



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado em Física

Crescimento de Filmes Finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:F}$ por Pirólise de Spray e Caracterização para Aplicação em Células Fotovoltaicas

Por

Tércio Neres dos Santos

Janeiro - 2015

Tércio Neres dos Santos

Crescimento de Filmes Finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{F}$ por Pirólise de Spray e Caracterização para Aplicação em Células Fotovoltaicas

Dissertação DE MESTRADO apresentada ao
Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia
para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire

Coorientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Salvador, março de 2015

Tércio Neres dos Santos

Crescimento de Filmes Finos de SnO₂ e SnO₂:F por Pirólise de Spray e Caracterização para Aplicação em Células Fotovoltaicas

Dissertação DE MESTRADO apresentada ao
Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia
para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em

(Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire)

(Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David)

(Prof. Dr. Marcus Vinicius Santos da Silva)

(Profª. Dra. Lucimara Stolz Romam)

Salvador, 11 de março de 2015

Agradecimentos

A toda minha família e em especial à minha mãe Maria das Graças que sempre esteve presente e me deu suporte com dedicação e sacrifícios nas horas difíceis em toda minha vida acadêmica.

Ao meu orientador Prof. Thierry Lemaire, pela orientação, paciência e amizade que foram indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Denis David, que se mostrou um grande amigo e um grande incentivador à pesquisa para seguir em frente em busca pela ciência.

Ao prof. Marcus Vinicius, pela boa vontade e sempre disposto a ajudar nos momentos de dificuldades e pela constante contribuição nos laboratórios. Agradeço a todos os professores do Instituto de Física da UFBA que colaboraram e me ajudaram na minha formação.

Agradeço ao Instituto de Química e ao técnico Pascal Bargiela. Ao LAMUME e ao técnico Tenilson.

Aos que deram contribuições de diversas formas e em várias etapas da realização da pesquisa: Colegas da pós-graduação e todos os funcionários do Instituto de Física da UFBA que fazem do ambiente de trabalho o nosso segundo lar.

À CAPES e a CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

RESUMO

Filmes finos fabricados com SnO₂ tornaram-se de grande importância tecnológica por possuírem uma alta transparência no espectro visível, alta condutividade elétrica quando dopados com Flúor ou Antimônio, boa estabilidade química e por apresentar as vantagens de baixo custo e empregar materiais que existem em abundância. São amplamente utilizados para uma grande variedade de aplicações, como monitores de tela plana, revestimentos de telas sensíveis ao toque, sensores de gás, janelas inteligentes, sistemas fotovoltaicos, aquecimento de superfície entre outros. O filme de SnO₂ intrínseco tem baixa condutividade elétrica e uma dopagem feita com flúor a partir do fluoreto de amônio permite aumentar a sua condutividade elétrica. Com o objetivo de desenvolver células solares com filmes finos, atuando como eletrodo da célula e ao mesmo tempo como janela óptica seletiva, foi estudada a fabricação de filmes de SnO₂ utilizando o processo químico de pirólise de *spray* com bicos de vaporização. A caracterização óptica e elétrica destes filmes transparentes e condutores de óxido de Estanho (TCO) puro e dopado com concentrações diferentes de Flúor (SnO₂:F) foi realizada. As medidas elétricas mostram que a condutividade tende a aumentar com a concentração de flúor na solução precursora. Análises com MEV mostram a formação de cristais predominantes ao longo do substrato. A espectroscopia óptica mostrou transmissão entre 80% e 90% no espectro visível e reflexão superior a 60% no próximo infravermelho (2,2 μm).

ABSTRACT

Thin films of SnO_2 become of great technological importance because of their high transparency in the visible spectrum, high electric conductivity when doped with fluorine or antimony, good chemical stability and to present some advantages like low cost and use of abundant material. This material is widely used for a great variety of applications, like flat screen monitors, coatings touch screens, gas sensors, intelligent windows, photovoltaic systems, surface heating and other. The intrinsic film of SnO_2 is characterized by a low electric conductivity and doping with fluorine made from ammonium fluoride gives rise to an increase of this electric conductivity. Our objective is to develop solar cells with thin films, and the fabrication of the SnO_2 layer, used as one of the electrodes of the cell and as an optical selective windows, was studied using the chemical process called Spray Pyrolysis with spray nozzles. The optical and electrical characterizations of this transparent and conducting films of pure and doped SnO_2 with different concentrations of fluorine was made. The electric measures show that conductivity grow with the fluorine concentration in the precursor solution. The SEM analyses show rather uniform growing crystals on the substrate superficies. The optical spectroscopy reveal transmission of 80% to 90% in the visible spectrum and greater than 60% in the near infra-red (2,2 μm).

Sumário

Lista das figuras.....	1
Lista das tabelas.....	3
1. CAPÍTULO 1- Introdução	12
2. CAPÍTULO 2- Fundamentação Teórica	15
2.1- Semicondutores	15
2.1.1- Bandas de energia em sólidos	15
2.1.2- Dopagem	18
2.1.3- Semicondutores tipo P e N.....	19
2.1.4- Densidade de estados e concentração dos portadores livres	21
2.2- Dióxidos de Estanho	23
2.2.1- Estrutura cristalina e Formação da molécula de SnO ₂	24
2.2.2 - Formação da molécula de SnO ₂ :F.....	27
2.3- Dispersão ótica na matéria	28
2.3.1- Modelo de Lorentz para a susceptibilidade elétrica.....	28
2.3.2- Modelo de Drude para camada de condução	32
2.4- Propriedades Óticas de Filmes Finos	32
2.4.1- Reflexão e Transmissão em meios dielétricos	33
2.4.2- Ótica em filmes finos dielétricos e condutores	37
2.4.3- Modelagem das propriedades ópticas de filmes de SnO ₂ e SnO ₂ :F	39
2.4.4- Procedimento de ajuste de cálculo na modelagem	42
3. CAPÍTULO 3 - Técnica de crescimento por Pirólise de Spray	44
3.1 - Montagem experimental	44
3.1.1- Bico vaporizador.....	45
3.1.2- Pressão de gás no bico	46
3.1.3- Duração da deposição e taxa de crescimento do filme	46
3.2- Aquecedor.....	48
3.2.1- Temperatura da placa aquecedora.....	49
4. CAPÍTULO 4 - Técnicas de Fabricação de filmes finos de SnO ₂	50
4.1- Limpezas dos substratos	50
4.2- Solução precursora de SnO ₂	51

4.2.1- Procedimento experimental	52
4.3- Dopagem com Flúor a partir do NH_4F	52
4.3.1- Procedimento experimental	52
4.4- Correspondências entre a nomenclatura das amostras e as condições de fabricação	54
5. CAPÍTULO 5- Caracterização ótica e elétrica dos filmes	55
5.1- Espectros de transmissão e reflexão	55
5.1.1- Descrição do espectrômetro	56
5.1.2- Procedimento Experimental	56
5.2- Caracterização elétrica.....	57
5.2.1- Condutividade elétrica	58
5.2.2 - Método de Van der Pauw	59
5.2.3- Procedimento experimental	60
5.2.4 - Efeito Hall	62
5.2.5- Mobilidade e condutividade dos portadores livres	64
5.2.6 - Procedimento experimental	66
5.3- XPS	67
5.4- MEV	68
5.4.1- EDS	71
5.4.2- WDS	72
6. CAPÍTULO 6- Resultados obtidos	73
6.1- Propriedades Óticas	73
6.1.1- Espectroscopia de transmissão, reflexão e modelagem	73
6.1.2- Determinação da espessura dos filmes	77
6.1.3- Variação da frequência de plasma com a concentração de portadores	77
6.2 - Propriedades Elétricas	79
6.2.1- Medidas de resistividade.....	79
6.2.2- Medidas de Efeito Hall	81
6.3- Propriedades Morfológicas de superfície	82
6.3.1- Medidas com MEV	82
6.3.2 - Medidas de espessura.....	85
6.4- Propriedades de composição de superfície	87
6.4.1- Medidas de EDS	87
6.4.2- Medidas de WDS	94

6.4.3- Medidas de concentração por XPS	101
7. CAPÍTULO 7- Discussão dos resultados.....	106
CAPÍTULO 8- Perspectivas e conclusões.....	111
Referências bibliográficas	113

Lista das figuras

Figura 1.1 - Estrutura de um painel solar plano com filme fino com janela seletiva de SnO ₂ . Fig. adaptada de ^[1.1]	13
Figura 2.1 - Estrutura de banda de energias para (a) um isolante, (b) um semiconductor e (c) um condutor. Fig. adaptada de [2.4].....	16
Figura 2.2 - Absorção de fóton via transição direta à esquerda e transição indireta com associação de momento de um fônon à direita. Figura de ^[2.5]	17
Figura 2.3 -Dopagem com impurezas doadoras a partir de ligações químicas do silício com o fósforo (semiconductor tipo N). Fig. de ^[2.8]	20
Figura 2.4 - Dopagem com impurezas aceitadoras a partir de ligações químicas do silício com o Boro (semiconductor tipo P) ^[2.8]	21
Figura 2.5 - A função de probabilidade clássica de Maxwell-Boltzmann para temperaturas de 0 k, 10 k, 100 K e 1000 k.	23
Figura 2.6 -Célula unitária do SnO ₂ , sendo “ <i>a</i> ” e “ <i>c</i> ” os parâmetros da rede tetragonal e “ <i>u</i> ” o parâmetro interno ^[2.18] . As esferas maiores marrons são os átomos de estanho e as esferas menores azuis são átomos de oxigênio.	25
Figura 2.7 -Estrutura de bandas para o SnO ₂ calculado pelo método LCAO ^[2.17] . Fig. adaptada de ^[2.25]	26
Figura 2.8 - Convenções utilizadas para o estudo de reflexão e transmissão de uma onda eletromagnética numa interface plana. Fig. adaptada de ^[2.36]	35
Figura 2.9 - Múltiplas reflexões e transmissões de um raio incidente em um filme fino. Cada amplitude é especificada pela defasagem de β e pelos coeficientes de Fresnel. Fig. adaptada de ^[2.36]	37
Figura 2.10 - Interface gráfica do programa de Modelagem dos filmes de SnO ₂ e SnO ₂ :F.....	40
Figura 3.1 - Aparato experimental	45
Figura 3.2 - Bico atomizador Atomix III.	45
Figura 3.3 -Exemplo de funcionamento fornecido pelo fabricante com novos parâmetros <i>r</i> e <i>D</i> ...	47
Figura 5.1 - Montagem experimental para aquisição de medidas de Reflexão e Transmissão. Fonte: o próprio.....	57
Figura 5.2 – Esquema de amostra retangular com comprimento L, largura a, espessura h e resistividade ρ . I é a corrente elétrica que flui através da área a.h, sob a ação de um campo elétrico E aplicado na amostra. Fig. adaptada de ^[2.7]	59
Figura 5.3 - Disposição da amostra de SnO ₂ com os terminais elétricos e os sensores de campo magnético e de temperatura.....	60
Figura 5.4 - Esquema da configuração dos terminais de uma amostra semicondutora de SnO ₂ onde pontos 1, 2, 3, e 4 são os contatos elétricos.....	61
Figura 5.5 - Equipamento do sistema de aquisição interligado via interface GPIB.....	62
Figura 5.6 - Ilustração do Efeito Hall gerando acúmulo de cargas nas laterais do material sob a ação do campo magnético em uma corrente de portadores.	63
Figura 5.7 - Disposição da amostra no eletroímã.....	66
Figura 5.8 - Procedimento realizado na obtenção da tensão Hall.	67
Figura 5.9 -Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura..	70
Figura 5.10 - Equipamento de MEV instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME) Instituto de Física.....	71

Figura 6.1- Ajuste de modelagem dos espectros de Transmissão e Reflexão. Os espectros de absorção foram obtidos a partir da relação $A=1-R-T$	75
Figura 6.2- Espectros de reflexão do SnO_2 com diferentes proporções de flúor.	78
Figura 6.3- Imagens de MEV das amostras de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:F}$ preparadas com SnCl_2 à esquerda e SnCl_4 à direita sem dopagem e também com diferentes proporções de flúor e uma ampliação de até 20.000x.	84
Figura 6.4- Imagens de MEV da amostra de SnO_2 preparadas com SnCl_2 à base de água com metanol.	84
Figura 6.5- Imagens da secção transversal de cada filme de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:F}$ com medidas de espessura obtidas por MEV.	86
Figura 6.6- Medidas de composição por EDS das amostras produzidas com precursor SnCl_4 (gráfico em amarelo) e SnCl_2 (gráfico em azul):	92
Figura 6.7- imagem em camadas com identificação dos elementos presentes na amostra F_ SnCl_2 _3.	94
Figura 6.8- Espectros em MEV e em WDS.	101
Figura 6.9- Espectros XPS dos filmes de SnO_2 . Acima estão as amostras SnCl_4_0 e SnCl_2_0 e abaixo as amostras F_ SnCl_4_2 e F_ SnCl_2_2	104
Figura 7.1- Espectro da lâmpada de xenônio no intervalo de 600 a 950 nm.	106

Lista das tabelas

Tabela 2.1- Configuração eletrônica de elementos da coluna 14 (grupo IVA).	19
Tabela 2.2- Configuração eletrônica de elementos da coluna 15 (grupo VA).	20
Tabela 2.3- Configuração eletrônica de elementos da coluna 13 (grupo III A).	20
Tabela 4.1- Correspondência entre a nomenclatura das amostras e as condições de fabricação.	54
Tabela 5.1- Configurações possíveis de entrada de corrente e medida de tensão na amostra de SnO ₂ determinadas pelo programa de aquisição.....	61
Tabela 6.1- Ajuste de cálculo para cada filme fino de SnO ₂ obtidos a partir de SnCl ₄ , através da modelagem do espectro de reflexão.	76
Tabela 6.2- Ajuste de cálculo para cada filme fino de SnO ₂ obtidos a partir de SnCl ₂ , através da modelagem do espectro de reflexão.	76
Tabela 6.3- Propriedades elétricas e valores obtidos pelo método de Van Der Pauw.....	80
Tabela 6.4- Propriedades elétricas e valores obtidos pelo efeito Hall.....	81
Tabela 6.5- Medidas de espessuras obtidas por MEV.....	87
Tabela 6.6- Porcentagem em massa dos elementos encontrados nos filmes fabricados com o SnCl ₄ . 93	
Tabela 6.7- Porcentagem em massa dos elementos encontrados nos filmes fabricados com o SnCl ₂ . 93	
Tabela 6.8- Concentração em porcentagem atômica e energia de ligação dos átomos das amostras determinados por XPS.....	105
Tabela 7.1- Comparação entre as medidas elétricas obtidas através do método ótico (reflexão) e elétrico (Van der Pauw e Efeito Hall).	108
Tabela 7.2- Comparação entre espessuras obtidas pelo método ótico e por MEV.....	109

1. CAPÍTULO 1- Introdução

Nas últimas décadas vem-se aumentando consideravelmente o consumo mundial de energia. A grande maioria dos equipamentos elétricos utilizados atualmente no Brasil funciona com energia gerada em usina hidroelétrica e sistemas de armazenamento como as baterias. Assim, a energia elétrica tornou-se bastante difundida e utilizada de forma versátil, levando à necessidade de se buscar novas formas de sua produção.

Existe uma forte tendência, devido a fatores de preocupação com meio ambiente, de que essas novas formas de produção de energia sejam provenientes de fontes renováveis menos poluentes, ou seja, de fontes que vem de recursos naturais como energia eólica, solar, das marés e até mesmo a energia geotérmica obtida a partir de camadas abaixo da crosta terrestre. No Brasil, um país de clima tropical, as pesquisas indicam que as mais promissoras fontes de energia elétrica limpa e renovável são a solar e a eólica, proveniente de painéis solares e turbinas (moinhos de vento) respectivamente. Desta maneira, várias pesquisas estão orientadas para aumentar a produção de energia limpa levando em conta a redução dos custos.

A geração de energia elétrica captando a radiação solar é a razão principal deste trabalho. Neste sentido, existe um interesse em pesquisas voltadas para produção de células fotovoltaicas, onde atualmente, os cientistas têm buscado desenvolver células solares mais baratas para produção em larga escala, sem abandonar a procura por dispositivos mais eficientes. Além de estimular a comunidade científica e a indústria, essa busca tem propiciado um avanço considerável no entendimento dos mecanismos que estão por trás da conversão de energia solar em eletricidade. No quesito da eficiência das células solares podemos destacar duas grandes vertentes para resolver o problema da eficiência das células solares: a principal é a escolha dos materiais apropriados. O outro ponto sobre o qual se discute a eficiência trata das técnicas do aproveitamento da luz no interior da célula através de janelas seletivas, que podem absorver ou refletir a luz em determinados intervalos de comprimento de onda.

Um ponto muito importante para diminuir os gastos de produção da energia solar é aumentar o rendimento de células solares à base de filmes finos, cuja fabricação requer muito menos material que as células solares convencionais. Com filmes finos, se gasta cerca de 100 vezes menos material do que com células solares convencionais, possibilitando a fabricação de dispositivos mais leves e até mesmo flexíveis.

A conversão de energia solar em eletricidade é feita através do efeito fotovoltaico, ocorrendo a liberação de pares elétron-buraco em materiais semicondutores. O processo mais

simples é quando temos uma junção ou sanduíche de dois tipos de semicondutores, sendo um do tipo N com excesso de elétrons numa fatia e um do tipo P com deficiência ou falta de elétrons na outra fatia. A denominação científica desse sanduíche é a junção PN, muito utilizada em diodos e transistores. Diversos tipos de materiais são utilizados na produção de junções PN. Cada tipo de junção requer uma energia mínima $h\nu$ do fóton incidente, bem definida, para geração de pares. Desta forma, de todo o espectro da energia solar, apenas serão aproveitados os fótons com energia superior a energia de gap para produzir uma corrente elétrica.

Uma forma de contornar essa limitação é o desenvolvimento de sistemas de multijunção. Este sistema apresenta duas ou mais junções PN com diferentes materiais semicondutores, cada um com uma energia específica para ocorrência do efeito fotoelétrico. Mesmo com esses sistemas, há perda de energia solar, porque parte dos fótons do feixe de luz incidentes não têm energia suficiente para promover os elétrons para a região da junção, e outros com mais energia atravessam o filme sem interagir com o material. Outra possibilidade é simplesmente colocar um espelho metálico na frente de um filme em células solares com apenas uma junção. Este espelho possui a característica de refletir a radiação que não possui energia suficiente para ser convertida em energia elétrica. Para criar essa situação, é possível depositar um filme fino condutor de SnO_2 , ZnO ou TiO_2 sobre um substrato de vidro, criando uma forte reflexão no infravermelho, e ao mesmo tempo preservando uma boa transmissão na faixa do espectro visível. Nesse trabalho, o filme utilizado para esta finalidade é o de SnO_2 que apresenta uma reflexão que se inicia tipicamente em torno de $1,4 \mu\text{m}$. A figura 1.1 ilustra os detalhes de uma célula fotovoltaica de filmes finos com janela seletiva.



Figura 1.1 - Estrutura de um painel solar plano com filme fino com janela seletiva de SnO_2 . Fig. adaptada de [1.1].

Entretanto, este filme que servirá de janela seletiva de radiação também deverá ter uma boa condutividade para funcionar como um dos eletrodos para conduzir a corrente elétrica

produzida pela célula. Neste sentido, uma dopagem feita com flúor a partir do NH_4F deverá aumentar o desempenho condutor do filme.

O desenvolvimento desta pesquisa tem como objetivo dar continuidade ao trabalho iniciado por Jaciara Cerqueira Lima no Instituto de Física da UFBA, que utilizou o método de pirólise de spray pulverizando a solução precursora através de nebulização. Neste trabalho a pulverização da solução precursora foi realizada com bicos de atomização, que também é de baixo custo e tem a vantagem de apresentar rápida deposição.

Além das mudanças no método de deposição, este trabalho utiliza também o sal $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor de estanho, comparando e estabelecendo as diferenças essenciais com o sal $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na produção dos filmes com a caracterização ótica, elétrica e morfológica.

2. CAPÍTULO 2- Fundamentação Teórica

2.1- Semicondutores

Os materiais sólidos podem ser classificados eletricamente como condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais condutores oferecem uma resistência muito baixa à passagem de corrente elétrica, enquanto que os isolantes, definidos arbitrariamente com uma resistividade superior a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, não conduzem corrente elétrica, a não ser que ocorra a quebra da rigidez dielétrica quando um campo elétrico muito intenso for aplicado ^[2.1]. Um semicondutor é um intermediário entre o isolante e o condutor, caracterizado assim quando apresenta uma resistividade à temperatura ambiente no intervalo de 10^{-2} a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ que pode mudar acentuadamente com a temperatura ^[2.2]. No zero absoluto, a maioria dos semicondutores intrínsecos (puros) se comporta como isolantes. Atualmente o elemento semicondutor é de fundamental importância na indústria eletrônica e confecção de seus componentes, como os diodos, transistores, circuitos integrados, sensores, telas de dispositivos e células fotovoltaicas.

2.1.1- Bandas de energia em sólidos

Para um entendimento do comportamento elétrico dos materiais, os conceitos de banda de valência (BV), banda de condução (BC) e banda proibida (E_g) são abordados aqui.

A estrutura atômica dos materiais é muito complexa, mas sabe-se que os elétrons que preenchem a nuvem eletrônica ao redor do núcleo atômico não podem ter qualquer energia, mas apenas valores discretos denominados de níveis quânticos de energia designados pela notação espectroscópica 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. Para um átomo qualquer, existe uma distribuição dos elétrons em níveis que correspondem à menor energia possível, denominado estado fundamental. Como o elétron possui uma característica intrínseca que é o spin, cada estado orbital só poderá abrigar dois elétrons, um com spin *up* e o outro com spin *down*, devido ao princípio da exclusão de Pauli. Quando vários átomos estão agrupados o problema quântico é muito mais complicado, devido às interações com os elétrons dos átomos adjacentes.

Essa interação resulta em muitos níveis de energia muito próximos uns dos outros, com diferença de energia de aproximadamente 10^{-22} eV, que podemos considerar de forma quase contínua, formando bandas de níveis de energia permitida para o elétron. Os elétrons de determinada camada podem então, assumir qualquer valor de energia dentro da banda.

Chama-se, neste caso, de banda de energia permitida ^[2.3]. Existem também no cristal, valores de energia que não são preenchidos por elétron algum. Tais valores encontram-se entre duas bandas permitidas, e recebem o nome de bandas de energia proibidas. Assim como os últimos níveis de energia em um átomo definem as suas propriedades químicas, num cristal as últimas bandas de energia definem as propriedades eletrônicas.

As últimas bandas de energia que podem ser ocupadas total ou parcialmente por elétrons recebem o nome de banda de valência (BV) e banda de condução (BC), sendo separadas por uma banda proibida de energia cuja largura é denominada de gap de energia (E_g), conforme ilustra a Figura 2.1.

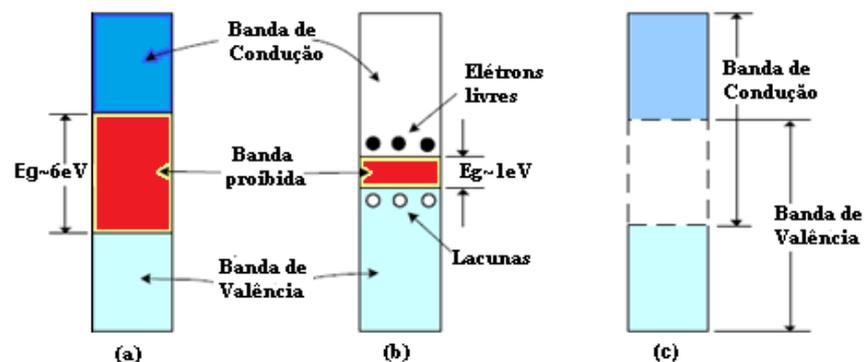


Figura 2.1- Estrutura de banda de energias para (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c) um condutor. Fig. adaptada de [2.4].

Nos semicondutores a energia de gap apresenta valores diversos dependendo do tipo de semicondutor. Para os principais elementos semicondutores utilizados na indústria eletrônica como o germânio e o silício o gap de energia está respectivamente entre 0,75 e 1,17 eV na temperatura de zero absoluto, 0 K ^[2.1]. Entretanto, se a temperatura no semicondutor começar a subir aumentará a probabilidade de alguns elétrons serem termicamente excitados, passando a ocupar a banda mais alta de condução. O surgimento da condutividade elétrica ocorre devido à passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução e pode ocorrer também condução do tipo lacuna na banda de onde foram excitados. Outra maneira de excitar um elétron para a banda de condução é através do fenômeno de fotocondutividade, quando a incidência de um fóton, com energia igual ou superior a energia da banda proibida, pode ser absorvido por um elétron da banda de valência, que é desta forma, promovido até a banda de condução.

A excitação térmica e a largura do gap irão determinar a condutividade do material semicondutor, de forma que a fração de elétrons excitados para a banda de condução, à

temperatura T , é da ordem de $e^{-E_g/2k_B T}$ [2.1] sendo $E_g \gg k_B T$ onde $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann. Assim, a característica mais importante nos semicondutores, é que, ao contrário dos metais, sua condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, este fenômeno se traduz por um coeficiente negativo da resistividade.

Além de elementos químicos semicondutores, existe também uma grande variedade de compostos semicondutores como PbS e o InAs com gaps de 0,29 eV e 0,43 eV respectivamente, a temperatura de 0 K. Entretanto, estes valores, assim como de qualquer outro composto semicondutor, podem variar em até 10% quando estão em temperatura ambiente. Isto se deve à expansão térmica, fazendo o potencial periódico que atua sobre os elétrons e, conseqüentemente, a estrutura de banda e o gap de energia sofrerem variações dependentes da temperatura. As vibrações da rede também provocam efeitos na estrutura de banda e no gap de energia refletindo à dependência com a temperatura na distribuição de fônons [2.1].

Existem diversas técnicas para determinar o gap de energia. Uma delas é obtida experimentalmente através das propriedades ópticas do cristal com medidas de absorção óptica. Quando a energia $\hbar\omega$ de um fóton incidente excede o gap de energia há um aumento abrupto na absorção da luz, tornando possível estimar de forma simples o valor do *bandgap* e ter indicações a respeito do tipo de transição de um semicondutor. Temos uma transição direta quando o limite inferior de $\hbar\omega$, no espectro de absorção, coincide com o gap do material, ou seja, $\hbar\omega = E_g$. Geralmente, na maioria das transições eletrônicas o que ocorre é uma transição indireta, quando um fônon de energia $\hbar\Omega$ ativado pela energia térmica participa do processo, sendo absorvido junto com o fóton e transferindo o momento cristalino que falta para ocorrer uma transição. Desta forma, o limite inferior de energia do fóton que produz a transição indireta é $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$. A figura 2.2 ilustra os dois processos de transição.

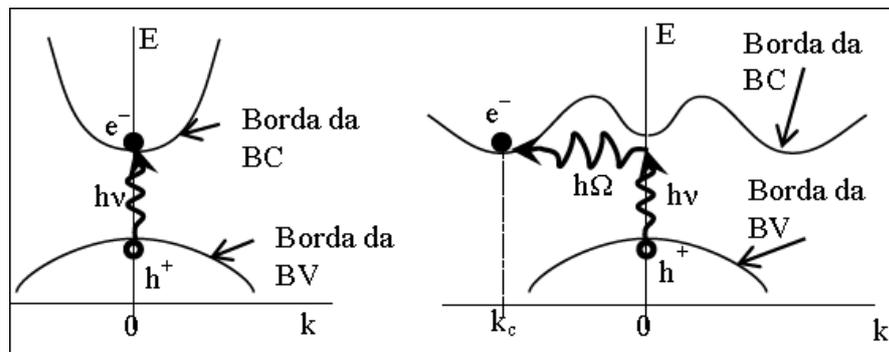


Figura 2.2- Absorção de fóton via transição direta à esquerda e transição indireta com associação de momento de um fônon à direita. Figura de [2.5].

Uma maneira de estimar a energia de gap de um semicondutor é baseada no modelo de Tauc que conduz a expressão do coeficiente de absorção:

$$\alpha(\nu) = C \frac{(h\nu - E_g)^\gamma}{h\nu} \quad (2.1)$$

Aqui, $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção dependente da frequência da radiação incidente, C é uma constante, h é a constante de Planck e E_g é a energia do *gap*. Para transições diretas o coeficiente de absorção depende da raiz quadrada da energia, ($\gamma = 1/2$), e para transições indiretas o coeficiente de absorção depende do quadrado da energia ($\gamma = 2$). Plotando o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ em função de $h\nu$, podemos observar um comportamento linear na região Ultra Violeta do espectro eletromagnético que indica o início da absorção óptica do material. A extrapolação desse regime linear para o eixo das abscissas fornece uma estimativa do valor de E_g de um semicondutor. No entanto, se o material estudado apresenta mais de uma fase cristalina, provavelmente haverá mais de uma borda de absorção, dificultando a estimativa de E_g [2.5, 2.6].

2.1.2- Dopagem

Os cristais semicondutores podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Genericamente, um semicondutor intrínseco tem suas propriedades eletrônicas determinadas pelos elétrons que foram excitados por agitação térmica da banda de valência para banda de condução criando pares de elétron-buraco, enquanto que um semicondutor extrínseco tem suas propriedades eletrônicas dominadas pela contribuição para a banda de condução por impurezas (ou capturados da banda de valência por impurezas). Tais impurezas têm a finalidade de criar propriedades no controle de condução da corrente elétrica no semicondutor. Estas podem ser de dois tipos: impurezas doadoras, se em sua última camada possuem um elétron a mais que os átomos que constituem a rede, e impurezas aceitadoras se possuem um elétron a menos. A técnica de introduzir ou contaminar uma substância pura e cristalina, com elementos químicos diferentes, com propósitos usualmente bem determinados chama-se dopagem.

2.1.3- Semicondutores tipo P e N

Dentre as várias categorias de cristais semicondutores, os cristais da classe covalente de isolantes são os que mais se assemelham aos metais, devido à sua distribuição espacial de carga eletrônica. Os elementos semicondutores mais simples estão apresentados na coluna 14 (família IV A) da tabela periódica, e são átomos tetravalentes, ou seja, possuem quatro elétrons na camada de valência sendo o silício e o germânio os elementos mais importantes. O carbono amorfo é essencialmente o grafite condutor e na forma de diamante é classificado como um isolante com gap de energia da ordem de 5,5 eV ^[2.1]. O estanho nas condições ambientais apresenta-se como um metal prateado maleável e na forma alotrópica de estanho cinza é semicondutor, com um gap muito pequeno.

A Tabela 2.1 apresenta a configuração eletrônica de elementos do grupo IV A da Tabela Periódica, incluindo elementos não metálicos, metálicos e semimetálicos (ou metaloide). Todos eles apresentam quatro elétrons na última camada, que é constituída pelos orbitais *s* e *p*.

Tabela 2.1- Configuração eletrônica de elementos da coluna 14 (grupo IVA).

Elemento	Tipo	Nº atômico	Distribuição
Carbono (C)	não metal	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Silício (Si)	semimetal	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Germânio (Ge)	semimetal	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Estanho (Sn)	metal	50	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Uma maneira de aumentar o número de elétrons na banda de condução é contaminar o material puro com átomos de cinco elétrons na órbita de valência (átomos pentavalentes). Após acrescentar estes átomos pentavalentes a um cristal de silício puro (dopagem), por exemplo, a concentração de átomos de silício ainda será muito maior que a do material dopante. Depois de formar ligações covalentes com os quatro vizinhos, este átomo central possui um elétron a mais. Como a órbita de valência não pode conter mais de oito elétrons, o elétron que não faz ligação precisa passar para uma órbita da banda de condução ^[2.7]. Dopando o silício dessa forma teremos um semicondutor do tipo N (negativo), e o material dopante chamamos de impureza doadora. O processo de dopagem com átomos pentavalentes pode ser mais bem compreendido a partir da Figura 2.3 ^[2.8].

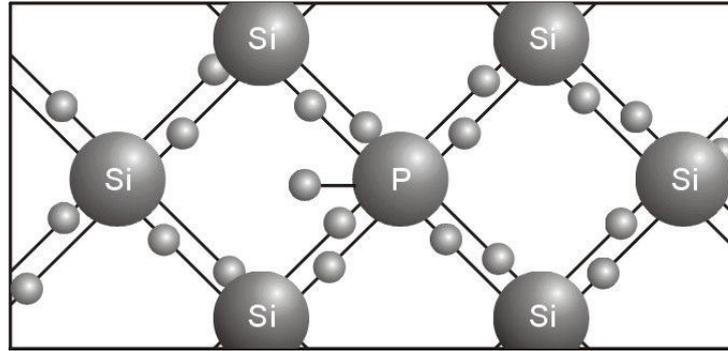


Figura 2.3-Dopagem com impurezas doadoras a partir de ligações químicas do silício com o fósforo (semicondutor tipo N). Fig. de ^[2.8].

Os elementos pentavalentes que podem ser utilizados neste processo fazem parte do grupo V A da tabela periódica e alguns estão relacionados na tabela 2.2 apresentados na mesma sequência eletrônica que os elementos da tabela 2.1.

Tabela 2.2-Configuração eletrônica de elementos da coluna 15 (grupo VA).

Elemento	Tipo	Nº atômico	Distribuição
Nitrogênio (N)	não metal	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Fósforo (P)	não metal	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Arsênio (As)	semimetal	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Antimônio (Sb)	semimetal	51	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
Bismuto	metal	83	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

De maneira semelhante, quando em um semicondutor introduz-se impurezas aceitadoras, neste caso elementos do grupo III A da tabela periódica, uma ligação covalente fica incompleta formando uma vacância ou lacuna. Este tipo de semicondutor é denominado tipo P, e os elementos mais utilizados para criar um buraco na camada de valência do material estão apresentados na tabela 2.3, também na sequência crescente da distribuição eletrônica.

Tabela 2.3- Configuração eletrônica de elementos da coluna 13 (grupo III A).

Elemento	Tipo	Nº atômico	Distribuição
Boro (B)	semimetal	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Alumínio (Al)	metal	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Gálio (Ga)	metal	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Índio (In)	metal	49	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$

A figura 2.4 ilustra o processo de dopagem de um cristal de silício com átomos pentavalentes [2.8].

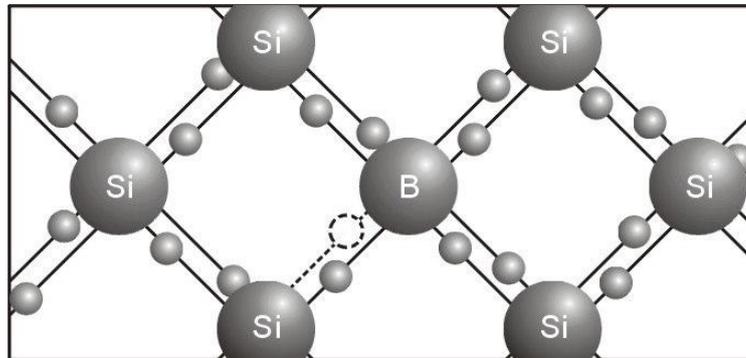


Figura 2.4- Dopagem com impurezas aceitadoras a partir de ligações químicas do silício com o Boro (semicondutor tipo P) [2.8].

Tanto os elétrons na banda de condução como as lacunas na banda de valência podem se deslocar “livremente”, permitindo a passagem de uma corrente elétrica dentro do material.

2.1.4- Densidade de estados e concentração dos portadores livres

Para calcular a concentração de portadores nas bandas de valência e de condução de um material semicondutor, é preciso saber quais os estados que estão ocupados e quais estados estão desocupados, e também saber qual a densidade destes estados em função da energia para então, somar estas energias sobre os possíveis estados. Na banda de valência é necessário determinar os estados desocupados denominados de buracos, que são os portadores de carga positiva e na banda de condução é necessário determinar os estados ocupados por elétrons, que são os portadores de carga negativa.

Para determinar a probabilidade de ocupação de estados quânticos na banda de condução é necessário utilizar a função distribuição de Fermi-Dirac expressa por

$$F_e(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.2)$$

Aqui, $F_e(E)$ é a probabilidade de um elétron ocupar certo estado com energia E , E_f é o chamado nível de Fermi que se encontra dentro da banda proibida, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O efeito da dopagem com impurezas doadoras faz com que o nível de Fermi, que está dentro da banda proibida, se aproxime da banda de condução.

Quando o material é dopado com impurezas aceitadoras o nível de Fermi se aproxima da banda de valência.

A função estatística de Fermi-Dirac mostra que existe uma probabilidade muito pequena de encontrar um elétron com alta energia, e para elétrons com baixa energia existe uma probabilidade próxima de 100%. O mesmo princípio vale para a banda de valência, na qual a chance de encontrar um buraco é dada pela probabilidade $F_b(E)$, onde o índice b indica que é a estatística de Fermi-Dirac para buracos, e é escrita como

$$F_b(E) = 1 - F_e(E) \quad (2.3)$$

Para semicondutores intrínsecos, sem impurezas adicionadas à estrutura cristalina através da dopagem, temos que a concentração de portadores ou a quantidade de elétrons ocupando níveis na banda de condução (BC) é dada pela densidade de estados tridimensional,

$$N_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{ef}}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.4)$$

Aqui m_{ef} é a massa efetiva do elétron na banda de condução, $N_e(E)$ é a densidade de estados, definida de modo que $N_e(E)dE$ é o número de estados quânticos com energia entre E e $E + dE$. O número de elétrons na banda de condução será então, função distribuição de Fermi-Dirac multiplicada pela densidade de ocupação desses estados, $F_e(E)$ integrado na região da BC, tal que:

$$N = \int_0^{E_f} F_e(E) N_e(E) dE \quad (2.5)$$

Entretanto, para temperaturas acima de 0 K onde $E - E_f \gg k_B T$, a condução elétrica é determinada pelos elétrons que estão dentro da Banda de condução e a função distribuição de Fermi-Dirac pode ser substituída pela distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$F_e(E) \approx \exp \frac{(E_f - E)}{k_B T} \quad (2.6)$$

Estritamente, a estatística de Maxwell-Boltzmann não é apropriada para descrever a probabilidade de ocupação de estados quânticos por elétrons, uma vez que esta estatística não obedece ao princípio de exclusão de Pauli. Entretanto, quando a energia dos estados

considerados for suficientemente maior que o nível de Fermi ($E - E_f \gg k_B T$), a probabilidade de ocupação torna-se próximo de zero. Desta forma, o princípio de exclusão de Pauli deixa de ser uma restrição, dado que temos muitos estados e baixa probabilidade de ocupação. A probabilidade é tão baixa que não haverá competição entre elétrons para ocuparem um mesmo estado, correspondendo, portanto a um sistema diluído. O gráfico abaixo nos mostra a função Maxwell-Boltzmann quando $E - E_f \gg k_B T$.

