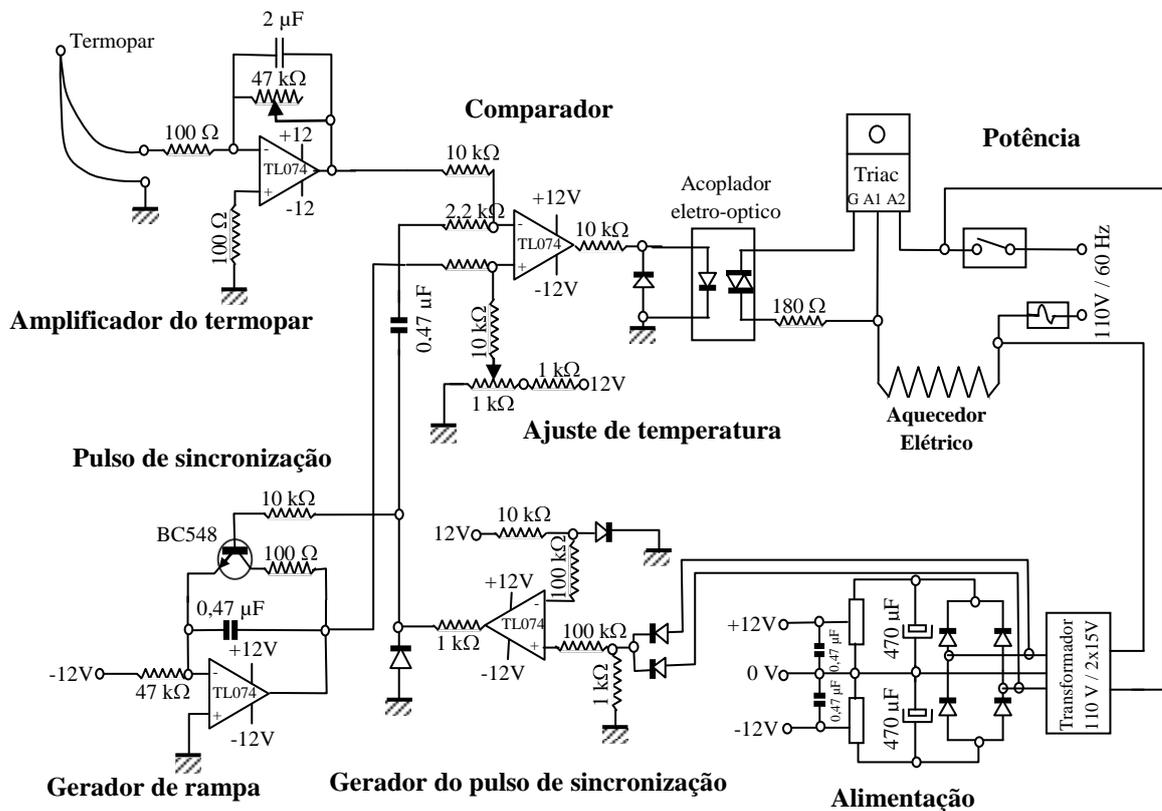


Figura 14: Esquema do circuito do controlador de temperatura.

- Fonte de alimentação: responsável pela retificação da onda e pela regulação em  $-12 \text{ V}$  e  $+12 \text{ V}$ ;
- Amplificador de sinal: pode-se dizer que em boa aproximação o termopar tipo K tem uma sensibilidade constante e igual a  $40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , para facilitar o funcionamento do circuito seu sinal foi amplificado com um ganho em torno de 500 para obter uma faixa de resposta de  $0 \text{ V}$  a  $10 \text{ V}$  quando a temperatura varia de  $0^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ .

- Gerador de pico de sincronização: tem como função disparar o gerador de rampa e zerar periodicamente o sinal do comparador de temperatura.
- Gerador de rampa: fornece um sinal que cresce linearmente com o tempo a cada ciclo (120 Hz). Esse sinal é adicionado à tensão do potenciômetro de ajuste da temperatura desejada, numa razão de 1 a 100, propiciando o ajuste da potência do triac dentro de um  $\Delta T$  da ordem de 1°C.
- Comparador de temperaturas: Compara a tensão do amplificador de medida da temperatura com a soma da tensão do potenciômetro mais a tensão do gerador de rampa. Se a primeira for menor que a soma das duas últimas, a tensão de saída do comparador é positiva, senão é negativa. Dessa forma, o sinal de controle do triac fica positivo durante um tempo proporcional à diferença entre a temperatura desejada e a medida.
- Circuito de potência: o sinal do comparador, transformado em corrente no acoplador eletro-óptico, comanda a condução com um atraso (ou fase) inversamente proporcional ao sinal de erro; caso a temperatura medida seja próxima da desejada, o atraso é quase total e o triac fornece o mínimo de potência disponível durante o ciclo, do contrário, quando a temperatura medida for muito menor que a desejada, o atraso é mínimo e o triac fornece toda a potência disponível durante o ciclo.

Fixou-se o termopar à placa de alumínio e um multímetro digital foi utilizado como leitor da temperatura medida. A calibração do equipamento foi realizada tomando a temperatura da placa dada pelo controlador de temperatura  $T_C$  e a temperatura real  $T_R$  dada por um termopar tipo K independente. A temperatura apresentada pelo controlador de temperatura é inferior à temperatura real da placa, provavelmente devido à presença de uma resistência de 100  $\Omega$  na entrada do amplificador do termopar. A relação entre as temperaturas  $T_R$  e  $T_S$  é linear e mostrada na Figura 15.

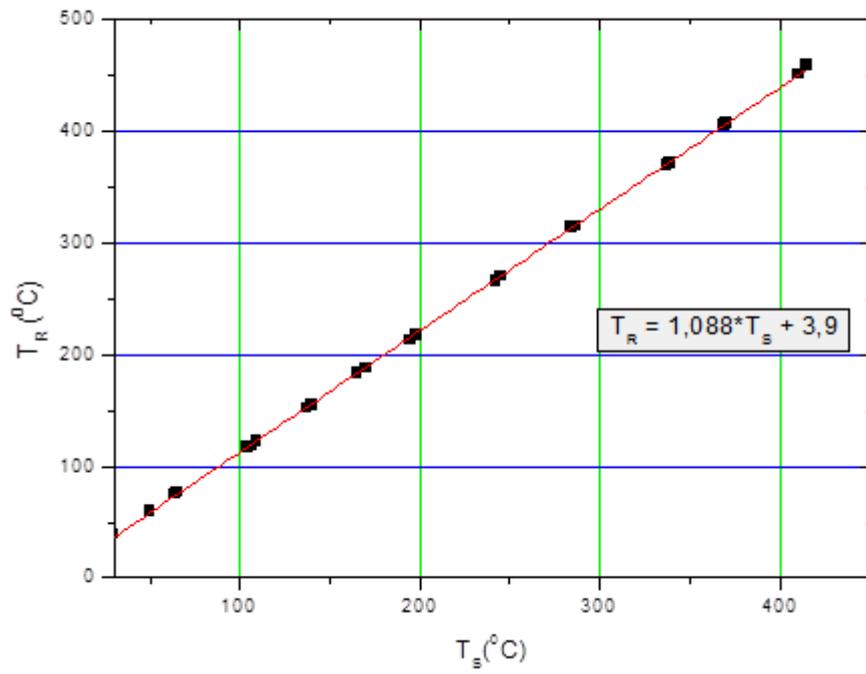


Figura 15: Relação linear entre  $T_S$  x  $T_R$ .

# 7. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

---

## 7.1 Introdução

As propriedades óticas, elétricas, morfológicas e composicionais dos filmes finos de SnO<sub>2</sub> foram avaliadas usando os seguintes métodos: Espectroscopia de Transmissão e Reflexão, Método de Van der Pauw, Efeito Hall, Espectroscopia de Fotoelétrons X (XPS), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM).

## 7.2 Espectroscopia de Transmissão e Reflexão

### 7.2.1 Introdução

A espectroscopia de transmissão e reflexão permite avaliar a resposta ótica de um material dentro de uma faixa de energia. Seu princípio está na emissão de radiação monocromática incidindo sob a amostra e posterior medida da intensidade da radiação transmitida ou refletida com sensores específicos para o intervalo de energia avaliado. Tomando a razão entre as intensidades de radiação transmitida  $I_T(\lambda)$  e refletida  $I_R(\lambda)$  pelo espectro de referência em cada medida é possível determinar os espectros de transmissão e reflexão, respectivamente.

Nas medidas de transmissão o espectro de referência é dado pela intensidade da fonte de radiação após atravessar um substrato idêntico ao que a amostra foi depositada  $I_S(\lambda)$ , nas medidas de reflexão a referência é dada pela medida da intensidade refletida por um espelho

$I_R(\lambda)$ , onde considera-se que esse espelho tem uma refletância igual a unidade para qualquer comprimento de onda incidente. Dessa forma, a transmissão  $T_A(\lambda)$  e reflexão  $R_A(\lambda)$  da amostra são dadas, respectivamente, por:

$$T_A(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_S(\lambda)} \qquad R_A(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_E(\lambda)} \qquad \text{Equação 7.1}$$

## 7.2.2 Procedimento Experimental

O espectrômetro usado nas medidas de transmissão e reflexão é formado por uma fonte de luz alógena H3 de 60 W, um monocromador tipo Czerny-Tuner e um fotodetector de PbS <sup>[23]</sup>. A radiação emitida pela fonte de luz atravessa uma fenda e incide sob um espelho esférico sendo colimada para uma rede de difração móvel, nesse ponto, a luz difratada é direcionada para outro espelho esférico que finalmente redireciona a luz por uma fenda de seleção do comprimento de onda até o sensor de radiação. A posição da amostra e do sensor varia de acordo com o tipo de espectro que se deseja tomar: no espectro de transmissão, a amostra é colocada antes da fenda e o sensor atrás da amostra; nos espectros reflexão, a amostra é colocada após a fenda e o sensor na frente da amostra. A Figura 16 esquematiza as duas situações.

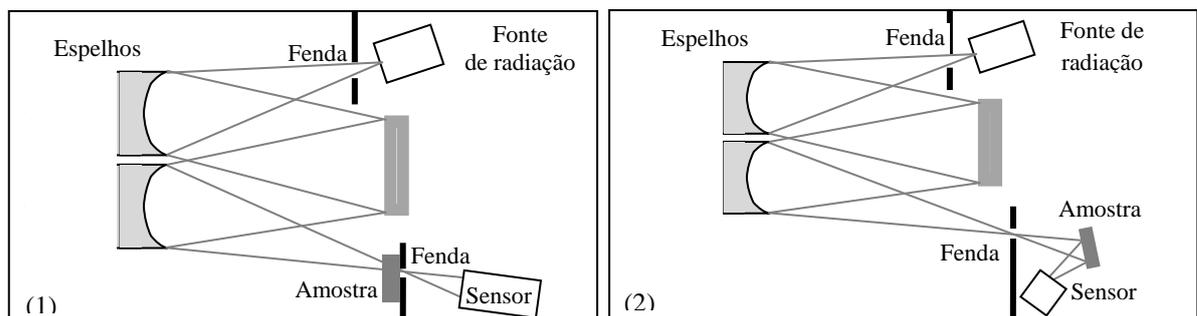


Figura 16: Esquema do espectrômetro óptico, mostrando configuração de transmissão (1) e reflexão (2).

## 7.3 Medidas elétricas

### 7.3.1 Introdução

A caracterização das propriedades elétricas é essencial em um semicondutor, principalmente, quando este será utilizado como óxido transparente condutor. Dentre as propriedades elétricas que se destacam estão: condutividade, tipo de portador, número de portador e mobilidade.

### 7.3.2 Método de Van der Pauw

Um dos métodos mais flexíveis utilizados para medida de resistividade elétrica em sólidos é o método de Van der Pauw, pois permite a realização da medida em uma amostra de superfície de qualquer formato bidimensional, sendo exigidos apenas que a amostra tenha superfície plana, sem defeitos e espessura uniforme. Van der Pauw desenvolveu uma expressão para a medida de condutividade  $\sigma$  de um material de espessura  $h$  com base em quatro pontos de contato com a amostra, conforme equação abaixo:

$$\exp(-\pi h R_{12,34} \sigma) + \exp(-\pi h R_{31,42} \sigma) = 1 \quad \text{Equação 7.2}$$

essa relação é conhecida como o teorema de Van der Pauw, onde  $R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}$  e

$R_{31,42} = \frac{U_{42}}{I_{31}}$  são resistências de transferência definidas como a razão entre a diferença de

potencial medida entre dois dos quatro pontos de contato e a corrente elétrica que atravessa os outros dois pontos de contatos livres. No caso da medida  $I_{12}$  é devido à corrente que entra do

ponto 1 para o ponto 2. É necessário que sejam colocados contatos ôhmicos suficientemente pequenos na extremidade da amostra <sup>[24]</sup>.

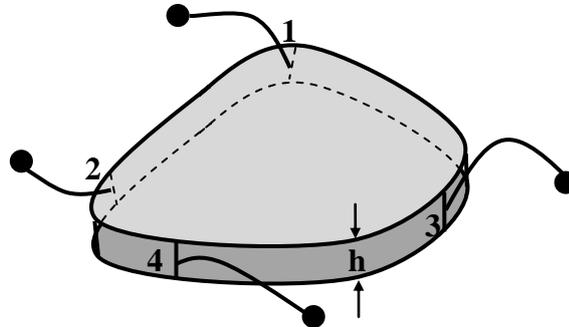


Figura 17: Amostra de espessura  $h$  e circunferência arbitrária. Os pontos 1, 2, 3 e 4 são contatos elétricos.

Para resolver a equação de Van der Pauw é preciso introduzir o conceito de resistência

de folha (ou resistência de superfície)  $R_s = \frac{1}{h\sigma}$  que ao ser aplicado a Equação 6.2, leva a

seguinte relação  $\exp\left(\frac{-\pi R_a}{R_s}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_b}{R_s}\right) = 1$ , onde  $R_{12,34} = R_a$  e  $R_{31,42} = R_b$ . Essa relação

pode ser resolvida de maneira iterativa <sup>[24]</sup> e a resistividade é facilmente determinada por

$$\rho = R_s h .$$

### 7.3.2.1 Procedimento Experimental

Para realizar as medidas de resistividade dos filmes finos foi necessário montar um porta-amostra, a Figura 18 mostra a disposição dos contatos elétricos na amostra que, para reduzir os erros do teorema de Van der Pauw, foram montados a uma distância simétrica, formando um quadrante de mesma dimensão que a amostra (1,5x1,5) cm<sup>2</sup>. Estes contatos são formados por quatro pontas metálicas fixas numa placa acrílica, suficientemente finas para ser

adequadas ao teorema e não perfurarem o filme. Durante as medidas, a amostra fica presa por meio de pressão aos contatos elétricos, o que garante sua estabilidade.