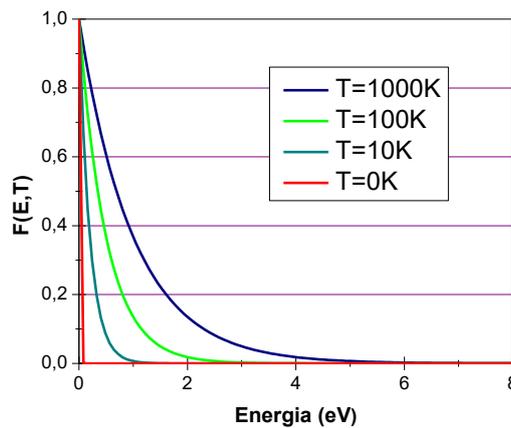


Figura 2.5- A função de probabilidade clássica de Maxwell-Boltzmann para temperaturas de 0 k, 10 k, 100 K e 1000 k.

A expressão que deverá ser utilizada para calcular a concentração de portadores na banda de condução, a temperatura finita, será então:

$$N = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{ef}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) \int_{E_c}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) (E - E_c)^{1/2} dE \quad (2.7)$$

A integração é feita com intervalo a partir da banda de condução BC se estendendo até o infinito. Resolvendo a integração teremos:

$$N = 2 \left(\frac{m_{ef} k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_f - E_c}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

onde E_c é a energia do fundo da banda de condução e m_{ef} é a massa efetiva dos elétrons.

2.2- Dióxidos de Estanho

Filmes finos fabricados com SnO₂ tornaram-se de grande importância tecnológica por possuírem uma alta transparência no espectro visível, alta condutividade elétrica e

refletividade no infravermelho quando dopados com Flúor ou Antimônio. Eles representam também boa estabilidade química, um elevado ponto de fusão ($> 1930^{\circ}\text{C}$) [2.6, 2.9] e têm as vantagens de ser de baixo custo e empregar materiais que existem em abundância. São amplamente utilizados para uma grande variedade de aplicações, como monitores de tela plana, revestimentos de telas sensíveis ao toque, sensores de gás, janelas inteligentes, sistemas fotovoltaicos, aquecimento de superfície entre outros. Entretanto, o filme de SnO_2 intrínseco tem baixa condutividade elétrica e uma dopagem feita com flúor a partir do fluoreto de amônio permite aumentar a sua condutividade elétrica. Com o objetivo de desenvolver células solares com filmes finos, foi desenvolvida a técnica de fabricação de filmes de SnO_2 utilizando o processo químico de pirólise de *spray* com bicos de vaporização, no intuito destes filmes serem utilizados como eletrodo da célula e ao mesmo tempo como janela óptica seletiva.

2.2.1- Estrutura cristalina e Formação da molécula de SnO_2

O dióxido de estanho (SnO_2) mais conhecido como cassiterita é a forma mais comum em que se encontra o estanho (Sn) na natureza. É classificado como um óxido metálico semicondutor do tipo N, onde as bandas de valência e de condução são identificadas com os níveis 2p parcialmente preenchidos do oxigênio e com os níveis 5s do estanho, respectivamente. O intervalo de energia da banda proibida é largo, podendo apresentar valores entre 3,5 e 4,2 eV [2.10] entretanto, esse material apresenta boa condutividade, especialmente quando está na forma de filme fino, devido aos defeitos na rede cristalina durante o processo de fabricação. [2.11, 2.12]. O óxido de estanho intrínseco é um material que tem um comportamento quase isolante na sua forma estequiométrica SnO_2 . A condução elétrica está relacionada aos defeitos intrínsecos da rede cristalina e a não estequiometria durante os processos de fabricação, onde a origem da coexistência do caráter semicondutor e a transparência no sistema cristalino são devido à formação de vacâncias do oxigênio [2.4, 2.13]. Essas vacâncias deixadas pelos átomos de oxigênios removidos contêm elétrons que podem ser excitados para a banda de condução [2.14, 2.15]. A geração não intencional de vacâncias de oxigênio na rede pode gerar vários fenômenos que dependem do material. Em alguns casos as vacâncias de oxigênio podem gerar níveis de energia que tornam o material isolante, como no caso do vidro (SiO_2). Porém, em alguns óxidos como CaO, MgO e até mesmo o SiO_2 , a tendência é a geração de uma estequiometria, onde o mesmo não ocorre com o SnO_2 que permite uma grande concentração de defeitos intrínsecos justificada pela polivalência do estanho, no caso as vacâncias, que prejudicam a estequiometria.

A localização do nível de Fermi ligeiramente acima do *bandgap* pode resultar em um material opaco, porém o dióxido de estanho é rico em elétrons na camada de condução e apresenta alta transparência no espectro visível. O SnO₂ começa a se tornar refletor na região do próximo infravermelho onde está localizada sua frequência de plasma ω_p . Um aumento na concentração de portadores na banda de condução provoca um aumento da refletância na região do infravermelho e um deslocamento de ω_p para frequências maiores, de acordo com a equação:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_R m_{ef}}} \quad (2.9)$$

Nesta, Ne é a concentração de portadores, e é a carga eletrônica, ϵ_0 a permissividade do vácuo, ϵ_R a constante dielétrica relativa do material, e m_{ef} a massa efetiva dos elétrons livres na banda de condução.

O SnO₂ quando cristalizado apresenta-se principalmente na estrutura cristalina do rutilo. A célula unitária do cristal é tetragonal por possuir três eixos mutuamente perpendiculares, dos quais dois são de mesmo comprimento e o outro (eixo c) de comprimento diferente. Sua célula unitária contém dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio, ou seja, a fórmula da célula elementar é Sn₂O₄ que pode ser reescrita como 2(SnO₂) [2.16]. Cada um dos oito átomos de estanho nos vértices da célula elementar é compartilhado por oito células vizinhas [2.10]. Cada átomo de oxigênio se liga a três átomos de estanho e cada átomo de estanho a seis de oxigênio, formando um octaedro no centro, como mostrado na Figura 2.6 [2.17]. Temos então um átomo de estanho central ligado a dois átomos de oxigênio em cada face horizontal (fig. 2-6) e mais dois átomos de oxigênio no interior do volume delimitado pelos oito átomos de estanho nos vértices.

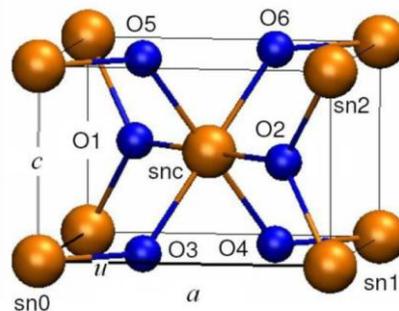


Figura 2.6-Célula unitária do SnO₂, sendo “ a ” e “ c ” os parâmetros da rede tetragonal e “ u ” o parâmetro interno [2.18]. As esferas maiores marrons são os átomos de estanho e as esferas menores azuis são átomos de oxigênio.

Os vetores da célula unitária são os parâmetros de rede dados por: $(a,0,0)$; $(0,b,0)$ e $(0,0,c)$. Cálculos teóricos com recursos computacionais pelo método DFT (*Density Functional Theory*) conduzem aos valores $a = b = 0,483$ nm e $c = 0,324$ nm ^[2.17, 2.18]. Estes valores corroboram com resultados experimentais de XRD (*X-Ray Diffraction*) com $a = b = 0,473$ nm e $c = 0,318$ nm ^[2.17, 2.19].

Uma análise mais detalhada da molécula revela planos simétricos que apresentam ligações do tipo O-Sn-O na horizontal e ligações Sn-O na diagonal (segundo a representação da figura 2-6). No campo da teoria, a simulação computacional aliada aos principais princípios Físicos e Químicos tem demonstrado bons resultados no estudo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos. A simulação permite prever a estrutura e as propriedades eletrônicas de sólidos, tanto de modo qualitativo quanto de modo quantitativo. ^[2.20, 2.21, 2.23, 2.24].

Cálculos individuais da estrutura de banda do SnO₂ a partir da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*) do tipo-s e do tipo-p, pelo método de DFT, mostraram que a banda de valência é composta basicamente por orbitais do tipo O_{2p} e a banda de condução é composta por orbitais do tipo Sn_{5s} e Sn_{5p}. O topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução são localizados no ponto gama Γ (ver fig. 2.7), ou seja, o SnO₂ é um semiconductor de *gap* direto com energia na faixa de 3,6 eV ^[2.17,2.25].

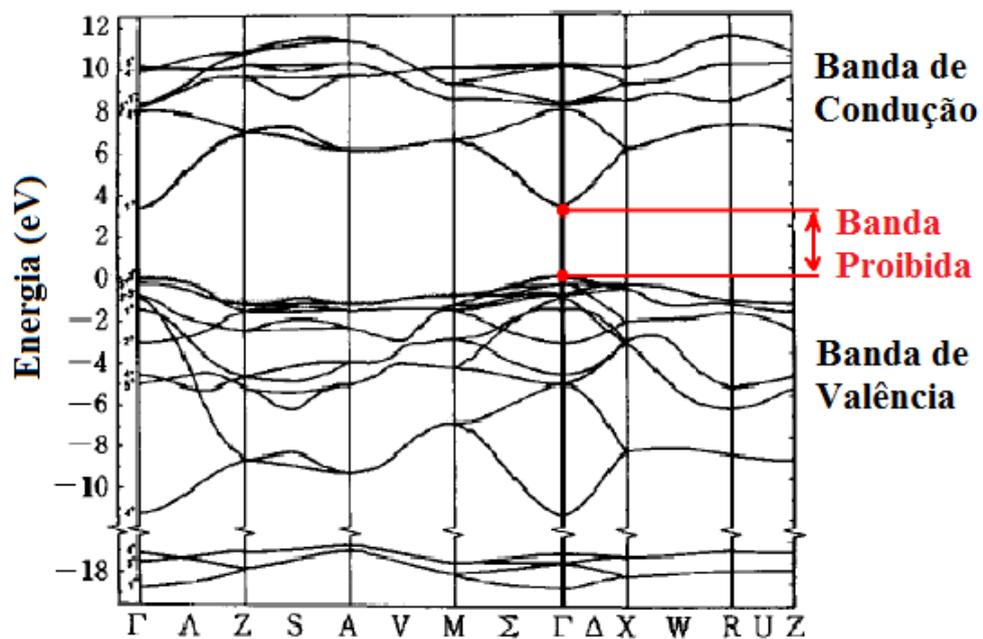


Figura 2.7-Estrutura de bandas para o SnO₂ calculado pelo método LCAO ^[2.17]. Fig. adaptada de ^[2.25].

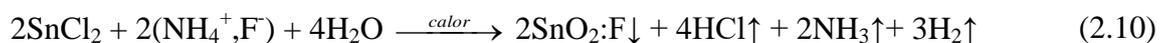
2.2.2 - Formação da molécula de SnO₂:F

O SnO₂ já foi e vem sendo extensivamente estudado quanto a presença de matérias dopantes, principalmente por antimônio (Sb) [2.26], flúor (F) [2.27], zinco (Zn) [2.28] e o índio (In) [2.29, 2.30]. De forma geral, a técnica de dopar o material é usada no intuito de aumentar a condutividade dos filmes, que pode chegar à faixa de 10³ (Ω.cm)⁻¹ para até 10⁴ (Ω.cm)⁻¹ ou ainda para aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho com o aumento da concentração de portadores livres [2.7,2.31]. Outros dopantes para o SnO₂, como o arsênio (As), nióbio (Nb), cobalto (Co), tântalo (Ta) e o tungstênio (W) foram extensivamente explorados dos pontos de vista estruturais e práticos. [2.32]. Levando em conta a condutividade tipo *n*, tanto o antimônio Sb (5s² 5p³) em sítios de estanho Sn (5s² 5p²) quanto o flúor F (2s² 2p⁵) em sítios de oxigênio O (2s² 2p⁴) atuam como centros de doadores fornecendo um elétron extra à rede cristalina [2.37].

Os valores comparáveis dos raios atômicos e também da eletronegatividade próximas do ânion F⁻ (1,33 Å) e do O²⁻ (1,36 Å) faz com que o flúor seja um dos dopantes mais usados para aumentar a condutividade do SnO₂ [2.22]. Por esta razão a introdução desta espécie não altera significativamente a estrutura cristalina. A capacidade condutora do material é aumentada com a troca de íons O²⁻ por F⁻ alterando a distribuição eletrônica das camadas de valência e de condução [2.11]. A substituição de um átomo de estanho por um átomo de flúor é um fator menos provável de ocorrer, pois implicaria num doador com três elétrons extras levando a uma maior energia de formação.

Existe ainda a possibilidade de que os dopantes se incorporem na estrutura do cristal de maneira intersticial. Isto porque o átomo de flúor é relativamente pequeno por não apresentar estados *p* de caroço podendo ocupar posições intersticiais em (½, 0, ½) e (0, ½, ½) sem provocar grandes distorções na rede. Entretanto, se o material estiver fortemente dopado poderá ocorrer uma saturação, comprometendo a sua condutividade, onde o átomo halogênio F irá atuar como centro aceitador no cristal [2.37].

A reação química envolvida no processo de crescimento de filmes de SnO₂:F em substrato de vidro pelo método de pirólise de *spray* é representada pela equação (2.10) a seguir:



A formação de produtos sólidos é indicada com as setas para baixo e as setas com sentido para cima indicam formação de produtos voláteis [2.22].

2.3 - Dispersão ótica na matéria

O comportamento referente à propagação de uma onda eletromagnética em um meio material linear pode ser estudado a partir das constantes óticas como índice de refração n e constante de atenuação $k\omega/c$ que dependem da condutividade σ do material e da sua constante dielétrica K . Entretanto, esses últimos parâmetros têm seus valores dependentes da frequência da onda, variando largamente num intervalo entre c.c. até raios X. Para um estudo detalhado das propriedades óticas dos filmes finos produzidos neste trabalho, descreveremos agora o modelo do oscilador harmônico de Drude-Lorentz, pelo qual é possível obter uma expressão para a susceptibilidade elétrica de certo material.

2.3.1- Modelo de Lorentz para a susceptibilidade elétrica

Este modelo baseia-se no tratamento das partículas carregadas que constituem o material, como os elétrons e os íons. Quando uma onda eletromagnética está presente, estas partículas carregadas estão sob a influência do campo eletromagnético, oscilando em torno de uma posição de equilíbrio, ou seja, se comportam como osciladores harmônicos amortecidos clássicos, com a força de amortecimento linear proporcional à velocidade.

A equação diferencial clássica de movimento para o oscilador amortecido unidimensional é

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + G \frac{dx}{dt} + Cx = eE_m \quad (2.11)$$

Onde e e m são respectivamente a carga e a massa da partícula e E_m é o campo elétrico responsável pela polarização, doravante denominado campo molecular. Dividindo toda a equação pela massa da partícula obtemos no segundo termo a constante de amortecimento $\gamma = G/m$, que tem dimensão de frequência. A relação $C/m = \omega_0^2$ aparece no terceiro termo da relação do oscilador, onde ω_0 é a frequência natural do oscilador não amortecido e C é a constante de força para elétrons presos das camadas externas de um átomo clássico de raio atômico R_0 . A equação do oscilador amortecido então é

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = e \frac{E_m}{m} \quad (2.12)$$

No caso estático, quando x não depende de t a equação (2.12) se resume em:

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R_0^3} \quad \text{onde,} \quad E_m = \frac{Zex}{4\pi\epsilon_0 m R_0^3}, \quad (2.13)$$

Para elétrons livres $\omega_0 = 0$. Admitimos uma constante de amortecimento $\gamma = G/m = 1/\tau$ onde τ é o tempo médio entre colisões. Considerando que E_m e a polarização P , dependem, como E , harmonicamente do tempo $e^{-i\omega t}$ e da posição e^{ikr} , na forma complexa temos,

$$E_m = E_m e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.14)$$

Considerando situações tais que o comprimento de onda $\lambda = 2\pi/\kappa$ é muito maior que o tamanho da área em que a partícula se desloca, podemos supor o vetor de onda $\kappa = 0$ na escala do oscilador, e considerar que o campo molecular é uniforme,

$$E_m = E_m e^{-i\omega t} \quad (2.15)$$

As soluções do estado estacionário são obtidas por substituição direta, e uma delas é dada por:

$$x(t) = x e^{-i\omega t} \quad (2.16)$$

Substituindo estas duas últimas equações na equação (2.12), determinamos a amplitude de oscilação, para uma frequência ω dada, que é proporcional ao campo impulsor E_m ,

$$x = \frac{eE_m/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.17)$$

A conexão entre a resposta elétrica macroscópica do material e o deslocamento mecânico x das partículas carregadas é feita através da densidade de polarização $P = Np = Nex$, e a equação acima se torna,

$$P = \frac{Ne^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_m \quad (2.18)$$

Empregamos a relação constitutiva que expressa a proporcionalidade da densidade de polarização com o campo elétrico aplicado, $P = \chi E$, e para incluir as interações mútuas entre as partículas suporemos também que o campo impulsor E_m seja dependente do campo da onda de acordo com a relação:

$$E_m = E + \frac{\nu}{\varepsilon_0} P \quad \text{então,} \quad E_m = \left(1 + \frac{\nu\chi}{\varepsilon_0}\right)E \quad (2.19)$$

Aqui, ν é a correção do campo local, uma constante relacionada ao tipo de material. Para um metal $\nu = 0$ e para um dielétrico isotrópico apolar $\nu = 1/3$. A constante $\chi = \varepsilon - \varepsilon_0$ corresponde à susceptibilidade elétrica do meio onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε é a permissividade elétrica do material. Dessa forma temos,

$$\frac{\chi}{1 + \nu \frac{\chi}{\varepsilon_0}} = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.20)$$

No entanto, é mais conveniente trabalhar com a quantidade adimensional $K = \varepsilon / \varepsilon_0 = 1 + \chi / \varepsilon_0$ denominada constante dielétrica, para obtermos a relação entre essa constante macroscópica e as propriedades microscópicas das partículas com carga elétrica que constituem o meio:

$$\frac{K - 1}{1 + \nu(K - 1)} = \frac{Ne^2 / \varepsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.21)$$

O modelo proposto até aqui se refere a um meio dielétrico e dispersivo, ou seja, absorvedor de energia. Dessa forma, K deve ser complexo e dependente da frequência. Raramente todas as partículas carregadas de um material possuem propriedades indistinguíveis, mas podemos supor uma simples generalização para aplicabilidade a um número maior de materiais reais: se houver N_i partículas com carga elétrica q_i , massa m_i , e frequência de amortecimento γ_i , e frequência de ressonância ω_{0i} obteremos então

$$\frac{K - 1}{(K + 2)} = \frac{1}{3} \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad (2.22)$$

onde foi adotado que para o campo local de Lorentz $\nu = 1/3$, e a abreviação por mera conveniência de que

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (2.23)$$

no qual, ω_p é a frequência de plasma do meio que é proporcional ao número de partículas. A razão de utilizarmos o nome “frequência de plasma” vem do fato de que em um plasma, todas as cargas estão livres e não há amortecimento. Temos então a função resposta do conjunto de osciladores, no caso de partículas com a mesma massa e carga elétrica:

$$\frac{K-1}{(K+2)} = \frac{1}{3} \omega_p^2 \sum_i \frac{f_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega} \quad (2.24)$$

onde as constantes $f_i = N_i / N$ são as frações de osciladores do tipo i e $\sum f_i = 1$. Se o campo local de Lorentz for $\nu = 0$ como no caso de um meio condutor, a equação acima se simplificará:

$$K-1 = \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega} \quad (2.25)$$

Para frequências tais que um dos picos de ressonância é dominante sobre todos os outros, podemos escrever:

$$K-1 = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \nu \omega_p^2) - \omega^2 - i\gamma \omega} \quad (2.26)$$

Aqui, o termo $\sqrt{\omega_0^2 - \nu \omega_p^2}$ acima é a frequência de ressonância efetiva para $\nu \neq 0$. A expressão detalhada da dependência de K quanto à frequência pode ser limitada ao pico de ressonância simples com correção de campo local nula ($\nu = 0$):

$$K-1 = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma \omega} \quad (2.27)$$

Multiplicando esta equação por seu conjugado complexo, podemos expressar a constante dielétrica K em termos da parte real e imaginária^[2.33]:

$$K_r = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad K_i = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (2.28)$$

A partir destes resultados, podemos determinar o índice de refração n e o coeficiente de extinção k em função da frequência a partir de K , onde $\hat{n} = n + ik$ e $\hat{n} = \sqrt{K}$. Obtemos

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[K_r + \sqrt{K_r^2 + K_i^2} \right]} \quad k = \sqrt{\frac{1}{2} \left[-K_r + \sqrt{K_r^2 + K_i^2} \right]} \quad (2.29)$$

2.3.2 - Modelo de Drude para camada de condução

Todo desenvolvimento exposto até aqui descreve o comportamento de partículas carregadas oscilando em torno de um ponto de equilíbrio, ou seja, partículas ligadas. Todavia, em alguns estados físicos da matéria como em metais e plasmas, existem muitos elétrons livres nas órbitas mais externas dos átomos, e que podem contribuir para a condutividade elétrica de corrente contínua (c.c.). Para frequências muito altas, os efeitos de inércia modificam o comportamento condutor, mas ainda é possível descrever este comportamento através do modelo microscópico supondo que a força restauradora no modelo do oscilador amortecido seja nula. A equação (2.27) fica bastante simplificada com $\omega_0 = 0$ resultando em

$$K - 1 = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.30)$$

Em relação à condutividade elétrica, cuja determinação teórica é na realidade um problema quântico que deve levar em conta o princípio de exclusão de Pauli, devemos observar que os elétrons livres são, de fato, elétrons de valência dos átomos isolados, que se tornam quase livres e movem-se quase sem obstáculos através da rede (desde que suas energias estejam dentro de certo intervalo ou banda), quando os átomos são agrupados para formar um sólido. A constante de amortecimento γ é o recíproco do tempo de decaimento da energia τ de colisão, ou seja, o tempo necessário para o decaimento de uma corrente sem o campo elétrico impulsor. Os efeitos do amortecimento são provocados pelas colisões que envolvem transferência de momento entre os elétrons e as vibrações da rede (fônons), pelas imperfeições da rede e por impurezas ^[2.33, 2.34].

2.4- Propriedades Óticas de Filmes Finos

Esta seção abordará a teoria da eletrodinâmica clássica aplicada a filmes finos depositados sobre um substrato de vidro. Uma breve introdução sobre considerações básicas como condições de contorno do campo eletromagnético e a dinâmica da fase da onda serão apresentadas. O conceito de índice de refração complexo e a sua influência na transmissão, reflexão e absorção da luz pelo filme serão discutidos. As equações gerais da transmitância e refletância de filmes finos serão obtidas através dos coeficientes de Fresnel. Finalmente, a

função dielétrica de filmes finos de SnO₂:F será discutida e as constantes ópticas poderão ser obtidas através de um programa de Modelagem desenvolvido por pesquisadores do Instituto de Física da UFBA [2.35].

2.4.1-Reflexão e Transmissão em meios dielétricos

O principal aspecto físico considerado nesta seção é como o meio interfere na propagação das ondas eletromagnéticas, principalmente quando a onda encontra uma descontinuidade no limite entre um material e outro, doravante denominado interface, onde parte da onda é refletida e outra parte é transmitida. Temos então a onda incidente, refletida e transmitida, onde cada uma das três ondas satisfaz as relações entre \mathbf{k} , \mathbf{E} e \mathbf{H} , sendo o vetor de propagação, e os vetores de campo elétrico e magnético respectivamente, mutuamente ortogonais. A parcela da onda que será refletida e a parcela da onda que será transmitida estão intimamente relacionadas ao que acontece nas interfaces.

Consideremos uma onda plana, com os campos linearmente polarizados, incidindo perpendicularmente ao plano xy em $z = 0$, que corresponde à interface entre dois meios lineares homogêneos, dielétricos e isotrópicos. Quando os campos elétrico e magnético atravessam o meio 1 em direção ao meio 2, os campos podem ser separados em componentes normal e tangencial. Os componentes normais dos campos se anulam e apenas os componentes tangenciais serão considerados obedecendo às condições de contorno. Temos então para os campos elétricos incidindo perpendicularmente:

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \hat{i} E_{1x} e^{i(k_1 z - \omega t)} \\ \vec{E}_1' &= -\hat{i} E_{1x}' e^{-i(k_1 z + \omega t)} \\ \vec{E}_2 &= \hat{i} E_{2x} e^{i(k_2 z + \omega t)}\end{aligned}\tag{2.31}$$

Temos aqui, neste caso, $\vec{u} = \vec{k}$ para a onda incidente e transmitida, e para a onda refletida temos $\vec{u} = -\vec{k}$. As ondas, refletida e transmitida, devem satisfazer as condições de contorno em $z = 0$, e ter a mesma frequência ω da onda incidente para todos os t . Seguramente, o campo \vec{E} deve ser contínuo, a partir das equações (2.31) e temos para $z = 0$

$$E_i - E_r = E_t\tag{2.32}$$

O campo \mathbf{H} é também contínuo em meios não magnéticos onde $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$, e escrevendo os campos magnéticos associados aos campos elétricos da onda eletromagnética teremos:

$$n_1(E_i + E_r) = n_2 E_t \quad (2.33)$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios 1 e 2 respectivamente. Podemos resolver simultaneamente as equações (2.32) e (2.33) para as amplitudes refletidas E_r e transmitidas E_t em função da amplitude da onda incidente E_i de forma que

$$E_r = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} E_i \quad E_t = \frac{2n_1}{n_2 + n_1} E_i \quad (2.34)$$

Os índices de refração dos dois meios determinam totalmente as razões entre as amplitudes, refletida e transmitida e a amplitude incidente ^[2.3]. Podemos definir então uma notação mais simples para essas razões,

$$r_{12} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad t_{12} = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2n_1}{n_2 + n_1} \quad (2.35)$$

Os valores r_{12} e t_{12} são os coeficientes de Fresnel para reflexão e transmissão respectivamente, com incidência normal da onda do meio 1 para o meio 2. O que interessa de fato é medir o fluxo médio de energia por unidade de área que é refletido e transmitido quando a onda incide na interface. Estas intensidades das ondas são dadas pelo vetor de Poynting. O seu valor médio para meios não magnéticos é

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \frac{n}{\mu_0 c} |E^2| \quad (2.36)$$

Os índices p e s referem-se à incidência paralela e perpendicular respectivamente. As razões das intensidades definem então a refletância R_n e transmitância T_n para incidência normal pelas equações:

$$R_n = \frac{\bar{S}_r}{\bar{S}_i} \quad T_n = \frac{\bar{S}_t}{\bar{S}_i} \quad (2.37)$$

Pelo princípio da conservação da energia na interface de dois meios dielétricos temos:

$$R_n + T_n = 1 \quad (2.38)$$

Considerando agora o caso mais geral de uma onda incidindo de forma oblíqua em dois meios com índices de refração n_1 e n_2 respectivamente, com as mesmas características descritas do exemplo anterior da incidência normal, podemos então definir três leis bem conhecidas da ótica: a lei de Snell-Descartes, a lei de reflexão e a lei de Brewster. A figura 2.8 descreve a situação ilustrando os vetores de propagação da onda incidente, refletida e transmitida k_i , k_r e k_t e os campos elétricos com polarização paralela E_{ip} , E_{rp} e E_{tp} e polarização perpendicular E_{is} , E_{rs} e E_{ts} .

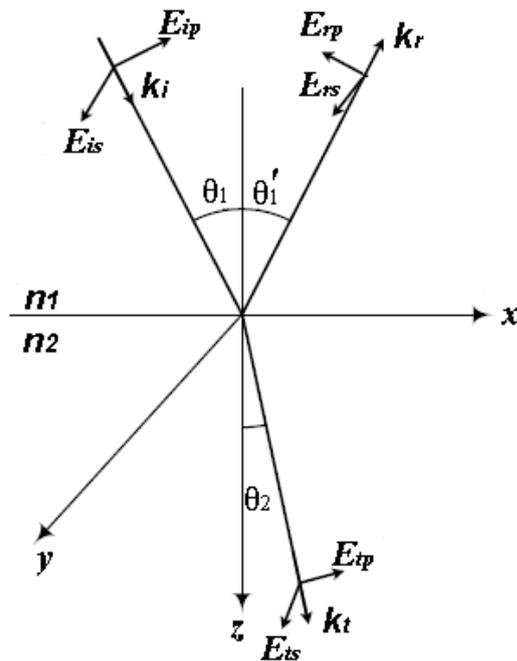


Figura 2.8- Convenções utilizadas para o estudo de reflexão e transmissão de uma onda eletromagnética numa interface plana, entre dois meios dielétricos com índices de refração reais. Fig. adaptada de ^[2.36].

Na figura vemos que parte da onda incidente no plano xy com ângulo θ_1 é refletida com mesmo ângulo com relação ao eixo z , enquanto que a outra parte da onda atravessa a interface sofrendo uma mudança na direção e no módulo do vetor de propagação k_t que depende do índice de refração do meio 2. Os vetores k_i e k_r têm a mesma magnitude, pois se propagam no mesmo meio. A relação entre esses três vetores coplanares e os ângulos com relação ao eixo z deste sistema de coordenadas é dada por:

$$k_i \sin \theta_1 = k_r \sin \theta_1 = k_t \sin \theta_2 \quad (2.39)$$

A segunda igualdade da equação (2.39) através das relações de dispersão $k_i = n_1\omega/c$ e $k_t = n_2\omega/c$ nos leva a conhecida Lei de Snell:

$$n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} \theta_2 \quad (2.40)$$

As implicações de (2.39) e (2.40) não requerem dependência com as condições de contorno para os campos elétrico e magnético deduzidas das equações de Maxwell. Partindo do mesmo princípio utilizado na obtenção das equações (2.35) e levando em conta o ângulo de incidência e o desenvolvimento algébrico mais apurado ^[2.33], é possível obtermos os coeficientes de Fresnel para polarização paralela p e para polarização perpendicular s ao plano de incidência. Os coeficientes de Fresnel de reflexão e transmissão para polarização perpendicular são expressos respectivamente por:

$$r_{12s} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.41)$$

$$t_{12s} = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.42)$$

E para polarização p , quando todos os vetores de campo elétrico estão no plano de incidência os coeficientes são:

$$r_{12p} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.43)$$

$$t_{12p} = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.44)$$

Essas são as equações de Fresnel para o caso de polarização no plano de incidência, e representam uma solução completa do problema de valores de contorno, quando uma onda que incide com polarização arbitrária, pode ser decomposta em duas componentes p e s . Para polarização s , os coeficientes de Fresnel em (2.41) e (2.42) são relações entre os vetores \hat{E} , enquanto que para polarização p em (2.43) e (2.44) os coeficientes são relações entre as componentes destes ^[2.33].

2.4.2- Ótica em filmes finos dielétricos e condutores

Consideremos agora um caso mais complicado, onde uma onda incide em duas superfícies planas infinitas, paralelas e de descontinuidade, que separam três meios dielétricos. Acima do primeiro plano $z=0$ iremos supor o meio 1, entre z e d o meio 2, e abaixo do plano $z = d$ o meio 3. Assim como no procedimento para as soluções dos campos E e B no caso de incidência em uma camada, um procedimento semelhante nos leva as mesmas soluções nas três regiões, aplicando as mesmas condições de contorno a cada um dos dois planos ^[2.33].

Um caso semelhante do descrito acima, do nosso interesse, seria de um sistema ar-filme-substrato, onde a incidência da luz através do meio 1 na primeira interface é parcialmente refletida e parcialmente transmitida para o meio 2. Na segunda interface a luz transmitida é parcialmente refletida e parcialmente transmitida para o meio 3 tratado como semi infinito. Cada onda refletida e transmitida tem sua amplitude quantificada pelo coeficiente de Fresnel adequado. A figura (2.9) mostra este fenômeno no modelo óptico do sistema ar-filme-substrato.

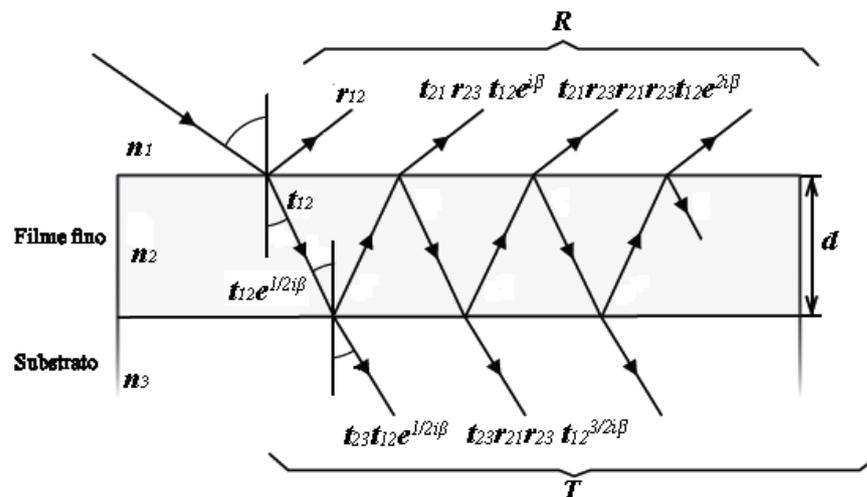


Figura 2.9- Múltiplas reflexões e transmissões de um raio incidente em um filme fino. Cada amplitude é especificada pela defasagem de β e pelos coeficientes de Fresnel. Fig. adaptada de ^[2.36].

A amplitude total da onda refletida r para o meio 1, e da onda transmitida t para o meio 3, de acordo com a Figura (2.9), é obtida da soma dos coeficientes de cada onda refletida e transmitida. Entretanto, as diferentes amplitudes a serem somadas deverão ser multiplicadas pelos seus respectivos fatores de fase para levar em conta o caminho óptico percorrido por cada onda parcial. Esses coeficientes são diferentes para cada polarização s ou p e $\beta = 2dk_2 \cos \theta_2$ é o dobro da defasagem da onda quando se propaga da interface que separa

os meios 1 e 2 até o meio 3. As diversas grandezas como n_2 e θ_2 também podem se tornar complexas para filmes condutores. Suprimindo os índices de polarização, vemos pela figura (2.9) que:

$$r = r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{i\beta} + t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{2i\beta} + \dots \quad (2.45)$$

Como
$$1 + z + z^2 + \dots = \frac{1}{1 - |z|}, \text{ para } |z| < 1 \quad (2.46)$$

temos então,
$$r = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i\beta}} \quad (2.47)$$

E efetuando a soma,
$$r = \frac{r_{12} + r_{23}(t_{12}t_{21} - r_{12}r_{21})e^{i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{i\beta}} \quad (2.48)$$

Para um meio condutor, e ambas as polarizações s e p valem as identidades:

$$r_{12} = -r_{21} \quad \text{e} \quad r_{12}^2 + t_{12}t_{21} = 1 \quad (2.49)$$

Substituindo estas identidades na equação (2.48) obtemos o coeficiente de reflexão global

$$r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}} \quad (2.50)$$

De maneira semelhante, obtemos a expressão que fornece a amplitude resultante transmitida para o meio 3:

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{(1/2)i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}} \quad (2.51)$$

Nestas duas últimas equações, os numeradores mostram o efeito da superfície anterior e posterior sem efeito de interferência, enquanto que o denominador descreve todas as reflexões múltiplas efetivas. O que temos então são expressões que nos dão as amplitudes de reflexão e transmissão dos campos que interagem com o material. Para o cálculo das intensidades resultantes da refletância e da transmitância quando os meios 1 e 3 são não condutores temos:

$$R = \widehat{r} \widehat{r}^* \quad T = \frac{n_3 \cos \theta_3}{n_1 \cos \theta_1} \widehat{t} \widehat{t}^* \quad (2.52)$$

Com efeito, as intensidades são obtidas pelo módulo ao quadrado das amplitudes das ondas refletidas e transmitidas, e pelo princípio da conservação da energia temos para uma camada não condutora:

$$R + T = 1 \quad (2.53)$$

Entretanto, para uma camada condutora a energia pode ser absorvida ocorrendo aquecimento do material por efeito Joule, e teremos:

$$R + T + A = 1 \quad (2.54)$$

onde A representa a fração da energia eletromagnética absorvida pelo meio 2.

2.4.3- Modelagem das propriedades ópticas de filmes de SnO₂ e SnO₂:F

Com o objetivo de determinar a função dielétrica dos filmes finos de SnO₂, foi desenvolvido por pesquisadores do Instituto de Física da UFBA um programa para calcular as constantes ópticas a partir dos dados obtidos diretamente na espectroscopia de reflexão e transmissão ^[2.35]. O procedimento consiste em ajustar os parâmetros da banda de valência e da banda de condução do material, como número de elétrons das bandas de valência e condução, frequência de ressonância, taxa de relaxação e espessura do filme, comparando espectros teóricos e experimentais $R(\lambda)$ e $T(\lambda)$.