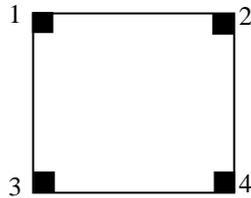


Figura 18: Desenho esquemático da posição dos contatos elétricos de uma amostra semicondutora

Para determinar a tensão e corrente entre os terminais foi utilizada a fonte de tensão Keithley, modelo 2420/C com voltímetro/amperímetro. No processo de medida fornece-se corrente entre dois terminais ( $I_{1,2}$ ) e efetua-se a medida da tensão entre os outros dois terminais livres ( $V_{3,4}$ ), o procedimento é repetido alternado o terminal de entrada e o sentido da corrente, de maneira que se obtêm oito valores de corrente/tensão ( $I_{1,2}/V_{3,4}$ ;  $I_{2,1}/V_{3,4}$ ;  $I_{2,3}/V_{4,1}$ ;  $I_{3,2}/V_{4,1}$ ;  $I_{3,4}/V_{1,2}$ ;  $I_{4,3}/V_{1,2}$ ;  $I_{4,1}/V_{2,3}$ ;  $I_{1,4}/V_{2,3}$ ). Então, por meio de médias entre as resistências medidas em configurações semelhantes é calculado os valores de  $R_a$  e  $R_b$  que levam à  $R_s$  (29).

### 7.3.3 Efeito Hall

As medidas de efeito Hall são importantes para a determinação do tipo e número de portadores presentes no semicondutor, bem como da mobilidade do material.

O efeito Hall é observado quando um campo magnético é aplicado sob um condutor elétrico perpendicularmente a direção da corrente que o atravessa. Sob a influência do campo magnético uma diferença de potencial surge nas extremidades do condutor, essa é chamada de voltagem de Hall. Isso ocorre, pois as cargas elétricas sob a influência da força de Lorentz

tendem a desviar sua trajetória e acumular-se nas laterais do semiconductor, criando a diferença de potencial, conforme a Figura 19.

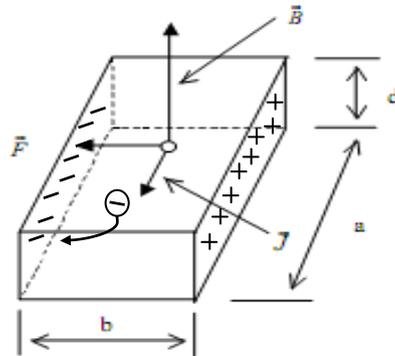


Figura 19: Efeito Hall sob uma corrente de portadores, gerando acúmulo de cargas nas laterais do material.

Como os portadores de carga não podem sair do material, então, na situação de equilíbrio, o campo Hall  $E_H$  exerce uma força sobre os portadores de carga movendo-se com velocidade  $v$  no sentido oposto à força magnética do campo  $B$ .

$$E_H = -\vec{v} \times \vec{B} \quad \text{Equação 7.3}$$

ou

$$\vec{E}_H = -\frac{\vec{J}}{nq} \times \vec{B} = R_H \vec{J} \times \vec{B} \quad \text{Equação 7.4}$$

onde  $J$  é a densidade de corrente no material,  $n$  é a densidade de portadores e  $R_H$  é denominado coeficiente Hall. Aplicando as seguintes relações  $J = \frac{I}{bd}$  e  $E_H = \frac{V_H}{b}$  a Equação

7.4, o valor do coeficiente Hall pode ser reescrito:

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} \quad \text{Equação 7.5}$$

O sinal do coeficiente Hall identifica o tipo de portadores no material, se for positivo, indica a presença de portadores tipo p e, caso seja negativo, os portadores são do tipo n. A densidade de portadores é dado por:

$$n = \frac{I}{eR_H} \quad \text{Equação 7.6}$$

Aplicando a definição de mobilidade vista na seção 3.6:

$$\bar{v} = \mu \bar{E} \therefore \frac{\bar{J}}{nq} = \mu \bar{E} \quad \text{Equação 7.7}$$

e usando a  $\bar{J} = \sigma \bar{E}$ , encontra-se a mobilidade Hall:

$$\mu = R_H \sigma \quad \text{Equação 7.8}$$

### 7.3.3.1 Procedimento Experimental

Para determinar as constantes elétricas nos filmes finos de SnO<sub>2</sub> foi utilizado um eletroímã HV-4H da Walker LDJ Scientific que forneceu um campo magnético de 0,5 T, o qual foi medido com um gaussímetro portátil MG-4D da Walker LDJ Scientific. As medidas de tensão e corrente foram feitas com os mesmos equipamentos e no mesmo porta-amostra descrito na seção anterior. Dessa vez corrente é fornecida entre dois terminais (I<sub>1,4</sub>) e a tensão é lida entre os outros dois terminais livres (V<sub>3,2</sub>), outra medida é realizada invertendo o sentido da corrente (I<sub>4,1</sub>/V<sub>3,2</sub>) e o processo é repetido trocando os terminais de entrada de corrente e leitura de tensão (I<sub>2,3</sub>/V<sub>1,4</sub>; I<sub>3,2</sub>/V<sub>1,4</sub>). Novamente, se repete o mesmo procedimento acima alternando o sentido do campo e, por fim, por meio da média entre as oito tensões medidas se estabelece uma tensão média ou tensão Hall.

Acrescentando aos dados obtidos nas medidas Hall os valores de espessura, têm-se todos os parâmetros necessários para determinação do coeficiente Hall e, conseqüentemente,

da concentração de portadores e mobilidade do semiconductor. A espessura do filme foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, que será descrita nas próximas seções.

## 7.4 XPS

### 7.4.1 Princípios Básicos

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) é uma técnica analítica bastante utilizada para análise da estrutura atômica em camadas superficiais de diferentes materiais, permitindo identificar quais os elementos que compõem o material, sua estequiometria e estado eletrônico.

A XPS baseia-se no efeito fotoelétrico, ejeção de elétrons da superfície de um material após a incidência de fótons. Isso ocorre quando a energia do fóton incidente é suficientemente alta para excitar elétrons ligados a átomos do material, de maneira que estes se tornam livres, sendo emitidos com uma energia característica do elemento ao qual pertenciam. Esses fotoelétrons podem ser coletados por detectores especiais e analisados. Um desenho esquemático de um equipamento XPS é mostrado na Figura 20.

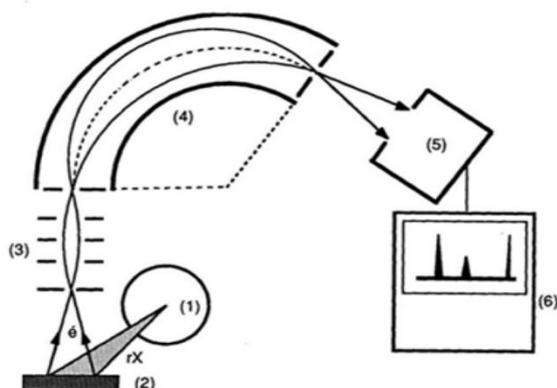


Figura 20: Esquema de um equipamento de XPS em funcionamento mostrando suas principais funções.

Na Figura acima uma fonte de radiação X (1) bombardeia uma amostra (2), os fotoelétrons ejetados da amostra são focalizados por um sistema de lentes eletrostáticas (3) num analisador esférico dispersivo (4). O analisador é formado por duas placas metálicas nas quais é aplicada uma diferença de potencial que cria um campo elétrico em seu interior. Esse campo irá dispersar os elétrons coletados, forçando-os a se deslocar na trajetória descrita pela curva do analisador, de tal forma que apenas os elétrons com uma velocidade (ou energia) específica conseguem alcançar o final da trajetória. Nesse ponto, os elétrons são contados em uma multiplicadora (5), variando o potencial aplicado é possível estabelecer um gráfico da contagem de elétrons em função da sua energia (6). Como cada elemento tem uma energia de ligação, por meio dos picos do gráfico XPS é possível determinar quais os elementos que compõem aquela amostra.

A energia  $E$  dos fotoelétrons analisados no XPS dependerá da energia  $h\nu$  do fóton incidente, da energia de ligação  $E_0$  do elétron no material e da energia perdida  $E_{in}$  durante o trajeto pelo material devido a colisões.

$$E = h\nu - E_0 - E_{in} \quad \text{Equação 7.9}$$

Assim, o espectro XPS é formado por linhas finas devido às colisões elásticas e por um contínuo devido às colisões inelásticas.

## 7.4.2 Procedimento Experimental

A análise da estequiometria dos filmes depositados foi realizada no Laboratório de Análises de Superfícies (Instituto de Química), instalado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UFBA. O equipamento XPS utilizado foi o ESCALAB VG MKII XPS utilizando a radiação X não monocromática de Al K $\alpha$  (1486,6 eV). A raia C1s a 284 eV foi utilizada com referência.

## 7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

### 7.5.1 Princípios Básicos

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma excelente ferramenta de análise da microestrutura de materiais, pois permite ampliar a imagem de uma amostra em até 1.000.000 vezes.

Na MEV um feixe de elétrons é emitido por um filamento de tungstênio e acelerado por uma diferença de potencial dentro de uma coluna de alto vácuo até a amostra. Nesse percurso, o feixe passa por lentes condensadoras, responsáveis pela redução de seu diâmetro e por alinhá-lo em direção a abertura de uma lente objetiva, onde é focalizado sobre a amostra. Antes da objetiva, localizam-se bobinas eletromagnéticas que promovem a varredura da amostra pelo feixe. Os detalhes de um microscópio MEV são mostrados na Figura 21.

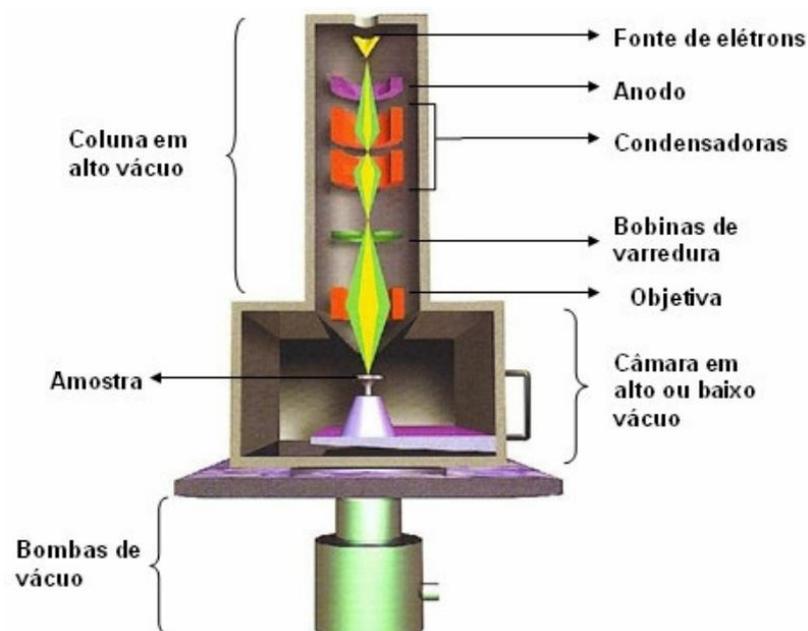


Figura 21: Representação esquemática dos componentes do MEV.

Ao atingir o material, o feixe de elétrons provoca a geração de uma série de sinais provenientes da sua interação com a amostra. Os sinais são emitidos como elétrons (secundários, retro-espalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) ou fótons (fotoluminescentes e raios X) e, então, captados por detectores apropriados, amplificados e processados por um sistema analisador próprio para cada tipo de sinal, formando a imagem. A variedade de sinais emitidos resulta da profundidade de penetração do feixe incidente na amostra, conforme mostrado na Figura 22. Para a obtenção da imagem são captados elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos.

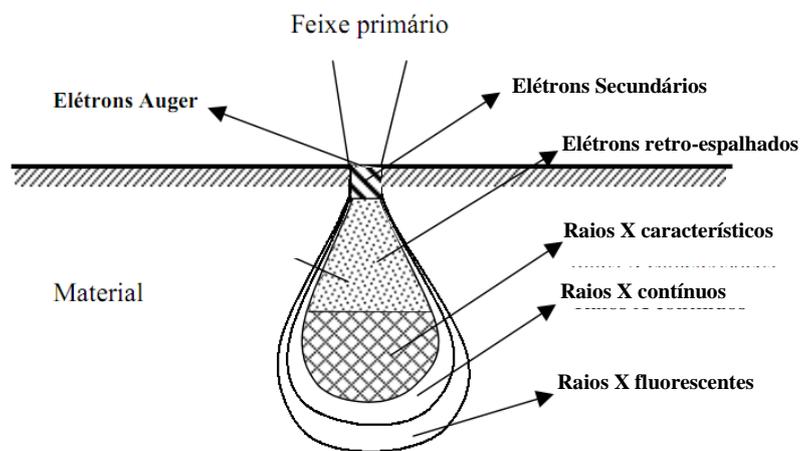


Figura 22: Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primário com a amostra.

- Elétrons Primários – São aqueles gerados pelo MEV e que incidem sobre a amostra.
- Elétrons Secundários – São os elétrons que resultam da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Na colisão inelástica os elétrons do feixe transferem energia para os elétrons das últimas camadas da amostra que são removidos do átomo e passam a se movimentar através do material podendo ser absorvidos novamente pelos átomos adjacentes. Mas, caso isso ocorra próximo à superfície do material, numa profundidade de aproximadamente 10 nm, esses elétrons são ejetados da amostra. Os elétrons arrancados são de baixa

energia, por convenção, inferior a 50 eV, e o contraste entre as imagens resulta na topografia do material, onde os picos são brilhantes e os vales escuros.

- Elétrons retro-espalhados – São elétrons do feixe primário que, ao chocarem-se elasticamente com o núcleo do material, são ejetados. Estes elétrons, que por convenção, têm energia que variam entre 50 eV e a voltagem de aceleração do feixe primário, apresentam um grande volume específico de interação e uma imagem com menor resolução que as geradas pelos elétrons secundários. Os elementos do material com números atômicos mais elevados retro-espalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes, dessa forma a imagem demonstra a diferença na homogeneidade da amostra.

## 7.5.2 Procedimento Experimental

As imagens MEV em vista superior e seção transversal dos filmes finos de SnO<sub>2</sub>/vidro foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife. O equipamento utilizado foi um FEI QUANTA 200.