O programa foi desenvolvido baseando-se no modelo de Drude-Lorentz para a função dielétrica de filmes finos de SnO₂, ou seja, um modelo de Lorentz para a banda de valência (elétrons localizados) e um modelo de Drude para a banda de condução (elétrons livres), de acordo com a equação (2.55) abaixo.

$$\varepsilon - 1 = \frac{A_0}{E_0^2 - E^2 - iE\Delta E_0} - \frac{A_1}{E^2 + iE\Delta E_1} \quad (2.55)$$

A figura (2.10) abaixo mostra a interface gráfica do programa de modelagem dos espectros de reflexão e transmissão para incidência normal ^[2.35], conforme configuração experimental:

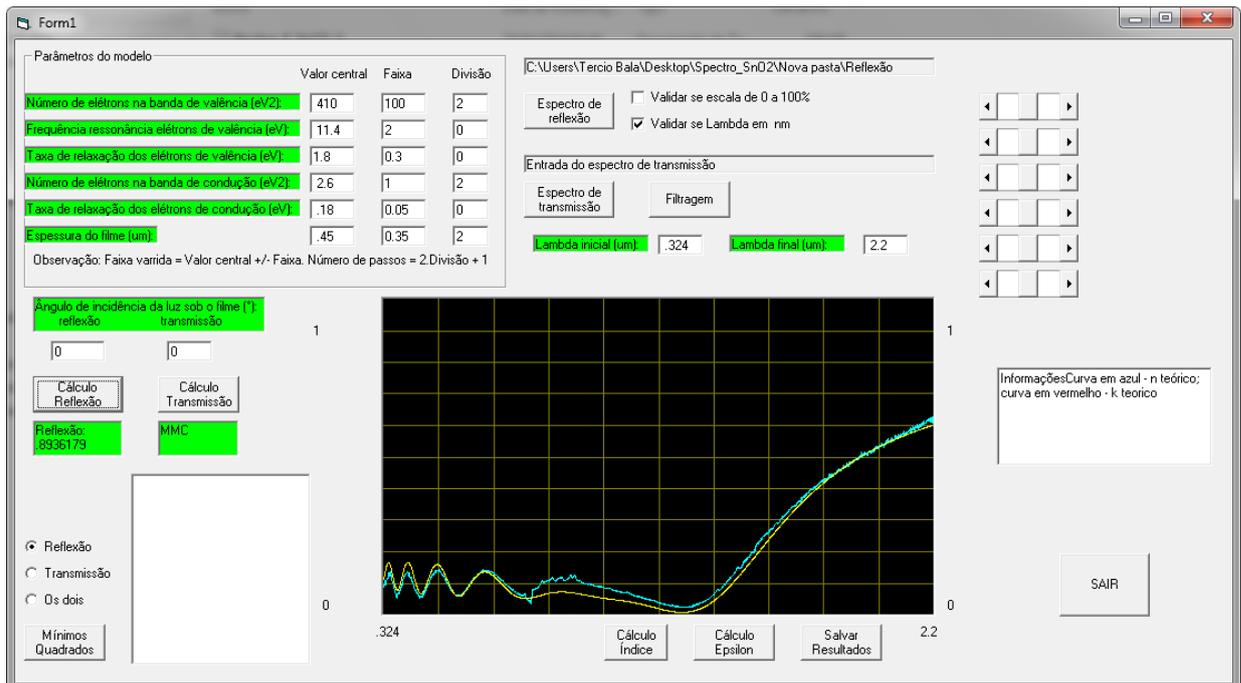


Figura 2.10- Interface gráfica do programa de Modelagem dos filmes de SnO₂ e SnO₂:F.

O primeiro termo descreve a resposta dos elétrons da banda de valência, com concentração eletrônica dada pelo coeficiente A_0 , e o segundo termo está relacionado à resposta dos elétrons livres da banda de condução com concentração eletrônica dada pelo coeficiente A_1 . E_0 é a frequência de ressonância dos elétrons da banda de valência, ΔE_0 é a largura da ressonância da banda de valência e ΔE_1 está relacionado com o tempo de colisão dos elétrons da banda de condução. Ainda na equação 2.55, $E = h\nu$ é a energia dos fótons da radiação incidente, desprezando os efeitos de ressonâncias no infravermelho (fônons), ou seja, esta é a energia média para promover uma transição Inter banda. O modelo também não considera o efeito de parada súbita de absorção, onde E é menor que a energia do Gap ^[2.16]. De fato, os espectros $R(\lambda)$ e $T(\lambda)$ são realizados neste trabalho para $(\lambda > \lambda_g) = hc/E_g$. O coeficiente global de Fresnel foi calculado tomando-se o índice de refração do ar n_1 igual a 1, o índice de refração complexo n_2 do filme de SnO₂ de acordo com a função dielétrica da equação 2.55 e o índice de refração vidro n_3 igual a 1,5. 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 onde o coeficiente de Fresnel está associado ao tipo de polarização s ou p . As intensidades resultantes da reflexão são dadas pelo quadrado do módulo de cada fator da parte real e da parte imaginária onde $R_s = \text{Re}(r_s)^2 + \text{Im}(r_s)^2$ e

$R_p = \text{Re}(r_p)^2 + \text{Im}(r_p)^2$, assim como para a transmissão, onde as intensidades são $T_s = \frac{n_3}{n_1} [\text{Re}(t_s)^2 + \text{Im}(t_s)^2]$ e $T_p = \frac{n_3}{n_1} [\text{Re}(t_p)^2 + \text{Im}(t_p)^2]$.

Para a luz natural, as intensidades de radiação refletida e transmitida são calculadas com as médias aritméticas das intensidades refletidas e transmitidas com polarização perpendicular e paralela:

$$R_{nat} = \frac{R_s + R_p}{2} \quad T_{nat} = \frac{T_s + T_p}{2} \quad (2.56)$$

As propriedades ópticas do filme também podem ser obtidas com esta modelagem. Uma vez obtidos os parâmetros do modelo de Drude-Lorentz podemos utilizar:

$$N = \frac{A_1 m_{eff} \epsilon_0}{e^2 \hbar^2} \quad (2.57)$$

Esta determina a concentração eletrônica na banda de condução.

$$\gamma = \frac{\Delta E}{\hbar} \quad (2.58)$$

é a constante de amortecimento ou taxa de relaxação a partir do tempo médio entre duas colisões dos elétrons com a rede cristalina.

$$\mu = \frac{e\hbar}{m_{ef} \Delta E} \quad (2.59)$$

é a mobilidade eletrônica dos elétrons livres que será descrita na seção 5.2.5, e m_{eff} é a massa efetiva dos elétrons da banda de condução.

$$\sigma = \mu e N \quad (2.60)$$

Esta última determina a condutividade do material que está relacionada diretamente com a mobilidade. A concentração de portadores e a mobilidade eletrônica podem, também, ser obtidas experimentalmente por efeito Hall. A condutividade foi determinada também pelo método elétrico de Van der Pauw.

2.4.4- Procedimento de ajuste de cálculo na modelagem

O aplicativo desenvolvido oferece uma boa interatividade porque ele permite fazer uma comparação imediata entre o modelo e os espectros experimentais. A sequência é a seguinte:

Abrir e carregar, com os botões “Espectro de reflexão” ou “Espectro de transmissão”, um dos dois espectros que se apresentam na forma de arquivo de texto ASCII de duas colunas contendo comprimento de onda e amplitude. Os arquivos não devem conter outras informações nem no início e nem no final das colunas e os valores decimais devem ser separados por pontos e não por vírgulas. Antes de carregar os arquivos, informar se as transmitância e refletância estão em % e se o comprimento de onda está em nanômetros.

Informar no campo “Parâmetros do modelo”, um primeiro conjunto de parâmetros do modelo na coluna “Valor central”. Informar os ângulos de incidência (o valor padrão é 0°). Para verificar imediatamente o resultado, basta apertar o botão “Cálculo Reflexão” ou “Cálculo Transmissão”. Um gráfico aparecerá mostrando na mesma escala o espectro calculado e o espectro experimental permitindo fazer a comparação.

Quando esse conjunto de parâmetros parece aceitável, é possível lançar um procedimento de mínimos quadrados no qual os parâmetros que quer ajustar serão varridos dentro de uma faixa em torno do valor central em certo número de passos. Para isso, informar para cada parâmetro a faixa de varredura na coluna “Faixa” e o número de passos na coluna “Divisão”. Com o número de passo igual a zero, o parâmetro é fixo. Com um valor diferente de zero, o parâmetro “*i*” é varrido em n_i passos acima e n_i passos abaixo do valor escolhido. O número de cálculo dos espectros de reflexão e de transmissão nesse procedimento é então $P = \prod_i (2n_i + 1)$ onde *i* representa cada parâmetro (*i* = 1 a 6) e n_i é o número de valores atribuídos ao “parâmetro” *i*. Esse número cresce muito rapidamente, aumentando o tempo de cálculo na mesma proporção. Uma vez efetuados esses N cálculos, os resultados são ordenados em função do desvio quadrático crescente e um gráfico da evolução dos desvios no espectro de reflexão, no espectro de transmissão e sua soma aparece. O melhor resultado (desvio mínimo) aparece numa janela de resultados. Esse melhor resultado pode ser utilizado para fazer uma nova procura do mínimo, reduzindo as faixas de varredura e/ou aumentando o número de passos. Pode também decidir de fixar um parâmetro e testar outro. A verificação minuciosa desse mínimo pode ser feita utilizando os botões “Cálculo Reflexão” e “Cálculo Transmissão”. Uma última verificação pode ser efetuada apertando os botões “Cálculo Índice” e em seguida “Cálculo Épsilon”. Assim, aparece no gráfico uma comparação entre a

função dielétrica calculada e essa deduzida com o coeficiente de extinção medido pela fórmula:

$$\chi = \ln \left[\frac{(1-R)}{T} \right] \frac{\lambda}{4\pi e} \text{ e o índice de refração modelado } \nu.$$

Os diversos resultados serão gravados durante a sequência e o último ajuste pode ser gravado clicando no botão “Salvar”.

3. CAPÍTULO 3 - Técnica de crescimento por Pirólise de Spray

A obtenção de filmes finos exige o domínio de técnicas de deposição que permitem produzir camadas com alta precisão de reprodutibilidade de propriedades ópticas e elétricas. A motivação deste trabalho é a de produzir filmes finos que sejam condutores e tenham uma alta transmitância no espectro visível para serem utilizados como eletrodos transparentes e janela seletiva em células fotovoltaicas. Os materiais que reúnem essas características pertencem à classe dos óxidos condutores transparentes (OCT's). A qualidade dos filmes depende do método utilizado na fabricação e da natureza da solução precursora [2.22, 3.1, 3.2, 3.3]. As técnicas mais utilizadas no crescimento de filmes finos são o *sputtering*, evaporação, pirólise de *spray* e CVD (*chemical vapor deposition*), Sol-Gel e *Pechini* [3.4, 3.5, 3.6].

O crescimento de filmes finos a partir do método de pirólise de *spray* (*spray pyrolysis*) consiste basicamente em vaporizar uma solução química em um substrato aquecido, com temperatura adequada para que ocorram as reações desejadas. A técnica envolve a reação química entre átomos de diferentes elementos químicos promovidos pelo calor [2.22].

Neste método por pirólise de *spray*, uma solução precursora é impulsionada por um gás comprimido de Nitrogênio em direção a um bico atomizador, para então ser vaporizado sobre um substrato de vidro aquecido. Ao entrar em contato com o substrato aquecido a solução sofre uma reação endotérmica de oxidação e o material de interesse é fixado sobre o substrato ocorrendo evaporação dos demais compostos presentes na solução.

3.1 - Montagem experimental

O aparato experimental utilizado na fabricação dos filmes representado esquematicamente na Figura 3.1, é composto basicamente pela solução precursora, bico atomizador, aquecedor, cilindro de gás e capela com exaustor. O gás Nitrogênio está comprimido em um cilindro e tem o papel de pressurizar e arrastar a solução precursora que será vaporizada no bico descrito adiante. O Nitrogênio é um gás inerte nestas condições de uso, portanto, não entra na composição do filme depositado no substrato.

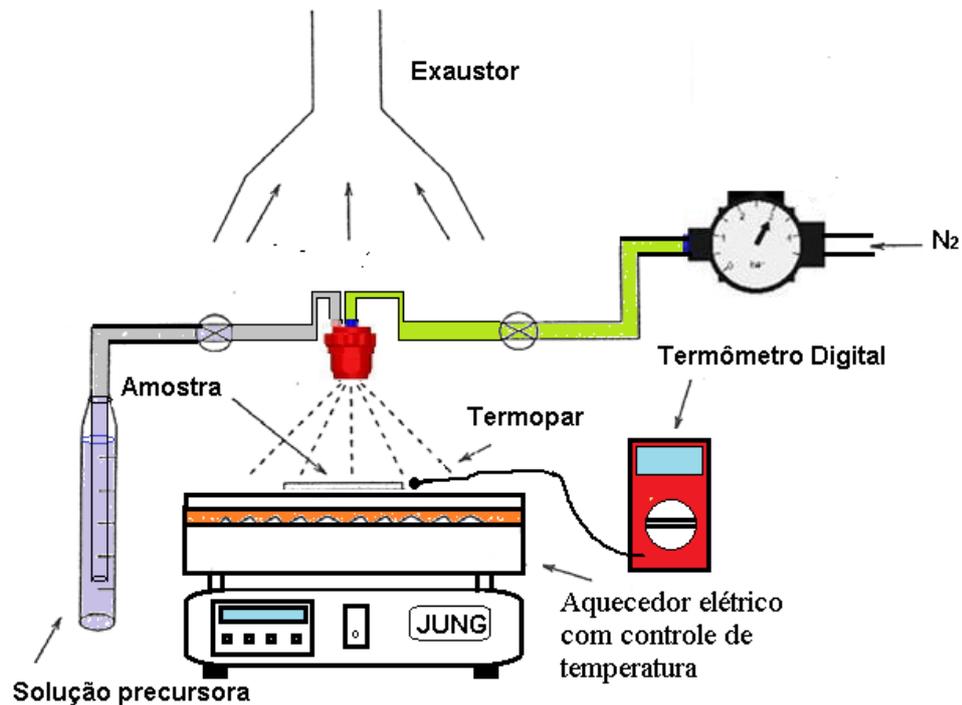


Figura 3.1- Aparato experimental

3.1.1- Bico vaporizador

Para atomizar a solução precursora, foi utilizado um bico KGF Atomix III ^[3.7]. Esse dispositivo possui dois dutos, sendo um para entrada do gás de arraste e o outro para entrada da solução precursora, como mostra a figura 3.2 (a) e dimensões mostradas em (b).

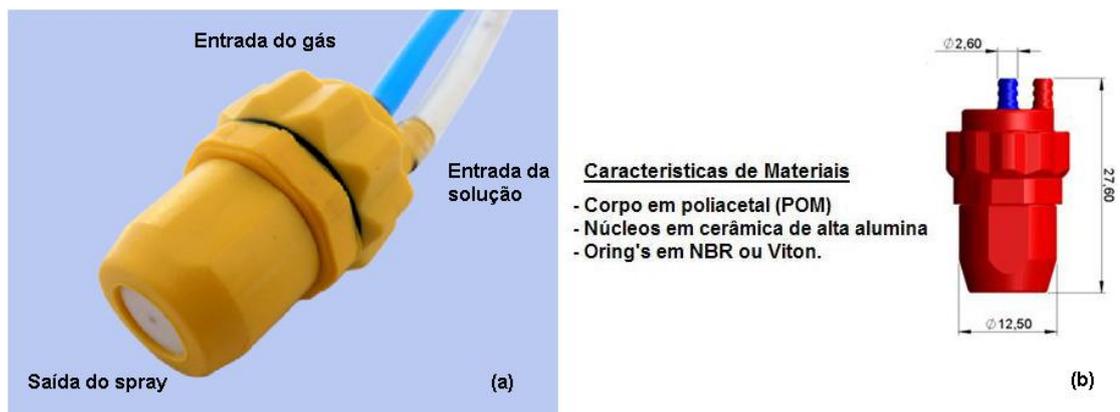


Figura 3.2- Bico atomizador Atomix III.

A pulverização da solução será feita com o bico acoplado a um cilindro de gás N_2 em alta pressão arrastando a solução por efeito Venturi ou tubo de Venturi. Este efeito é explicado pelo princípio de Bernoulli e no princípio da continuidade da massa.

3.1.2- Pressão de gás no bico

A pressão do gás propulsor tem uma influência direta sobre a vazão da solução precursora e o ângulo do cone de pulverização, determinando o fluxo da solução precursora na amostra, levando em conta a distância bico-placa aquecedora. O duto da entrada do gás Nitrogênio de arraste está conectado através de uma mangueira a um manômetro na saída do cilindro de gás comprimido, que, com a pressão de saída do gás, produz um cone de pulverização com ângulo de abertura em torno de 15° [3.7]. Para valores de pressão de saída do gás abaixo de 3 bar, a velocidade de saída do spray é menor, ocasionando gotículas maiores e molhando o substrato mais facilmente, formando filmes menos transparentes. Para valores de pressão acima de 3,38 bars ocorre maior refrigeração do substrato e as gotículas tornam-se menores devido ao aumento da velocidade de saída do spray, e a partir de 3,75 bars o bico perde a eficiência ocorrendo falhas no fluxo do spray. O valor de medida de pressão é obtido com uma leitura direta do manômetro do cilindro de gás. Como o funcionamento do bico está restrito, tanto no intervalo das pressões menores quanto no intervalo das pressões maiores, é conveniente utilizar o bico com um único valor de pressão, $P=3$ bars.

3.1.3- Duração da deposição e taxa de crescimento do filme

A duração da deposição depende do fluxo de solução precursora sobre o substrato e da taxa de formação do filme no substrato. O fluxo na amostra depende da pressão de gás no bico, da distância do bico ao substrato e do ângulo do cone de pulverização. A vazão da solução precursora é determinada medindo-se a diminuição da quantidade de solução precursora no reservatório (béquer ou proveta) por intervalo de tempo, com um valor de pressão do gás N_2 sempre constante ($P=3$ bars). Assim, temos que o fluxo sobre o substrato em (g/cm^2s) é a vazão mássica por unidade de área:

$$\Phi = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} \quad (3.1)$$

onde dm é a massa de solução projetada pelo bico durante o tempo dt sobre a superfície S onde são colocados os substratos. A vazão volumétrica durante a deposição é de aproximadamente 19 ml/min. A densidade da solução precursora da ordem de $1 g/cm^3$, obtemos então a vazão mássica $dm/dt = 19 g/min. = 0,32 g/s$.

O bico fica a uma distância fixa de 35 cm do substrato, de modo que a temperatura do substrato não seja muito afetada pela refrigeração causada pelo spray, nem tampouco seja

desperdiçada uma grande quantidade da solução precursora devido à abertura do jato na saída do bico. A figura 3.3 fornecida pelo fabricante do bico [3.7] mostra o exemplo de funcionamento:

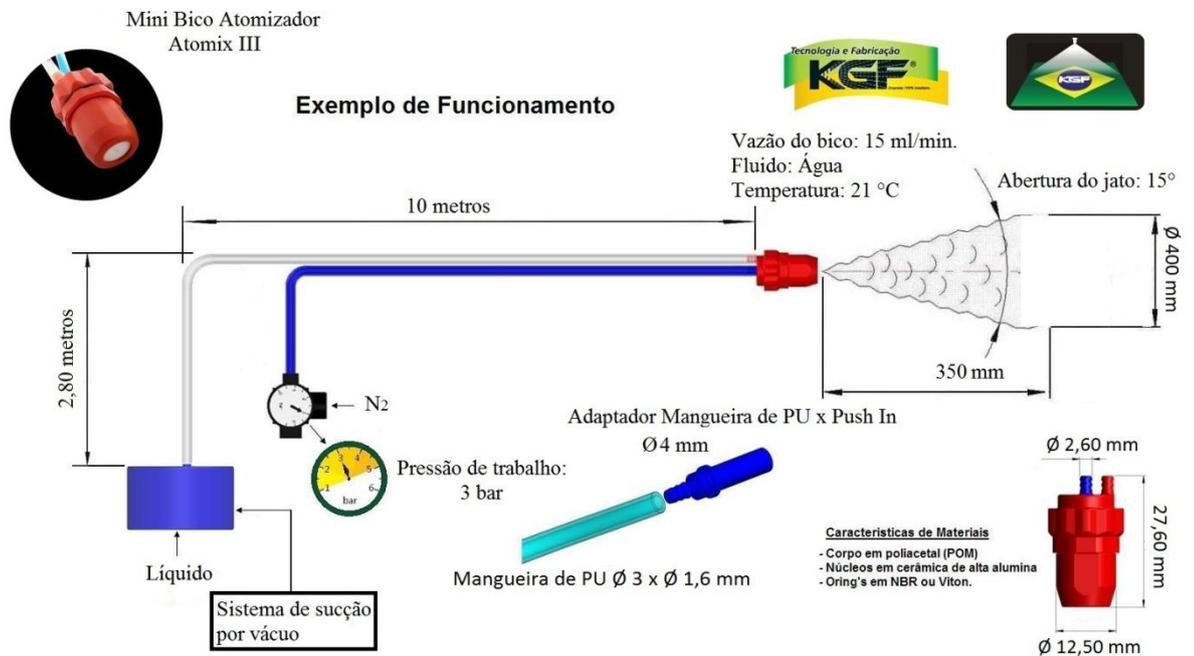


Figura 3.3-Exemplo de funcionamento fornecido pelo fabricante com novos parâmetros r e D .

A área da placa aquecida sob a influência do *spray* é determinada pela base do cone de pulverização formado pelo bico atomizador. O volume do cone de acordo com a fig. 3-3 é dado por:

$$V = \frac{1}{3} \pi r^2 D \quad (3.2)$$

A partir da distância do bico à placa aquecedora ($D = 35\text{cm}$) e pelo ângulo de abertura do jato ($\theta = 15^\circ$) é possível obtermos o raio r da área do disco que será pulverizada, com a relação:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = r / D \quad (3.3)$$

A área do disco que recebe o *spray* pode ser assim determinada aproximadamente a partir da relação:

$$S = \pi [D \times \tan(\theta/2)]^2 \quad (3.4)$$

Observamos que o fluxo do *spray* não é constante, sendo também afetado por turbulências causadas pelo exaustor da capela. É então conveniente colocar vários substratos sobre a superfície S durante a deposição e posteriormente selecionar os filmes com melhor uniformidade. Como a área atingida pela pulverização do bico já foi determinada a partir do ângulo do cone formado pelo *spray*, então, o fluxo no substrato pode ser determinado simplesmente pela razão da vazão dm/dt pela área S . De acordo com a equação (3.4) temos $S = 66,7 \text{ cm}^2$. O fluxo no substrato é então aproximadamente: $\Phi = 4,8 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2/\text{s}$. Se o substrato fosse colocado a 20 cm do bico, por exemplo, o fluxo seria 3,06 vezes maior, resfriando o substrato e comprometendo o controle da temperatura apropriada para deposição.

A taxa de formação τ (cm^3/g) do filme de SnO_2 dependerá da composição da solução precursora, como também da temperatura da placa aquecedora. Ela deverá ser determinada explorando justamente esses parâmetros. Determinando a espessura e dos filmes produzidos, a taxa de formação τ do SnO_2 será determinada a partir do fluxo de solução precursora e do tempo da deposição através da relação:

$$e = \tau \times \Phi \times \Delta t \quad (3.5)$$

A taxa de deposição ou vazão da solução precursora está expressa na tabela 4.1, no capítulo 4 a seguir.

3.2- Aquecedor

O aquecimento do substrato de vidro é feito por contato direto com um aquecedor elétrico com chapa de cerâmica JUNG modelo 140 e com resistência elétrica de 1200 W (220 V). O controle da sua temperatura é feito através do painel digital do mesmo. Ao entrar em contato com o substrato de vidro, o *spray* reduz a sua temperatura e isso altera as reações de oxidação. Quando a temperatura é inferior a 300 °C a reação de oxidação não é eficaz e o SnO_2 formado no filme é amorfo, afetando a transparência e a condutividade do filme. Acima, ele é cristalino, mas sua cristalinidade é limitada pelo tamanho dos grãos. A reação de decomposição por pirólise completa acontece em torno de 500°C. Acima disso, a reação química dos vapores pode acontecer antes do *spray* atingir o substrato e, conseqüentemente, formar filmes quebradiços [2.16, 3.8]. Sendo assim, torna-se necessário monitorar a variação de temperatura durante a deposição. O aquecedor então foi programado para a taxa máxima na qual a resistência elétrica permanece acionada sem interrupções, para atingir a temperatura limite de 550°C. A deposição é iniciada quando a temperatura atinge 450°C. Desta maneira, a

resistência elétrica continua fornecendo calor enquanto as amostras estão sob a influência do spray, compensando a perda de calor e, conseqüentemente, a variação de temperatura.

3.2.1- Temperatura da placa aquecedora

Para monitorar a temperatura durante a deposição do SnO₂, a placa aquecedora possui um sensor interno, próximo à resistência elétrica e a leitura pode ser visualizada num display. Para monitorar a temperatura no substrato é utilizado um termopar do tipo K (40μV/°C) em contato com o substrato, conectado a um multímetro digital ICEL MD-6510 com a chave seletora posicionada em °C. Para diminuir a influência do spray nas medidas de temperatura o termopar é protegido por uma pequena peça de alumínio que também cobre metade do substrato de teste, onde se está medindo a temperatura. A outra metade do substrato permanece sob a influência do jato, e o termopar é posto no meio do substrato, de forma a se ter um valor intermediário de temperatura entre as partes exposta e a parte protegida do mesmo.

4. CAPÍTULO 4 - Fabricação de filmes finos de SnO₂

A fabricação ou crescimento de filmes finos de SnO₂ através do método de pirólise de *spray* requer o domínio de algumas técnicas essenciais para obtenção de bons resultados. Este capítulo descreve o procedimento que foi executado para a fabricação dos filmes, como limpeza dos substratos, preparo da solução precursora, dopagem com o flúor e pulverização da solução sobre os substratos aquecidos. Uma série de ensaios foi feita, observando parâmetros como precursor utilizado como fonte de estanho, concentração de flúor sobre o estanho, solventes utilizados nos precursores, até chegar num modelo padrão de fabricação que possa ser aprimorado para produção em escala industrial.

4.1- Limpezas dos substratos

Os substratos utilizados são de soda-lime de dimensões (7,6 x 2,6) cm² e espessura entre 1,0 a 1,2 mm. Estes são previamente riscados com uma lâmina de diamante, na face onde não será depositada a substância para posteriormente serem partidos em amostras quadradas, facilitando a fixação da mesma no suporte do dedo frio para a realização da caracterização ótica e elétrica, que é descrita no capítulo 5. A limpeza dos substratos é feita inicialmente pela sua imersão em solução sulfonítrica. Esta solução é preparada adicionando ácido sulfúrico (H₂SO₄) ao ácido nítrico (HNO₃), sempre nesta ordem, na proporção de 1:1 em volume, resultando em 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°C e gradativamente vai diminuindo até aproximadamente 37° onde não há aquecimento externo da solução. Os substratos permanecem na solução por no mínimo 1 h, depois são retirados, enxaguados primeiramente com água destilada e depois são submetidos ao banho de acetona no aparelho ultrassom por mais 20 minutos, e novamente enxaguados com água destilada, sendo secos por jato de nitrogênio ou ar quente. Após esta etapa, o substrato é posto em aquecimento no momento em que o aquecedor é ligado para evitar o choque térmico, que possivelmente pode provocar fissuras no mesmo. Este procedimento de limpeza é realizado imediatamente antes do início da deposição por *spray* pirólise. A solução sulfonítrica deverá ser guardada em um vasilhame de vidro adequado, permanecendo devidamente tampado e posteriormente ser descartado corretamente.

4.2- Solução precursora de SnO₂

Os precursores utilizados geralmente na produção de SnO₂ por pirólise de spray são SnCl₂.2H₂O e SnCl₄.5H₂O, di hidratados e penta hidratados respectivamente, como fonte de estanho e soluções aquosas de etanol ou metanol, como meio de dissolução. Foi utilizado como solvente o metanol (CH₃OH) por possuir um baixo ponto de ebulição (65°C), evaporando-se ou se decompondo mais rapidamente quando a solução atinge o substrato. A decomposição do metanol presente no ar sob a ação da luz solar é dada por:



O tipo de precursor de estanho terá uma influência direta nas características dos filmes, pois as reações químicas de oxidação são diferentes. As ligações químicas em soluções com o SnCl₄ são em sua maioria do tipo covalente, enquanto que em soluções com o SnCl₂ as ligações entre o estanho e o cloro são iônicas. As ligações iônicas são mais fortes, dessa forma, torna-se necessário envolver mais energia na reação química para formar filmes de SnO₂ com uma solução precursora a partir do SnCl₂ [2.16, 4.1].

Quando dissolvido em água, o SnCl₄ e o SnCl₂ reagem formando ácido clorídrico e vapores de estanho que é insolúvel em água. As reações de oxidação envolvidas no processo são dadas de acordo com as seguintes reações de hidrólise:



Aqui a reação produziria o óxido de estanho na solução e aderindo ao substrato, enquanto que o ácido seria evaporado. A reação com o oxigênio criaria o óxido na fase gasosa – spray:



Alguns pesquisadores apontam que o sal mais hidratado, no caso o SnCl₄.5H₂O, pode produzir filmes com menor resistência de folha devido à uma maior taxa de crescimento com relação ao SnCl₄ desidratado [4.2]. De acordo com os estudos, para que os filmes apresentem boa condutividade e transparência, é necessário que as gotículas tenham o tamanho adequado e sofram uma reação heterogênea imediatamente antes de atingir o substrato aquecido. Se as gotículas forem muito pequenas podem se vaporizar bem antes do momento desejado, se

condensando em micro cristais e ocorrendo uma precipitação de pó sobre o substrato. Conclui-se então que as moléculas de água têm uma grande influência na formação dos filmes [4.2].

4.2.1- Procedimento experimental

O preparo da solução precursora de estanho consiste em dissolver 2,4 g do precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em um béquer plástico contendo 40 ml de metanol (CH_3OH). O béquer deve ser lacrado com plástico aderente para evitar a contaminação da solução e evaporação do metanol. A solução é mantida em agitação magnética por 30 minutos na temperatura ambiente e, logo em seguida, deverá ser utilizada para a deposição.

4.3 - Dopagem com Flúor a partir do NH_4F

Com o objetivo de aumentar a condutividade dos filmes, é feita uma dopagem com flúor usando o fluoreto de amônia (NH_4F). Este sal apresenta baixa solubilidade em alcoóis, por isso, primeiramente precisa ser dissolvido em água, formando uma solução NH_4F e água destilada. Então, adiciona-se essa solução a do cloreto, formando a solução precursora. A reação química global envolvendo os compostos dos precursores de estanho dopados pelo flúor, discutida na seção 2.2.2, completamente balanceada será:



Um estudo avaliou que a concentração NH_4F como dopante na solução precursora interfere na taxa de deposição do filme [4.3]. Um aumento na concentração deste sal resulta num aumento na taxa de deposição em Å/s, ou seja, foi observado que existe uma relação de crescimento linear entre ambos.

4.3.1 - Procedimento experimental

Inicialmente são feitas duas soluções, a primeira é descrita acima (Seção 4.2.1). A segunda solução é preparada diluindo-se quantidades diferentes de NH_4F em 10 ml de água destilada. Entretanto, quando o precursor de estanho for o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é recomendável que o NH_4F seja dissolvido em apenas 5 ml de água destilada, pois as experiências neste trabalho mostraram perda da qualidade do filme em quantidades maiores que 12 ml de H_2O e filmes completamente opacos se a água for misturada ao metanol na fabricação de filmes não dopados. Posteriormente as duas soluções são misturadas, permanecendo no agitador

magnético por 30 minutos à temperatura de 90°C até a completa dissolução, formando assim, a solução precursora. Durante a dissolução das duas soluções os béqueres devem permanecer fechados com a película de plástico aderente. É importante que o recipiente que contém o precursor de estanho seja de plástico, pois essa substância reage com o vidro provocando aderência. Ao final deste processo, a solução apresenta-se transparente ou leitosa, a depender das concentrações relativas de flúor e estanho, e com viscosidade praticamente invariante.

O volume atomizado da solução precursora influenciará diretamente na espessura dos filmes, e a concentração de NH_4F é um parâmetro que deve ser variado a fim de se estudar o comportamento da condutividade elétrica e refletividade dos filmes no espectro infravermelho. A quantidade inicial do precursor de flúor deverá ser de 0,5g para a primeira concentração. Nas concentrações seguintes as quantidades adotadas foram de 0,65; 0,75; e 0,85, para a segunda, terceira e quarta concentração respectivamente.

4.4- Correspondências entre a nomenclatura das amostras e as condições de fabricação

A nomenclatura das amostras deixa em evidência os três parâmetros principais das amostras: As amostras dopadas com flúor apresentam o prefixo maiúsculo **F**; o tipo do precursor de estanho é indicado no meio do nome e o número no final indica a ordem da concentração de flúor/ estanho de acordo com a tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1- Correspondência entre a nomenclatura das amostras e as condições de fabricação.

Amostra (nome)	Concentração de flúor sobre o estanho na solução [F]/[Sn] (%)	Características da solução precursora de flúor	Características da solução precursora de estanho	Volume total da solução (ml)	Taxa de atomização (ml/min) ou vazão (g/s)	Espessuras obtidas (Método ótico) (nm)
SnCl₄_0	0	Sem dopagem	2,4g SnCl ₄ .5H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	40	20,1	250
F_SnCl₄_1	31,56	0,5g NH ₄ F/ 10ml H ₂ O	2,4g SnCl ₄ .5H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	50	18,62	210
F_SnCl₄_2	41,03	0,65g NH ₄ F/ 10ml H ₂ O	2,4g SnCl ₄ .5H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	45	19,44	280
F_SnCl₄_3	47,35	0,75 g NH ₄ F/ 10 ml H ₂ O	2,4g SnCl ₄ .5H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	50	20,1	240
F_SnCl₄_4	53,66	0,85 g NH ₄ F/ 10 ml H ₂ O	2,4g SnCl ₄ .5H ₂ O/ 40 ml CH ₄ O	50	18,4	220
SnCl₂_0	0	Sem dopagem	2,4g SnCl ₂ .2H ₂ O/ 42 ml CH ₃ OH	42	19,4	330
F_SnCl₂_1	20,31	0,5 g NH ₄ F/ 10 ml H ₂ O	2,4g SnCl ₂ .2H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	50	18,5	390
F_SnCl₂_2	24,78	0,61 g NH ₄ F/ 12 ml H ₂ O	2,4g SnCl ₂ .2H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	52	19,62	500
F_SnCl₂_3	30,47	0,75 g NH ₄ F/ 10 ml H ₂ O	2,4g SnCl ₂ .2H ₂ O/ 40 ml CH ₃ OH	50	18,8	450
F_SnCl₂_4	34,53	0,85 g NH ₄ F/ 11 ml H ₂ O	2,4g SnCl ₂ .2H ₂ O/ 41 ml CH ₃ OH	52	17,6	520

5. CAPÍTULO 5- Caracterização ótica e elétrica dos filmes

Neste capítulo são apresentados e discutidos os métodos das caracterizações ótica e elétrica dos filmes finos de SnO₂ crescidos em substratos de vidro. A caracterização ótica, morfológica e da composição dos filmes finos de SnO₂ foi realizada utilizando os métodos de Espectroscopia ótica no visível e próximo infravermelho de Transmissão e Reflexão, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X e Ultravioleta (XPS) e (UPS), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS e WDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A caracterização elétrica foi realizada pelos métodos de Van der Pauw e Efeito Hall, obtendo a condutividade, concentração, tipo (positivo ou negativo) e mobilidade dos portadores, posteriormente comparadas com os cálculos teóricos, obtidos através da Modelagem dos espectros de transmissão e reflexão do SnO₂ e SnO₂:F.

5.1- Espectros de transmissão e reflexão

O estudo do espectro de transmissão e reflexão de filmes finos permite avaliar a resposta ótica que um material apresenta interagindo com um feixe de luz monocromática em diversos comprimentos de onda. Ao incidir em um meio material, a energia da radiação poderá ser transmitida, refletida ou absorvida. A transmitância ótica (T) de um material consiste na fração da intensidade de radiação eletromagnética, com comprimento de onda (λ) específico, que atravessa um meio material. A transmitância é definida então como a razão entre a intensidade de radiação transmitida $I_T(\lambda)$ e a intensidade de radiação que incide perpendicularmente na amostra $I_0(\lambda)$, que é o sinal de referência, então:

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5.1)$$

Similarmente, a refletância ótica (R) determinada experimentalmente consiste na razão entre a intensidade de radiação eletromagnética monocromática refletida pela amostra e a intensidade da luz incidente.

$$R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5.2)$$

5.1.1- Descrição do espectrômetro

Para a realização dos espectros foi utilizado o espectrômetro visível-infravermelho com uma lâmpada de xenônio como fonte de luz, alimentada por uma fonte de tensão modelo LPS 256 M, mantendo constante a tensão em 20 V e a corrente em 30 A. A lâmpada é montada no plano focal de um espelho côncavo, que projeta a luz numa fenda. O feixe policromático é enviado ao monocromador, composto por uma rede de difração, uma lente convergente e um conjunto colimador. A luz monocromática que emerge do colimador é modulada por um chopper (SCITEC INSTRUMENTS 300C) na frequência de 100 Hz e o sinal é detectado através de um sensor PbS (resposta até 3 μm) e enviado a um lock-in ITHACO modelo NF 3961B, cujo papel é eliminar o ruído externo, aumentando a seletividade do sistema de detecção em diversas ordens de magnitude do sinal. O monocromador possui uma configuração do tipo Czerny-Turner que utiliza três redes de difração. A posição angular da rede de difração é determinada por um motor de passo e controlada pelo programa de aquisição de dados, e determina o comprimento de onda selecionado. Enfim, o sinal é digitalizado por uma placa de aquisição com conversor analógico-digital.

5.1.2 - Procedimento Experimental

Para obter os sinais de reflexão e transmissão, o procedimento adotado consiste em medir um espectro de referência e o espectro da amostra e dividir esse último pela referência para a sua normalização. Os espectros de reflexão foram obtidos dividindo a reflexão dos filmes pelo sinal obtido com um espelho de referência (Newport 10D20ER.2) com refletância superior a 96% entre 0,48 μm a 20 μm , o ângulo de incidência na amostra é de aproximadamente 12°. Nos espectros de transmissão o ângulo de incidência da luz é zero, ou seja, trabalhamos com a incidência normal. Poderemos considerar como referência o sinal direto da fonte, ou o sinal da fonte depois de atravessar o substrato, neste caso sendo necessário multiplicar o espectro normalizado por 0,93 para compensar a influência do vidro. A Figura 5.1 mostra os detalhes do esquema de aquisição.