## 7.6 Espectroscopia de Dispersão de Energia

### 7.6.1 Princípios Básicos

Geralmente acoplada ao microscópio de varredura eletrônica, a espectroscopia de dispersão de energia (EDS) permite avaliar qualitativamente e quantitativamente a estrutura química do material em áreas da ordem de micrometros. Isso é possível, por meio da análise dos raios X característicos que resultam da interação entre o feixe primário e a amostra. Os raios X são primariamente detectados por um semicondutor e então convertidos em contagem

eletrônica por um analisador multicanal. A amplitude do pulso é proporcional à energia do fóton X, o que permite realizar uma contagem, discriminando os fótons em função de sua energia. O valor acumulado desta contagem é que irá formar um padrão espectral do perfil químico do material. A análise quantitativa ocorre pela comparação com padrões de concentrações de elementos químicos já conhecidos.

Quando um elétron, do feixe de elétrons primário, ao interagir inelasticamente com o material, arranca elétrons de camadas mais internas de seus átomos (K, L, M, N) acaba por deixar estes átomos excitados. Os elétrons das camadas superiores tendem a decair para o nível energético do elétron arrancado. Por serem mais energéticos, ao decair liberam energia na forma de fótons de raios X. Tendo cada elemento seu padrão específico de diferença de energia entre duas camadas eletrônicas, os raios X emitidos são bem característicos e podem identificar de qual elemento provêm. Dessa forma, é possível montar um espectro identificando quais elementos formam o material.

## 7.6.2 Procedimento Experimental

A análise composicional por EDS dos filmes finos fabricados foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife.

## 7.7 Microscopia de Força Atômica

### 7.7.1 Princípios Básicos

A microscopia de força atômica (AFM) fornece uma boa análise topográfica de materiais. O princípio de funcionamento baseia-se na medida da força de interação entre a superfície da amostra avaliada e uma ponta de prova. A ponta de prova é fixa sobre uma alavanca de constante elástica conhecida, chamada de cantilever, e quando próxima à superfície é defletida por forças de interação. Essa deflexão é percebida por um sistema de detecção de posição que opera da seguinte forma: um laser de diodo é focalizado por um espelho na superfície refletora do cantilever que direciona o feixe do laser para um fotodetector, conforme Figura 23. Enquanto isso, uma cerâmica piezométrica, na qual a amostra é posicionada, se movimenta fazendo a varredura da amostra. Quando a ponta AFM encontra uma mudança de topografia o cantilever deflete acarretando uma mudança na posição do feixe no detector. Então, o detector transforma essa variação de posição em um sinal de voltagem proporcional ao movimento real do cantilever. Este sinal é enviado a um circuito de realimentação do microscópio, que modifica a posição do scanner piezométrico, ajustando a distância ponta amostra de tal forma que a força de contato se mantém constante. A variação da posição é calibrada com variações de altura, dessa forma, obtêm-se um gráfico com a variação topográfica da superfície da amostra. Outra variação desse sistema de detecção é por manter a altura do scanner constante e fazer a medida apenas da deflexão do cantilever.

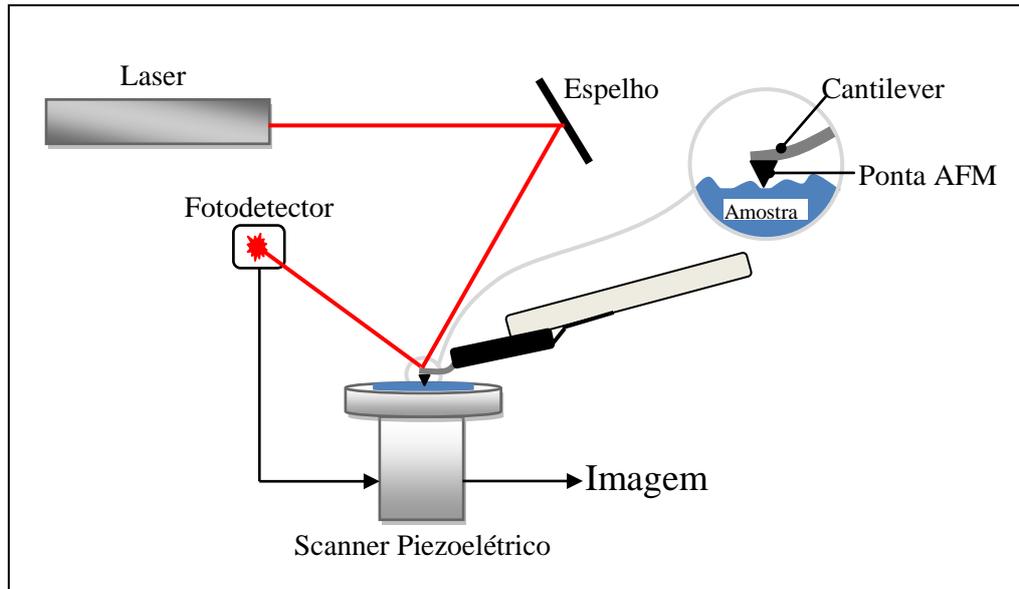


Figura 23: Esquema de um microscópio de força atômica.

### 7.7.2 Procedimento Experimental

A análise topográfica por AFM dos filmes finos fabricados foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife.

# 8 RESULTADOS

---

## 8.1 Introdução

Como descrito na seção 5, foram fabricados dois conjuntos de filmes de SnO<sub>2</sub>:F, o primeiro com uma temperatura de pirólise de 320°C e o segundo com 290°C; onde cada conjunto é formado por filmes preparados com diferentes proporções de flúor em relação ao estanho na solução precursora: 0; 7,5; 12,3; 24,6 e 38,5%. No entanto, com base nas medidas elétricas (ver seção 7.5), algumas desses filmes foram descartados, restando apenas os de proporção 0, 7,5 e 12,3% para 320°C e os de proporção 0, 7,5, 24,6 e 38,5% para 290°C.

Avaliou-se também a influência da configuração do equipamento de spray pirólise na qualidade dos filmes depositados. Para isso, mantendo uma temperatura de 320°C e uma proporção de 7,5% de flúor, duas configurações foram montadas: 1) funil de vidro a 0,5 cm da placa metálica (7,5.1), essa configuração foi a mesma utilizada em todas os outros ensaios; 2) funil de vidro a 0,2 cm da placa metálica (7,5.2). A tabela 1 indica as principais características das condições de fabricação dos filmes de SnO<sub>2</sub>.

**Tabela 1: Correspondência entre o nome das amostras e as condições de fabricação.**

<b>Amostra</b>	<b>Flúor (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Distância Funil/Placa (cm)</b>
0F2T	0	290	0.5
0F3T	0	320	0.5
7F2T	7,5	290	0.5
7.1F3T	7,5	320	0.5
7.2F3T	7,5	320	0.2
12F3T	12,5	320	0.5
24F2T	24,6	290	0.5
38F2T	38,5	290	0.5

## 8.2 Propriedades Composicionais

### 8.2.1 Medidas XPS

No espectro XPS apenas os fotoelétrons que conseguem sair do material sem perder energia formam os picos de foto-emissão de interesse, os que saem do material após uma colisão inelástica fazem parte da contagem de fundo do espectro. Como a faixa de energia é da ordem de 1 keV, os fotoelétrons elásticos são oriundos de uma camada de cerca de 10 nm de profundidade (em torno de 100 camadas atômicas) e revelam qual a estequiometria dos filmes.

Os espectros XPS dos filmes fabricados com e sem dopagem com flúor são mostrados nas Figuras 24. Em todos os espectros os elementos característicos do óxido depositado, Sn e O, estão presentes, além do C, Si e Cl. O carbono pode ser devido a resíduo orgânico da solução ou mesmo proveniente da contaminação por matéria orgânica do meio ambiente, para uma determinação mais clara seria necessário um perfil da concentração do elemento com a profundidade do filme, método que não está disponível no momento. A presença de silício nos espectros indica que os filmes estão pouco uniformes, com presença de buracos, isso se deve principalmente a falta de uniformidade do fluxo da solução precursora sobre o substrato durante a preparação das amostras.

A Tabela 2 apresenta o pico de emissão de cada elemento bem como a sua concentração para cada filme fabricado. A energia de ligação do pico Sn3d em torno de um valor médio igual a 486,8 eV corresponde a ligação tipo SnO<sub>2</sub> ou SnO visto que suas energias de ligação são similares (8) (30) (31) e, como esse se apresenta perfeitamente gaussiano, pode indicar que não há a formação de bandas tipo Sn-F. Mas, deve-se considerar ainda que a energia de ligação desse tipo de banda coincide com a da banda Sn-O e, por ser muito menos

intensa, pode estar mascarada (8). No nosso trabalho, apenas na amostra 7F2T foi encontrado o elemento flúor nas análises XPS.

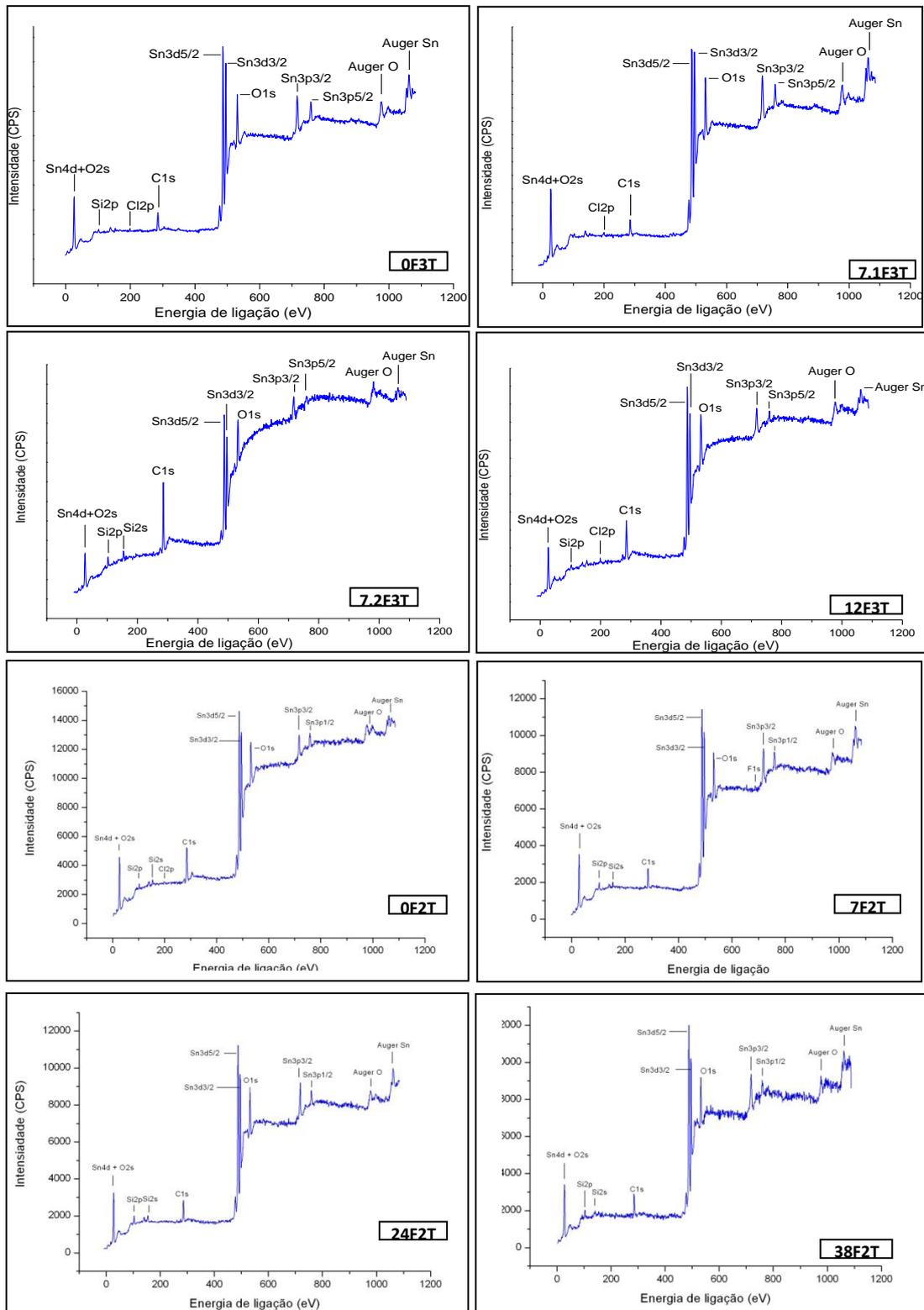


Figura 24: Espectros XPS dos filmes de SnO<sub>2</sub> fabricados com diferentes proporções de flúor e a diferentes temperaturas de pirólise.

**Tabela 2: Concentração de elementos nos filmes de SnO<sub>2</sub> com suas respectivas energias de ligação determinadas por XPS.**

Amostra		0F2T	0F3T	7F2T	7.1F3T	7.2F3T	12F3T	24F2T	38F2T
C1s (1)	eV	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8
	%	34,3	18,5	22,6	14,2	57,8	27,9	24,2	24,8
C1s (2)	eV	287,4	286,4	287,0	286,8	286,3	286,4	286,5	287,3
	%	3,8	3,8	1,5	4,4	5,4	12,1	3,6	2,0
C1s (3)	eV	-	288,3	-	288,9	-	288,5	-	-
	%	-	1,7	-	1,7	-	3,7	-	-
O1s (1)	eV	530,7	530,5	531,2	530,7	530,9	531,1	531,2	531,3
	%	21,3	32,3	27,0	36,1	8,9	17,8	25,1	27,1
O1s (2)	eV	532,7	532,4	532,9	532,5	532,5	532,9	532,8	532,8
	%	13,1	11,1	13,3	8,9	8,9	14,4	15,1	12,9
O1s (3)	eV	535,8	-	-	535,6	533,7	535,0	-	-
	%	2,2	-	-	2,4	2,2	2,9	-	-
Si2p	eV	102,2	101,9	102,3	102,1	102,0	102,3	102,3	102,2
	%	6,2	3,8	8,6	3,1	8,0	4,1	9,0	7,8
Sn3d	eV	486,8	486,7	486,9	486,8	486,7	487,3	487,3	485,7
	%	18,2	27,3	26,0	28,2	8,8	15,4	23,0	25,4
Cl2p	eV	199,6	199,9	-	198,6	-	199,1	-	-
	%	0,9	1,5	-	1,0	-	1,7	-	-
F1s	eV	-	-	685,9	-	-	-	-	-
	%	-	-	1,0	-	-	-	-	-

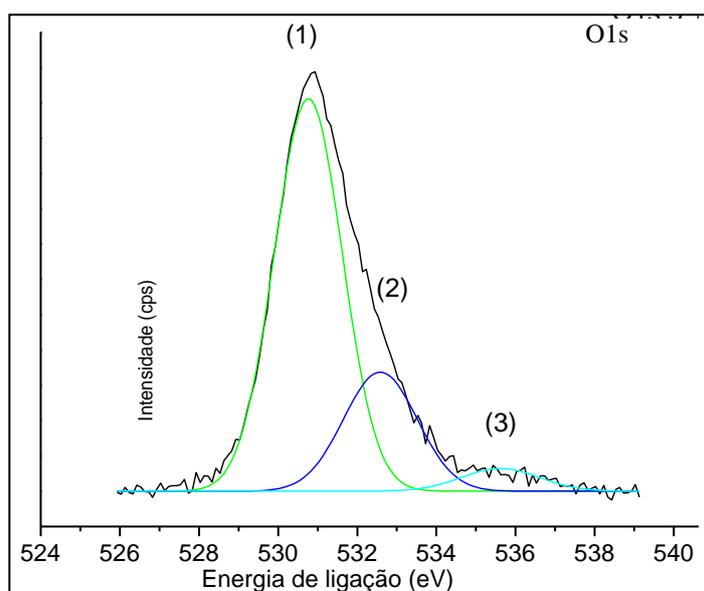


Figura 25: Espectro XPS de alta resolução do pico O1s para a amostra 7.1F3T.

Entre as amostras o pico O1s consiste de 2 ou 3 picos gaussianos, cujo valor médio da energia de ligação está em 530,9 eV (O1s(1)), 532,7 eV (O1s(2)) e 535,0 eV (O1s(3)), a Figura 25 mostra seu espectro em alta resolução para a amostra 7.1F3T. O pico O1s(1) corresponde à ligação Sn-O (6) (30) (31) no SnO<sub>2</sub>, o que confirma a formação de óxido de estanho nos filmes fabricados. Por outro lado, o pico O1s(2) pode corresponder a ligações tipo Si-O (32) ou mesmo a adsorção por grupos hidroxila (30), o pico O1s(3) talvez possa está relacionado com ligações tipo O-C.

## 8.2.2 Medidas EDS

Em comparação com a espectroscopia XPS, durante a EDS o feixe eletrônico tem maior penetração nas amostras e, por isso, é analisada uma região da ordem do micrometro. Visto que a espessura dos filmes determinada por MEV varia de 200 a 700 nm, isso traz o inconveniente dos espectros revelarem informações do filme em conjunto com o substrato, mas, por outro lado, nos mostra o perfil de composição de toda a extensão do filme. Dessa forma, foram realizadas análises EDS dos filmes de SnO<sub>2</sub> e também do substrato de vidro onde foram depositados.

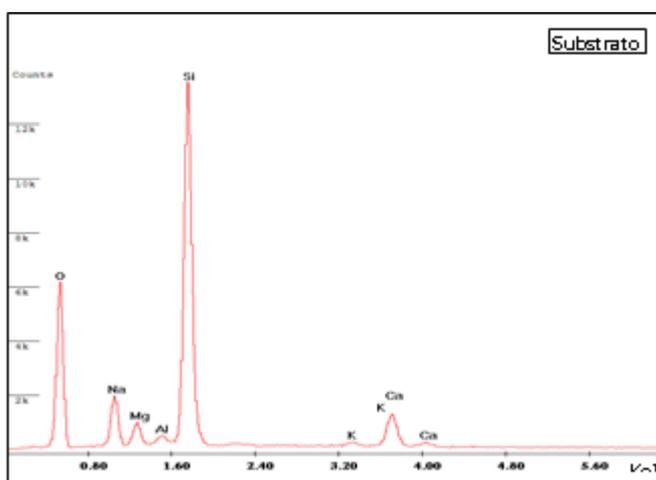


Figura 26: Espectro EDX do substrato de vidro utilizado para depositar os filmes de SnO<sub>2</sub>.

A análise realizada no substrato é mostrada na Figura 26, os elementos encontrados são característicos de um vidro de  $\text{SiO}_2$  com pequenas concentrações de Na, Mg, Al, K, Ca, estes últimos são comumente adicionados ao vidro para lhe conferir maior resistência mecânica e estabilidade as variações de condições atmosféricas. Esse resultado é importante, pois serve como referência durante a análise dos filmes de  $\text{SnO}_2$ , indicando a fonte de possíveis elementos inesperados.

Os espectros EDS para os filmes de  $\text{SnO}_2$  são apresentados nas Figuras 27 e 28 mostrando os picos característicos de cada elemento.

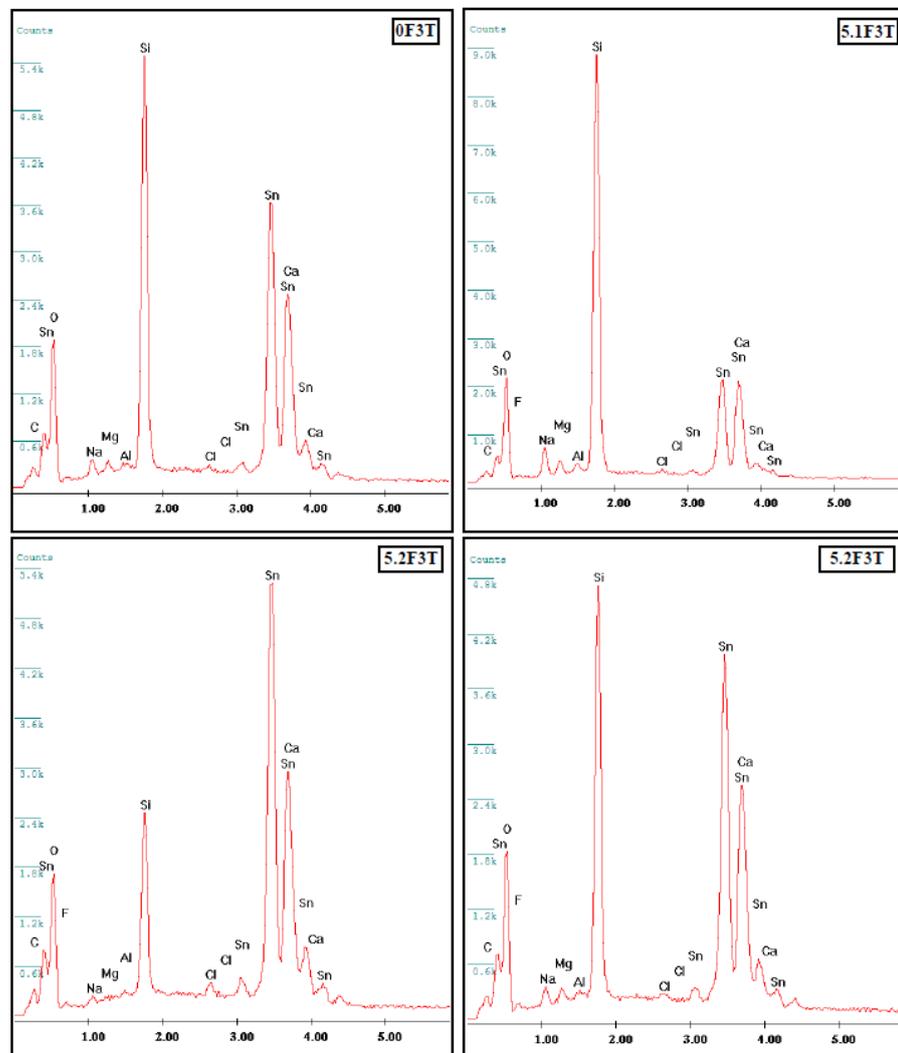


Figura 27: Espectros EDS das amostras de  $\text{SnO}_2$  preparadas a  $320^\circ\text{C}$  com diferentes proporções de flúor.

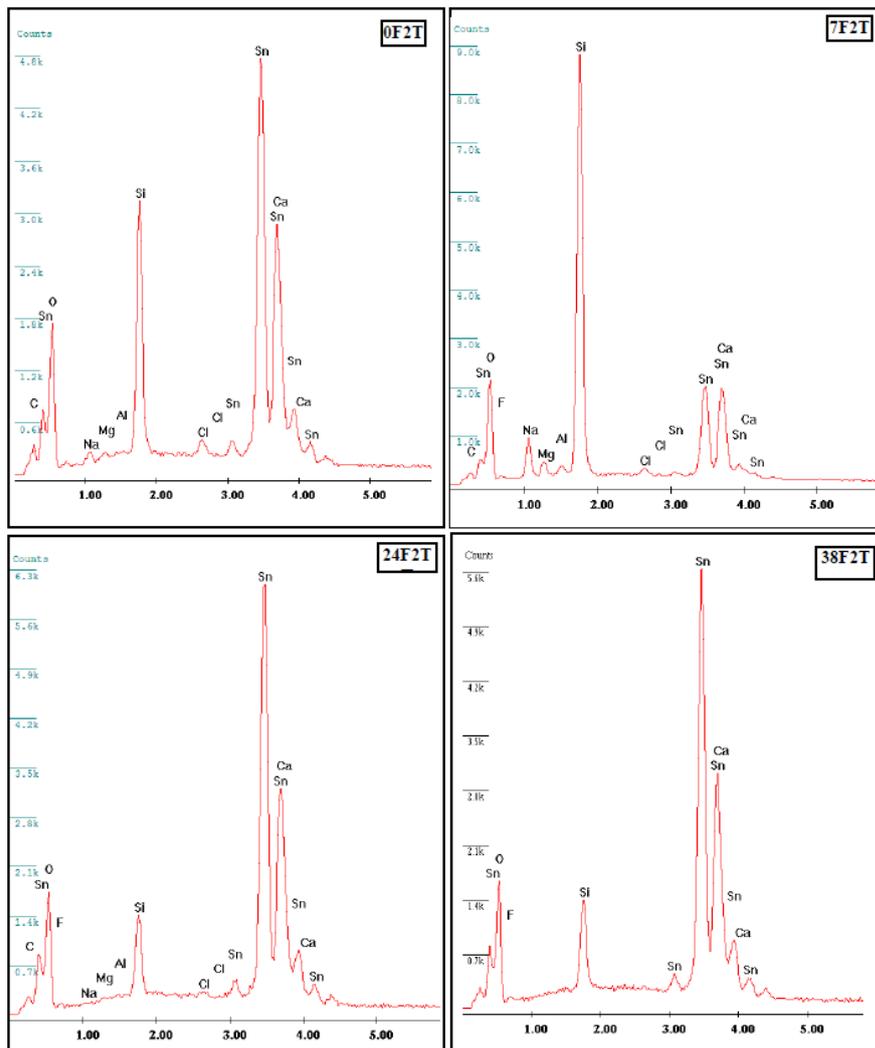


Figura 28: Espectros EDS das amostras de  $\text{SnO}_2$  preparadas a  $290^\circ\text{C}$  com diferentes proporções de flúor.

Além dos elementos que compõem o filme (O, Sn, F, Cl), foram encontrados também a maioria dos compostos do substrato de vidro (Na, Mg, Al, Si, Ca), disso conclui-se que parte do oxigênio encontrado deve-se ao substrato. Diferentemente dos resultados XPS foi encontrado flúor em todos os filmes dopados, provavelmente o filme apresenta uma distribuição desse elemento variável com o perfil de profundidade e, como as medidas EDS varrem todo o filme, foi possível detectá-lo. A Tabela 3 identifica as concentrações dos elementos encontrados nos filmes.

Tabela 3: Concentração de elementos nos filmes de SnO<sub>2</sub> determinada por EDS.

Amostra	0F2T	0F3T	7F2T	7.1F3T	7.2F3T	12F3T	24F2T	38F2T	Substrato de Vidro
<b>MEV (nm)</b>	524,5	297,2	204,0	273,9	507,0	314,7	763,5	700,0	-
<b>C (%)</b>	16,86	15,46	14,12	15,39	16,19	13,56	11,78	-	-
<b>O (%)</b>	47,13	45,78	41,47	41,72	45,90	46,34	53,25	62,49	57,81
<b>F (%)</b>	-	-	1,29	1,01	3,05	1,60	2,49	2,32	-
<b>Na (%)</b>	1,69	2,15	5,25	4,06	2,37	2,19	1,08	-	7,46
<b>Mg (%)</b>	1,07	1,27	1,67	1,56	1,57	1,36	0,98	-	2,62
<b>Al (%)</b>	0,80	0,90	0,91	1,00	1,37	0,89	0,77	-	0,97
<b>Si (%)</b>	12,28	19,46	25,61	25,49	9,69	17,74	5,82	7,41	27,92
<b>Cl (%)</b>	1,00	0,50	0,65	0,42	0,98	0,57	0,33	-	-
<b>Sn (%)</b>	15,61	11,27	5,73	5,98	16,64	12,63	21,11	24,98	-
<b>K (%)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38
<b>Ca (%)</b>	2,75	3,21	3,31	3,38	2,23	3,12	2,39	2,80	2,83
<b>O/(Sn+Si)</b>	1,69	1,49	1,35	1,34	1,74	1,52	1,98	1,92	-

SnO<sub>2</sub>   
 Substrato de Vidro   
 SnO<sub>2</sub> + Substrato

Considerando apenas as ligações SiO<sub>2</sub> e o SnO<sub>2</sub>, estimou-se qual a porcentagem de oxigênio está distribuído entre esses dois materiais. A Figura 29 mostra um aumento da concentração do estanho e do oxigênio que se ligou ao estanho no filme à medida que quantidade de flúor na solução cresce. Ao mesmo tempo, o silício e o oxigênio ligado ao silício decrescem, bem como a taxa de carbono que tende a desaparecer para o filme com maior quantidade de flúor. Observa-se que a relação oxigênio/estanho é favorecida pela alta proporção de flúor na solução.

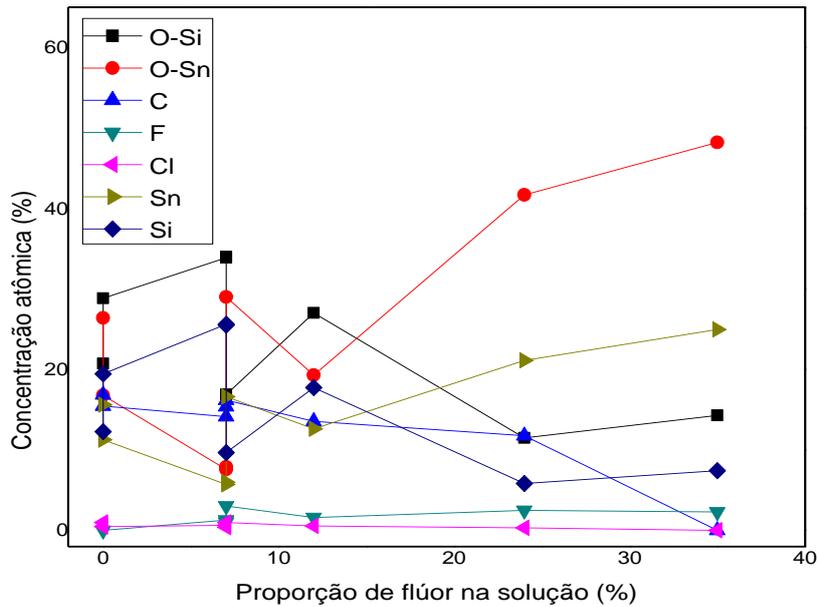


Figura 29: Evolução da concentração atômica no filme como função da proporção de flúor na solução.