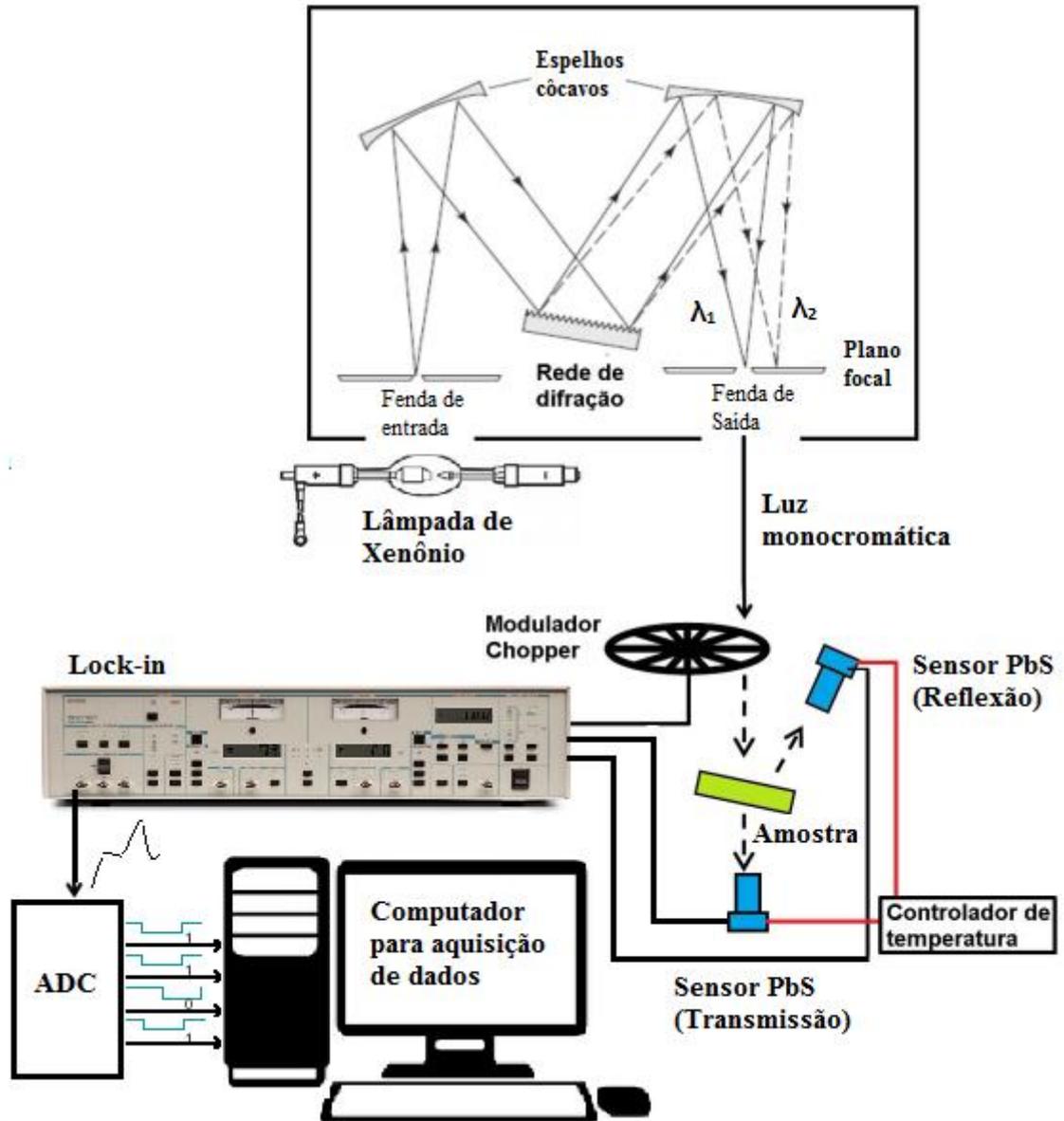


Figura 5.1- Montagem experimental para aquisição de medidas de Reflexão e Transmissão.

O detector utilizado é um sensor foto-resistivo PbS com sensibilidade até $3\text{ }\mu\text{m}$, que varia muito com a temperatura. Uma lenta variação de temperatura pode afetar a qualidade dos espectros obtidos. Portanto a estabilidade da temperatura deste sensor é verificada e controlada com controlador modelo PS/ TC-1, resfriado por efeito Peltier a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2 - Caracterização elétrica

Os filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ irão funcionar como janela seletiva e eletrodo transparente para cobrir a superfície frontal das células solares, conduzindo os elétrons liberados durante a absorção da luz solar. Neste sentido é de fundamental importância conhecer as propriedades

elétricas destes filmes e poder trabalhar para melhorar a eficiência na conversão da luz solar em energia elétrica.

Medidas elétricas a temperatura ambiente foram realizadas para determinação da condutividade, densidade e mobilidade dos portadores livres e também do tipo de portadores presentes nos filmes de SnO₂ e SnO₂:F fabricados por pirólise de *spray*. Essas medidas são detalhadas nas próximas seções.

5.2.1- Condutividade elétrica

A boa condutividade do filme de SnO₂:F é um fator muito importante no desempenho de uma célula solar de filmes finos. Desta maneira, é necessária uma boa compreensão da fundamentação teórica pertinente nos processos de medição, para determinar a medida com eficiência e precisão.

A condutividade elétrica σ pode ser definida então como a facilidade com que um material pode conduzir a corrente elétrica, e temos como recíproco a resistividade ρ que é a medida da oposição à corrente elétrica. Então segue que:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.3)$$

Conhecendo a resistividade ρ do material que foi utilizado na fabricação do filme, pode-se calcular a resistência elétrica de uma amostra retangular através da área da seção transversal ah e o seu comprimento L , pela relação:

$$R = \rho \frac{L}{ah} \quad (5.4)$$

Considerando uma amostra quadrada onde $L = a$, a resistência da amostra se resume em $R = R_s$ onde, $R_s = \rho/h$ é chamada resistência de folha e a sua unidade no S.I é Ω mais frequentemente Ω/\square (ver Figura 5.2).

$$R = \frac{\rho}{h} = R_s \quad (5.5)$$

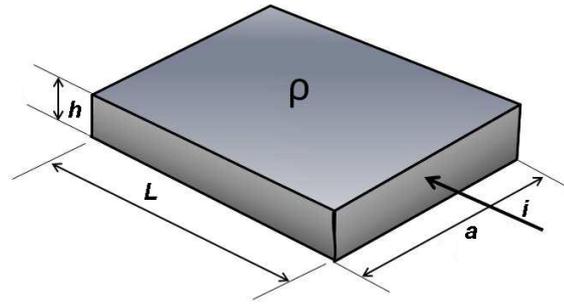


Figura 5.2– Esquema de amostra retangular com comprimento L , largura a , espessura h e resistividade ρ . I é a corrente elétrica que flui através da área $a.h$, sob a ação de um campo elétrico E aplicado na amostra. Fig. adaptada de ^[2.7].

5.2.2 - Método de Van der Pauw

Diversas técnicas podem ser empregadas para a determinação da resistividade ou condutividade em sólidos, como a técnica das quatro pontas, método do eletrômetro e o Método de Van Der Pauw. O método utilizado neste trabalho é o de Van der Pauw que pode ser aplicado para amostras de qualquer formato, desde que os contatos elétricos sejam colocados nas bordas, a área de contato das medidas seja muito pequena, a amostra tenha espessura uniforme e composição homogeneia e a superfície não tenha buracos isolados.

Em 1958, L. J. Van der Pauw desenvolveu uma expressão que relaciona a condutividade σ com as resistências de transferência e a espessura uniforme h da amostra, conforme abaixo:

$$\exp(-\pi h \sigma R_{12,34}) + \exp(-\pi h \sigma R_{31,42}) = 1 \quad (5.6)$$

$$\text{onde, } R_{12,34} = \frac{U_{3,4}}{I_{1,2}} = Ra \quad R_{31,42} = \frac{U_{3,1}}{I_{4,2}} = Rb \quad U_{i,j} = V_j - V_i \quad (5.7)$$

O valor de Ra é determinado pela razão da tensão $U_{3,4}$ medida entre os terminais 3 e 4, pela corrente elétrica $I_{1,2}$ circulando do terminal 1 para o terminal 2 (ver fig. 5.4). De modo análogo é obtido o valor de Rb . A partir das definições (5.7), a expressão de Van der Pauw (5.6) pode ser resolvida utilizando um processo iterativo, utilizando o conceito de resistência de folha e os parâmetros Ra e Rb que são as resistências de transferência, obtendo assim uma solução numérica a partir da equação (5.8) abaixo, onde $R_s = \frac{1}{\sigma h}$.

$$\exp\left(-\pi \frac{Ra}{R_s}\right) + \exp\left(-\pi \frac{Rb}{R_s}\right) = 1 \quad (5.8)$$

5.2.3- Procedimento experimental

Para a realização das medidas de resistividade dos filmes finos foi preciso cortá-los na parte inferior dos substratos com auxílio de uma lâmina de diamante, ou então foram previamente riscados antes da deposição do filme como foi mencionado na seção 4.1, formando assim amostras quadradas com dimensão aproximada de $(1,4 \times 1,4) \text{ cm}^2$. Para os contatos elétricos foi necessária a deposição de uma película de ouro sobre o filme nos quatro cantos de cada amostra, utilizando a técnica do *Sputtering* com o equipamento Emitech K575X. Em seguida, os eletrodos da amostra são feitos com pedaços de fios flexíveis de cobre, soldados com solda de índio sobre a película de ouro. A Figura 5.3 mostra a disposição da amostra no suporte do Criostato e os fios de cobre soldados simetricamente nas quatro extremidades.

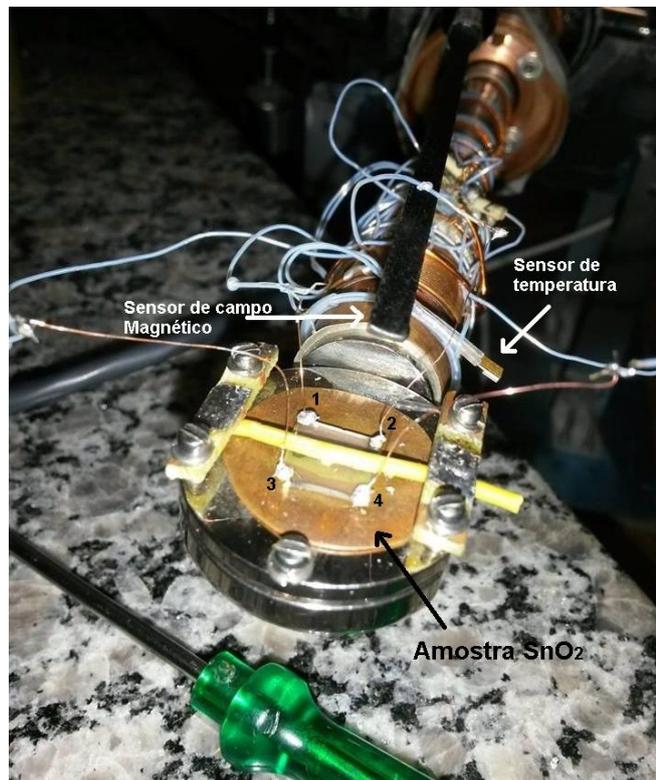


Figura 5.3- Disposição da amostra de SnO₂ com os terminais elétricos e os sensores de campo magnético e de temperatura.

O procedimento da medida é determinar o valor em Ω das resistências de transferências, obtendo Ra medindo uma tensão ($U_{3,4}$) entre os terminais 3 e 4 quando é aplicada uma corrente ($I_{1,2}$) nos terminais 1 e 2, e para determinar Rb o programa alterna os terminais de medida da tensão medindo a tensão ($U_{3,1}$) nos pontos 3 e 1 quando é aplicada uma corrente ($I_{4,2}$) respectivamente nos pontos 4 e 2. A configuração dos terminais é disposta na Figura 5.4.

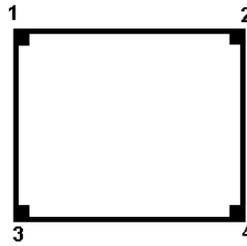


Figura 5.4- Esquema da configuração dos terminais de uma amostra semicondutora de SnO₂ onde pontos 1, 2, 3, e 4 são os contatos elétricos.

No entanto, devido a imperfeições de simetria e uniformidade da espessura do filme na amostra, é conveniente fazer as medidas em diferentes configurações de entrada de corrente e medida de tensão elétrica, sendo possíveis quatro configurações para determinar R_a e mais quatro configurações para determinar R_b , conforme a Tabela 5.1 abaixo:

Tabela 5.1- Configurações possíveis de entrada de corrente e medida de tensão na amostra de SnO₂ determinadas pelo programa de aquisição.

Resistência de transferência	Configuração R_1	Configuração R_2	Configuração R_3	Configuração R_4
R_a	U(3,4)/	U(4,3)/	U(2,1)/	U(1,2)/
	I(1,2)=R1	I(2,1)=R2	I(4,3)=R3	I(3,4)=R4
Resistência de transferência	Configuração R_5	Configuração R_6	Configuração R_7	Configuração R_8
R_b	U(1,3)/	U(3,1)/	U(4,2)	U(2,4)/
	I(2,4)=R5	I(4,2)=R6	I(3,1)=R7	I(1,3)=R8

Então, para determinar os valores de R_a e R_b calcula-se a média das quatro possíveis configurações da Tabela 1, de acordo com as equações abaixo:

$$R_a = \frac{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}{4} \quad (5.9)$$

$$R_b = \frac{R_5 + R_6 + R_7 + R_8}{4} \quad (5.10)$$

Para alimentar e determinar a tensão e a corrente entre os terminais foi utilizado uma fonte de tensão Keithley, modelo 2420/C equipada com voltímetro/amperímetro. Um sistema de chaveamento dos contatos elétricos da amostra é feito por um sistema comutador Keithley, modelo 7001. Um controlador de temperatura da Lake Shore, modelo 331S também é

conectado ao sistema para medir e controlar a temperatura da amostra. Neste caso, foram realizadas medidas à temperatura ambiente. Para medir a tensão no método de Vander Pauw e do efeito Hall é utilizado um multímetro Keithley, modelo 2000. Todos os quatro aparelhos são conectados entre si através placa de interface GPIB modelo 778032-51 da National Instruments e controlados por um programa para aquisição dos dados ^[5.1]. A figura 5.5 mostra a montagem dos equipamentos.



Figura 5.5- Equipamento do sistema de aquisição interligado via interface GPIB.

5.2.4 - Efeito Hall

As medidas a partir do efeito Hall são importantes para determinar a concentração, mobilidade e o tipo (P ou N) dos portadores nos semicondutores. Desde a sua descoberta, tem-se aprimorado várias técnicas de medição das propriedades elétricas de diversos materiais usando este efeito que utilizado de forma rotineira em laboratórios de pesquisa. A crescente utilização desta técnica devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez na obtenção dos resultados, tem-se tornado indispensável no estudo de materiais semicondutores.

O efeito Hall foi observado em 1879 por Edwin H. Hall quando constatou que ao atravessar uma corrente (**I**) em um condutor imerso em um campo magnético (**B**), perpendicular à direção da corrente, surge uma diferença de potencial denominada tensão Hall entre os dois lados do condutor perpendiculares a (**I**) e (**B**) (Figura 5.6), que é resultado da

deflexão das cargas elétricas responsáveis pela corrente elétrica. Isso acontece devido à força do campo magnético, uma das componentes da Força de Lorentz.

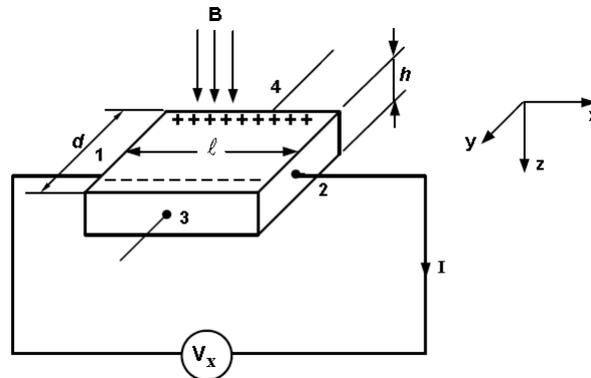


Figura 5.6- Ilustração do Efeito Hall gerando acúmulo de cargas nas laterais do material sob a ação do campo magnético em uma corrente de portadores.

A contribuição magnética da força de Lorentz surge quando uma partícula carregada com carga (q) se desloca com velocidade (\vec{v}), sob a ação do campo magnético (\vec{B}) que atua sobre a carga na forma:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (5.11)$$

Se um campo elétrico também estiver atuando simultaneamente com o campo magnético na partícula carregada teremos então:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (5.12)$$

Considerando que só o campo magnético esteja atuando no material que é atravessado pela corrente elétrica, a tensão Hall entre os pontos 3 e 4 é o resultado do acúmulo de cargas positivas (lacunas) de um lado e negativas (elétrons) do outro criando um campo elétrico \vec{E}_H que gera uma força elétrica que tem a mesma magnitude, direção e sentido contrário à força criada pelo campo magnético \vec{B} aplicado. Nesta situação de equilíbrio temos:

$$-E_H = vB \quad (5.13)$$

Considerando a largura d da amostra obtemos a tensão Hall entre os pontos 3 e 4 da figura 5.5 e a equação 5.13 torna-se,

$$V_H = -E_H d = vBd \quad (5.14)$$

Expressando a magnitude da velocidade com a densidade de corrente \vec{J} , que também está relacionada com o número e a velocidade média dos portadores (considerando elétrons aqui) de corrente por unidade de volume pela relação:

$$\vec{J} = -qn\vec{v} \quad (5.15)$$

q sendo o módulo da carga do elétron. Reescrevendo a relação da tensão Hall, da equação 5.14, com a densidade de corrente têm-se,

$$V_H = -\frac{J}{qn} B d \quad (5.16)$$

Definimos então $-\frac{1}{qn} = R_H$ em m^2C^{-1} como coeficiente Hall dos elétrons e a expressão da tensão Hall assume a forma:

$$V_H = -R_H J B d \quad (5.17)$$

Aplicando a relação $J = \frac{I}{dh}$ o coeficiente Hall pode ser expresso da forma:

$$-R_H = \frac{V_H h}{IB} \quad (5.18)$$

Então a tensão Hall é descrita por:

$$V_H = -R_H \frac{IB}{h} \quad (5.19)$$

onde o sinal negativo indica o tipo de concentração de portadores majoritários negativos, que neste caso são elétrons. No caso dos portadores positivos, ou seja, lacunas a equação acima se torna positiva, evidenciando que com coeficiente Hall é possível determinar a densidade de portadores e o seu sinal, que pode ser do tipo P ou N.

5.2.5- Mobilidade e condutividade dos portadores livres

Quando um campo elétrico é aplicado em um material semicondutor os elétrons de sua banda de condução são acelerados. Devido às imperfeições da rede cristalina e o próprio movimento térmico dos íons os elétrons sofrem oposição ao seu deslocamento e perdem energia cinética por colisões. Nestas condições, o movimento dos elétrons pode ser interpretado classicamente como uma sucessão de choques com diversos obstáculos, com movimentos completamente aleatórios, mas em média na direção do campo elétrico. Podemos

definir que a mobilidade eletrônica é a constante de proporcionalidade entre a velocidade média dos elétrons e a intensidade do campo elétrico, dada por:

$$\vec{v} = -\mu\vec{E} \quad (5.20)$$

onde

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e} \quad (5.21)$$

τ sendo o tempo médio entre as colisões sucessivas. A mobilidade μ não depende do campo elétrico aplicado, mas depende da temperatura e das propriedades intrínsecas do material. Neste sentido, essa constante é um bom indicador da qualidade do material analisado, fornecendo uma medida dos efeitos das imperfeições do potencial cristalino sobre os portadores de carga. Substituindo o valor da velocidade da equação 5.15 na equação 5.19 temos (e sendo o valor absoluto da carga do elétron):

$$\frac{\vec{J}}{ne} = \mu\vec{E} \quad (5.22)$$

Utilizando a lei de Ohm $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ encontramos a expressão que relaciona a mobilidade, o coeficiente Hall e a condutividade.

$$\frac{\sigma\vec{E}}{ne} = \mu\vec{E} \quad \mu = \frac{\sigma}{ne} \quad \mu = R_H\sigma \quad (5.23)$$

Evidentemente, a relação entre a condutividade e a concentração de portadores é dada por:

$$\sigma = ne\mu \quad (5.24)$$

De maneira geral, em um semiconductor os transportadores de carga podem ser negativos ou positivos. Os elétrons que saltam para a banda de condução são transportadores do tipo negativo e a condutividade σ que eles produzem depende de sua mobilidade μ_n através da Banda de Condução do semiconductor. Os transportadores do tipo positivo são os buracos (lacunas) eletrônicos que são formados na banda de valência. A condutividade produzida por eles depende da sua mobilidade μ_p através da BV do semiconductor. O coeficiente Hall resultando da presença dos dois tipos de portadores é dado por:

$$R_H = \frac{1}{e} \times \left(\frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{n\mu_n + p\mu_p} \right) \quad (5.25)$$

E a condutividade também deve levar em conta os dois tipos de portadores:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (5.26)$$

5.2.6 - Procedimento experimental

Após a montagem da amostra no dedo frio (utilizado como suporte) fotografada na figura 5.3, esta é introduzida e centralizada na região do núcleo do eletroímã como mostra a foto na figura 5.7. Nesta região é criado um campo magnético com valores entre $3,02 \times 10^{-1}$ a $3,11 \times 10^{-1}$ T. A medida do campo magnético é feita através de um sensor Hall (figura 5.3) que está conectado a um gaussímetro portátil MG-4D da Walker LDJ Scientific.

Para que a leitura seja feita corretamente, o gaussímetro, ao ser ligado na posição DC (campo magnético constante), deve apresentar no display o valor 574 ou ajustar no trimpot frontal até obter este valor, que é a calibração do sensor Hall utilizado (HP-145 S), com a amostra fora do eletroímã. Em seguida ajustar a escala do gaussímetro para 10K para que a unidade de medida durante a aquisição seja feita em Tesla. A figura 5.7 mostra a montagem da amostra no suporte do dedo frio e entre o eletroímã.



Figura 5.7- Disposição da amostra no eletroímã.

As medidas de efeito Hall foram realizadas e com os mesmos equipamentos e descrito na seção 5.2.3 (mesmo porta amostra), mas, desta vez, acrescentando ao sistema a fonte do eletroímã e o comutador que inverte o campo magnético automaticamente e também seleciona a tensão do gaussímetro ou de efeito Hall que deverá ser lida pelo voltímetro. O procedimento consiste em fornecer uma corrente à amostra na diagonal inicialmente entre os terminais ($I_{1,3}$) e medir a tensão lida entre os dois terminais livres ($V_{2,4}$). Outra medida é realizada invertendo o sentido da corrente ($I_{3,1}/V_{4,2}$) e o processo é repetido trocando os terminais de entrada de corrente e leitura de tensão ($I_{4,2}/V_{1,3}$; $I_{2,4}/V_{3,1}$). Após essas quatro medidas de tensão o campo magnético do eletroímã é invertido e o procedimento acima é repetido. A tensão Hall é então estabelecida por meio da média entre as oito tensões medidas. A figura 5.8 ilustra o procedimento descrito acima:

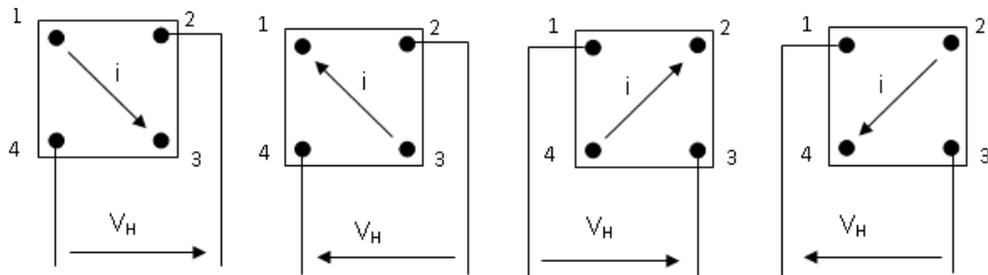


Figura 5.8- Procedimento realizado na obtenção da tensão Hall.

O procedimento de fazer as medidas de várias maneiras permite reduzir erros devidos à simetria imperfeita das amostras. O programa de aquisição realiza automaticamente a mudança de configuração, através do sistema comutador Keithley via comunicação GPIB descrito na seção 5.2.3.

5.3- XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) também conhecida por Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, ESCA), é uma técnica experimental de análise físico-química de superfícies com fundamental importância para investigação em corrosão, catalise materiais, polímeros na área de química e em especial na área de física do estado sólido em semicondutores. A análise pela XPS permite o estudo com precisão da composição atômica da superfície da amostra bem como a identificação dos elementos e seu estado químico a uma profundidade de até 50 Å, ou seja, próximo à superfície.

O princípio físico de funcionamento é baseado no efeito fotoelétrico, através da interação direta dos fótons com os átomos do material estudado. Os fótons de raios X, ao

incidirem na amostra, interagem com os elétrons dos átomos com transferência de energia e apenas uma parcela dos elétrons excitados ganha energia suficiente e para atingir a superfície da amostra. Estes elétrons serão capazes de abandoná-la, sendo ejetados para o ambiente externo no interior de uma câmara de vácuo. Durante o processo, pode ocorrer também a emissão de elétrons Auger após 10^{-4} segundos aproximadamente do efeito fotoelétrico, que é decorrente do decaimento de um elétron para o local de onde o fotoelétron foi emitido. A energia liberada no processo de decaimento pode implicar na emissão de um fóton que carregue consigo esta energia, em um processo conhecido como fotoluminescência de raio-X, ou também na emissão de um segundo elétron ou elétron Auger.

As energias cinéticas do fotoelétron e do elétron Auger são características de cada elemento, assim a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície. A técnica consiste em medir as energias de ionização das moléculas pela ejeção de elétrons a partir de diferentes orbitais. A medida da energia cinética dos fotoelétrons é feita com analisadores que determinam a velocidade dos elétrons pela deflexão do feixe num campo eletromagnético. As colisões elásticas fornecem um espectro de linhas finas enquanto que as colisões inelásticas fornecem um espectro contínuo.

A relação entre a energia do fóton incidente com a ejeção do elétron da superfície é dada por:

$$K = h\nu - E_B - \varphi \quad (5.27)$$

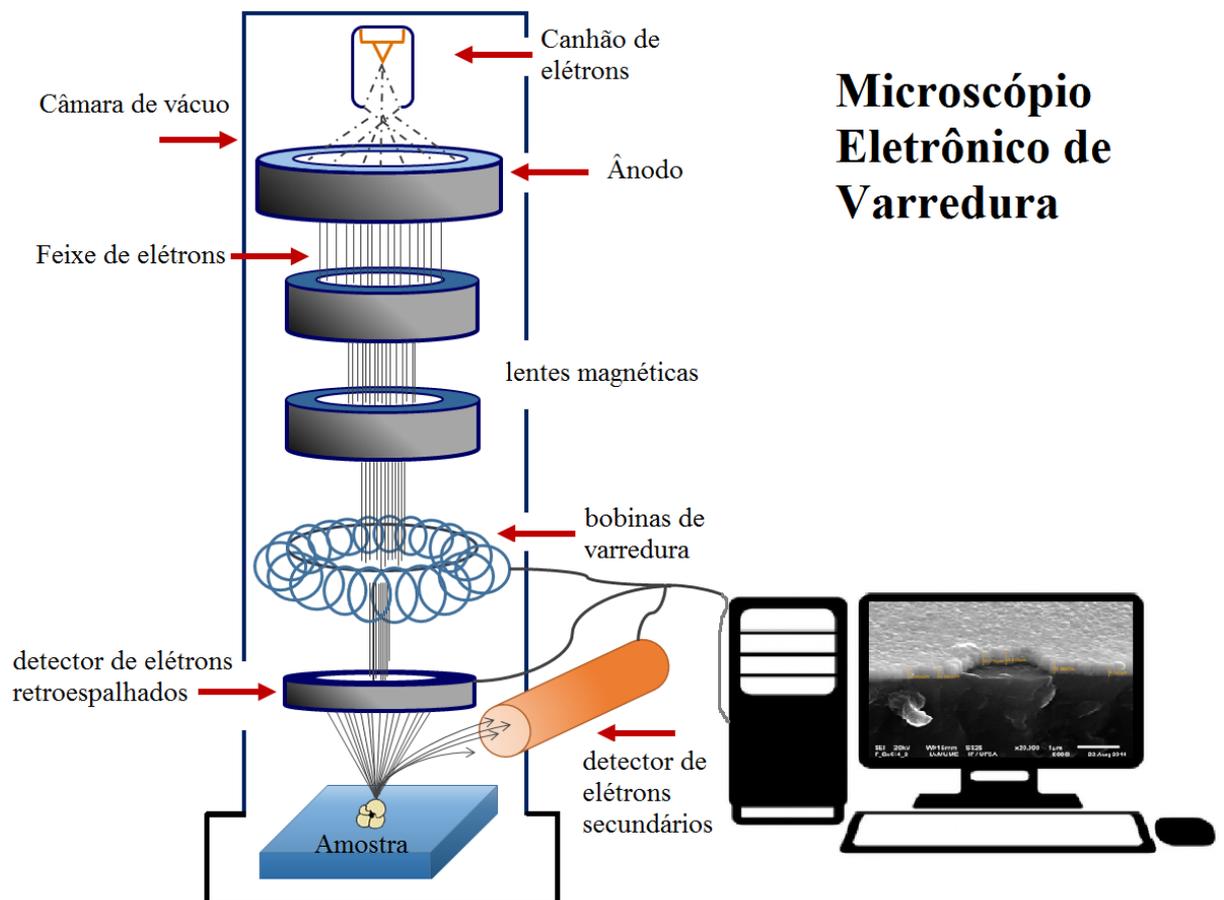
onde K é a energia cinética do elétron ejetado, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_B é energia de ligação e $\varphi = E_V - E_F$ é a função trabalho dada pela diferença entre a energia de vácuo e a energia de Fermi. Quando a radiação incidente está na região do ultravioleta, o processo fotoelétrico é chamado de UPS. A UPS que é mais utilizada para o estudo de moléculas, pois a energia de ionização são de apenas alguns eV, por isso é necessário operar na região ultravioleta do espectro.

5.4- MEV

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. Uma das limitações da microscopia ótica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2000 vezes. O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Seu uso é comum em Biologia, Odontologia,

Farmácia, Engenharia, Química, Metalurgia, Física, Medicina e Geologia. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. O MEV produz imagens em alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes com até 300.000 vezes de ampliação sem perda de nitidez ^[5.2], e enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm ^[5.3].

O princípio físico de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio ligado a um eletrodo negativo (cátodo), mediante a aplicação de um campo elétrico ajustável, gerando uma diferença de potencial no intervalo de 1 a 30 kV. Essa variação de tensão permite alterar a aceleração dos elétrons denominados primários, e também provoca reaquecimento do filamento. O ânodo, eletrodo positivo em relação ao filamento do microscópio, atrai fortemente os elétrons primários ejetados do cátodo, resultando numa aceleração em direção ao alvo ou amostra. A correção da direção dos feixes, nesse percurso, é realizada por lentes eletromagnéticas que alinham o feixe em direção à abertura da lente objetiva. Estas lentes ajustam o foco do feixe de elétrons antes destes incidirem na amostra que será analisada, como ilustra a figura 5.9 abaixo:



Microscópio Eletrônico de Varredura

Figura 5.9-Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, diferentes tipos de radiações são emitidos tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger ou fótons luminescentes e raios-X característicos. Estas radiações detectadas fornecem informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). A partir destas informações podemos obter imagens com alta profundidade de foco, o que permite observar diferentes relevos da superfície da amostra ao mesmo tempo em foco. A imagem é obtida pela varredura do feixe eletrônico incidente em uma pequena área da superfície da amostra como em uma tela de televisão com tubo catódico, linha por linha.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem na microscopia eletrônica de varredura são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários que resultam da interação inelástica do feixe primário com a amostra com energia inferior a 50 eV fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. O detector de elétrons secundários é responsável pela geração da imagem mostrando-a na tela.

Os elétrons retroespalhados que resultam da colisão elástica do feixe primário com os núcleos do material fornecem imagem característica de variação de composição. Estes elétrons possuem energia menor que a dos elétrons primários e superior a 50 eV. O detector de elétrons retroespalhados separa as informações de composição e topografia.

Existem dois tipos comerciais que estão sendo utilizados em MEV: o Robison que usa um cintilador para detecção de elétrons retroespalhados o de estado sólido (semicondutor). O detector de estado sólido é composto de um par de semicondutores dispostos simetricamente com o eixo óptico, cuja simetria e disposição dependem do fabricante. Este é o mais moderno e mais utilizado atualmente.

A microscopia eletrônica de varredura obtém imagens tanto pelo padrão de difração de elétrons secundários como de elétrons retroespalhados. Através do padrão de elétrons secundários, obtêm-se imagens da topografia da superfície, enquanto que o padrão de elétrons retroespalhados, proporciona imagens com diferença de contraste de acordo com o elemento que está sendo analisado. Elementos pesados como o ferro e o zinco aparecem mais claros na imagem, enquanto que elementos leves como o carbono e oxigênio aparecem escuros ^[5.4].

Neste trabalho o procedimento para obtenção das imagens MEV em vista superior e seção transversal dos filmes finos de SnO₂/vidro foram realizadas no LAMUME (Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica), localizado no Laboratório de Física Nuclear

Aplicada do Instituto de Física da UFBA em Salvador. O equipamento utilizado foi um o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6610LV. A figura abaixo mostra as principais partes deste equipamento.

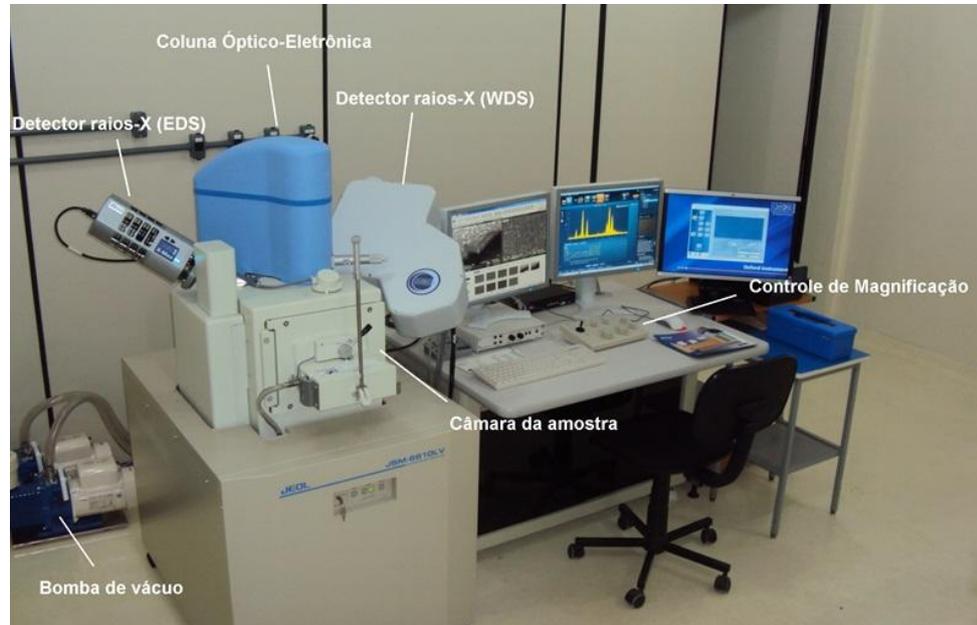


Figura 5.10- Equipamento de MEV instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME) Instituto de Física.

5.4.1- EDS

O MEV tem geralmente acoplado na câmara da amostra detectores de raios-X (EDS, energy dispersive x-ray) permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Quando o feixe de elétrons incide sobre o material analisado, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida na forma de fótons no espectro de raios-X.

Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, devido a interação com o feixe primário de elétrons do MEV, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. Cada elemento tem seu valor específico de diferença de energia entre duas camadas eletrônicas, ou seja, os raios X emitidos são bem característicos e permitem identificar com precisão o elemento químico. Dessa forma, é possível montar um espectro identificando quais elementos formam o material. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1 a 2% dos elementos presentes na amostra.

Os raios-X emitidos da amostra podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e

principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de dispersão de energia EDS ou EDX. A EDS pode fornecer o espectro completo de uma amostra de forma simultânea, obtendo assim rapidez na análise qualitativa dos constituintes, favorece uma análise rápida, não tem grandes limitações relativas nas suas partes mecânicas e é mais barato que o WDS.

A desvantagem do EDS é não detectar os elementos mais leves como hidrogênio, hélio e lítio. Além disso, muitos equipamentos não analisam elementos mais leves que o sódio, de número atômico 11. Por isso, ganha importância a alternativa de se empregar a espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS).

5.4.2– WDS

A análise por WDS ou espectroscopia por dispersão de comprimento de onda, consiste em empregar a lei de difração de Bragg através das propriedades ondulatórias dos raios-X característicos. Ao incidir sobre um cristal de espaçamento d conhecido entre seus planos, o raio-X é difratado e, de acordo com o ângulo de incidência θ , o comprimento de onda do raio-X característico pode ser calculado.

A análise com WDS precisa varrer a amostra com vários cristais analisadores diferentes que compõem o detector para cobrir a mesma faixa espectral de energia dos elementos utilizada no espectrômetro de energia dispersiva. Entretanto o WDS possui melhor resolução com $7 \cdot 10^{-4}$ nm com energia de 20 eV, contra $6 \cdot 10^{-3}$ com energia de 150 eV do EDS. Assim, o WDS tem alta resolução, excelente limite de detecção, muito boa condição de análise de elementos de baixo número atômico e grande precisão para análises quantitativas.

6. CAPÍTULO 6- Resultados obtidos

Neste trabalho de crescimento de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{F}$ em substrato de vidro quase todos os filmes produzidos apresentam boa transparência a olho nu, mesmo os intrínsecos (SnO_2 não dopados), com exceção dos filmes feitos com o precursor SnCl_2 que foram crescidos utilizando água misturada com metanol como solvente e que mostraram-se completamente opacos. Estes deveriam ser produzidos sem água ou com uma quantidade mínima para dissolver o fluoreto de amônio quando fosse feita a dopagem.

Foram feitos vários ensaios, produzindo filmes de SnO_2 puros e dopados com flúor. Muitos filmes foram descartados inicialmente, para serem caracterizados, com um teste rápido com o ohmímetro quando apresentavam baixa condutividade. Outros foram descartados após análises com a MEV quanto à critérios de uniformidade e rugosidade. Finalmente, após um estudo minucioso sobre os parâmetros de fabricação, como limpeza do substrato, temperatura de pirólise, pressão de gás no bico, solução precursora de estanho, taxa e distância de deposição, foram escolhidos dez filmes para serem caracterizados, como foi descrito no capítulo 4. O estudo foi feito basicamente com ênfase nas propriedades óticas e elétricas em função da concentração do dopante na solução precursora de estanho.