Com isso, observa-se que uma alta proporção de flúor na solução:

- Aumenta a taxa de deposição do filme;
- Torna o filme mais denso;
- Elimina o carbono do filme;
- Favorece a estequiometria do material.

Finalmente a taxa estequiométrica ideal, dois átomos de oxigênio para cada átomo de estanho, se aproxima da ideal para os filmes com 24% e 38% de flúor na solução precursora, o que indica que o flúor atua na formação do filme de SnO<sub>2</sub>. A concentração de flúor nos filmes é relativamente baixa (máximo de 3,05%) e com o cloro a concentração do halógeno sobe para 4%.

## 8.3 Propriedades Morfológicas

### 8.3.1 Medidas MEV

As imagens de MEV em vista superior dos filmes finos de SnO<sub>2</sub> são vistas nas Figuras 30 e 31. As superfícies dos filmes mostram-se bem uniformes formadas por pequenos cristalitos densamente agrupados.

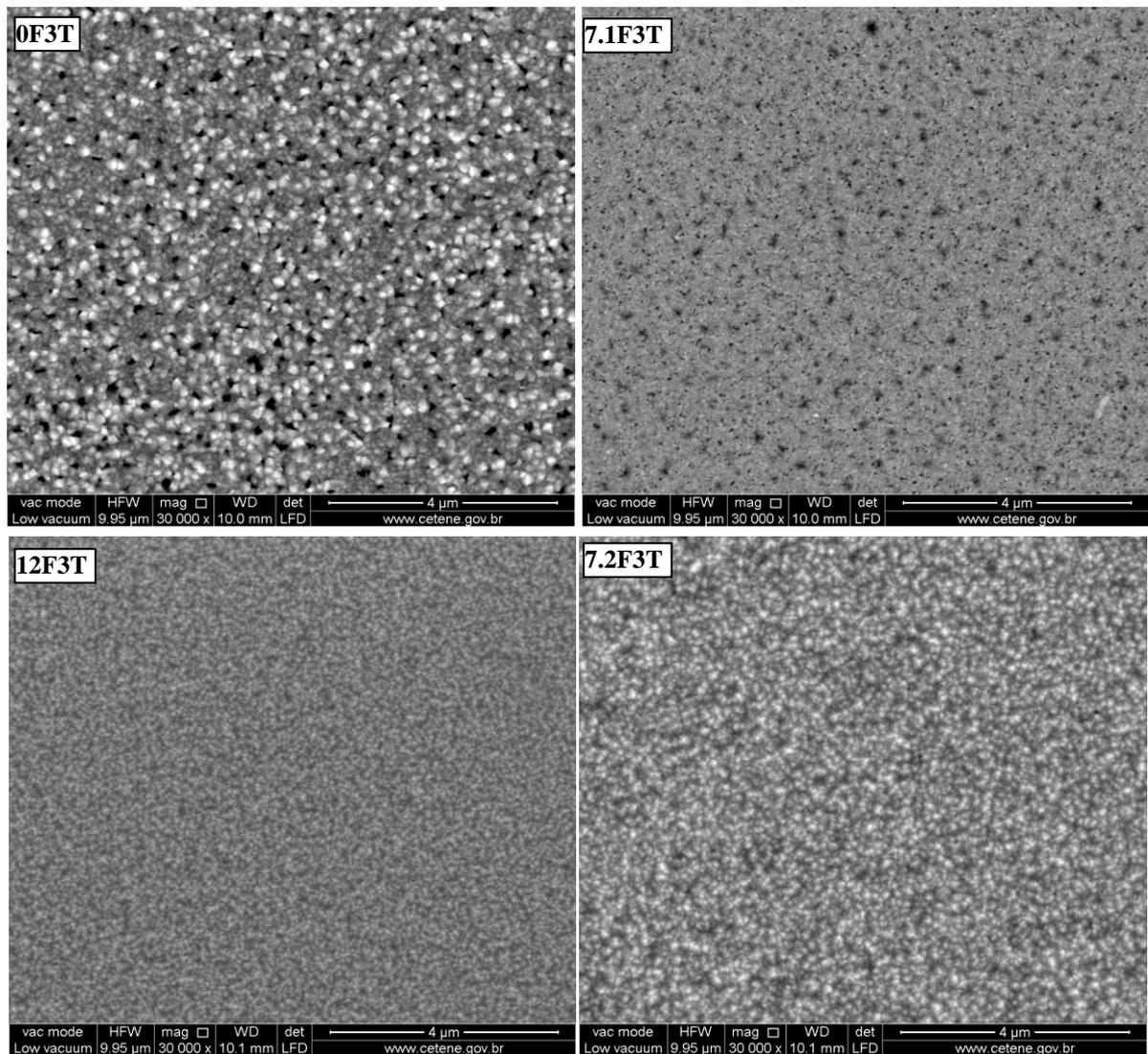


Figura 30: Imagens de MEV das amostras de SnO<sub>2</sub> preparadas a 320°C com diferentes proporções de flúor e uma ampliação de 30.000x.

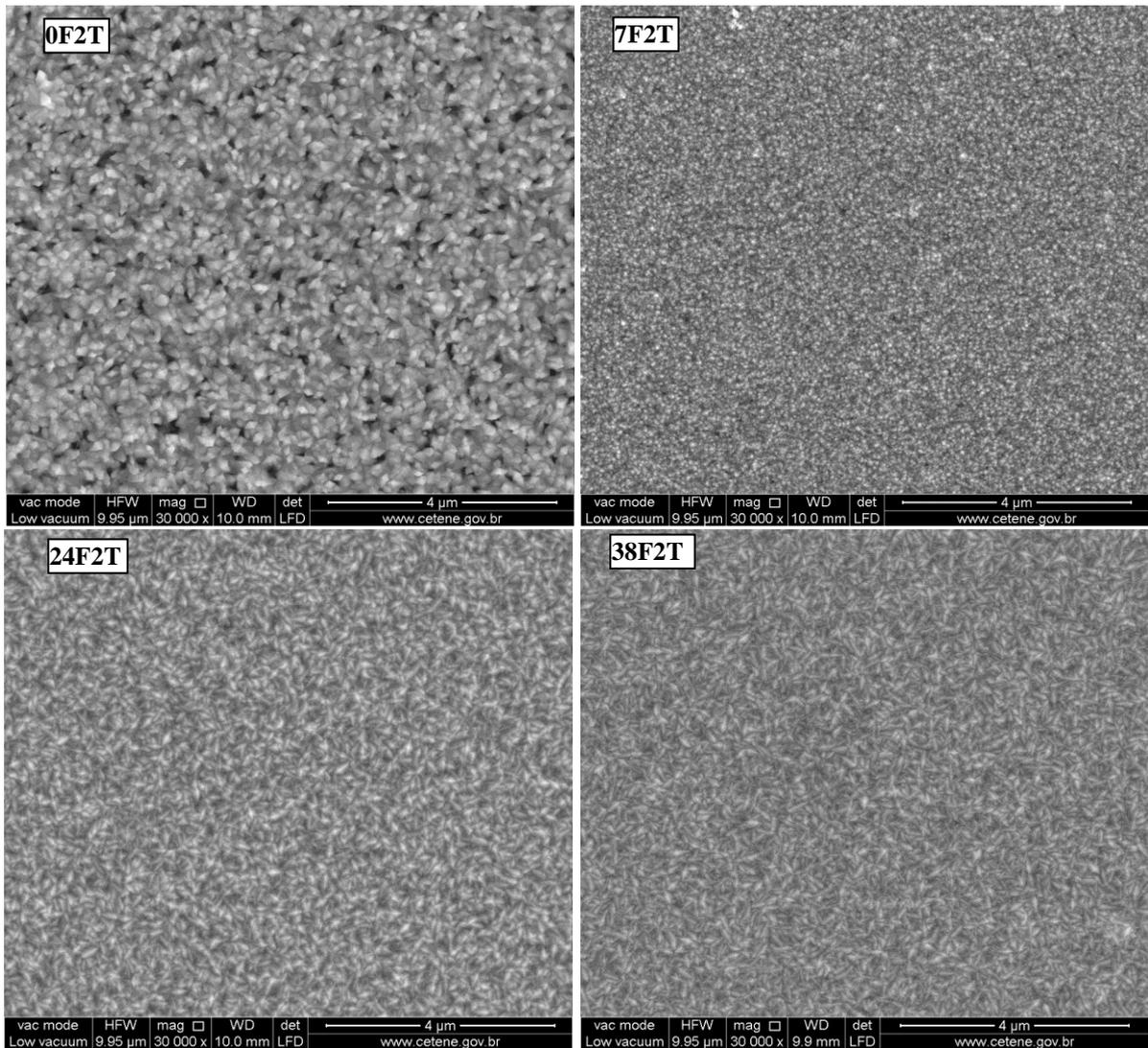


Figura 31: Imagens de MEV das amostras de SnO<sub>2</sub> preparadas a 290°C com diferentes proporções de flúor e uma ampliação de 30.000x.

As imagens MEV mostram que as amostras dopadas são mais densas e sem buracos que aquelas não dopadas (com exceção da amostra 7.1F3T), mais um indício de que o flúor atua na formação do SnO<sub>2</sub>.

O tamanho dos grãos variou entre 100 e 200 nm. Infelizmente, não é possível observar com nitidez o formato dos grãos em todas as imagens, as imagens 7.1F3T, 12F3T e 7F2T estão comprometidas. Mas quanto às outras, observa-se que os grãos das amostras não dopadas são facetados enquanto que os daquelas dopadas têm forma de ponta de agulha. Fica

evidente que a morfologia dos filmes é afetada pela proporção de flúor na solução. Estudos mostram que a variação da espessura e da concentração de flúor no filme altera a microestrutura de filmes de SnO<sub>2</sub> dopados com flúor. Filmes não dopados apresentam cristalitos facetados, por outro lado, os dopados podem apresentar cristalitos em forma de ponta de agulha mergulhados em cristalitos facetados. A distribuição de cristalitos em forma de ponta de agulha nos filmes dopados é aleatória e cresce em filmes com concentrações maiores [15,16].

As medidas de espessura por MEV revelaram filmes com diferentes espessuras que variam tanto com a proporção de flúor na solução quanto com a temperatura de deposição. A Figura 32 apresenta uma imagem transversal do filme 0F2T que possui espessura irregular e buracos em comparação com a imagem do filme 7F2T que se mostra com espessura bem definida e sem buracos. A Tabela 4 lista as principais características obtidas por MEV dos filmes de SnO<sub>2</sub>.

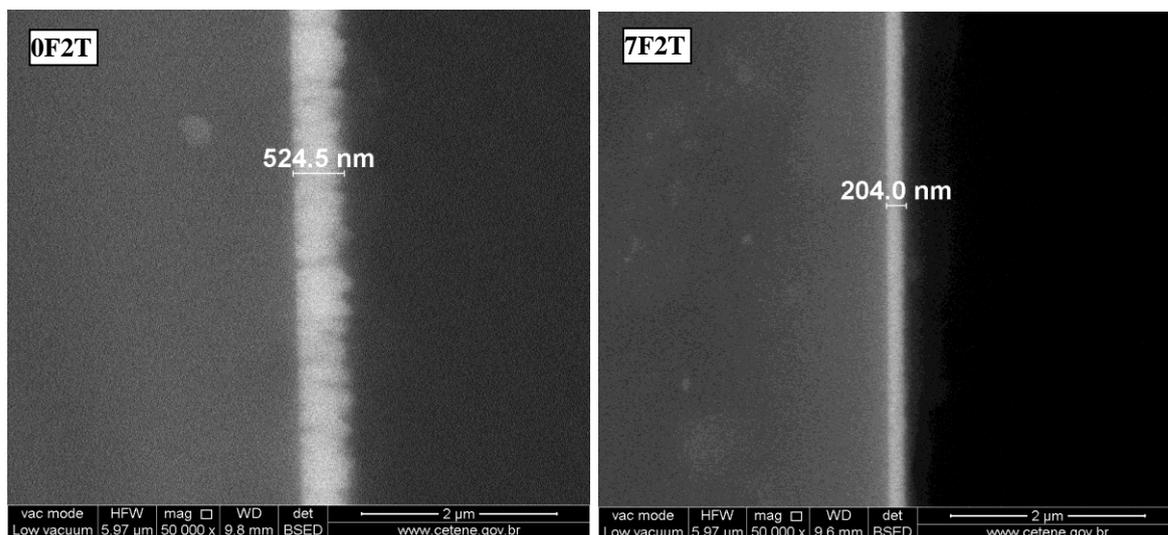


Figura 32: Imagens MEV da seção transversal dos filmes de SnO<sub>2</sub>.

**Tabela 4: Principais características dos filmes de SnO<sub>2</sub> obtidas por MEV.**

Amostra	Espessura (nm)	Grãos (nm)	MEV superior	MEV transversal
0F2T	524,5	200	Substrato visível em certos lugares. Grãos facetados.	Altura do filme variável com alguns buracos
0F3T	297,2	200	Substrato visível em muitos lugares. Grãos facetados.	Imagem não muito nítida.
7F2T	204,0	100	Substrato bem coberto. Filme denso. Formato dos grãos indistinguíveis.	Filme sem buracos.
7.1F3T	273,9	100 – 200	Substrato visível em certos lugares. Formato dos grãos indistinguíveis.	Imagem não muito nítida.
7.2F3T	507,0	100	Substrato bem coberto. Filme denso. Grãos em formato de ponta de agulha mergulhados em grãos facetados.	Altura do filme levemente variável, sem buracos.
12F3T	314,7	200	Substrato bem coberto. Filme denso. Formato dos grãos indistinguíveis.	Filme sem buracos.
24F2T	763,5	200	Substrato bem coberto. Filme denso. Grãos em forma de ponta de agulha.	Filme sem buracos.
38F2T	700,0	100 - 200	Substrato bem coberto. Filme denso. Grãos em forma de ponta de agulha.	Filme sem buracos.

### 8.3.2 Medidas AFM

Com o objetivo de examinar a microestrutura e rugosidade dos filmes em maiores detalhes foi realizada imagens por microscopia de força atômica. As Figuras 33 e 34 mostram imagens AFM de vista superior e topografia dos filmes preparados nas temperaturas de 320 °C e 290°C, respectivamente.

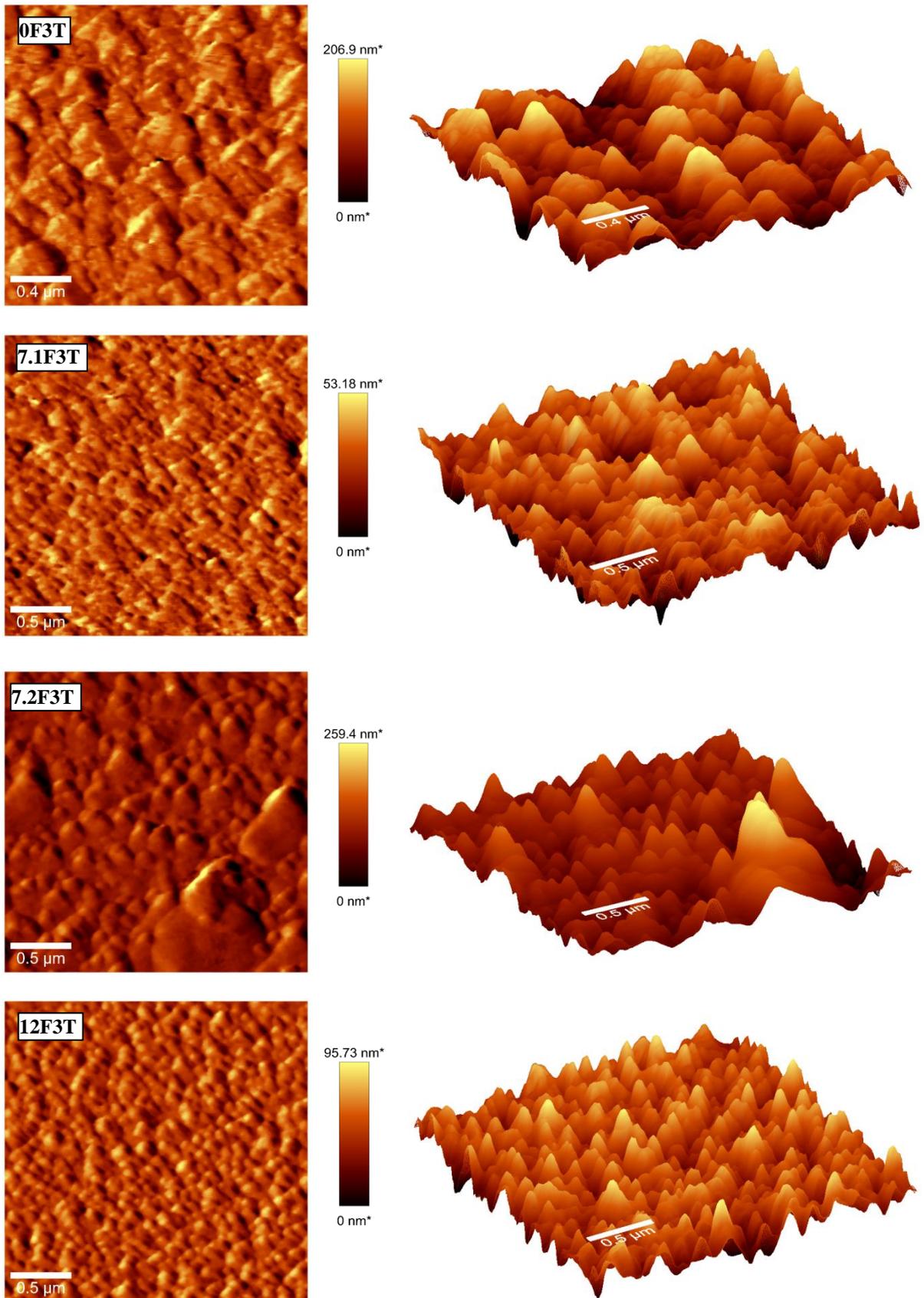


Figura 33: Imagens AFM de vista superior e topografia dos filmes de SnO<sub>2</sub> preparados a 320°C com diferentes proporções de flúor.

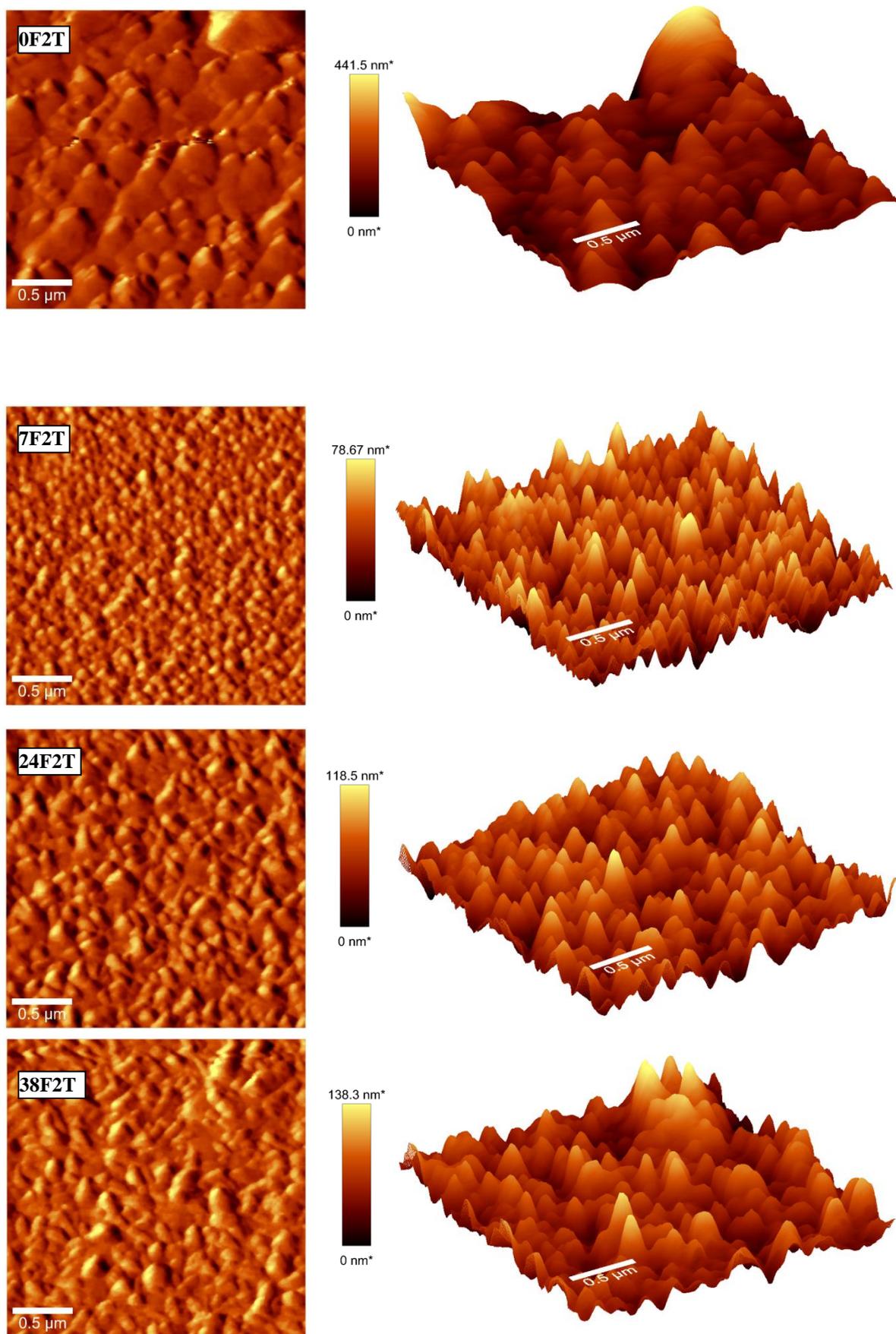


Figura 34: Imagens AFM de vista superior e topografia dos filmes de SnO<sub>2</sub> preparados a 290°C com diferentes proporções de flúor.

Observa-se claramente que a microestrutura dos filmes varia entre eles, para comparar sua rugosidade foi realizado o cálculo da raiz média quadrática (RMS), que indica o quanto os valores medidos se afastam do médio. Esse cálculo foi realizado utilizando um programa de tratamento de dados Witec Project e os resultados são apresentados na Tabela 5. É mostrado que os filmes não dopados apresentam uma estrutura mais suave que a dos filmes dopados que apresentam maior rugosidade (exceção da amostra 7.1F3T), esse comportamento também foi observado em outros trabalhos <sup>[15,16]</sup>. Isso pode ter ocorrido devido à formação de HF durante a reação de pirólise que se fixa a superfície do filme tornando sua estrutura mais granular <sup>[25]</sup>. No entanto para grandes proporções de flúor na solução (amostra 38F2T) a rugosidade diminui drasticamente.

**Tabela 5: Medida RMS da rugosidade dos filmes de SnO<sub>2</sub> obtidas por AFM.**

Amostra	RMS (nm)
0F2T	181
0F3T	107
7F2T	263
7.1F3T	259
7.2F3T	145
12F3T	237
24F2T	258
38F2T	42

## 8.4 Propriedades Óticas

### 8.4.1 Espectroscopia de Transmissão e Reflexão

Medidas de transmissão e reflexão foram realizadas nos filmes fabricados. A partir dos espectros obtidos foram determinados o coeficiente de transmissão e o de reflexão para cada amostra entre a região visível e  $1,6 \mu\text{m}$  no infravermelho próximo.

Os espectros de transmissão e reflexão dos filmes de  $\text{SnO}_2$  são mostrados na Figura 35. Todos os filmes apresentam uma transmitância no visível superior a 70%, enquanto que a resposta na região infravermelha (RI) para a maioria destes decresce gradualmente com o comprimento de onda. Esse comportamento na região infravermelha (RI) é decorrente da absorção dessa radiação pelos elétrons livres no semicondutor e quanto maior a concentração de portadores no filme mais acentuada deve ser essa absorção.

Os filmes de  $\text{SnO}_2$  não dopados apresentam uma boa transmissão em toda a região do espectro considerada, mas a qualidade de transmissão aumenta e é a melhor entre todas as amostras na região infravermelha, isso indica uma baixa concentração de portadores. Diferentemente, os filmes dopados apresentam queda no coeficiente de transmissão a partir de aproximadamente  $0,9 \mu\text{m}$ .

Nos espectros de reflexão é possível perceber as franjas de interferência que ocorrem quando a luz sofre múltiplas reflexões em camadas delgadas como às de filmes finos. Pode-se notar que, entre os espectros, a distância entre dois máximos de reflexão é diferente e isso indica que os filmes têm espessuras diferentes, como já foi confirmado por MEV. A transição transparente/refletor para as amostras não dopadas ocorre em  $1,1 \mu\text{m}$  para a 0F3T e não ocorre para a 0F2T. Entre os filmes dopados a transição transparente/refletor ocorre em aproximadamente  $1,3 \mu\text{m}$ , exceto para o filme 5F2T que não apresenta essa característica.

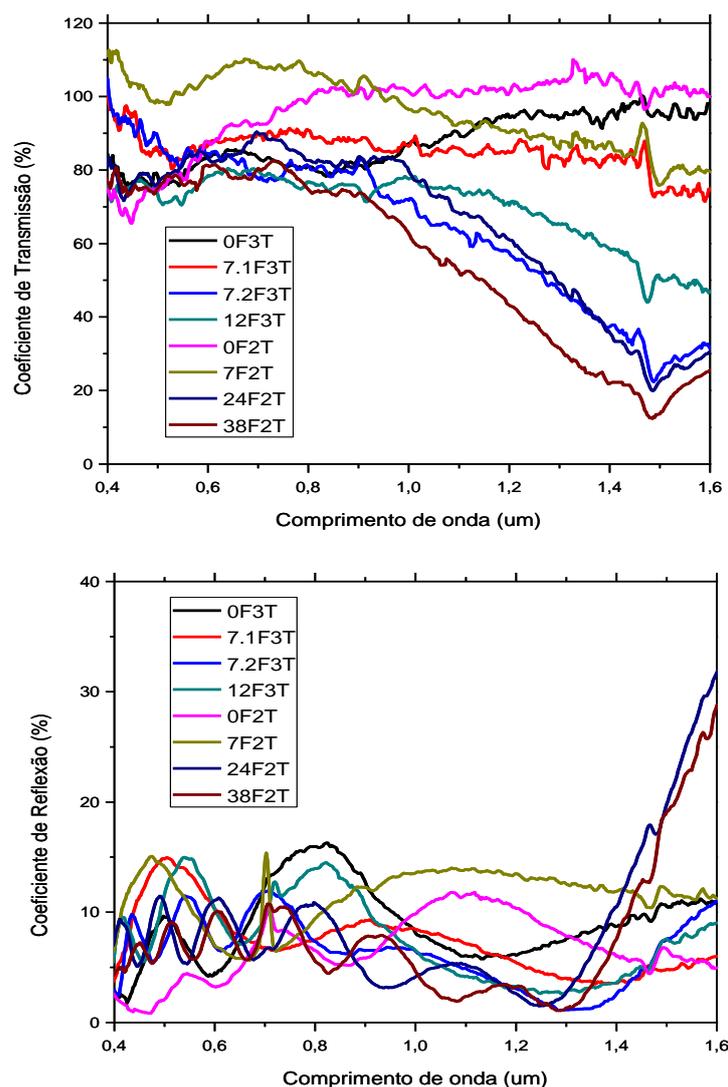


Figura 35: Espectros de transmissão (gráfico superior) e reflexão (gráfico inferior) do SnO<sub>2</sub> com diferentes proporções de flúor.

Comparando os espectros obtidos, a influência da temperatura não se mostrou muito evidente no comportamento espectral das amostras. Por outro lado, um fator bastante significativo é a proporção de flúor na solução precursora que acarreta uma variação da concentração de portadores dos filmes.

Para um entendimento mais completo do comportamento ótico dos filmes preparados será analisado os coeficientes de transmissão e de reflexão determinados segundo o modelo teórico apresentado na seção 5.4.