6.1- Propriedades Óticas

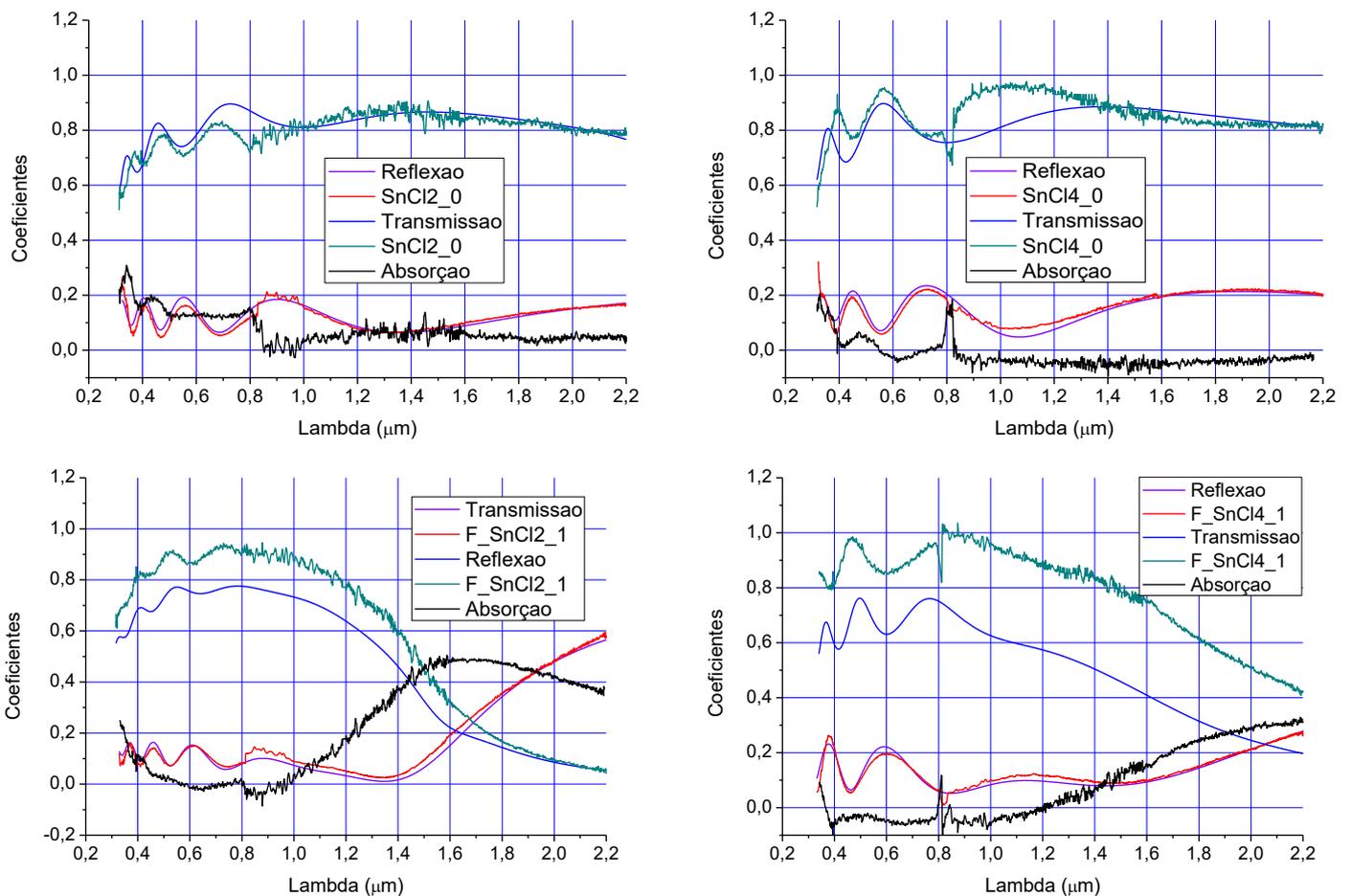
A espectroscopia ótica foi a primeira caracterização realizada nos filmes produzidos neste trabalho. Os coeficientes de reflexão e transmissão foram obtidos com medidas diretas em um intervalo compreendido entre 320 e 2200 nm. Em unidades de energia (eV) este intervalo corresponde aproximadamente à 0,564 até 3,875 eV. Os coeficientes de absorção foram obtidos a partir do princípio da conservação da energia (Eq. 2.24).

6.1.1- Espectroscopia de transmissão, reflexão e modelagem

A espectroscopia ótica mostrou transmissão entre 80% e 90% no espectro visível se estendendo até 1,2 μm , e reflexão acima de até 60% para alguns filmes, no próximo infravermelho (2,2 μm). A resposta do coeficiente de reflexão dos filmes dopados (depositados sobre substratos de vidro) está diretamente relacionada com a absorção da radiação pelos elétrons livres da banda de condução do dióxido de estanho, devido à dopagem com o flúor ou até mesmo com o cloro do precursor. Este comportamento refletor dos filmes de SnO_2 dopados começa a ficar evidente a partir da região em torno de 1,2 a 1,5 μm onde

acontece a transição transparente/refletor. A partir daí o aumento do coeficiente de reflexão acontece gradualmente com o comprimento de onda da radiação incidente na amostra. Portanto, quanto maior for o número de portadores livres no filme maior será o coeficiente de reflexão. Esta refletividade dos filmes está em acordo com o modelo de Drude dos elétrons livres com densidade de portadores da ordem de $n = 8 \times 10^{20}$ a $24,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para a banda de condução, conforme pode ser verificado nas tabelas 6.1 e 6.2 de ajuste de cálculo da modelagem que será discutido mais à frente.

Os filmes não dopados (intrínsecos) apresentam uma boa transmissão no espectro visível e um pouco mais acentuada entrando na região do infravermelho, revelando uma baixa concentração de portadores de carga na banda de condução, enquanto que nos filmes dopados o coeficiente de transmissão começa a diminuir a partir de $0,9 \mu\text{m}$ aproximadamente até chegar bem próximo de zero em $2,2 \mu\text{m}$, em alguns filmes. Todos os espectros de reflexão, transmissão, experimentais e modelados, estão ilustrados na figura 6.1, como também o espectro de absorção obtido a partir dos dois primeiros.



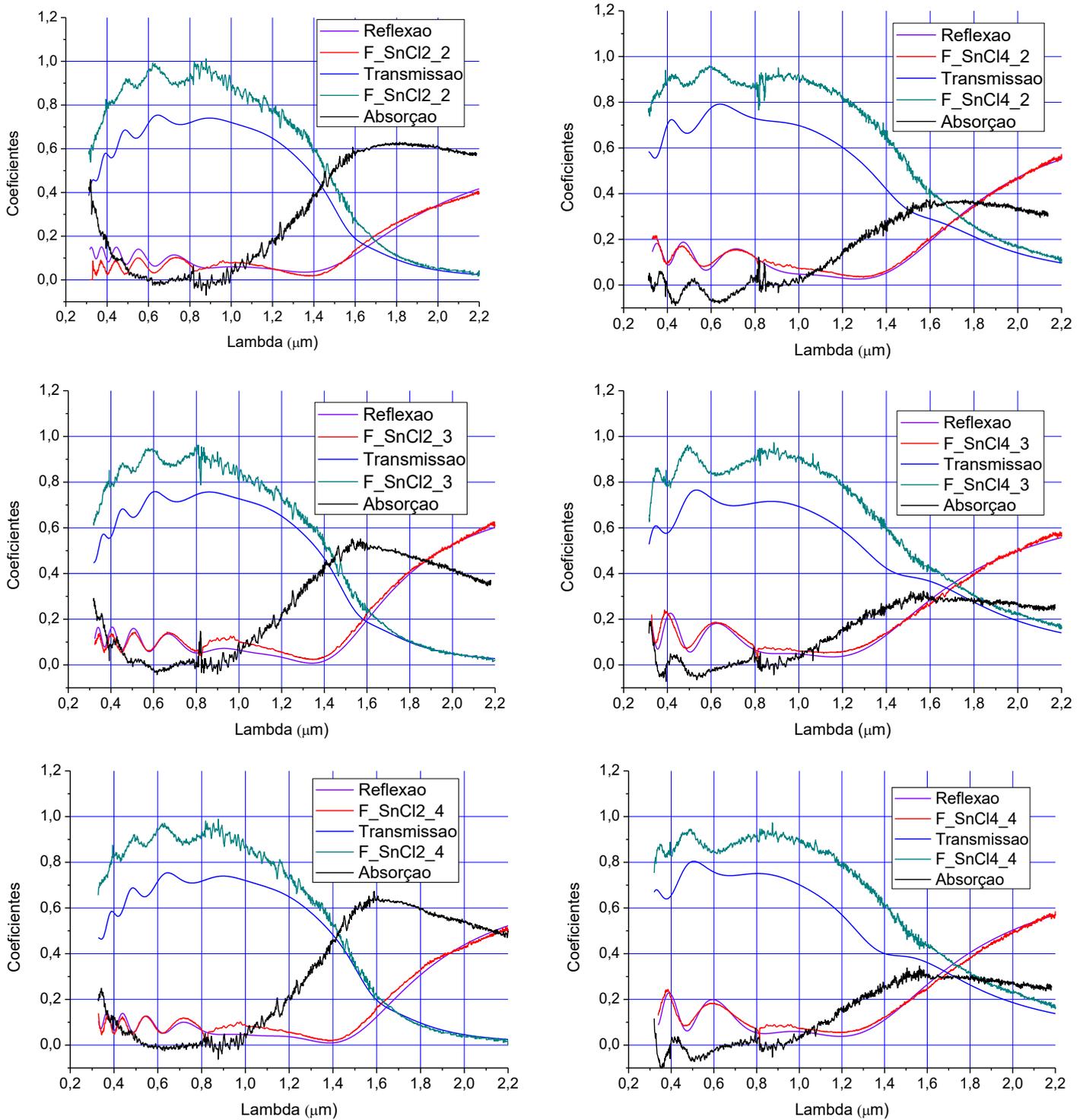


Figura 6.1- Ajuste de modelagem dos espectros de Transmissão e Reflexão. Os espectros de absorção foram obtidos a partir da relação $A=1-R-T$.

Nas amostras sem dopagem a absorção é mínima enquanto que as amostras dopadas a absorção começa a se pronunciar a partir de $\cong 1 \mu\text{m}$, independente da concentração de flúor. A absorção máxima ocorre entre 1,5 e 1,6 μm com exceção da amostra $F_{\text{SnCl}_2_2}$ que ocorre

o máximo em 1,8 μm e da amostra F_SnCl₄_1 onde a taxa de variação da absorção é positiva até 2,2 μm , que é o limite do intervalo do gráfico.

Um ajuste de cálculo descrito na seção 2.4.3 utilizando um modelo teórico de Lorentz para a camada de Valência e um modelo de Drude para a camada de condução foi utilizado para entender o comportamento ótico dos filmes produzidos. As tabelas, 6.1 e 6.2, reúnem todos os resultados dos parâmetros óticos obtidos neste ajuste:

Tabela 6.1- Ajuste de cálculo para cada filme fino de SnO₂ obtidos a partir de SnCl₄, através da modelagem do espectro de reflexão.

Amostra	Banda de Valência			Banda de Condução		
	A_0 (eV^2)/ N ($\times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)	E_0 Frequência de ressonância (eV)	ΔE_0 Taxa de relaxação (eV)	A_1 (eV^2) / N ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	ΔE_1 Taxa de relaxação (eV)	Espessura do filme (μm)
SnCl ₄ _0	230 (4,99)	8,0	2,18	0,2 (0,43)	0,07	0,25
F_SnCl ₄ _1	430 (9,33)	10,6	2,0	2,1 (4,56)	2,7	0,21
F_SnCl ₄ _2	390 (8,46)	10,4	3,0	2,8 (6,08)	0,19	0,28
F_SnCl ₄ _3	365 (7,92)	10,2	1,0	3,1 (6,73)	0,23	0,24
F_SnCl ₄ _4	365 (7,92)	9,8	1,5	3,3 (7,16)	0,2	0,22

Tabela 6.2- Ajuste de cálculo para cada filme fino de SnO₂ obtidos a partir de SnCl₂, através da modelagem do espectro de reflexão.

Amostra	Banda de Valência			Banda de Condução		
	A_0 (eV^2)/ N ($\times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)	E_0 Frequência de ressonância (eV)	ΔE_0 Taxa de relaxação (eV)	A_1 (eV^2) / N ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	ΔE_1 Taxa de relaxação (eV)	Espessura do filme (μm)
SnCl ₂ _0	370 (8,03)	10,5	2,0	1,1 (2,39)	1,64	0,33
F_SnCl ₂ _1	270 (5,86)	9,1	2,2	2,5 (5,42)	0,18	0,39
F_SnCl ₂ _2	305 (6,62)	10	1,8	2,5 (5,42)	0,3	0,50
F_SnCl ₂ _3	410 (8,9)	11,4	1,8	2,6 (5,64)	0,18	0,45
F_SnCl ₂ _4	365 (7,92)	11,6	1,4	2,2 (4,77)	0,21	0,52

Os valores fora dos parênteses indicam os resultados imediatos obtidos na modelagem e os valores entre parênteses são os valores reais obtidos a partir da relação (2.57). O modelo mostrou-se bastante eficiente na concordância das curvas teóricas e experimentais, com exceção da curva de transmissão onde o modelo indica uma transparência até 10% menor quando as curvas estão paralelas.

Observação: Uma provável causa esteja na normalização dos espectros de transmissão, onde o sinal de referência I_0 (eq. 5.1) foi obtido a partir da luz atravessando o substrato de

vidro que tem uma intensidade quase 10% mais baixa que a luz emitida diretamente da fonte. Quando a normalização é feita cria-se esta incoerência do aumento da transmitância. Para corrigir este problema os espectros da transmitância foram multiplicados por um fator 0,92, sem perdas de generalidades.

6.1.2- Determinação da espessura dos filmes

Nos espectros de transmissão e reflexão é possível observar um efeito de modulação em sua intensidade na faixa do visível, que se deve aos efeitos de interferência construtiva e destrutiva devido às múltiplas reflexões da luz no interior do filme, como foi descrito na seção 2.4.2. A espessura da amostra pode ser estimada conhecendo dois pontos de máximos consecutivos de interferência, o comportamento do índice de refração em função do comprimento de onda e o ângulo (θ_2) (Fig. 2-8) de inclinação dos raios dentro do filme:

$$e = \frac{\lambda_k \cdot \lambda_{k+1}}{2 \cdot \cos \theta_2 \cdot (\lambda_{k+1} \cdot n(\lambda_k) - \lambda_k \cdot n(\lambda_{k+1}))} \quad (6.1)$$

Nesta equação e é a espessura do filme, λ é comprimento de onda da luz refletida, k é o índice que indica a posição do máximo de reflexão, $\cos(\theta_2) \cong 1$ é o ângulo de propagação da luz no interior do filme e $n(\lambda)$ é a parte real do índice de refração. Pode ser observado que à medida que o comprimento de onda incidente aumenta a distância entre dois máximos consecutivos também aumenta. Plotando os gráficos de transmissão e reflexão em função da energia podemos observar que os picos de máximo e mínimo são regularmente espaçados, como prevê a teoria ($h\nu \approx c/\lambda$). As espessuras encontradas para cada filme também estão representadas nas tabelas 6.1 e 6.2. Os filmes mais espessos apresentam mais franjas de interferência devido ao maior caminho ótico. Os resultados mostram que os filmes produzidos com o precursor SnCl_2 são mais espessos, com espessuras entre 330 e 520 nm, enquanto que os filmes produzidos com o precursor SnCl_4 apresentam espessuras entre 210 e 280 nm, para o mesmo volume de solução precursora.

6.1.3- Variação da frequência de plasma com a concentração de portadores

Os espectros de reflexão em conjunto mostram que, entre as amostras, há uma ligeira variação no ponto de transição do comportamento transmissor-refletor, que, de acordo com a equação (2.9) indica que a frequência de plasma é proporcional à raiz quadrada da densidade de portadores livres na banda de condução. Isso mostra que a variação da concentração de

flúor como dopante na solução precursora tem um fator importante na concentração de portadores livres, provocando o deslocamento da frequência de plasma para valores mais altos.

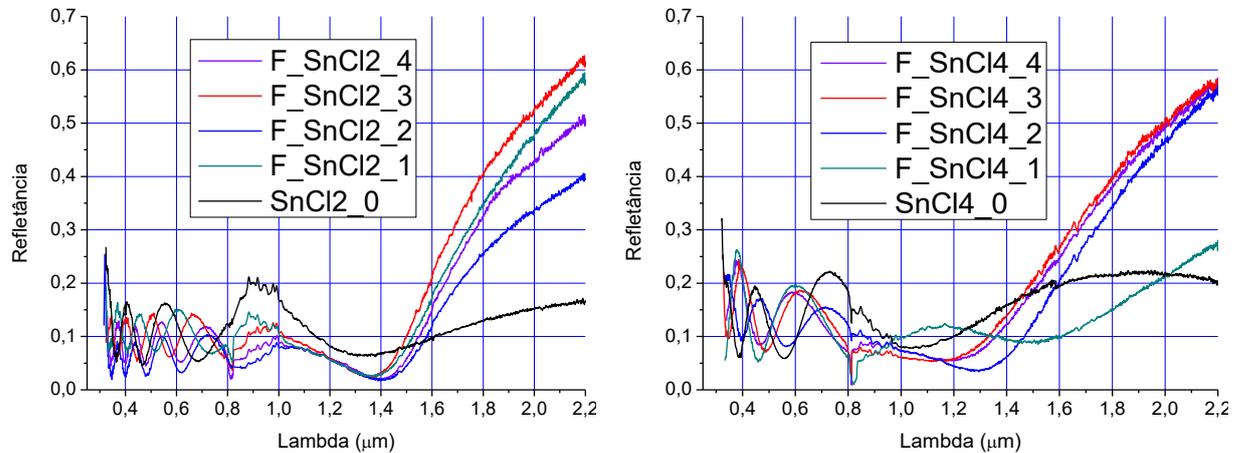


Figura 6.2- Espectros de reflexão do SnO₂ com diferentes proporções de flúor.

Essa variação da frequência de plasma em função da concentração de flúor na solução precursora é mais evidente nos filmes produzidos com o precursor SnCl₄, enquanto que nos filmes produzidos com o SnCl₂ a variação é mais discreta.

O valor do comprimento de onda de plasma (λ_p) pode ser aproximadamente determinado, experimentalmente, a partir da reta tangente ao espectro de reflexão para a região onde há um aumento da refletância. O valor de λ_p será o ponto em que a reta tangente intercepta o eixo das abscissas. Desta forma, os valores podem ser estimados nos gráficos de reflexão e transmissão. Esses valores também podem ser comparados com a expressão teórica para o comprimento de onda de plasma, a partir da equação (2.8) fazendo-se $\omega_p = 2\pi c / \lambda_p$, onde c é a velocidade da luz no vácuo, através da seguinte relação:

$$\lambda_p = 2\pi c \left(\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 \epsilon_L m_{ef}} \right)^{-1/2} \quad (6.2)$$

Finalmente, com os resultados obtidos na modelagem, é possível determinar a partir das relações matemáticas da seção (2.4.3), a condutividade e a mobilidade para serem comparados com os resultados obtidos no método de Van Der Paw e Efeito Hall.

6.2 - Propriedades Elétricas

As medidas elétricas, foram efetuadas em conjunto no mesmo sistema de aquisição descrito nas seções 5.2, através dos métodos de Van der Pauw e efeito Hall. No primeiro método as principais medidas são a resistência de transferência, resistência de folha, a resistividade do material e a condutividade que foi obtida através do seu recíproco. Com o efeito Hall é possível determinar o coeficiente Hall, a mobilidade, a concentração e o tipo e de portadores de carga majoritários no material. A rigor, o efeito Hall não mede concentração de portadores, mas o coeficiente Hall, ou ainda a mobilidade Hall ($\mu_H = \sigma \cdot R_H$), o que significa que as concentrações são deduzidas das medidas de condutividade e de coeficiente Hall.

6.2.1- Medidas de resistividade

As medidas de concentração de portadores livres pelo método de Van der Pauw foram obtidas aplicando-se à amostra uma corrente elétrica de 10 mA. Todos os resultados referentes às medidas de resistividade estão apresentados na tabela 6.3 incluindo os valores de resistências de transferência *R_a* e *R_b*.

Tabela 6.3- Propriedades elétricas e valores obtidos pelo método de Van Der Pauw.

Amostra Espessura (nm)	R_a (Ω)	R_b (Ω)	Resistência de folha (Ω/\square)	Resistividade $\times 10^{-3}$ ($\Omega.cm$)
SnCl₄_0 250	180	204	869 $\Delta R_s = 4 \times 10^{-1}$	21,7 $\Delta \rho = 1 \times 10^{-5}$
F_SnCl₄_1 210	14,4	14,2	85,4 $\Delta R_s = 5 \times 10^{-2}$	1,79 $\Delta \rho = 1 \times 10^{-6}$
F_SnCl₄_2 280	25,6	20,7	87,5 $\Delta R_s = 4 \times 10^{-2}$	2,45 $\Delta \rho = 2 \times 10^{-6}$
F_SnCl₄_3 240	12,4	39,7	106 $\Delta R_s = 6 \times 10^{-2}$	2,54 $\Delta \rho = 1 \times 10^{-6}$
F_SnCl₄_4 220	11,7	47	115 $\Delta R_s = 6 \times 10^{-2}$	2,52 $\Delta \rho = 1 \times 10^{-6}$
SnCl₂_0 330	106	466	1090 $\Delta R_s = 6 \times 10^{-1}$	36,1 $\Delta \rho = 2 \times 10^{-5}$
F_SnCl₂_1 390	9,53	11,2	47 $\Delta R_s = 3 \times 10^{-2}$	1,83 $\Delta \rho = 1 \times 10^{-6}$
F_SnCl₂_2 500	6,55	4,79	25,5 $\Delta R_s = 2 \times 10^{-2}$	1,27 $\Delta \rho = 9 \times 10^{-7}$
F_SnCl₂_3 450	2,46	13,7	29,4 $\Delta R_s = 2 \times 10^{-2}$	1,32 $\Delta \rho = 9 \times 10^{-7}$
F_SnCl₂_4 520	8,51	20,7	61,9 $\Delta R_s = 4 \times 10^{-2}$	3,22 $\Delta \rho = 2 \times 10^{-6}$

Estes valores denunciam pequenas variações na espessura das amostras decorrente da variação do fluxo de spray no processo de fabricação.

As amostras não dopadas apresentaram resistividade elevada com os dois tipos de precursores, com maior resistividade para a amostra fabricada com o SnCl₂. Entretanto, os filmes dopados produzidos com o SnCl₂ apresentam menor resistência de folha devido à maiores espessuras. Com a dopagem feita com flúor a resistividade diminui consideravelmente, mas, os melhores resultados não estão nas amostras com a maior concentração do flúor na solução precursora.

Para facilitar o entendimento da resistividade em função da concentração do dopante foi calculada a condutividade para ser analisada em conjunto com as medidas de efeito Hall. Estes dados foram agrupados na tabela 6.4 a seguir.

6.2.2- Medidas de Efeito Hall

Todas as medidas por efeito Hall também foram obtidas aplicando-se uma corrente elétrica de 10 mA na amostra. Correntes de até 100 mA foram aplicadas a fim de testar a reprodutibilidade dos resultados, que foram confirmados com êxito. Nas medidas de efeito Hall o campo magnético aplicado perpendicularmente na amostra apresentava valores variando entre 0,302 e 0,311 Teslas.

Tabela 6.4- Propriedades elétricas e valores obtidos pelo efeito Hall.

Amostra Espessura (nm)	Concentração [F]/[Sn] (%)	Condutividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹	Concentração de portadores ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Coefficiente Hall ($\times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$)	Mobilidade ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Tensão Hall ($\times 10^{-3} \text{ V}$)
SnCl ₄ _0 250	0	46,08	-0,287 $\Delta n = 1 \times 10^{14}$	-21,7 $\Delta R_H = 1 \times 10^{-6}$	10 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$	2,71
F_SnCl ₄ _1 210	31,56	558,7	-3,8 $\Delta n = 6 \times 10^{15}$	-1,64 $\Delta R_H = 2 \times 10^{-7}$	9,16 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$	0,239
F_SnCl ₄ _2 280	41,03	408,2	-2,44 $\Delta n = 3 \times 10^{15}$	-2,56 $\Delta R_H = 3 \times 10^{-7}$	10,4 $\Delta \mu = 6 \times 10^{-3}$	0,277
F_SnCl ₄ _3 240	47,35	393,7	-2,51 $\Delta n = 3 \times 10^{15}$	-2,48 $\Delta R_H = 3 \times 10^{-7}$	9,78 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$	0,321
F_SnCl ₄ _4 220	53,66	396,8	-3,16 $\Delta n = 4 \times 10^{15}$	-1,97 $\Delta R_H = 3 \times 10^{-7}$	7,83 $\Delta \mu = 4 \times 10^{-3}$	0,279
SnCl ₂ _0 330	0	27,7	-0,175 $\Delta n = 9 \times 10^{13}$	-35,6 $\Delta R_H = 2 \times 10^{-6}$	9,87 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$	3,31
F_SnCl ₂ _1 390	20,31	546,5	-3,64 $\Delta n = 8 \times 10^{15}$	-1,71 $\Delta R_H = 4 \times 10^{-7}$	9,36 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$	0,133
F_SnCl ₂ _2 500	24,78	787,4	-3,02 $\Delta n = 7 \times 10^{15}$	-2,07 $\Delta R_H = 5 \times 10^{-7}$	16,2 $\Delta \mu = 1 \times 10^{-2}$	0,125
F_SnCl ₂ _3 450	30,47	757,6	-3,94 $\Delta n = 1 \times 10^{16}$	-1,58 $\Delta R_H = 4 \times 10^{-7}$	12 $\Delta \mu = 8 \times 10^{-3}$	0,108
F_SnCl ₂ _4 520	34,53	310,6	-3,54 $\Delta n = 1 \times 10^{16}$	-1,77 $\Delta R_H = 5 \times 10^{-7}$	5,48 $\Delta \mu = 3 \times 10^{-3}$	0,104

As amostras utilizadas nas medidas de efeitos Hall não foram as mesmas utilizadas nos espectros de reflexão e transmissão, e sim, amostras equivalentes que foram fabricadas simultaneamente. Nas amostras originais foi depositada uma película de ouro para a caracterização com MEV, alterando assim suas propriedades elétricas. As principais características observadas entre os filmes analisados foram às seguintes:

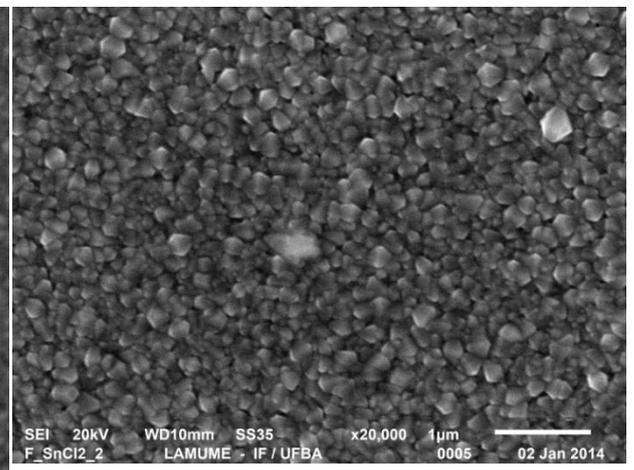
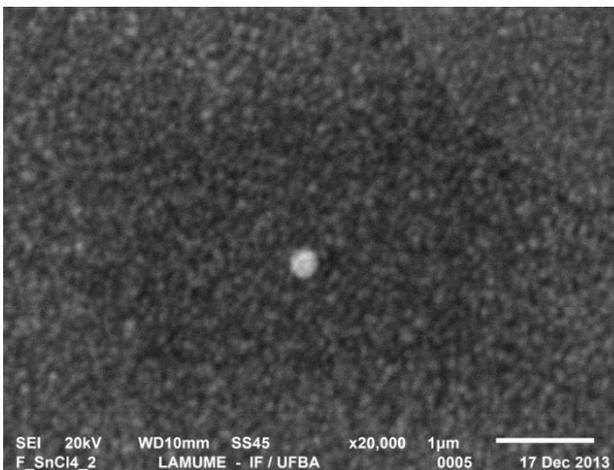
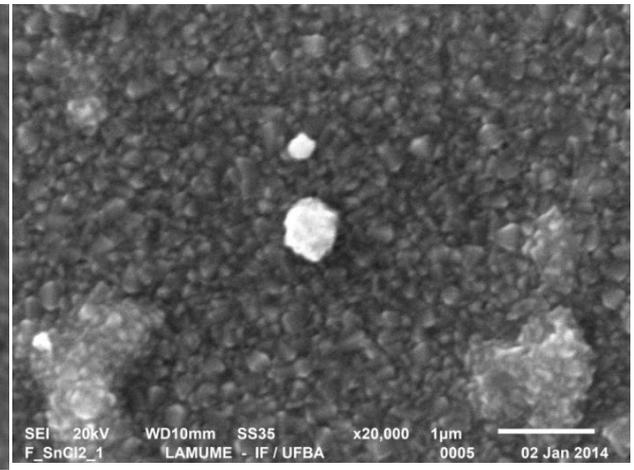
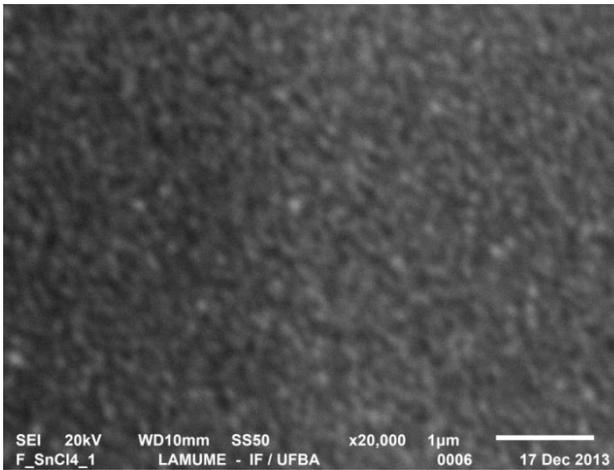
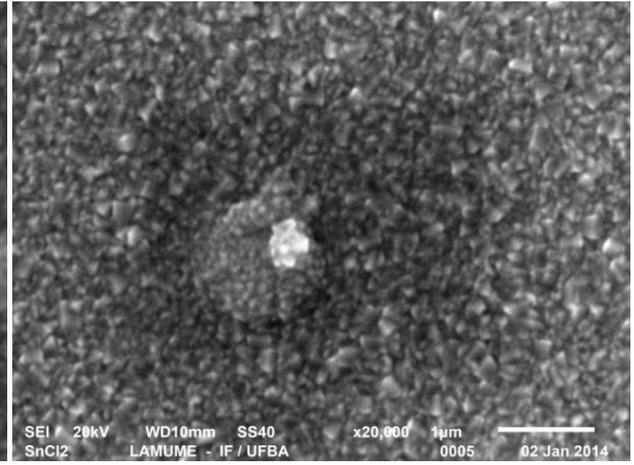
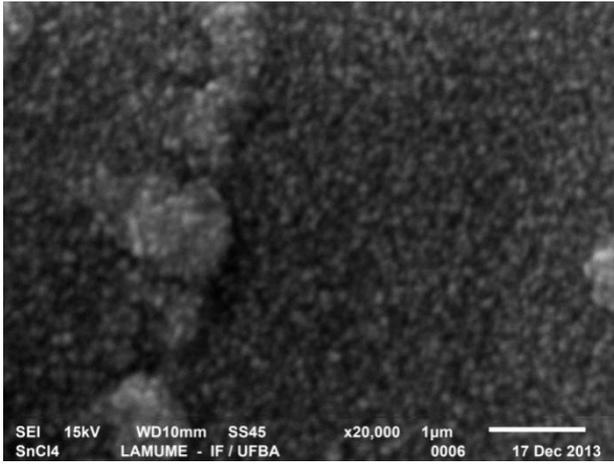
- A condutividade aumentou consideravelmente com a concentração de fluoreto de amônio, entretanto a melhor condutividade não foi obtida na amostra com maior concentração de NH_4F .
- Entre as amostras produzidas com o precursor SnCl_4 a de maior condutividade está na amostra fabricada com menor concentração da solução precursora (F_SnCl₄_1), que curiosamente apresenta maior número de portadores livres.
- Entre as amostras fabricadas com o SnCl_2 a de maior condutividade é a segunda na ordem de concentração de fluoreto de amônio (F_SnCl₂_2) e a que tem menor concentração de portadores livres entre as dopadas. Em compensação é a amostra que apresenta uma melhor mobilidade.

6.3- Propriedades Morfológicas de superfície

6.3.1- Medidas com MEV

As imagens em vista superior obtidas por MEV apresentam uma superfície granular bem regular com a formação densa de pequenos cristais que são maiores nos filmes crescidos com o precursor SnCl_2 e portanto, formando camadas mais espessas que o precursor SnCl_4 como foi confirmado na espectroscopia de transmissão e reflexão. Apesar da baixa definição, típica das imagens de filmes de SnO_2 , pode ser visualizada na amostra F_SnCl₂_3 a formação de grãos de cristais de formato alongado, provocada por perturbações nas proximidades de partículas maiores ou pelo impacto de gotículas maiores durante a deposição. Nos filmes crescidos com o precursor SnCl_4 podemos perceber que a presença de partículas contaminantes não causa este tipo fenômeno na formação dos cristais. Nos filmes F_SnCl₄_3 e F_SnCl₂_3 com ampliação de 20.000 e 5000 vezes respectivamente, fica evidente que esta formação anômala de cristais alongados não ocorre quando o precursor é o SnCl_4 .

As amostras produzidas com o SnCl_2 apresentam cristalitos com formato mais granular sendo possível verificar que o tamanho dos grãos em grande maioria varia entre 0,1 μm e 0,5 μm com algumas partículas isoladas de até 1 μm . Infelizmente a definição de imagens das amostras produzidas com o SnCl_4 não permitem avaliar o tamanho dos grãos mas é evidente que são bem menores.



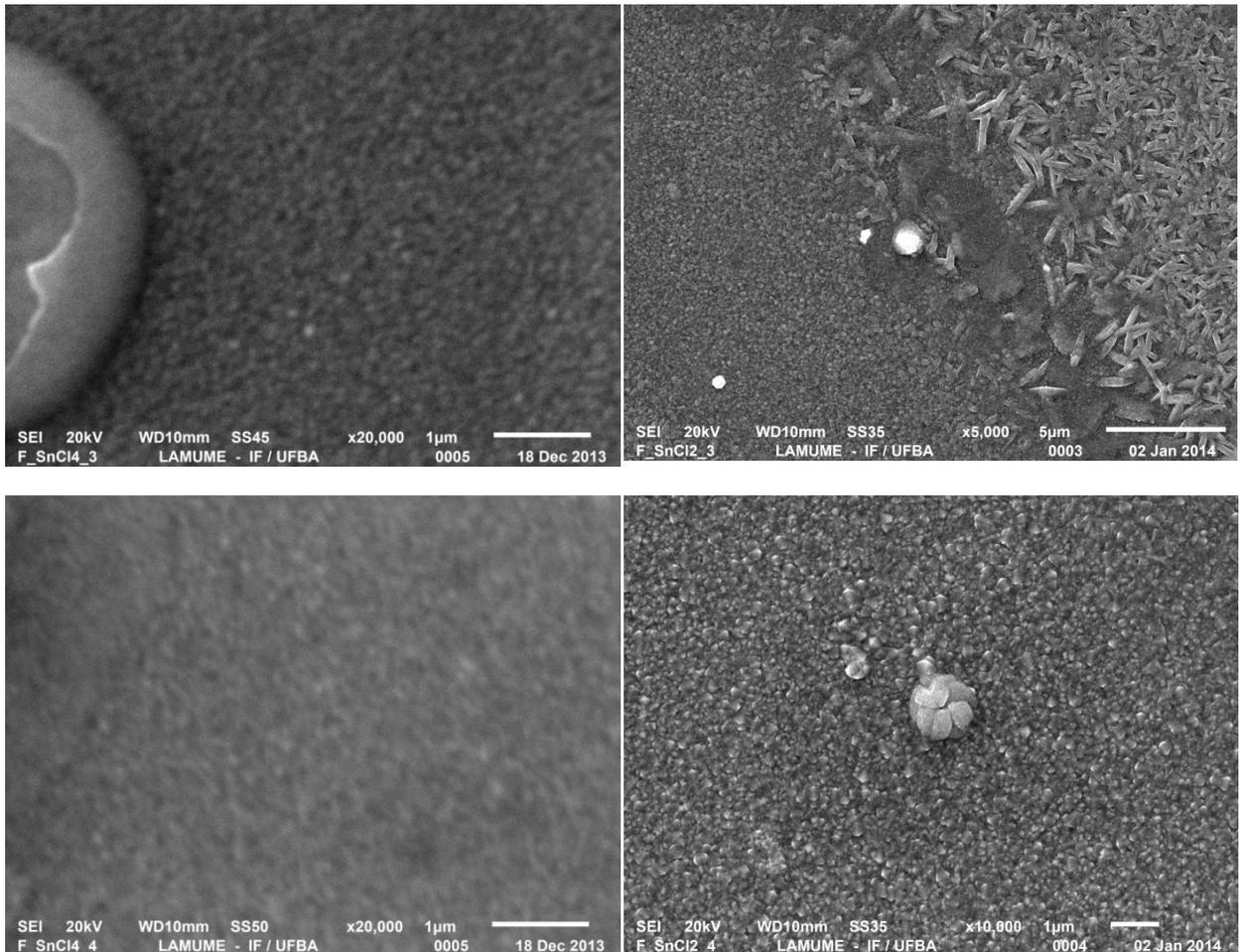


Figura 6.3- Imagens de MEV das amostras de SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{F}$ preparadas com SnCl_2 à esquerda e SnCl_4 à direita sem dopagem e também com diferentes proporções de flúor e uma ampliação de até 20.000x.