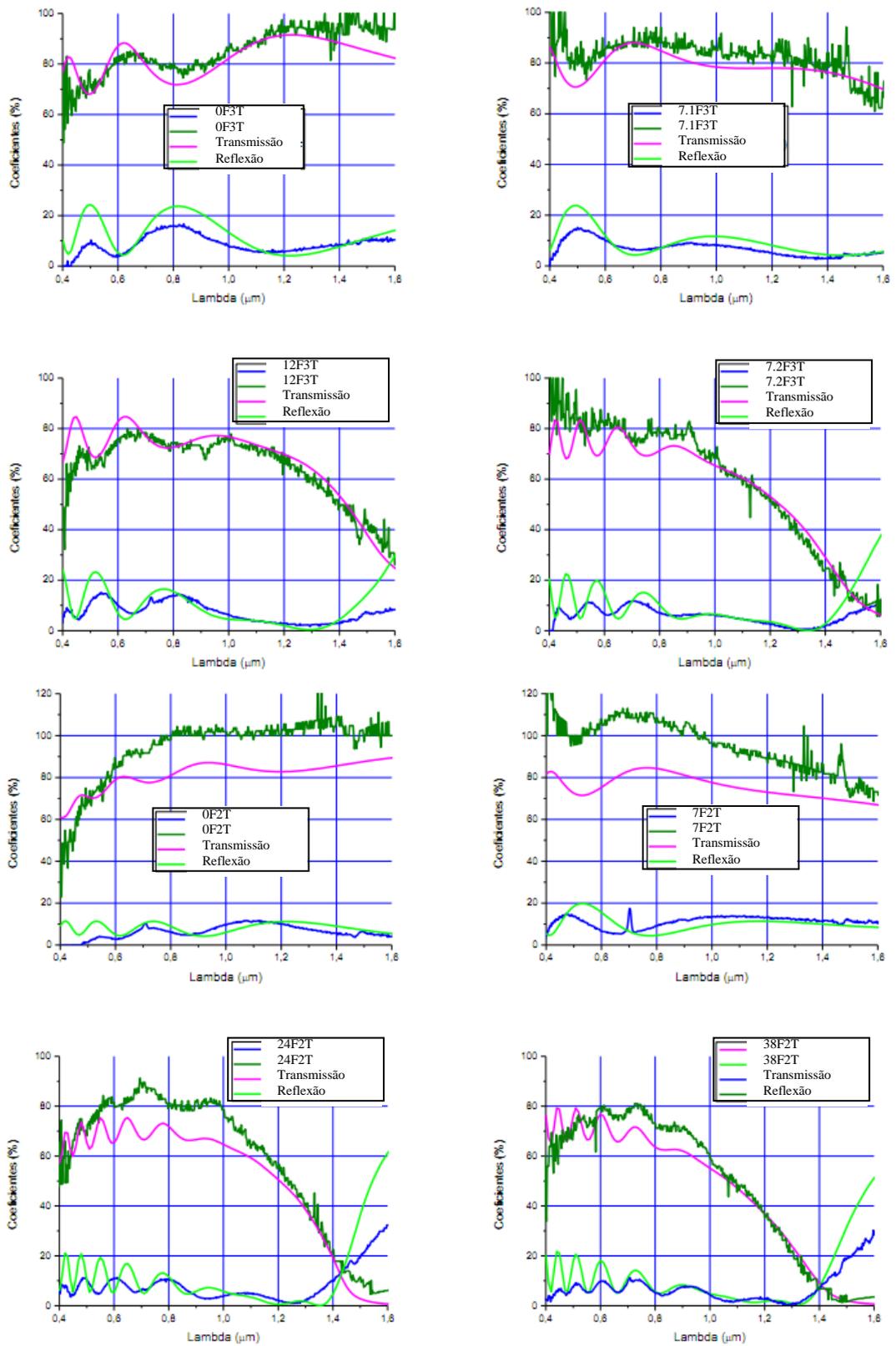


Figura 36: Modelização dos espectros de transmissão e reflexão do SnO<sub>2</sub>.

O acordo entre os resultados experimentais e os cálculos do modelo é bom. A transmissão experimental da série 2T mostrou-se quantitativamente maior que a calculada pelo modelo, de fato, os dados experimentais mostram-se superiores ao que deveriam ser realmente, provavelmente a área delimitada durante a transmissão das amostras foi maior que aquela delimitada para a fonte luminosa. A Tabela abaixo apresenta os parâmetros utilizados para cada filme no ajuste teórico.

**Tabela 6: Parâmetros de cálculo ajustados para cada filme de SnO<sub>2</sub>.**

Amostra	Banda de Valência		Banda de Condução	
	A <sub>0</sub> (eV <sup>2</sup> )/ N (x10 <sup>22</sup> cm <sup>-3</sup> )	ΔE <sub>0</sub> (eV)/ γ (x10 <sup>14</sup> Hz)	A <sub>1</sub> (eV <sup>2</sup> )/ N (x10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> )	ΔE <sub>1</sub> (eV)/ γ (x10 <sup>14</sup> Hz)
0F2T	200 (14,3)	1,0 (15)	0,0	-
0F3T	330 (23,7)	0,4 (6,0)	0,0	-
7F2T	300 (21,5)	0,5 (7,5)	1,0 (7,2)	0,3 (4,2)
7.1F3T	350 (25,1)	0,2 (3,0)	2,0 (14,4)	0,12 (1,8)
7.2F3T	350 (25,1)	0,1 (1,5)	3,0 (21,6)	0,1 (1,4)
12F3T	370 (26,5)	0,2 (3,0)	3,0 (21,6)	0,09 (1,25)
24F2T	350 (25,1)	0,3 (4,5)	3,2 (22,9)	0,06 (0,9)
38F2T	350 (25,1)	0,1 (1,5)	3,3 (23,7)	0,1 (1,4)

\*O valor da energia de ressonância, E<sub>0</sub>, foi considerado constante e igual a 10 eV.

Os resultados mostram que a densidade de portadores dos filmes obtidos é geralmente elevada (em torno de 25x10<sup>22</sup> elétrons\cm<sup>3</sup> na banda de valência), com exceção da primeira amostra. O alargamento da ressonância traduz o fato do material não ser sempre muito transparente no azul, o que é o caso da primeira amostra. Também dá para perceber que a transparência da amostra no próximo infravermelho é bem controlada pela concentração de portadores livres. Com efeito, a concentração de portadores livres varia de 1 a 3x10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>, seja 0,3 a 1% da concentração de elétrons na banda de valência, correspondendo a 1 a 3% de flúor (ou cloro) no cristal.

Com esses resultados foi possível determinar as propriedades elétricas dos filmes, conforme apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7: Propriedades elétricas dos filmes de SnO<sub>2</sub> determinadas via modelo teórico.**

Amostra	Condutividade (x10 <sup>3</sup> Ω.cm) <sup>-1</sup>	Concentração de portadores(x10 <sup>21</sup> cm <sup>-3</sup> )	Mobilidade (cm <sup>2</sup> /V.s)
0F2T	0	0	0
0F3T	0	0	0
7F2T	1,5	0,72	13
7.1F3T	7,5	1,44	32,5
7.2F3T	13,4	2,16	39
12F3T	14,9	2,16	43,4
24F2T	23,9	2,29	65,1
38F2T	14,8	2,37	39

Outra informação importante que pode ser retirada das medidas óticas é a espessura dos filmes. Por meio da análise das modulações do espectro de reflexão <sup>[7]</sup>, acha-se a relação:

$$e = \frac{I}{2 \cos \beta} \cdot \frac{\lambda_k \cdot \lambda_{k+1}}{\lambda_{k+1} \cdot n \lambda_k - \lambda_k \cdot n \lambda_{k+1}} \quad \text{Equação 8.1}$$

onde  $e$  é a espessura do filme,  $\beta$  é a inclinação dos raios dentro do filme,  $\lambda_k$  e  $\lambda_{k+1}$  são os comprimentos de onda para dois máximos de reflexão subsequentes,  $n$  é o índice de refração no meio determinado via modelo teórico. As medidas obtidas são apresentadas na Tabela 8, pode-se observar que filmes mais espessos são obtidos para as maiores proporções de flúor.

**Tabela 8: Espessura dos filmes via medidas óticas.**

Amostra	Espessura (nm)
0F2T	450
0F3T	290
7F2T	180
7.1F3T	220
7.2F3T	530
12F3T	340
24F2T	590
38F2T	750

## 8.5 Propriedades Elétricas

As principais propriedades elétricas dos filmes finos de SnO<sub>2</sub>:F apresentadas são: coeficiente Hall, concentração de portadores, mobilidade, determinadas por Efeito Hall, e condutividade, determinada pelo método de Van der Pauw. O coeficiente Hall medido apresentou um sinal negativo, confirmando a formação de um semicondutor do tipo n, que é o caso do SnO<sub>2</sub> puro ou dopado. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 9: Propriedades elétricas dos filmes de SnO<sub>2</sub>.**

Amostra	Espessura (nm)	Condutividade ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	Concentração de portadores ( $\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ )	Mobilidade ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
0F2T	524,5	69	0,88	0,491
0F3T	297	95	1,47	0,403
7F2T	204	143	61,3	0,014
7.1F3T	273,9	120	13,8	0,054
7.2F3T	507	151	4,84	0,195
12F3T	314,7	102	7,4	0,086
24F2T	763,5	709	4,53	0,978
38F2T	700	1000	5,71	1,08

Como anteriormente mencionado, alguns filmes fabricados foram descartados com base nas medidas elétricas. Para realizar essas medidas é necessário a determinação de 8 resistências pela aplicação de corrente entre os diferentes terminais da amostra (conforme descrito na Seção 6.3). O valor das oito resistências tem que ser semelhantes visto que a corrente aplicada é a mesma em todos os terminais, quando isso não ocorre indica a presença de defeitos na amostra, tais como buracos ou irregularidade na espessura, e não é possível determinar de maneira confiável as propriedades elétricas. Algumas amostras apresentaram discrepâncias entre as oito resistências medidas e, por isso, foram descartadas.

Entre os filmes analisados os principais características observadas foram:

- A condutividade tende a aumentar com o incremento da proporção de flúor na solução precursora até  $1000 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ .

- A concentração de portadores não apresenta uma variação coerente, com dois máximos para as amostras 7F2T e 7.1F3T, que apresentam características metálicas. Estas são as amostras que apresentam a maior deficiência em oxigênio.
- Com exceção das duas amostras citadas, a mobilidade Hall varia entre 0,08 e 1,08 cm<sup>2</sup>/V.s.

# 9 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

A determinação das condições ideais para fabricação de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados ou não dopados com flúor é de fundamental importância para o desenvolvimento de um material com boa qualidade. No método de spray pirólise, as condições mais importantes são: limpeza do substrato, temperatura de pirólise, concentração dos precursores e fluxo da solução sob o substrato. Portanto, nesse trabalho buscou-se desenvolver uma rotina para fabricação de filmes com boa transparência no visível e alta condutividade.

Com a rotina de spray pirólise desenvolvida foram obtidos filmes finos cujos espectros XPS confirmam que são de SnO<sub>2</sub>. Análises da composição indicam que o papel do flúor nos filmes produzidos não se limita apenas à dopagem, este participa também da formação do SnO<sub>2</sub> no vidro. A Figura 29 mostra claramente que a estequiometria do filme é beneficiada pelo aumento da proporção de flúor na solução precursora, pois: a quantidade de estanho e do oxigênio ligado ao estanho cresce, alcançando um valor próximo do ideal O:Sn = 2:1 para os filmes com 24% e 38% de flúor; reduz a quantidade de carbono no filme; aumenta a taxa de deposição; favorece a formação de filmes mais espessos e com maior densidade. Uma hipótese levantada é a de que o NH<sub>4</sub>F se decompõe nas proximidades do substrato, formando uma nuvem de HF nessa região que acaba por atacar o vidro, favorecendo a deposição do filme.

Na maior parte das nossas análises XPS não foi detectado o elemento flúor (com exceção da amostra 7F2T). Outros estudos encontram as mesmas dificuldades nesse tipo de detecção, apenas em 2006 foi relatado a detecção por XPS de concentrações significativas de flúor em filmes finos de SnO<sub>2</sub> preparados por spray pirólise (6). Nesse relato a concentração de flúor na solução precursora (F/Sn) variou de 0 - 2,5% e apenas a amostra com maior concentração apresentou um sinal detectável correspondente ao pico F1s em 684,4 eV. O

estado químico do pico F1s foi atribuído à ligação Sn-F e a taxa F/Sn do filme detectada por XPS foi de 2%. Outro estudo (8) utilizando uma taxa F/Sn de 80% na solução precursora encontrou por XPS uma taxa F/Sn nos filmes finos de 2 - 7,5%, variável com a temperatura de recozimento. Isso mostra que, mesmo com grandes concentrações de flúor na solução precursora, a relação F/Sn pode ser pequena no filme final e que esta pode ser afetada por outros fatores como, por exemplo, o recozimento.

Um bom método de identificação do flúor nos filmes de óxido de estanho é a análise da reação por ressonância nuclear (RNR), que consiste no bombardeamento dos filmes com prótons de diferentes energias detectando os raios  $\gamma$  produzidos pela reação nuclear, a quantidade de raios produzidos é diretamente proporcional à concentração de flúor e a energia usada é proporcional à espessura do filme. Uma análise do perfil de flúor com a profundidade do filme por RNR (6) (Figura 37) revelou que a quantidade de flúor é menor nas proximidades da superfície do filme do que na interface filme/substrato, tendo um máximo dentro do filme. Observou-se também que o perfil da quantidade de F dentro do filme varia com a concentração de flúor na solução precursora e também com a espessura do filme, amostras de menor espessura tendem a ter uma maior concentração de flúor próxima a sua superfície (6) (8).

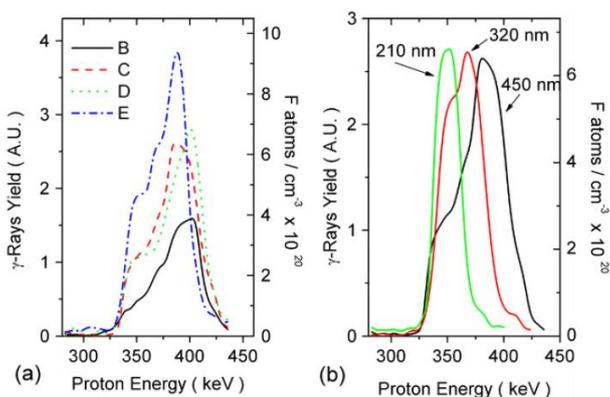


Figura 37: Perfil de profundidade por RNR. a) filmes com espessuras de 450 nm preparados com diferentes concentrações de flúor na solução precursora B = 0,05%; C = 0,5%; D = 1%; E = 2,5%. b) Série com diferentes espessuras de FTO com concentração C. Figura extraída da referência [6].

Visto que a sensibilidade do XPS ao flúor é alta, para explicar o fato de não ter sido detectado esse elemento em nossos filmes surge à hipótese de que a concentração de flúor é variável com o perfil de profundidade da amostra, sendo mais concentrado no seu interior que na sua superfície, inclusive a única detecção apresentada foi justamente para a película 7F2T, que é a de menor espessura, 204 nm. Essa hipótese é corroborada pela detecção de flúor nas medidas EDS, que possui uma penetração da ordem do micrometro, varrendo todo filme, dessa forma, pôde revelar quantidades significativas do dopante. Os espectros EDS dos filmes de SnO<sub>2</sub>:F, quando comparado às medidas XPS, mostraram-se mais eficientes na detecção do flúor.

Outro fator importante no processo de fabricação do SnO<sub>2</sub> é o papel do cloro como dopante. Esse elemento foi detectado na maioria das amostras tanto nos espectros XPS quanto no EDS e deve-se ao precursor SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O utilizado na fabricação do filme. Como possui o mesmo número de elétrons na última camada atômica que o flúor, pode então ter a mesma influência que este na condutividade do SnO<sub>2</sub>. De fato, como foi discutido na Seção 3.4, estudos teóricos (Tenilson Souza da Silva, comunicação privada) demonstram que o cloro teria um potencial de dopagem semelhante ao do flúor.

A transmitância e refletância dos filmes variam tanto com sua espessura quanto com a quantidade de flúor na solução precursora, geralmente, quanto mais espesso menor a transmitância do filme. A inserção de flúor na amostra reduz sua transmitância no infravermelho ao mesmo tempo em que aumenta sua refletância, esse comportamento está associado à interação da radiação com os elétrons livres na banda de condução do material. Fazendo uma comparação entre os filmes vê-se que os dois com maior proporção de flúor na solução precursora mostraram-se mais eficientes, visto que apresentam melhor estequiometria, condutividade e boa transparência à região visível.

Comparando as medidas de espessura dos filmes realizadas via método ótico com aquelas determinadas por MEV (Tabela 10), observa-se que seus valores são bastante próximos (com exceção da amostra 24F2T). Dessa forma, os espectros óticos dos filmes apresentam-se como uma ferramenta útil e eficiente para a determinação de suas características estruturais.

**Tabela 10: Comparação entre espessuras medidas via método ótico e MEV.**

Amostra	Ótico (nm)	MEV
0F2T	450	524,5
0F3T	290	297,2
7F2T	180	204,0
7.1F3T	220	273,9
7.2F3T	530	507,0
12F3T	340	314,7
24F2T	590	763,5
38F2T	750	700,0

As análises de microestrutura revelam que o formato do grão, densidade e rugosidade dos filmes são afetados pela dopagem com flúor. Os filmes não dopados, geralmente, são menos densos e rugosos, possuindo grãos facetados enquanto que os dopados possuem grãos em formato de ponta de agulha mergulhados em grãos facetados. Essas propriedades morfológicas por sua vez acabam por influenciar as propriedades elétricas dos filmes.

As propriedades elétricas dos filmes foram determinadas por dois tipos de métodos: elétrico e ótico (ver Tabela 11). A comparação entre os resultados denota diferenças interessantes: as concentrações de portadores se aproximam, enquanto que as condutividades (ou mobilidades) são bem distintas. Para compreender esses resultados é necessário considerar a natureza de cada um dos métodos. Primeiramente será analisado o método elétrico. Nesse caso, as medidas são realizadas por contato direto com o filme e a estrutura

morfológica do filme, tais como: grãos em contato ou não, filme mais ou menos espessos, interferem diretamente na medida.

**Tabela 11: Comparação entre as medidas elétricas obtidas com método ótico e elétrico.**

Amostra	Medidas Óticas		Medidas Elétricas	
	$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$	$n \times 10^{21} (cm^{-3})$	$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$	$n \times 10^{21} (cm^{-3})$
0F2T	0	0	69	0,88
0F3T	0	0	95	1,47
7F2T	1500	0,72	143	61,3
7.1F3T	7500	1,44	120	13,8
7.2F3T	13400	2,16	151	4,84
12F3T	14900	2,16	102	7,4
24F2T	23900	2,29	709	4,53
38F2T	14800	2,37	1000	5,71

A figura 38 estabelece uma relação entre a condutividade medida pelo método elétrico e as propriedades morfológicas do filme. Observa-se que existe uma dependência linear entre a condutividade e a espessura do material, destacando-se dois comportamentos: entre 200 e 500 nm a condutividade mantêm-se praticamente estável, com um leve acríve de  $0,07 (\Omega cm)^{-1}/nm$ ; acima de 500 nm a condutividade aumenta em torno de  $3 (\Omega cm)^{-1}/nm$ . Intercalando esses resultados com as observações de superfície feitas pelo MEV, é possível notar que os filmes mais porosos tendem a ter uma menor condutividade que aqueles mais densos. Além disso, o filme de maior condutividade é aquele que apresenta uma redução acentuada de sua rugosidade, conforme observado nas medidas por AFM. Dessa forma, fica claro que a microestrutura do filme afeta as medidas elétricas obtidas por contato.

Este comportamento pode estar associado à estrutura de empilhamento dos microcristais de  $SnO_2$  formados sobre o vidro: abaixo de 500 nm o contato entre os grãos seria essencialmente horizontal e acima esse contato se efetuaria verticalmente e

horizontalmente; esse contato seria favorecido também em filmes mais densos que nos filmes com buracos. Com um melhor contato entre os grãos, a mobilidade dos portadores no material e, conseqüentemente, a sua condutividade seria beneficiada.

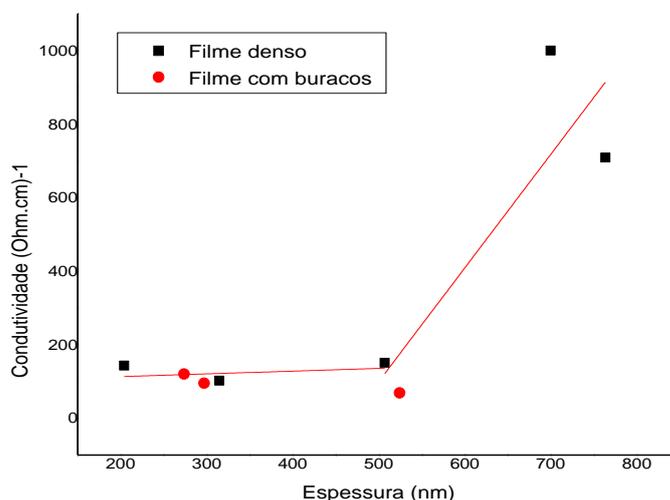


Figura 38: Relação entre condutividade obtida e morfologia do filme de SnO<sub>2</sub>:F.

Por outro lado, as propriedades elétricas obtidas pelas medidas óticas informam sobre a estrutura íntima do material, pois a medida é realizada dentro do grão, desconsiderando os efeitos de sua morfologia. Nesses resultados é possível observar o efeito positivo da dopagem com flúor, aumento progressivo da concentração de portadores dentro do filme com o acréscimo de flúor na solução precursora. Isso está de acordo com os cálculos teóricos apresentados na Seção 3.4, que demonstram que uma dopagem a partir de 3% de flúor com respeito ao oxigênio no SnO<sub>2</sub> faz surgir uma densidade de estados próxima a banda de condução, tornando o material condutor. Também está de acordo com as medidas elétricas, no sentido de que os filmes não dopados possuem um número de portadores claramente inferior à daqueles dopados.

Dessa forma, para uma compreensão mais completa do funcionamento dos filmes finos de SnO<sub>2</sub> é necessário a aplicação de vários métodos, intercalando os resultados.

Uma das dificuldades encontradas no processo de fabricação dos filmes foi a incapacidade de manter um fluxo da solução de spray sobre o substrato de vidro constante e uniforme utilizando como pulverizador um nebulizador comercial. Esse equipamento funciona muito bem ao ser utilizado com soluções de densidade semelhantes a da água, mas para soluções alcoólicas a atomização é muito lenta e produz uma névoa muito menos densa. Isso resulta em um tempo de deposição muito longo de aproximadamente 1 h para cada filme depositado. É possível, que a falta de uniformidade no fluxo da solução precursora tenha influenciado nas propriedades dos filmes produzidos, mas ainda assim, foi possível obter filmes transparentes e condutores.

# 10 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Filmes finos de óxido de estanho não dopados e dopados com flúor foram fabricados pelo método de spray pirólise. Esses filmes foram caracterizados e os resultados obtidos confirmam sua transparência e condutividade, propriedades adequadas à aplicação como eletrodo em células solares.

Todas as análises mostram que a quantidade de flúor na solução precursora afetam as características estequiométricas, óticas, morfológicas e elétricas do  $\text{SnO}_2\text{:F}$ . Inclusive a sua estequiometria é favorecida pelo aumento da concentração do dopante no material, indicando que este também atua na formação do filme. Os melhores resultados foram obtidos para proporções a partir de 24% de flúor na solução precursora.

Foram encontradas algumas diferenças entre as propriedades elétricas dos filmes obtidas pelo método ótico e aquelas obtidas pelo método elétrico. Uma análise aponta que a condutividade medida pelo método elétrico está correlacionada com as características morfológicas dos filmes de  $\text{SnO}_2$ , uma melhor condutividade foi observada entre os filmes mais espessos, mais densos e com menor rugosidade. Sem sofrer influencia das propriedades morfológicas, o método ótico demonstra que a concentração de portadores do filme é melhorada pela dopagem com flúor.

As informações adquiridas e estrutura experimental montada no Laboratório de Propriedades Óticas permitem a reprodutibilidade e fabricação de novos filmes. Mas para avançar no aprimoramento dessa técnica de produção de filmes estão previstos os seguintes passos:

- 1- Substituição do pulverizador da solução precursora por outro que permita um melhor controle no fluxo de spray, tal como um aerógrafo;

- 2- Produção de novos filmes e caracterização;
- 3- Determinação de condições que maximizem a eficiência desse material ao ser aplicado como óxido transparente condutor, como, por exemplo, dopagem e espessura;
- 4- Modelagem dos filmes para um entendimento mais completo de suas propriedades.

# 11 REFERÊNCIAS

---

1. **Silva, M. V. S.** *Estudos de Filmes Finos de CuInSe<sub>2</sub> para Aplicações em Células Fotovoltaicas*. Tese de Doutorado : UFBA, 2010.
2. —. *Estudos de Filmes Finos de SnO<sub>2</sub> por Espectroscopia Infravermelha*. Dissertação de Mestrado : UFBA, 2007.
3. **Zhi, X., et al.** The Morphological, Optical and Electrical Properties of SnO<sub>2</sub>:F Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Surface and Interface Analysis*. 2008, pp. 67-70.
4. **Batzill, M. e Diebold, U.** The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress Surface Science. Progress in Surface Science*. 2005, pp. 41-154.
5. **Memarian, N., et al.** Characterization of SnO<sub>2</sub>:F Thin Films Deposited by an Economic Spray Pyrolysis Technique. *Physica Status Solidi C*. 2010, pp. 2277-2281.
6. **Martínez, A I, et al.** Physicochemical Characteristics of Fluorine Doped Tin Oxide Films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, pp. 5091-5096.
7. **Sing, A. K., et al.** Sources of Electrical Conductivity in SnO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*. 2008, p. 055502.
8. **Akkad, F. E. e Joseph, S.** Physicochemical Characterization of Point Defects in Fluorine Doped Tin Oxide Films. 2012, p. 023501.
9. **Shamalla, K. S., Murthy, L. C. S. e Rao, K. N.** Characterization of SnO<sub>2</sub>:F Thin Films Deposited by an Economic Spray Pyrolysis Technique. *Bull. Mater. Sci.* 2010, pp. 2277-2281.
10. **Canestrato, C., et al.** Strong Inter-Conduction-Band Absorption in Heavily Fluorine Doped Tin Oxide. *Applied Surface Science*. 2008, Vol. 255, pp. 1874-1879.
11. **Magalhães, E. C. S.** *Propriedades Óticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor*. Dissertação de Mestrado : UFBA, 2006.
12. **David, D. G. F., et al.** Desenvolvimento de Superfícies Opticamente Seletivas para Energia Solar Térmica. *Primeiro Congresso Brasileiro de Energia Solar*. 2007.
13. **Silva, M. V. S., David, D. G. F. e Roman, L. S.** Desenvolvimento de Janelas com Superfícies Opticamente Seletivas para Painéis Solares Térmicos Planos. *Segundo Congresso Brasileiro de Energia Solar*. 2008.
14. **Sales, H. B.** *SnO<sub>2</sub> Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel*. Dissertação de Mestrado : UFP, 2009.
15. **Gaiduk, P. I., et al.** Structural Sensing Properties of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Films Deposited by Spray Pyrolysis from a SnCl<sub>2</sub> Precursor. *Applied Physics A*. 2008, pp. 667-670.
16. **Maciel, A. P., Longo, E. e Leite, E. R.** Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanofitas. *Química Nova*. 2003, pp. 855-862.

17. **Freitas, F. E.** *Célula solar de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Preparada por "Spray"- Pirólise Ativada com Corante Orgânico*. Dissertação de Mestrado : UNESP, 2006.
18. **Perednis, D. e Gauckler, L. J.** Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. 2005, pp. 103-111.
19. **Thangaraju, B.** Structural and Electrical Studies on Highly Conducting Spray Deposited Fluorine and Antimony Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films from SnCl<sub>2</sub> Precursor. *Thin Solid Films*. 2002, pp. 71-78.
20. **Caglar, Y., Ilican, S. e Caglar, M.** Single-oscillator Model and Determination of Optical Constants of Spray Pyrolyzed Amorphous SnO<sub>2</sub> Thin Films. *The European Physical Journal B*. 2007, pp. 251-256.
21. **Vijayalakshmi, S., et al.** Physical Properties of Zinc Doped Tin Oxide Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008, p. 035505.
22. **Elangova, E. e Ramamurthi, K.** A Study on Low Cost-High Conducting Fluorine and Antimony-Doped Tin Oxide Thins Films. *Applied Surface Science*. 2005, pp. 183-196.
23. **Elangova, E. e Ramamrthi, K.** Studies on Micro-Structural and Electrical Properties of Spray Deposited Fluorine-Doped Thin Oxide. *Thin Solid Films*. 2005, pp. 231-236.
24. **Vasu, V. e Subrahmanyam, A.** Electrical and Optical Properties of Sprayed SnO<sub>2</sub> Films: Dependence on the Oxidizing Agent in the Starting Material. *Thin Solid Films*. 1990, pp. 973-980.
25. **Rezende, S. M.** *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo : Livraria da Física, 2004.
26. **Chattopadhyay, D. e Rakshit, P. C.** *Basics Electronics*. s.l. : New Age International, 2006.
27. **Kittel, C.** *Introdução à Física do Estado Sólido*. s.l. : LTC, 2006.
28. **Reitz, J. R., Milford, F. J. e Christy, R. W.** *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Rio de Janeiro : Campus Ltda, 1982.
29. **Santos, E. S.** *Medida de Condutividade de Semicondutores à Baixa Temperatura*. Dissertação de Mestrado : UFBA, 2009.
30. **Stefanov, P., et al.** Preparation and Characterization of SnO<sub>2</sub> Films for Sensing Applications. *Journal of Physics: Conference Series 100*. 2008, p. 082046.
31. **Barreca, D., et al.** SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Thin Films by XPS. *Surface Science Spectra*. 2000, pp. 80-81.
32. **Bancroft, G. M., et al.** Toward a Comprehensive Understanding of Solid-State Core-Level XPS Linewidths: Experimental and Theoretical Studies on the Si 2p and O 1s Linewidths in Silicates. *Physical Review B*. 2009, p. 075405.