Como foi mencionado na seção 4.3.1 os filmes obtidos a partir do precursor SnCl_2 , usando água misturada ao metanol como solvente, apresentam uma camada completamente opaca e crespa vista a olho nu. As imagens em MEV mostram que a superfície dessas amostras é completamente irregular, apresentando vários condensados de estanho. A figura 6.5 abaixo mostra a superfície de uma dessas amostras com ampliação de 5000x:

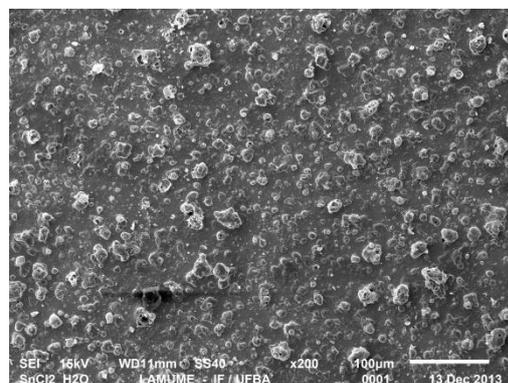
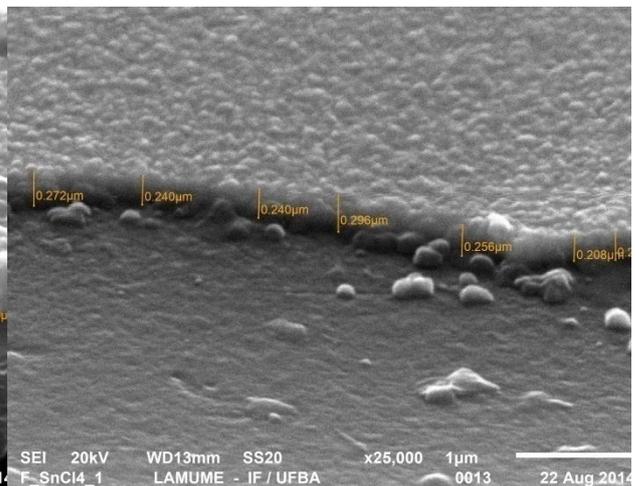
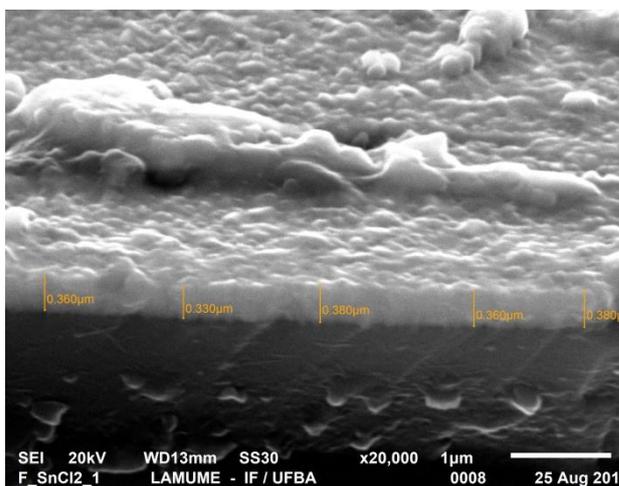
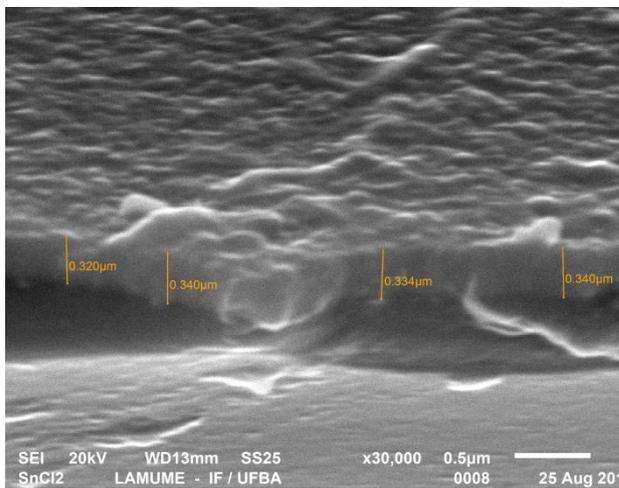


Figura 6.4- Imagens de MEV da amostra de SnO_2 preparadas com SnCl_2 à base de água com metanol.

6.3.2 - Medidas de espessura

A baixa resolução das imagens do SnO₂ por MEV e a falta de contraste na delimitação entre o filme e o vidro não permitia determinar com exatidão as espessuras dos filmes. Desta forma foi depositada uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade dos filmes, e assim aumentar o poder de resolução das imagens. Estas medidas mostraram que os filmes apresentaram espessuras diferentes como já foi confirmado na modelagem dos espectros óticos. Como existe também variação da espessura em cada filme a determinação deste valor foi determinada por meio da média dos valores apresentados em vários pontos da borda da amostra (Fig. 6.5). A tabela 6.5 mostra esses valores para cada amostra.



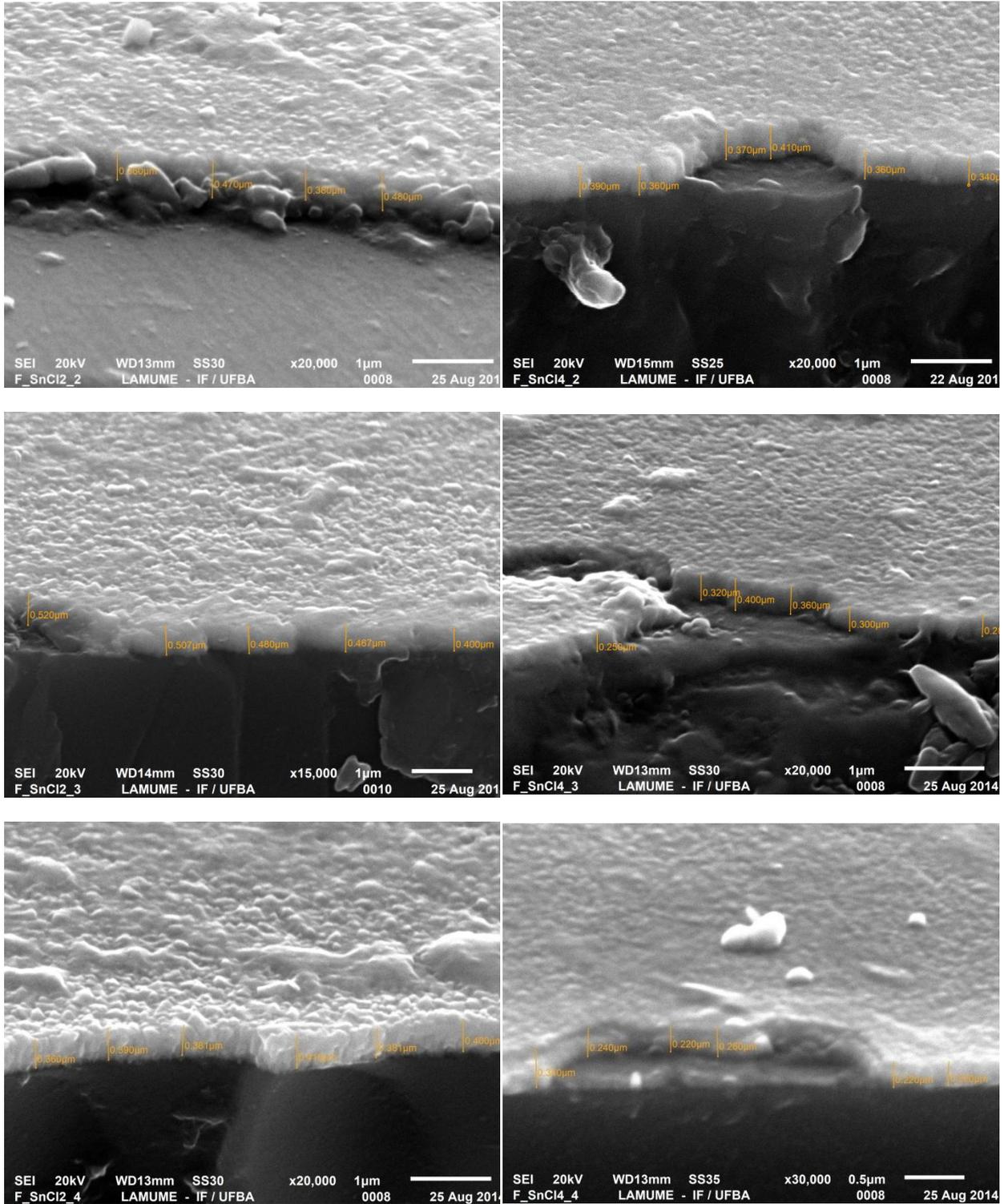


Figura 6.5- Imagens da secção transversal de cada filme de SnO₂ e SnO₂:F com medidas de espessura obtidas por MEV.

Com uma melhor definição de imagens após o banho de ouro foi possível observar que os filmes produzidos com o SnCl₄ apresentam uma superfície mais regular e menos rugosa, ou seja, estes filmes apresentam menores variações de espessuras. A tabela 6.5 abaixo reúne a

média dos valores de espessura de cada amostra. A espessura da amostra SnCl₄_0 não foi observada.

Tabela 6.5- Medidas de espessuras obtidas por MEV.

Amostra	Espessura média (nm)
SnCl ₄ _0	—
F_SnCl ₄ _1	249
F_SnCl ₄ _2	372
F_SnCl ₄ _3	318
F_SnCl ₄ _4	247
SnCl ₂ _0	334
F_SnCl ₂ _1	362
F_SnCl ₂ _2	423
F_SnCl ₂ _3	471
F_SnCl ₂ _4	387

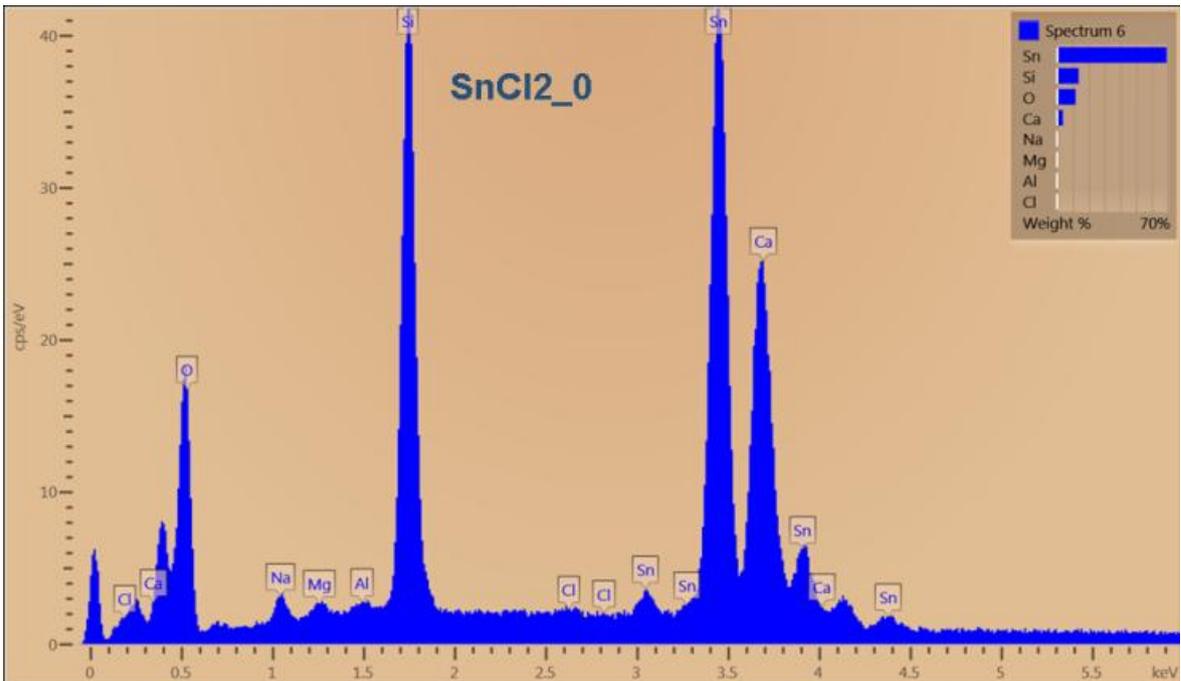
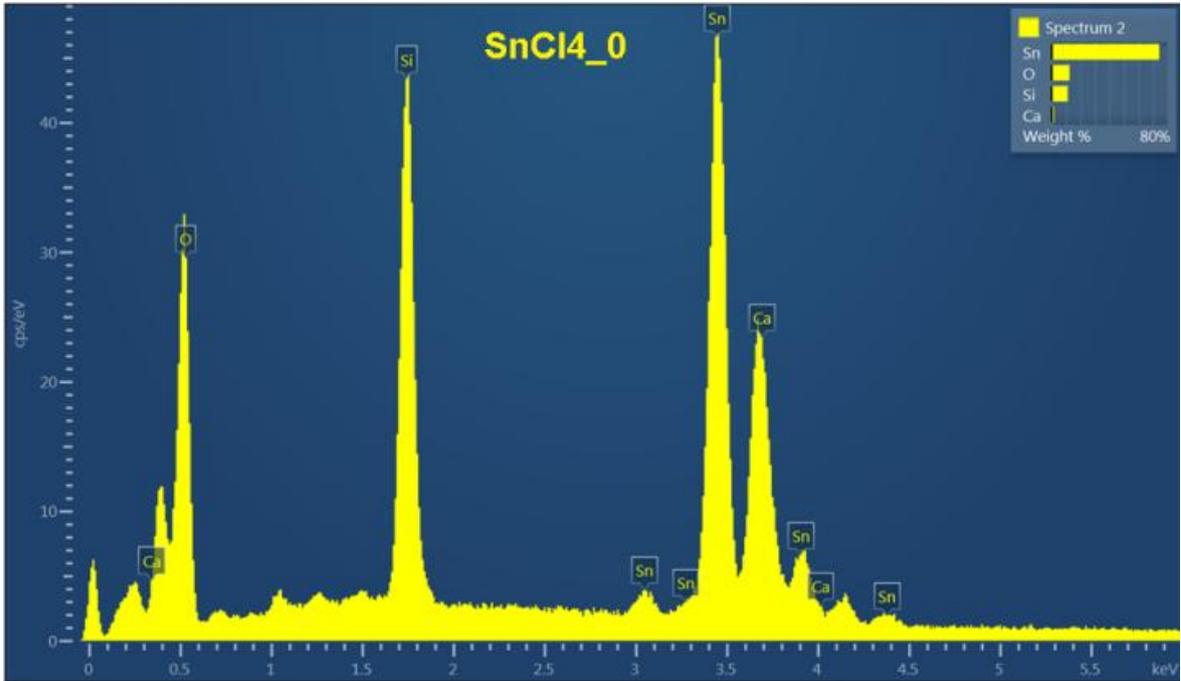
6.4- Propriedades de composição de superfície

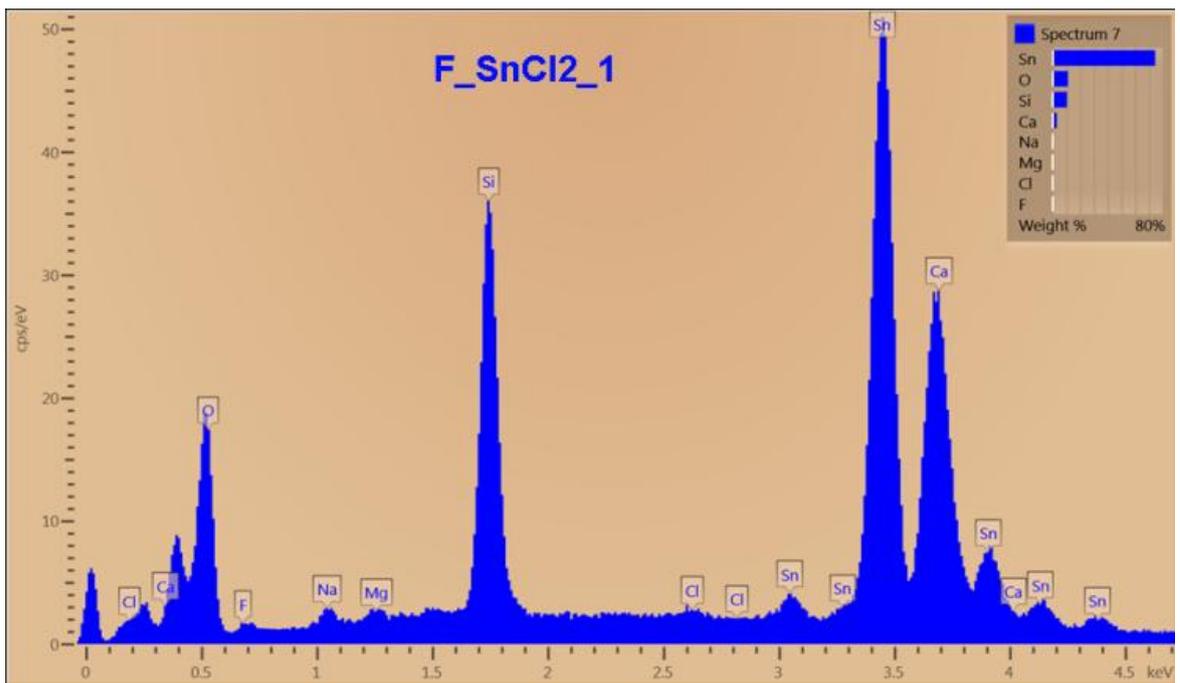
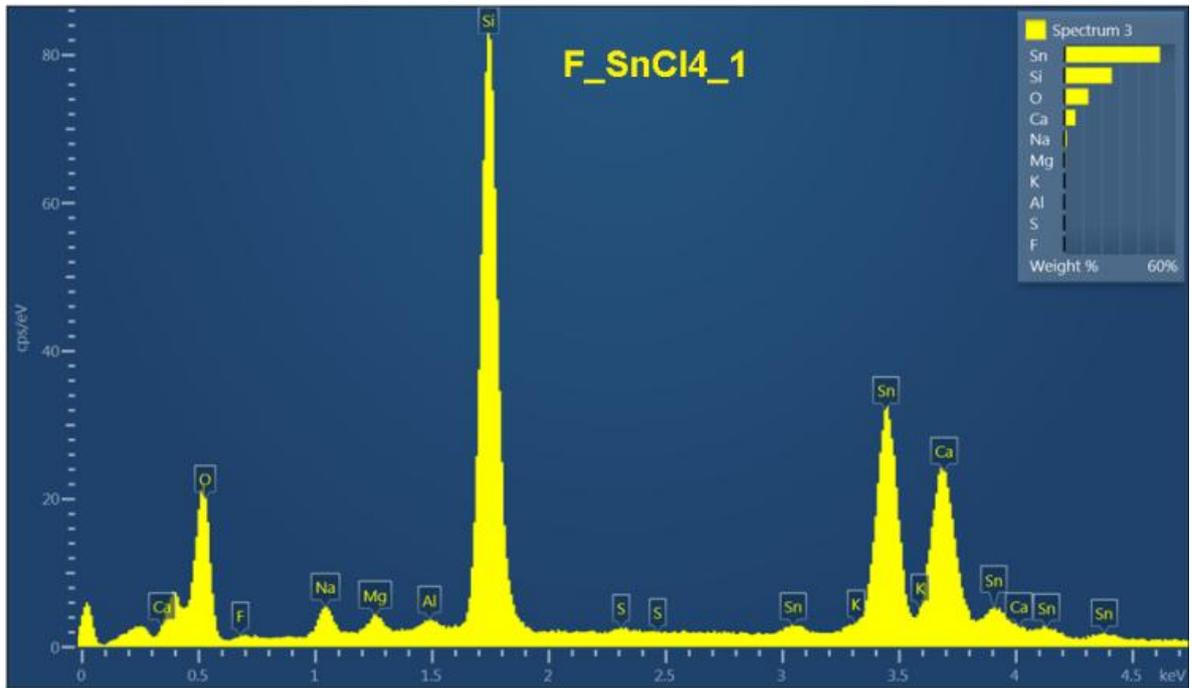
Determinar os elementos químicos que compõem o filme fino é de fundamental importância para o estudo de suas características gerais. As medidas que determinaram os átomos que estão na composição dos filmes foram obtidas por EDS, WDS, XPS e UPS.

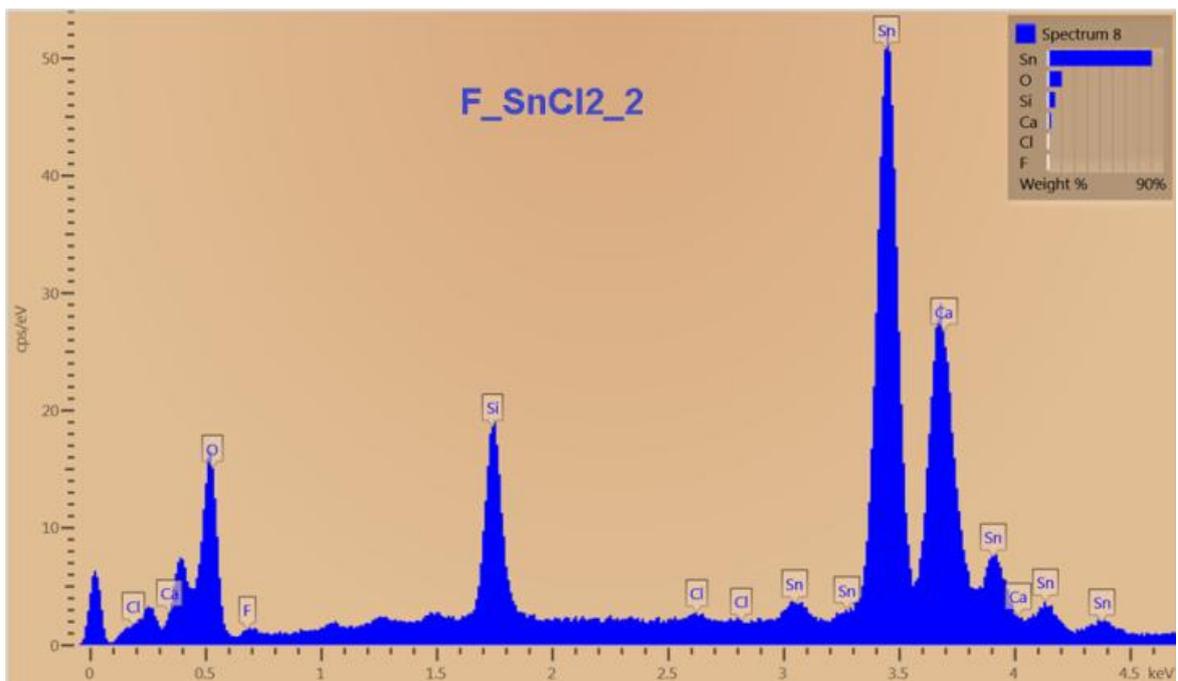
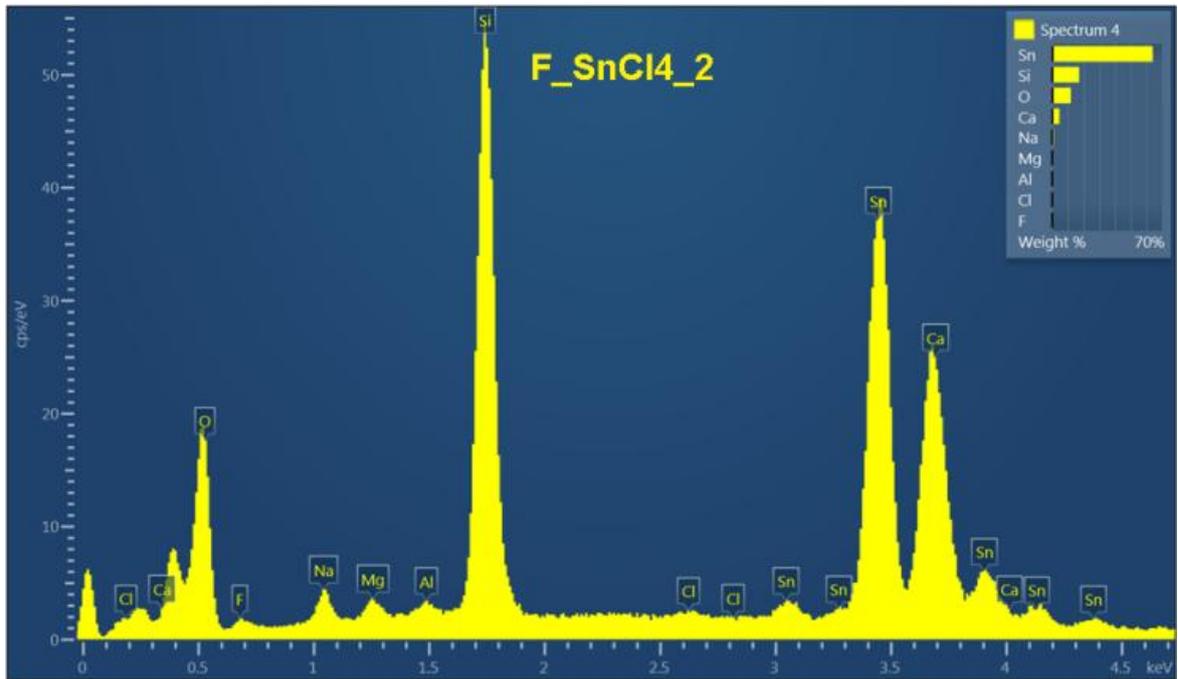
6.4.1- Medidas de EDS

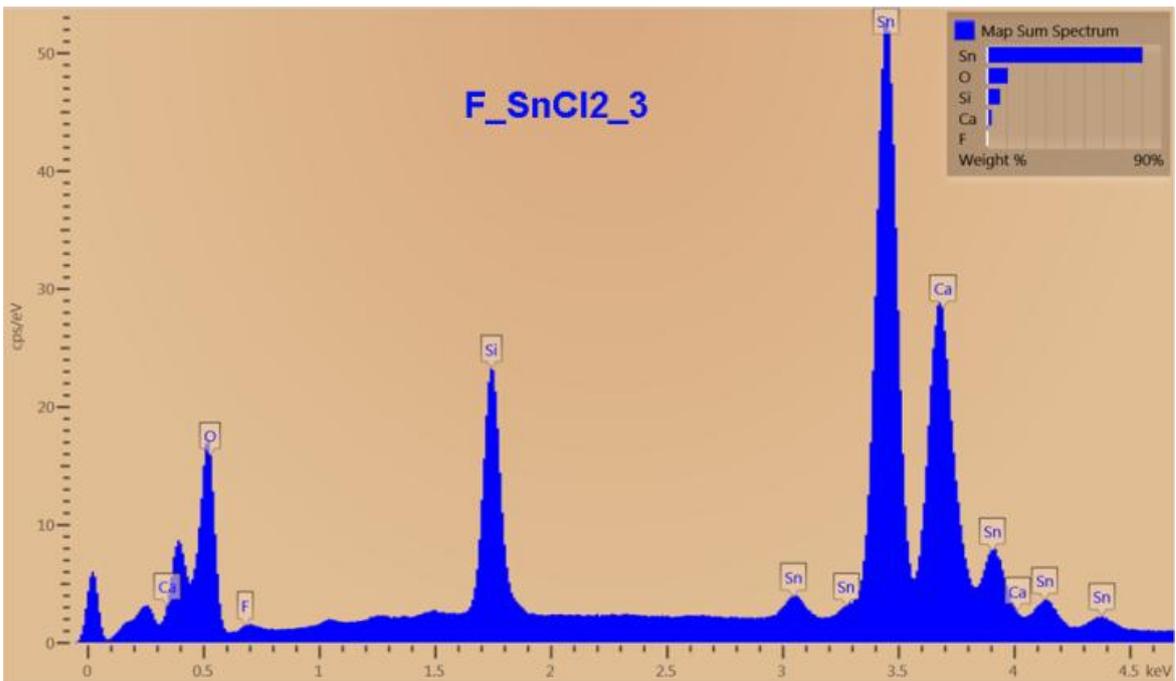
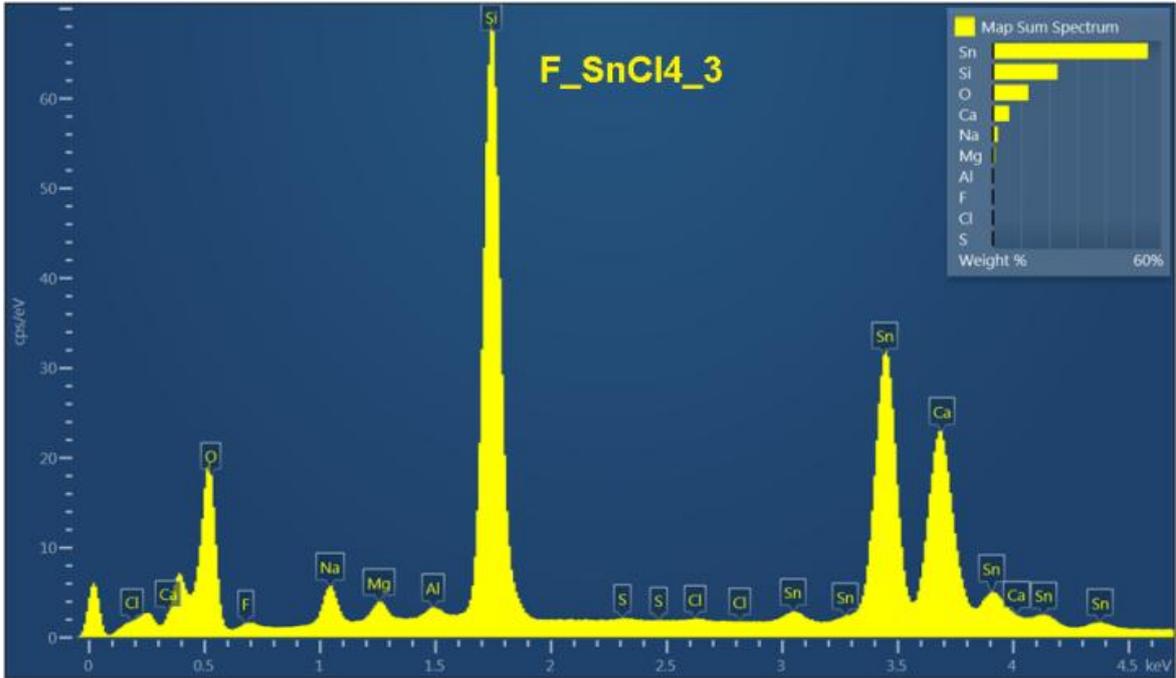
A análise a partir da EDS pode revelar informações de composição de superfície com uma profundidade de até 1 µm. Isso traz o inconveniente dos espectros revelarem informações do filme e também do substrato, visto que a espessura dos filmes determinada por MEV varia entre 250 a 470 nm. Por outro lado, nos mostra o perfil de composição de toda a extensão do filme. Dessa forma, foi considerada a composição dos substratos de vidro, analisadas por EDS, realizada em trabalhos anteriores dos filmes de SnO₂. A composição típica desses substratos contém os elementos Sódio, Magnésio, Alumínio, Silício, Cálcio e Oxigênio. A composição atômica elementar esperada nos filmes deve conter o Estanho, Oxigênio, Flúor e

o Cloro que são os átomos presentes na solução precursora. Os picos característicos de cada elemento químico podem ser visto nos espectros EDS apresentados na Figura 6.6:









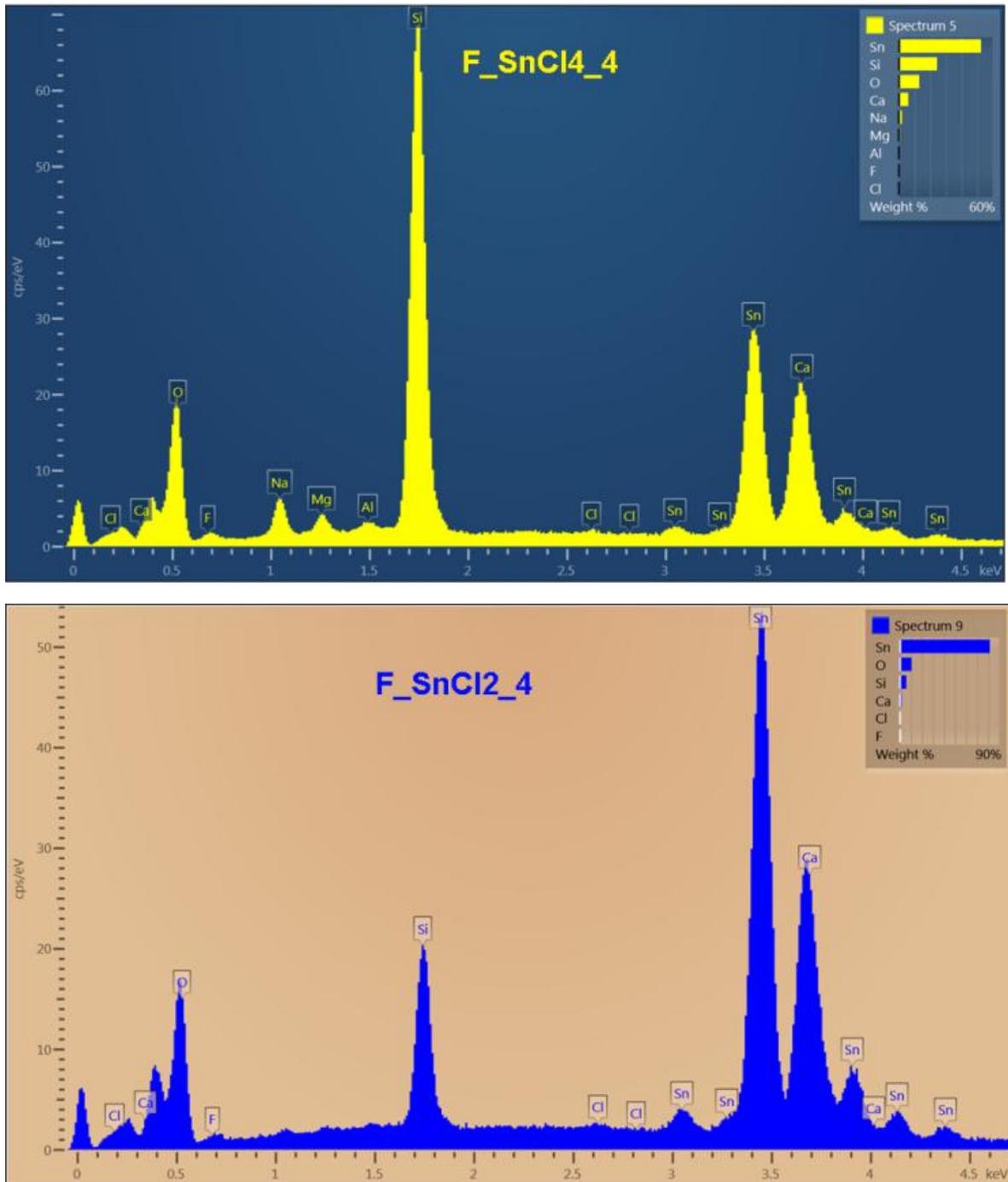


Figura 6.6- Medidas de composição por EDS das amostras produzidas com precursor SnCl_4 (gráfico em amarelo) e SnCl_2 (gráfico em azul):

Os filmes de estanho fabricados foram dopados pelo flúor, no entanto, esse elemento é encontrado em uma concentração muito baixa na análise por EDS. Por outro lado, tais análises mostram a presença de cloro, que está lá por compor uma das substâncias precursoras para o crescimento dos filmes a partir do SnCl_2 ou o SnCl_4 . Provavelmente esse elemento esteja fazendo o papel do dopante nos filmes de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:F}$. As tabelas identificam as

concentrações dos elementos encontrados nos filmes. A concentração de flúor nos filmes é relativamente baixa e seus valores não aparecem nestas tabelas.

Tabela 6.6- Porcentagem em massa dos elementos encontrados nos filmes fabricador com o SnCl₄.

Amostra	SnCl₄_0	F_SnCl₄_1	F_SnCl₄_2	F_SnCl₄_3	F_SnCl₄_4
O (%)	12,51	13,12	11,92	12,70	13,22
Na (%)	—	1,42	1,04	1,69	2,01
Mg (%)	—	0,72	0,55	0,73	0,84
Al (%)	—	0,36	0,30	0,37	0,34
Si (%)	11,30	25,79	17,19	23,08	24,55
S (%)	—	0,22	—	0,10	—
Cl (%)	—	—	0,22	0,11	0,22
K (%)	—	0,46	—	—	—
Ca (%)	1,78	6,08	4,58	5,80	6,09
Sn (%)	74,40	51,83	64,20	55,43	52,73

Tabela 6.7- Porcentagem em massa dos elementos encontrados nos filmes fabricador com o SnCl₂.

Amostra	SnCl₂_0	F_SnCl₂_1	F_SnCl₂_2	F_SnCl₂_3	F_SnCl₂_4
O (%)	11,73	11,12	10,74	10,67	10,58
Na (%)	0,73	0,48	—	—	—
Mg (%)	0,29	0,27	—	—	—
Al (%)	0,18	—	—	—	—
Si (%)	13,64	10,33	5,53	6,72	5,83
S (%)	—	—	—	—	—
Cl (%)	0,17	0,21	0,24	—	0,17
K (%)	—	—	—	—	—
Ca (%)	3,71	2,89	2,44	2,28	1,73
Sn (%)	69,54	74,71	81,05	80,34	81,69

A figura 6.7 mostra uma imagem em camadas com as cores identificando os principais elementos químicos encontrados na superfície do filme F_SnCl₂_3. É possível perceber que os cristalitos alongados têm sua composição basicamente constituída de estanho e oxigênio.

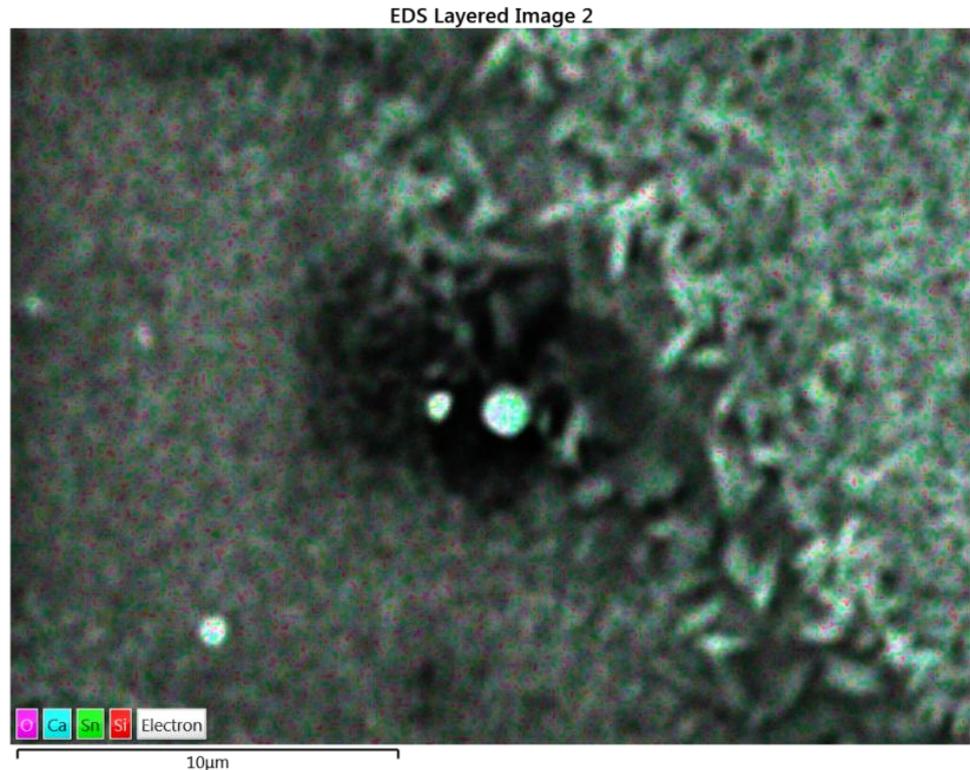
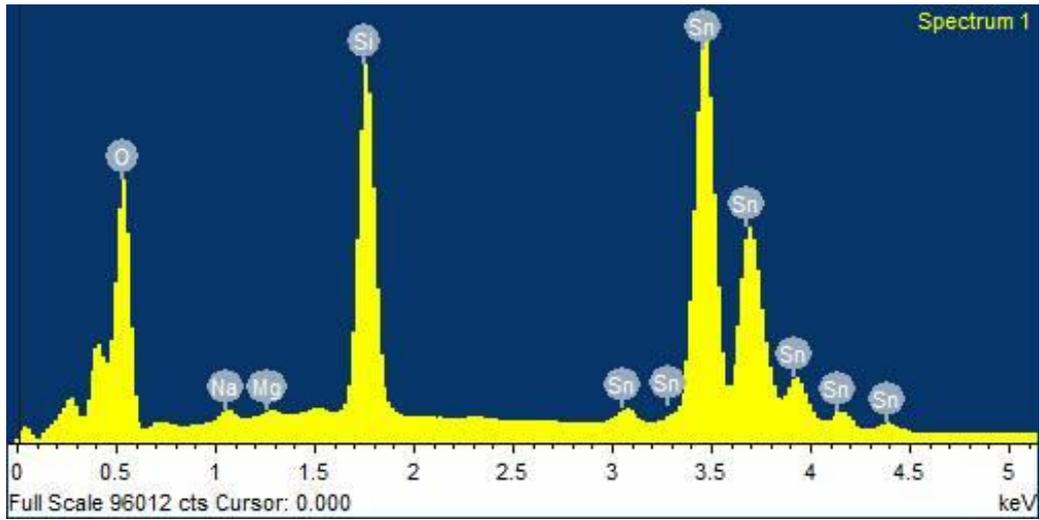
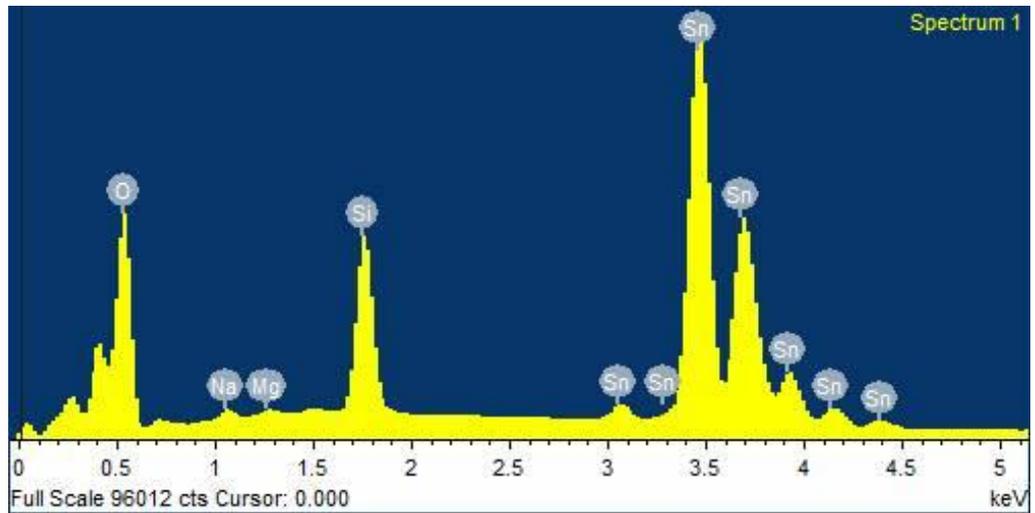
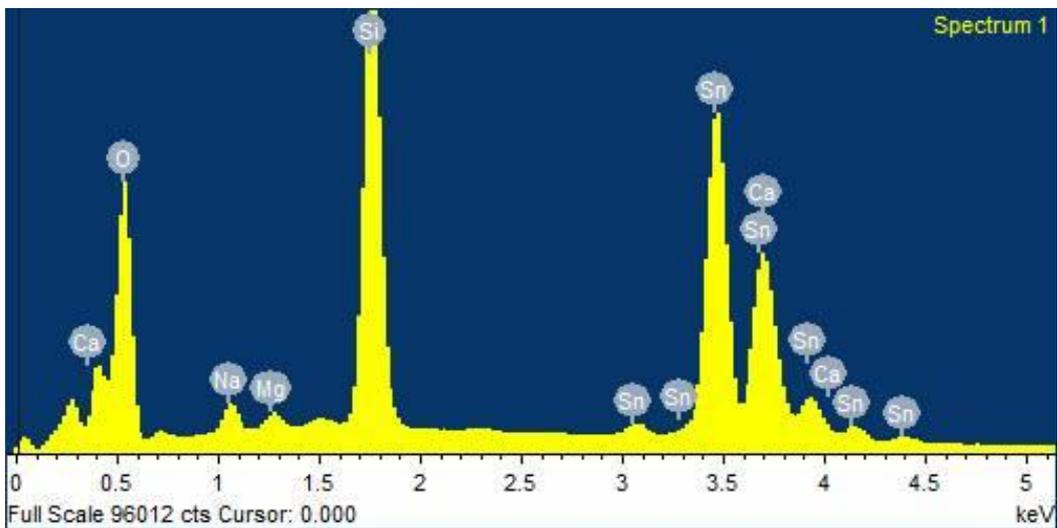
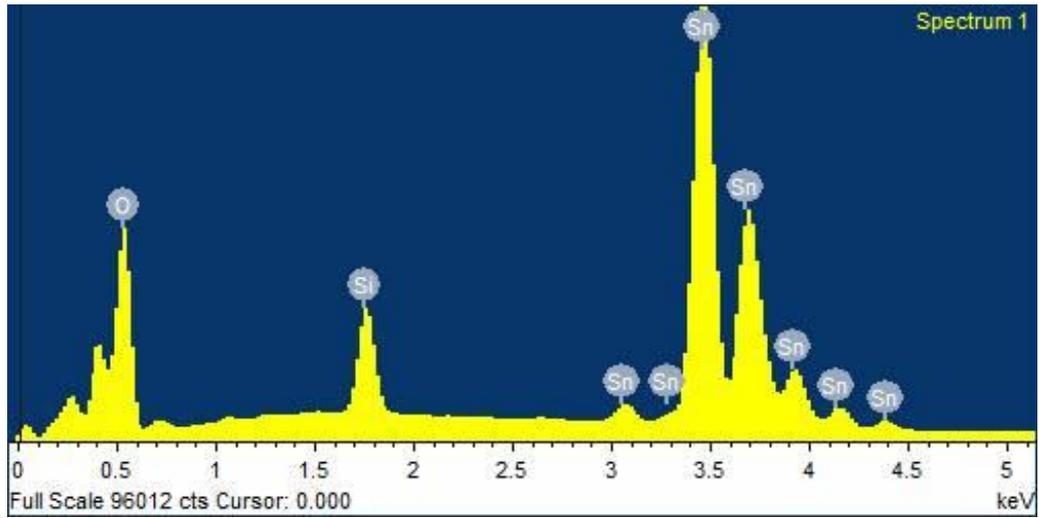


Figura 6.7- imagem em camadas com identificação dos elementos presentes na amostra F_SnCl₂_3.

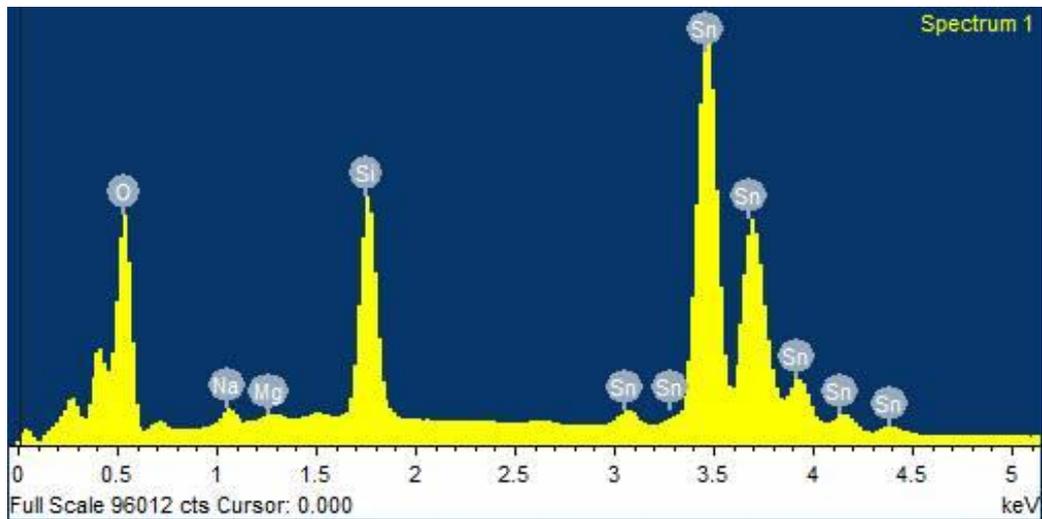
6.4.2- Medidas de WDS

As medidas em WDS fornecem o espectro de composição da amostra em função do comprimento de onda, entretanto, não fornecem os valores de concentração dos elementos químicos. O programa que executa as análises em WDS primeiramente faz uma varredura em EDS e em seguida executa a varredura em WDS fornecendo os dois tipos de gráficos. Nos espectros em MEV um pico discreto aparece em 700 eV aproximadamente, o que corresponderia à um pico em 17,7 Å na escala em WDS. Entretanto, apesar do maior poder de resolução neste tipo de análise nenhum pico referente a vestígios de flúor foi detectado.

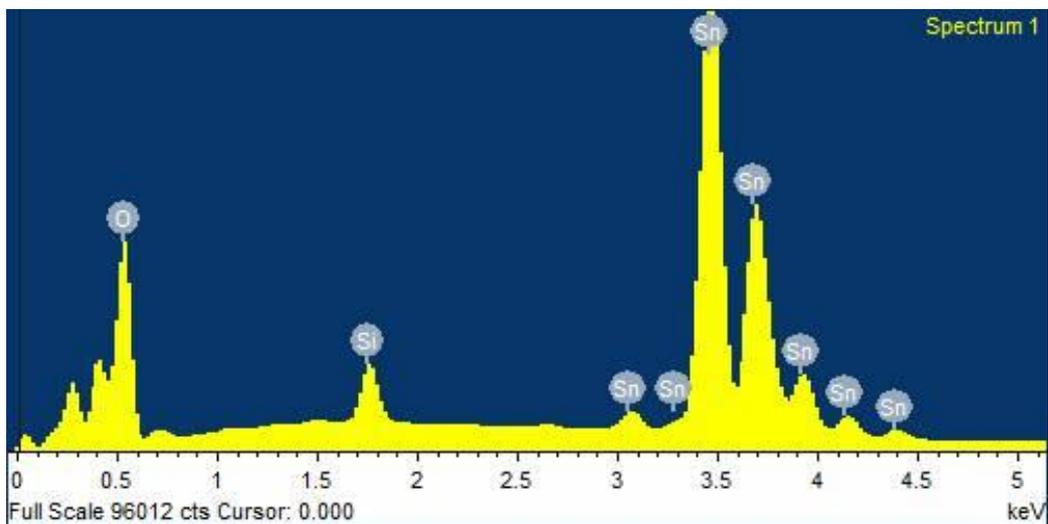
MEV SnCl_4_0 MEV SnCl_2_0 MEV F_SnCl_4_1



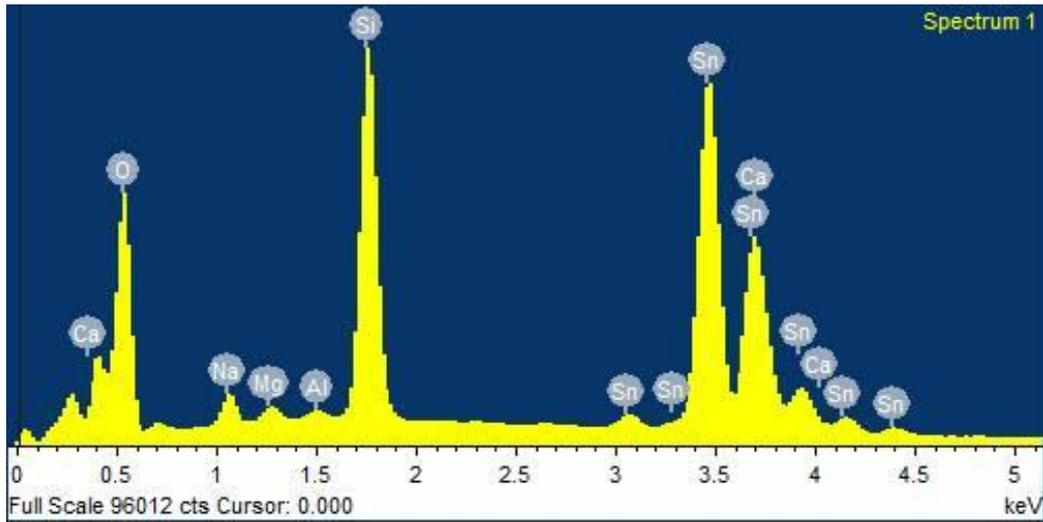
MEV F_SnCl₂_1



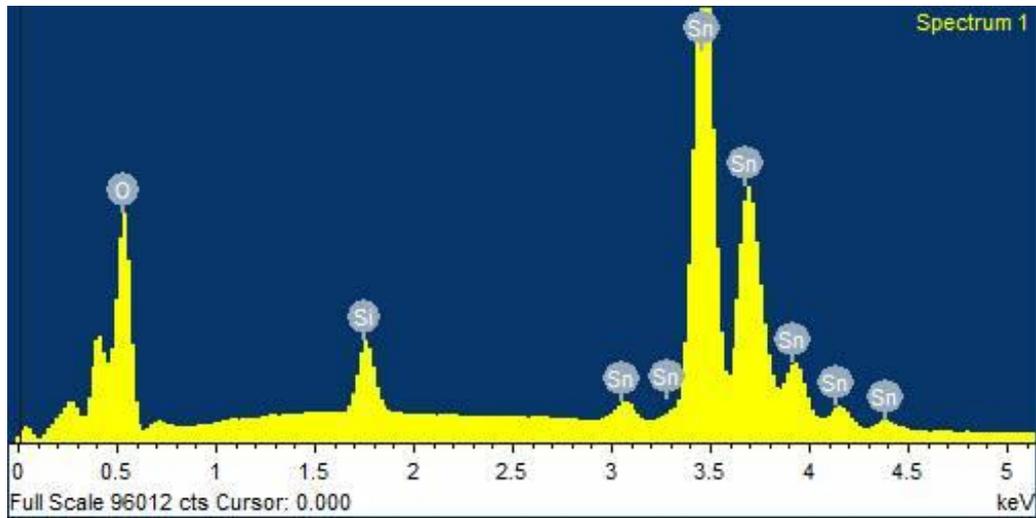
MEV F_SnCl₄_2



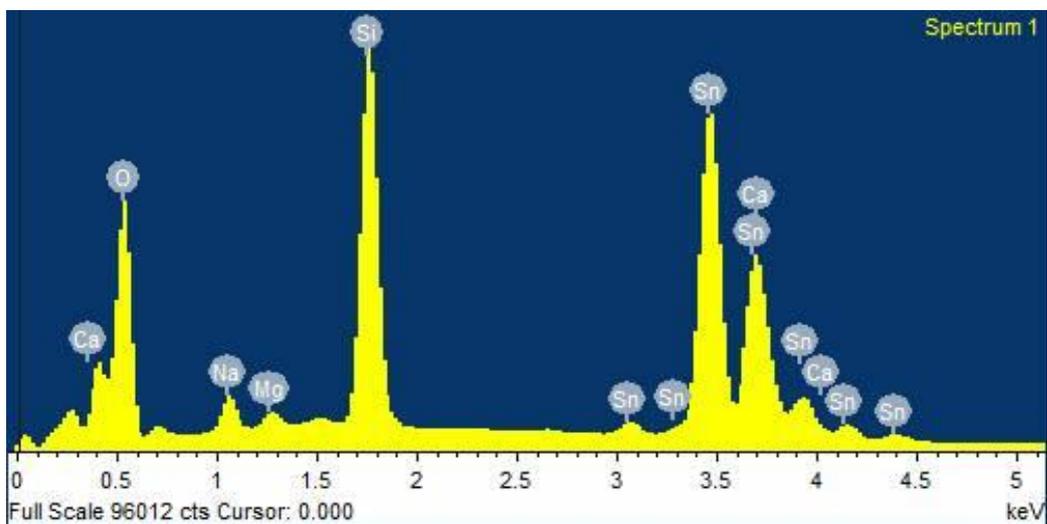
MEV F_SnCl₂_2



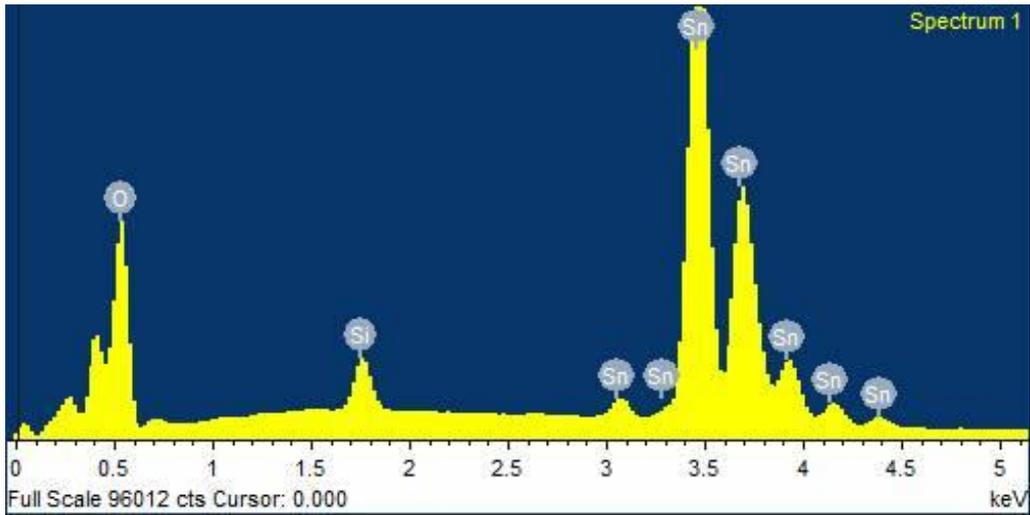
MEV F_SnCl₄_3



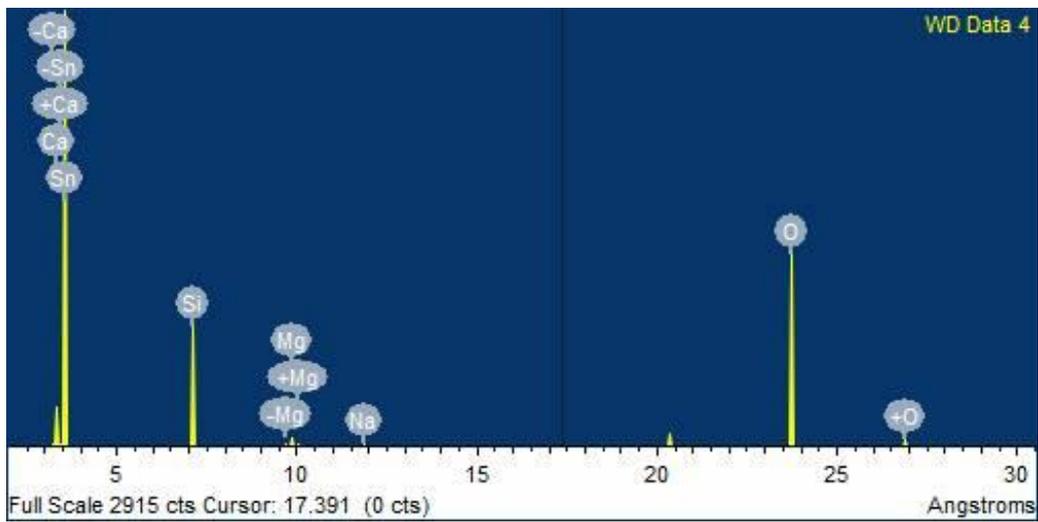
MEV F_SnCl₂_3



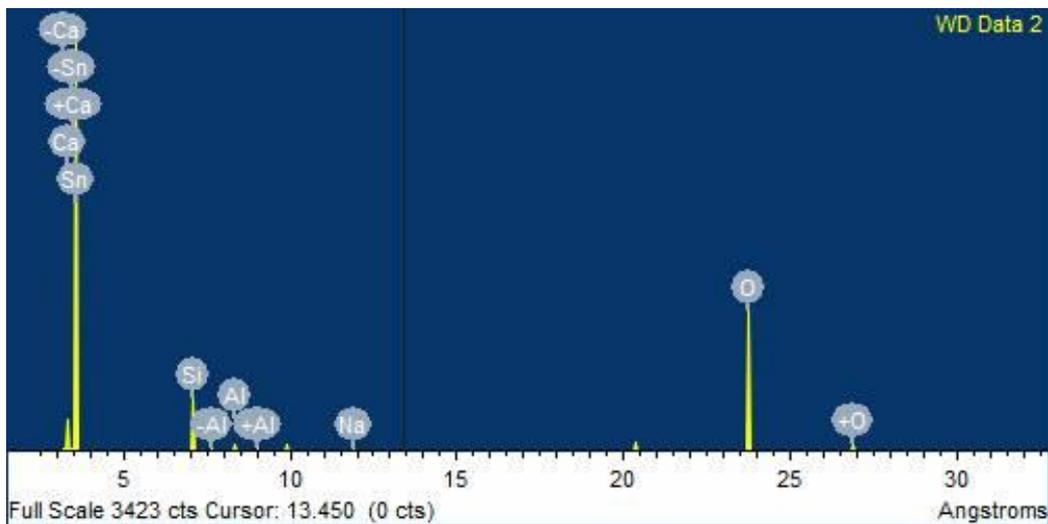
MEV F_SnCl₄_4



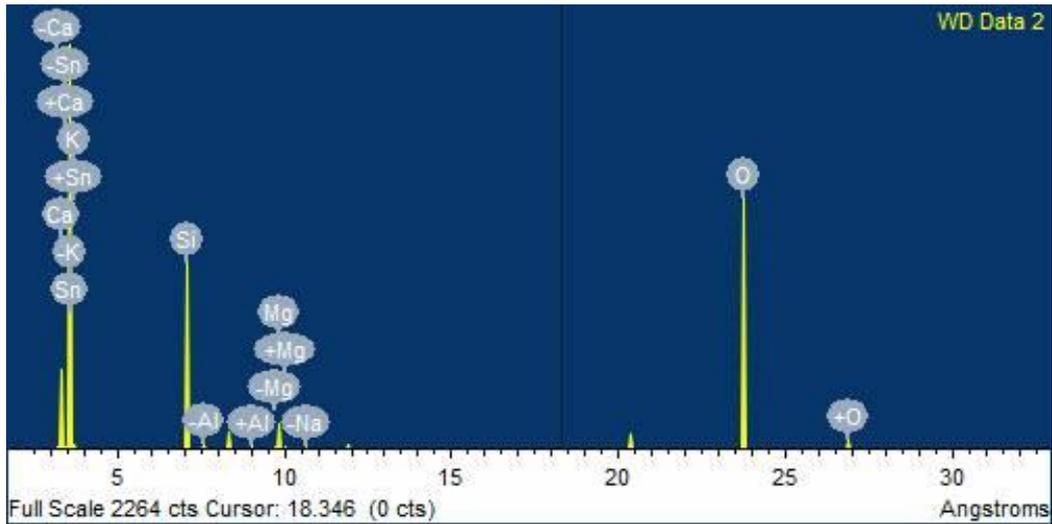
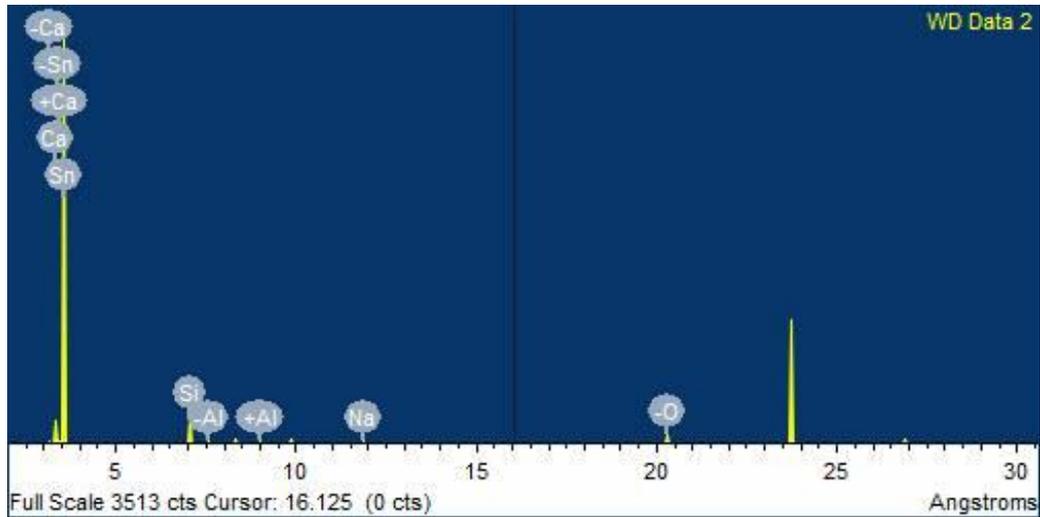
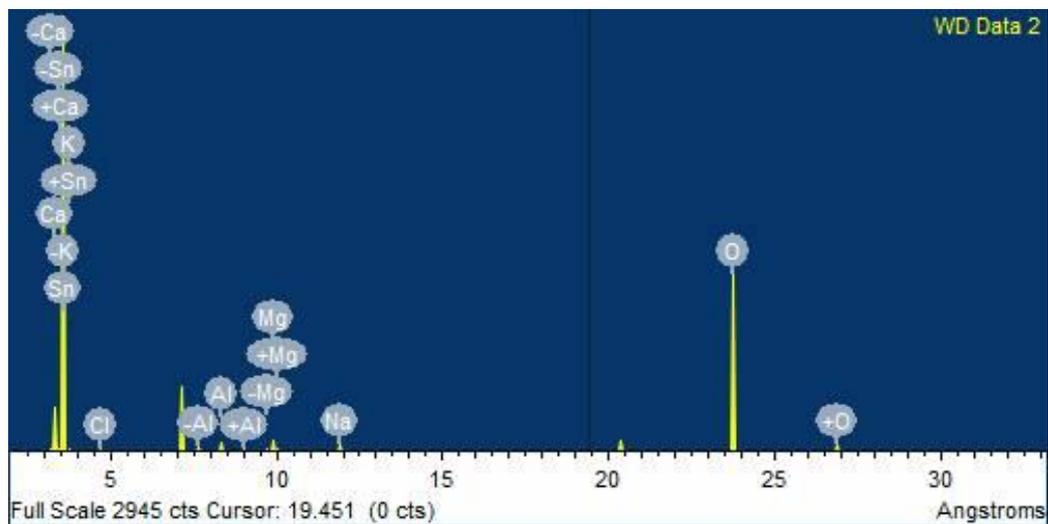
MEV F_SnCl₂_4

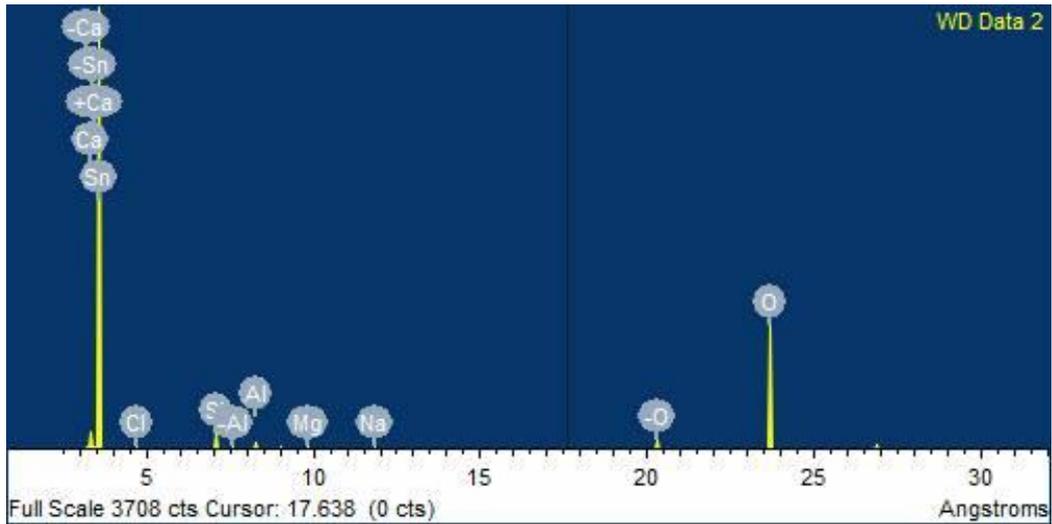
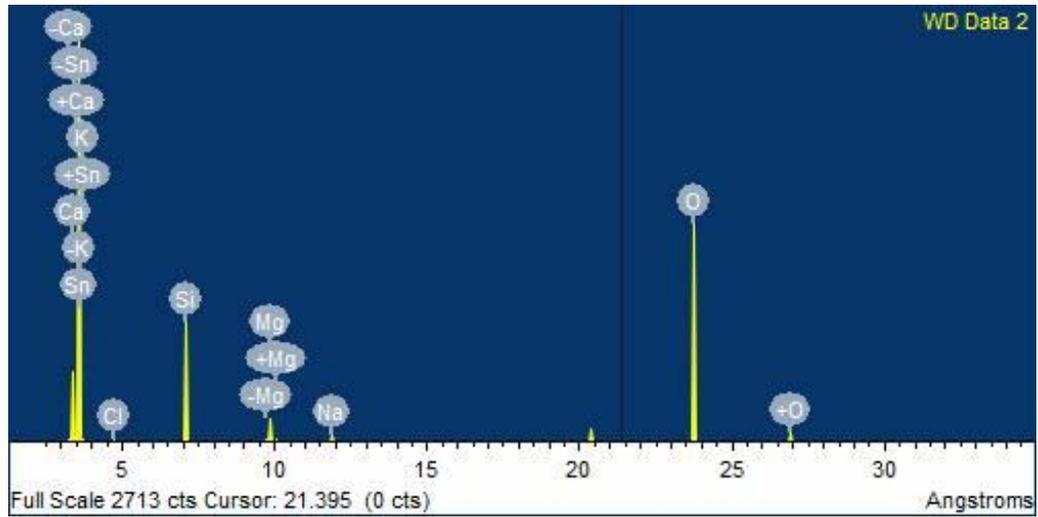
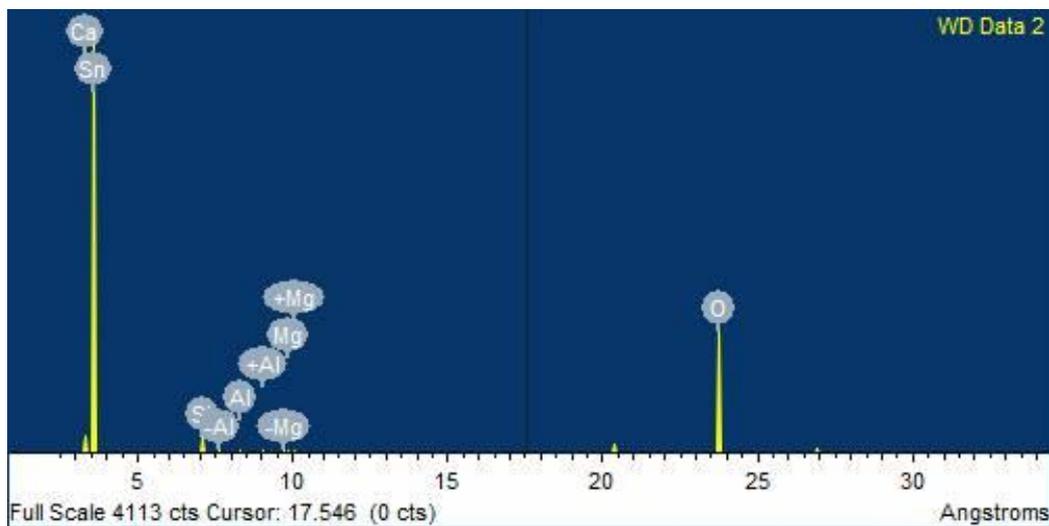


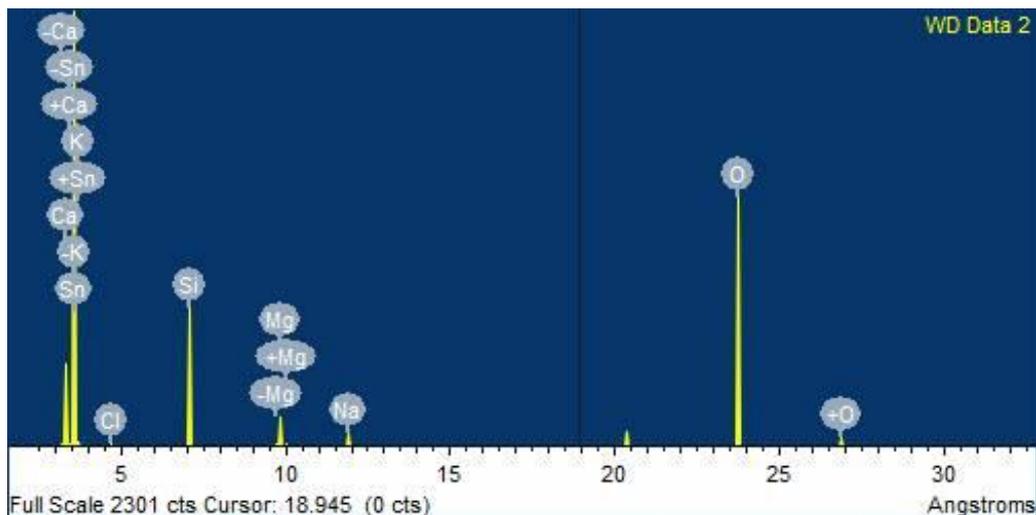
WDS SnCl₄_0



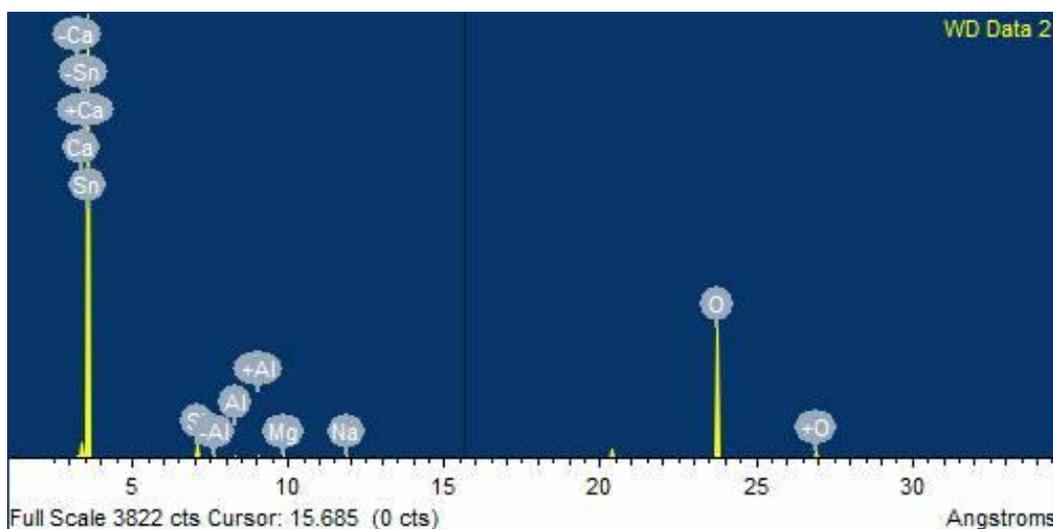
WDS SnCl₂_0

WDS F_SnCl₄_1WDS F_SnCl₂_1WDS F_SnCl₄_2

WDS F_SnCl₂_2WDS F_SnCl₄_3WDS F_SnCl₂_3



WDS F_SnCl₄_4



WDS F_SnCl₂_4

Figura 6.8- Espectros em MEV e em WDS.

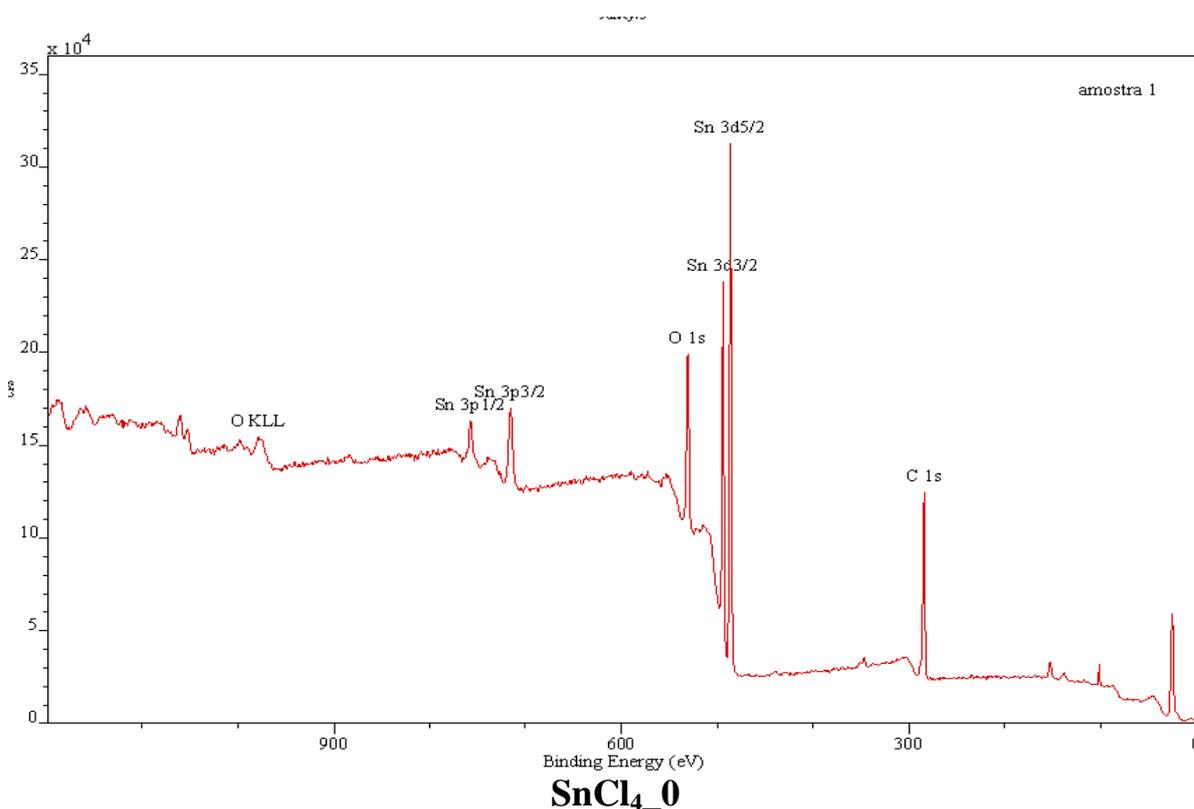
6.4.3- Medidas de concentração por XPS

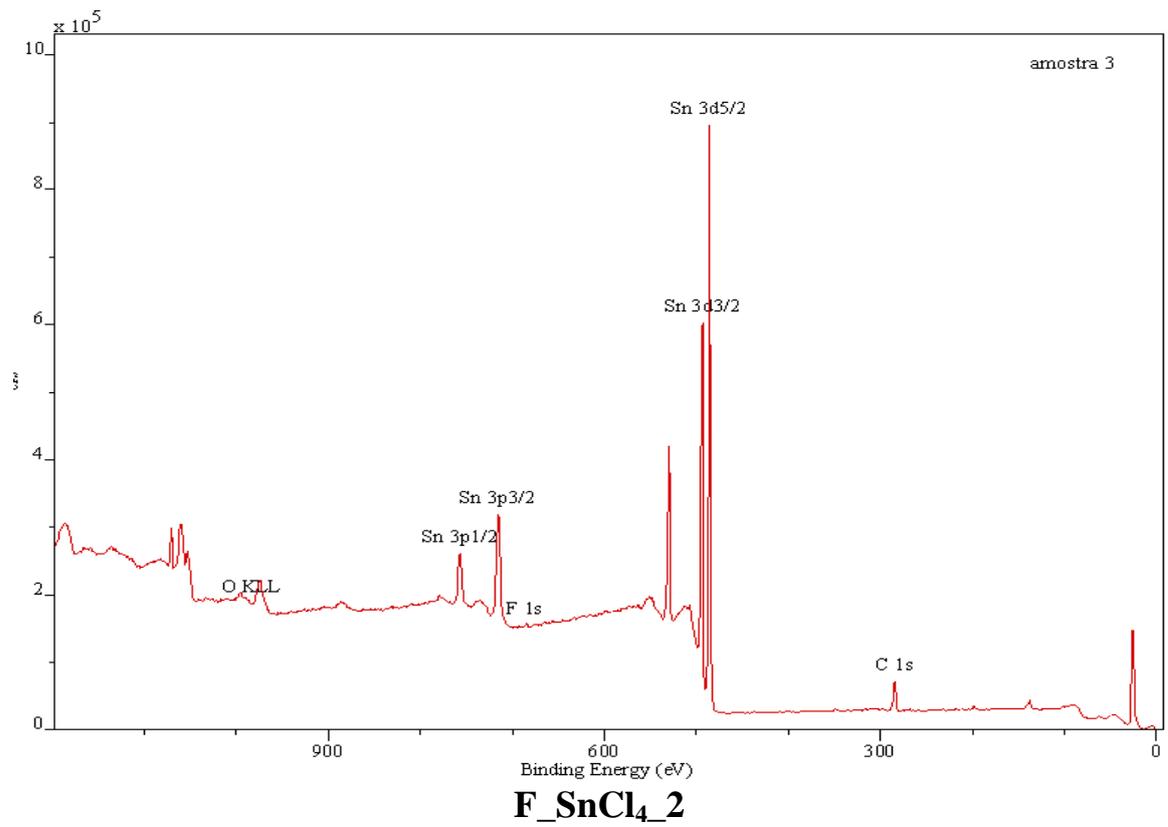
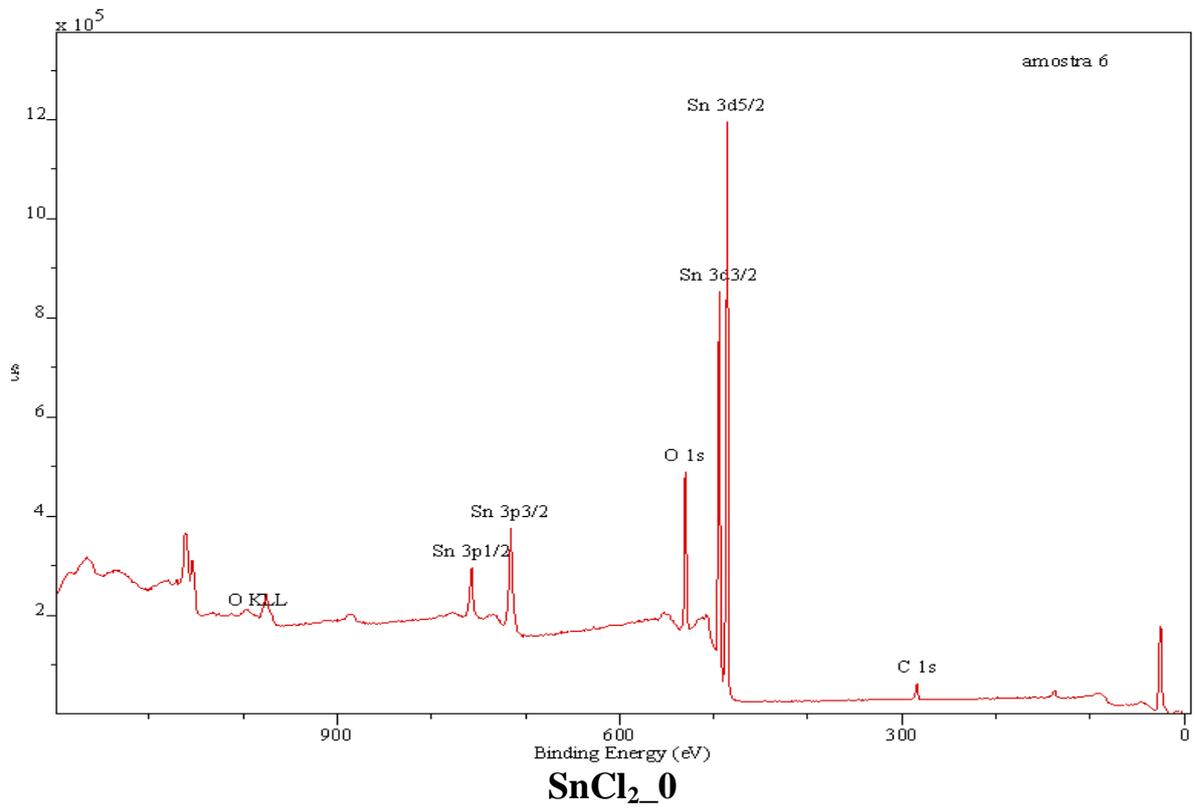
Os espectros em XPS fornecem informações da superfície do material mostrando a composição dos filmes de SnO₂ sem os elementos que fazem parte do substrato de vidro, como acontece na EDS. O equipamento utilizado pode fornecer a presença dos elementos com uma profundidade de até 10 nm.

O procedimento de análise foi executado no **LAS-Laboratório de Análises de Superfícies por XPS** no Instituto de Química da UFBA (créditos de Pascal Bargiela). As análises por XPS foram realizadas em um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD. Foi utilizada a fonte monocromática de Al K α (1486,6 eV) a uma potência de 150 W. Foram

registrados o espectro geral com “*pass energy*” de 80 eV e os espectros em alta resolução nas regiões Sn_{3d} , O_{1s} , C_{1s} , C_{12p} , F_{1s} com a “*pass energy*” de 40 eV. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C_{1s} a 284,8 eV. As análises por UPS foram realizadas utilizando a radiação HeI em duas regiões: de 20 eV a -5 eV e 10 eV a -5 eV, com “*pass energy*” de 5 eV.

Do total de dez amostras fabricadas foram escolhidas apenas quatro para serem analisadas por XPS e UPS. Destas quatro amostras, fabricadas com os precursores de estanho sendo o $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, duas são dopadas com o flúor e as outras duas não dopadas. Os picos obtidos nos espectros são referentes aos fotoelétrons elásticos, ou seja, que não perderam energia na sua ejeção. Os espectros em XPS desses filmes são mostrados na figura 6-9. Os elementos presentes na solução precursora como o Sn, O e o Cl foram encontrados nos filmes como esperado. Além destes também foi encontrado em uma concentração muito baixa o flúor nas duas amostras dopadas e o carbono nas quatro amostras. O carbono geralmente é proveniente do manuseio ou dos invólucros onde as amostras foram acondicionadas. Estudos anteriores ^[2.16] indicam que a presença do flúor reduz a concentração do carbono, entretanto, a amostra produzida com o precursor SnCl_2 não dopada é a que apresenta menor concentração deste elemento. A ausência de silício nos espectros indica que a região analisada dos filmes não apresenta buracos que possam deixar o vidro exposto durante a análise. Isto garante a uniformidade do filme pelo menos na região que sofreu a ação da radiação X e ultravioleta.





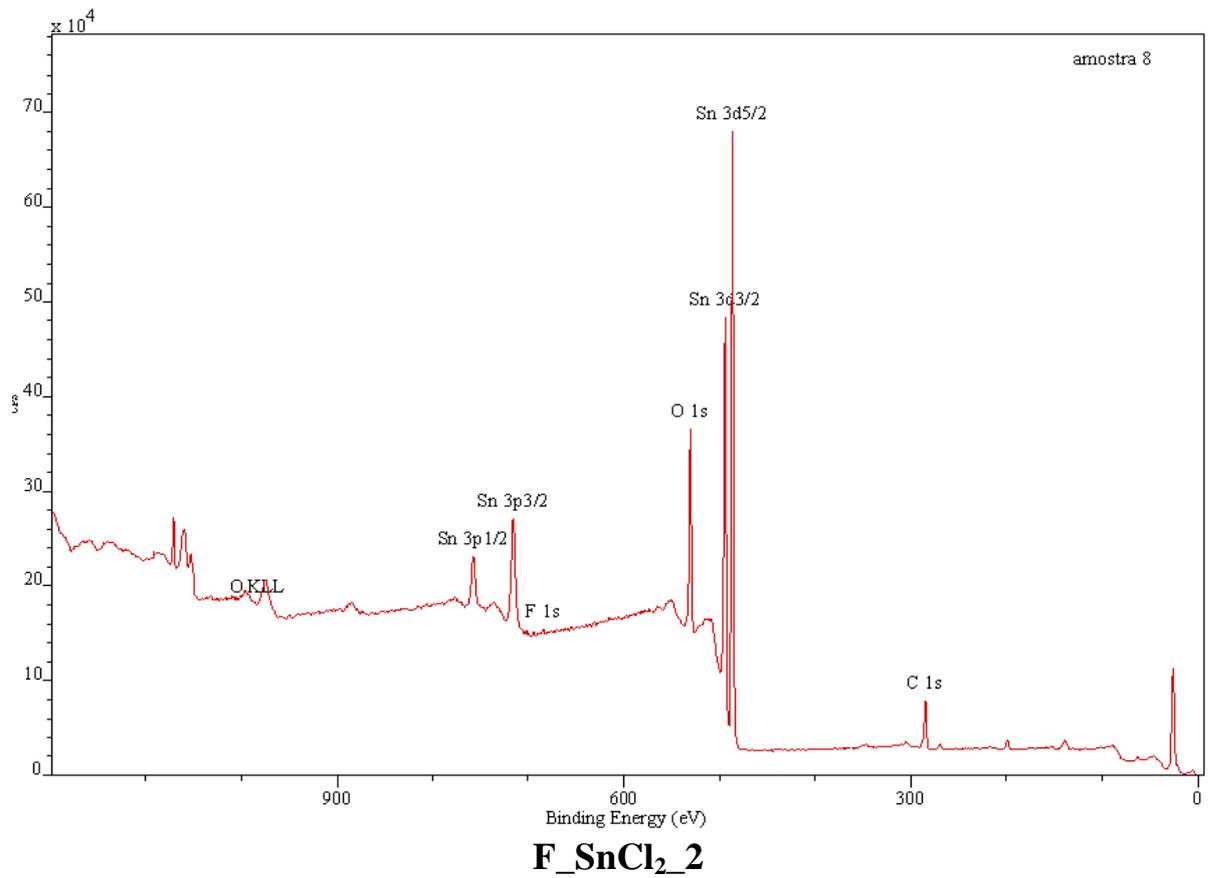


Figura 6.9- Espectros XPS dos filmes de SnO₂. Acima estão as amostras SnCl₄_0 e SnCl₂_0 e abaixo as amostras F_SnCl₄_2 e F_SnCl₂_2.

A concentração de elementos nos quatro filmes de SnO₂ e SnO₂:F estão organizados na tabela 6.8 com suas respectivas energias de ligação (pico de emissão) determinadas por XPS. Os picos Sn_{3d} possuem uma energia de ligação em média de 486,22 eV que coincide com a energia de ligação do tipo Sn-O confirmando assim a formação de óxido de estanho nos filmes fabricados.

Tabela 6.8- Concentração em porcentagem atômica e energia de ligação dos átomos das amostras determinados por XPS.

Picos de ligação e Concentração		Amostra 1 SnCl ₄ _0	Amostra 3 F_SnCl ₄ _2	Amostra 6 SnCl ₂ _0	Amostra 8 F_SnCl ₂ _2
O 1s	eV	X	530.11	530.46	530.18
	%At	29.84	50.05	54.39	48.20
Sn 3d _{5/2}	eV	486.16	486.11	486.46	486.13
	%At	10.68	27.48	30.28	23.10
Sn 3d _{3/2}	eV	494.61	494.56	494.91	494.58
	%At	x	x	x	x
C 1s	eV	284.81	284.76	284.81	284.78
	%At	59.29	20.68	14.99	25.64
Cl 2p	eV	198.91	198.76	198.46	198.68
	%At	0.19	1.17	0.34	2.19
F 1s	eV	_____	684.46	_____	685.38
	%At	_____	0.62	_____	0.87

Pode-se perceber a presença do flúor nas duas amostras que foram dopadas, a F_SnCl₄_2 e a F_SnCl₂_2 com dois picos bem discretos de emissão em 684.46 eV e 685.38 eV respectivamente. Este valor de energia do estado químico do pico F1s corresponde à ligação do flúor com o estanho Sn-F.

7. CAPÍTULO 7- Discussão dos resultados

O método de pirólise de *spray* com bicos atomizadores mostrou-se eficiente na produção de filmes finos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{:F}$ com algumas limitações que podem ser superadas. As condições necessárias para produção de filmes com boa qualidade se resumem em alguns quesitos como limpeza correta dos substratos, proporções de soluto e solvente na solução precursora de estanho, tipo de solvente, controle rigoroso da temperatura durante a deposição, pressão e o tipo do gás de gerador de *spray*. Todos os filmes (dopados e intrínsecos) apresentaram boa transparência com transmissão superior a 80%, reflexão em torno de 10% na região do visível, e alta condutividade nos filmes dopados.

Os filmes produzidos passaram por caracterização ótica, elétrica e morfológica. A caracterização ótica reúne as medidas diretas dos espectros de reflexão e transmissão e medidas indiretas do espectro de absorção. A partir das medidas diretas a função dielétrica foi determinada com um programa de modelagem capaz de fornecer os principais parâmetros óticos dos filmes de SnO_2 . Os espectros revelam que a dopagem aumenta sensivelmente a concentração de portadores livres na banda de condução do material que interagem com a radiação aumentando a refletância no infravermelho. Todos os espectros apresentam uma interferência bastante ruidosa no intervalo entre 750 e 875 nm, devido ao fato da emissão muito fraca da lâmpada de xenônio neste intervalo, como mostra a figura 7.1:

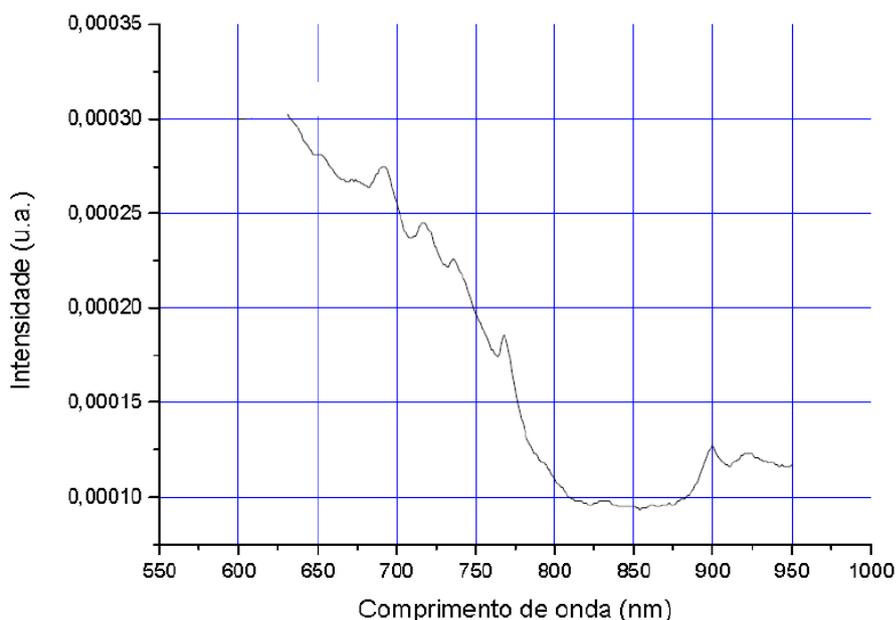


Figura 7.1- Espectro da lâmpada de xenônio no intervalo de 600 a 950 nm.

Além disso, a rede de difração no próximo infravermelho é muito mais eficiente do que a rede no visível, e o nível de luz no detector é muito mais intensa nessa faixa e, nessas condições, o detector PbS que é do tipo fotocondutivo, têm sua sensibilidade reduzida, sobretudo com a referência que não oferece atenuação, de tal maneira que a normalização do sinal não pode ser feita corretamente neste intervalo.

As propriedades elétricas como concentração de portadores livres, mobilidade e condutividade foram comparadas pelos métodos, ótico e elétrico. Os valores de mobilidade e o número de portadores apresentam proximidade enquanto que a condutividade chega a ser, em média, três vezes maior no método ótico, ou seja, a maior discordância está nos valores de condutividade. O principal motivo destas discrepâncias de valores está relacionado com a natureza das medidas:

- No método ótico temos uma interação direta da radiação com os cristalitos (máxima mobilidade), sofrendo efeitos provocados por elétrons livres da banda de condução, além disso, não se sabe o valor correto da massa efetiva dos elétrons que, neste caso, foi adotado o valor $0,3m_{ef}$. Na banda de valência a radiação também sofre a influência dos elétrons ligados e dos portadores positivos ou buracos (minoritários para o SnO_2). Somado a todos esses fatores existe ainda a influência do substrato de vidro na refletância e absorbância da radiação incidente.
- No caso das medidas elétricas temos uma condução elétrica entre os grãos de cristais através de um contato direto com o filme (solda em película de ouro) que, de acordo com a tabela 6.3, apresenta variações de espessura evidenciadas na flutuação das resistências de transferência R_a e R_b .

Os dois métodos mostram que a concentração de fluoreto de amônio tem um efeito progressivo na concentração de portadores na banda de condução, com o aumento da concentração de flúor na solução precursora. A tabela 7.1 abaixo faz esta comparação entre as medidas ótica e elétrica.

Tabela 7.1- Comparação entre as medidas elétricas obtidas através do método ótico (reflexão) e elétrico (Van der Pauw e Efeito Hall).

Amostra	Medidas óticas			Medidas elétricas		
	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	N ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	μ ($cm^2/V.s$)	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹	N (cm^{-3}) ($\times 10^{20} cm^{-3}$)	μ ($cm^2/V.s$)
SnCl₄_0 250	377,7	0,43	54,9	46,08	0,287 $\Delta n = 1 \times 10^{14}$	10 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$
F_SnCl₄_1 210	103,5	4,56	1,42	558,7	3,8 $\Delta n = 6 \times 10^{15}$	9,16 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$
F_SnCl₄_2 280	1.965	6,08	20,2	408,2	2,44 $\Delta n = 3 \times 10^{15}$	10,4 $\Delta \mu = 6 \times 10^{-3}$
F_SnCl₄_3 240	1.811	6,73	16,7	393,7	2,51 $\Delta n = 3 \times 10^{15}$	9,78 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$
F_SnCl₄_4 220	2.199	7,16	19,2	396,8	3,16 $\Delta n = 4 \times 10^{15}$	7,83 $\Delta \mu = 4 \times 10^{-3}$
SnCl₂_0 330	88	2,39	2,3	27,7	0,175 $\Delta n = 9 \times 10^{13}$	9,87 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$
F_SnCl₂_1 390	1.856	5,42	21,4	546,5	3,64 $\Delta n = 8 \times 10^{15}$	9,36 $\Delta \mu = 5 \times 10^{-3}$
F_SnCl₂_2 500	1.110	5,42	12,8	787,4	3,02 $\Delta n = 7 \times 10^{15}$	16,2 $\Delta \mu = 1 \times 10^{-2}$
F_SnCl₂_3 450	1.931	5,64	21,4	757,6	3,94 $\Delta n = 1 \times 10^{16}$	12 $\Delta \mu = 8 \times 10^{-3}$
F_SnCl₂_4 520	1.397	4,77	18,3	310,6	3,54 $\Delta n = 1 \times 10^{16}$	5,48 $\Delta \mu = 3 \times 10^{-3}$

Os valores de espessura determinados pelo método ótico se aproximam bastante dos valores obtidos por MEV (Tabela 6.5). Desta maneira a modelagem dos espectros óticos representa uma ferramenta eficiente na determinação da estrutura física dos filmes de SnO₂ e SnO₂:F.

Tabela 7.2- Comparação entre espessuras obtidas pelo método ótico e por MEV.

Amostra	Espessuras pelo Método ótico (nm)	Espessuras em MEV (nm)
SnCl₄_0	250	_____
F_SnCl₄_1	210	249
F_SnCl₄_2	280	372
F_SnCl₄_3	240	318
F_SnCl₄_4	220	247
SnCl₂_0	330	334
F_SnCl₂_1	390	362
F_SnCl₂_2	500	423
F_SnCl₂_3	450	471
F_SnCl₂_4	520	387

As imagens em MEV mostram que os dois tipos de precursores utilizados produzem grãos de formatos diferentes. O precursor SnCl₄ aparentemente produz grãos menores mas o formato não é bem identificado nas imagens. O precursor SnCl₂ com maiores grãos produz filmes mais espessos e com menor resistência de folha. O formato dos grãos neste tipo de precursor é influenciado por perturbações provocadas por gotículas maiores que não se dissiparam durante a deposição e também por partículas de estanho que não se dissolveram no preparo da solução precursora, ou talvez, tenham se condensado no substrato devido ao resfriamento provocado pelo spray. Essas características de morfologia acabam influenciando nas propriedades óticas e elétricas dos filmes.

As medidas composicionais por EDS revelam a existência de oxigênio e estanho, mas, devido ao poder de penetração ser maior que as espessuras dos filmes, revelam também elementos que fazem parte da composição do substrato de vidro. Os gráficos mostram um

pico bem discreto da presença de flúor com energia de ligação próxima de 700 eV, contudo sua concentração é tão baixa que não é fornecida pelo sistema de aquisição.

Apesar das dificuldades em trabalhos anteriores na detecção do flúor^[2.16], as análises em XPS confirmam a presença deste elemento nas duas únicas amostras analisadas, correspondendo ao pico F_{1s} em 684,46 eV e 685,83 eV para as amostras F_SnCl₄_2 e F_SnCl₂_2 respectivamente. As concentrações são de apenas 0,62% e 0,87% na mesma sequência. Isso significa que o papel do flúor não se restringe só como dopante. A hipótese mais provável é a de que o sal NH₄F sofre uma decomposição pirolítica imediatamente antes de atingir o substrato formando uma nuvem de ácido fluorídrico, que ataca o vidro, possibilitando a deposição e formação do SnO₂ no substrato^[2.16].

A baixa concentração de flúor levanta dúvidas sobre o aumento significativo de portadores livres nos filmes dopados, devido a este elemento. Entretanto, o cloro foi detectado em todas as medidas EDS, WDS e XPS. Este elemento químico possui o mesmo número de elétrons na última camada, podendo assim, fazer o papel da dopagem do SnO₂ em conjunto com o flúor. Nos espectros em XPS a ligação do cloro é verificada no subnível 1s com um pico discreto em torno de 198,7 eV, em média. Os espectros em XPS confirmam que a estequiometria dos filmes é de SnO₂ através do pico Sn_{3d} que corresponde à ligação Sn-O.

CAPÍTULO 8- Perspectivas e conclusões

Para obter vidros condutores e transparentes de alta qualidade os fabricantes utilizam técnicas e equipamentos de fabricação sofisticados. Entretanto, o uso de tais técnicas acarreta num produto final de custo elevado. A obtenção de filmes finos de SnO_2 por pirólise de *spray* com bicos de atomização demonstrou ser muito eficaz e apresenta baixo custo. A caracterização ótica e elétrica confirma o grande potencial de utilizar esses filmes na produção de células fotovoltaicas, atuando como eletrodo e janela seletiva de radiação. A alta concentração de portadores livres na banda de condução, boa transparência no espectro visível e boa refletividade na região do próximo infravermelho são os principais fatores que garantem a viabilidade de trabalhar no aperfeiçoamento do método. No campo teórico, esse trabalho trouxe novas informações que deverão alimentar futuras investigações a respeito das técnicas de produção do $\text{SnO}_2:\text{F}$, como o tipo do precursor utilizado, a variação da concentração de flúor no precursor e a temperatura ideal de pirólise e principalmente a taxa de vaporização da solução sobre o substrato de vidro.

Basicamente dois tipos de precursores foram utilizados ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cada um apresentando suas vantagens e desvantagens em relação ao outro nas características físicas dos filmes fabricados. Os filmes obtidos a partir do SnCl_4 apresentam maior concentração de portadores livres e melhor uniformidade. Os filmes produzidos a partir do SnCl_2 são mais espessos e, portanto, apresentam menor resistência de folha. Em todo caso a dopagem com o flúor favorece sensivelmente as propriedades estequiométrica, ótica, elétrica e morfológica dos filmes.

Na busca de uma melhor camada condutora foram preparadas soluções de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com diferentes concentrações de dopante variando em massa entre 0,5 a 0,85 gramas. A espectroscopia ótica mostrou que a variação da concentração de flúor a partir do NH_4F , parece surtir um efeito maior nos filmes produzidos com o SnCl_4 , obtendo melhor resultado em número de portadores e maior refletividade no próximo infravermelho com a proporção de 53,66% de flúor sobre o estanho. Nos filmes produzidos a partir do SnCl_2 a concentração de flúor sobre o estanho que apresenta melhor resultado é de 30,47%.

A temperatura adotada para a deposição é de 450 °C, entretanto, a determinação precisa deste valor é comprometida pela influência do *spray* sobre o substrato. Uma melhoria pode ser adotada através de um sistema de controle de potência elétrica mais eficiente do tipo PID. Outro fator que pode ser melhorado é a inércia térmica da fonte de calor para os substratos.

No forno utilizado, os substratos ficam em contato com uma chapa de cerâmica que pode ser substituída por uma chapa de metal, melhorando a condução de calor e estabelecendo uma temperatura mais estável durante a deposição. Desta maneira, novos ensaios poderão ser realizados com diversos valores de temperatura explorando também a influência deste parâmetro em busca da melhor qualidade dos filmes fabricados. A estrutura experimental utilizada neste trabalho foi montada no Laboratório de Propriedades Óticas e atualmente encontra-se instalada no Laboratório de Materiais (LabMat) no Instituto de Física da UFBA. Com as informações adquiridas neste trabalho torna-se possível a reprodutibilidade e fabricação de novos filmes de SnO₂ e SnO₂:F.

Apesar da boa eficiência do bico atomizador e dos bons resultados obtidos nos filmes, existe ainda um fator físico muito crítico no método: o resfriamento dos substratos sob a influência do spray, afetando diretamente a estabilidade da temperatura. A substituição do bico utilizado por outro modelo que tenha uma vazão menor e conseqüentemente gotículas menores torna-se viável no controle do resfriamento dos substratos durante a deposição. Esta modificação, além de colaborar com o controle da temperatura de pirólise, pode também, permitir a produção de filmes com espessuras mais uniformes.

Referências bibliográficas

- [1.1] **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.
- [2.1] **N.W. Ashcroft and Mermin N.D.** *Solid State Physics.* Harcourt College Publishers, Orlando - FL, 1st edition, 1976.
- [2.2] **Kittel, C.** *Introdução a Física do Estado Sólido.* 7 ed. John Wiley & Sons, Inc.
- [2.3] **Colinge, J. P. e Colinge, C. A.** *Physics of Semiconductor Devices.* Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [2.4] **Conti, Tiago Góes.** *Obtenção e Caracterização elétrica de Filmes Finos de SnO₂:Sb.* Dissertação de mestrado - Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [2.5] **Rafael Bento Serpa.** *Filmes de TiO₂ Eletrossintetizados Sobre ITO com Aplicabilidade em Células Fotoeletroquímicas e Fotovoltaicas.* Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis – SC 2013.
- [2.6] **Magalhães, E. C. S.** *Propriedades Óticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor.* Dissertação de Mestrado – UFBA, 2006.
- [2.7] **Iramilson Maia da Silva Filho.** *Produção de Filmes Finos de SnO₂ pelo Método de Spray Pirólise Utilizando um Forno a Gás Natural com Combustão de Filtração.* Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, 2012.
- [2.8] **Dario Eberhardt.** *Desenvolvimento de um Sistema Completo para caracterização de Células Solares.* Dissertação de mestrado – PUCRS, Porto Alegre, Dezembro de 2005.
- [2.9] **Landolt-Börnstein,** *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series III/17f,* 1975.
- [2.10] **Silva, M. V. S.** *Estudos de Filmes Finos de SnO₂ por Espectroscopia Infravermelha.* Dissertação de Mestrado – UFBA, 2007.
- [2.11] **Cardoso, W. S. et al.** *Preparação de eletrodos opticamente transparentes.* Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Publicado na Web em 17/02/2005.
- [2.12] **Nanthakumar, A.; Armstrong, N. R.** Em *Semiconductor Electrodes*; Finklea, H. O., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1988, cap. 4.

- [2.13] **Kiliç, C.; Zunger, A.**; *Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂*, Physical Review Letters, v. 88, n° 9, p. 095501, 2002.
- [2.14] **Silva, M. V. S.** *Estudos de Filmes Finos de CuInSe₂ para Aplicação em Células Fotovoltaicas*. Tese de Doutorado – UFBA, 2010.
- [2.15] **Roman, L., Valaski, R., Canestraro, C., Magalhães, E., Persson, C., Ahuja, R., Da Silva, A.F.** (18 de Janeiro de 2006). *Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂*. *Applied Surface Science* 252 , pp. 5361–5364.
- [2.16] **Jaciara Cerqueira Lima.** *Preparação de filmes finos de SnO₂:F por pirólise de spray*. Dissertação de mestrado - Instituto de Física - UFBA, agosto de 2013.
- [2.17] **Emilson Ribeiro Viana Junior.** *Propriedades Elétricas e Fotoelétricas de Nanofitas de SnO₂*. Tese de doutorado- UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Fevereiro de 2014.
- [2.18] **Pablo Damasceno Borges,** “*Propriedades Físicas do SnO₂, defeitos, impurezas, ligas e super-redes*”- Tese de Doutorado em Física. Universidade de São Paulo, (2011).
- [2.19] **T. Yamanaka, R. Kurashima, J. Mimaki. Z. Kristallogr.** 215, 424 (2000).
- [2.20] **E. A. Floriano et al.** *Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo*. UNESP 2009.
- [2.21] **Floriano, E. A.** *Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo*. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, p. 88-93, 2009.
- [2.22] **Francisco Marccone Lima.** *Deposição de Dióxido de Estanho-Flúor (SnO₂:F) em Substrato Transparente para uso em Células Fotoeletroquímicas*. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Ceará, 2013.
- [2.23] **J. B. Martins, C. A. Taft, E. Longo, J. Andres, Theochem-J.** *Molecular Structure* **398** (1997) 457.
- [2.24] **G. Pacchioni, A. M. Ferrari, P. S. Bagus,** *Surface Sci.* **350** (1996) 159.
- [2.25] **J. Robertson.** Defect levels of SnO₂ *Phys. Rev. B* **30**, 3520 – Published 15 September 1984.
- [2.26] **Kim, G.P. Kushto, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué,** “*Optimization of F-doped SnO₂ electrodes for organic photovoltaic devices*”, *Appl Phys* A2008 93: 521-526 DOI 10.1007/s00339-008-4756-z.
- [2.27] **Haitjema, J. J. PH. Ellich and C.J. Hoogendoorn,** *Solar Energy Materials* 18, 283-297 1989.

- [2.28] **Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffm An, J. Jeong, D. A. Keszleg**, Appl. Phys. Lett. 86, 013503 2005.
- [2.29] **J. Ederth, A. Hultaker, P. Heszler, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. van Doorn, C. van Haag, M. J. Jongorius, D. Burgard**, Smart Mater. Struct. 11 (2002) 675-678
- [2.30] **T. H. Chen, Y. Liou, T. J. Wu and J. Y. Chen**, Appl. Phys. Lett. Vol. 85, No. 10, September 2004.
- [2.31] **V. Geraldo, L. V. de Andrade Scalvi, E. A. de Moraes, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli**. Materials Research, Vol. 6, No. 4, (2003) 451-456.
- [2.32] **Sampaio, Samuel Gondim**. *Estudo e Caracterização de Novos Corantes Naturais para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas*. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 2014.
- [2.33] **Milford, F. J. et al**. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. 11 ed. Rio de Janeiro, Campus, 1982.
- [2.34] **J.D. Jackson, classical Electrodynamics, John Wiley & Sons** (2da Ed., New York, 1975).
- [2.35] **Aplicativo Inversion** (Spectro SnO₂).
- [2.36] **Rafael Cardim Pazim**. *Caracterização Óptica de Filmes Finos*. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá-MT, Agosto de 2011.
- [2.37] **Carla Daniele Canestraro**. *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos*. Tese de Doutorado – PIPE - Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2010.
- [3.1] **Rizzato, A. P**. *Vidros recobertos com camadas delgadas transparentes de SnO₂*. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 510 – 513, 1998.
- [3.2] **Ararat-Ibarguen, C. E**. *Efecto de la naturaleza del precursor sobre las características de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas*. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1578 – 1583, 2007.
- [3.3] **Varela, J. A. et al**. *Sintering of tin oxide and its applications in electronics and processing of high purity optical glasses*. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 302, 2001.
- [3.4] **Chou, C., & Wang, Y.-F.** (2002). *J. Appl Phys* 41, 5941.
- [3.5] **Chen., Z.-J., Chou, -C., & P.-K.** (2003). *J. Appl Phys* 42, , 6790.
- [3.6] **Silva, M. V. S**. *Estudos de Filmes Finos de CuInSe₂ para Aplicações em Células Fotovoltaicas*. Tese de Doutorado: UFBA, 2010.
- [3.7] <http://www.bicoskgf.com.br/bico-atomizador-kgf-atomix-3.html>

- [3.8] **Freitas, F. E.** *Célula solar de SnO₂/TiO₂ Preparada por “Spray”- Pirólise Ativada com Corante Orgânico*. Dissertação de Mestrado: UNESP, 2006.
- [4.1] **Memarian, N., et al.** Characterization of SnO₂:F Thin Films Deposited by an Economic Spray Pyrolysis Technique. *Physica Status Solidi C*. 2010, pp. 2277-2281.
- [4.2] **Vasu, V. e Subrahmanyam, A.** Electrical and Optical Properties of Sprayed SnO₂ Films: Dependence on the Oxidizing Agent in the Starting Material. *Thin Solid Films*. 1990, pp. 973-980.
- [4.3] **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.
- [5.1] **Santos, E. S.** *Medida de Condutividade de Semicondutores à Baixa Temperatura*. Dissertação de Mestrado – UFBA, 2009.
- [5.2] **Amelinckx, S.; Van Dyck, D.; Van Landuyt, J.; Van Tendeloo, G.** *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*. Weinheim: Wiley VCH 1997.
- [5.3] **Nagatani, T.; Saito S.; Sato, M.; Yamada, M.** *Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system*. *Scanning Microscopy*. v.11, 901-909, 1987.
- [5.4] **Ferreira, Nilson dos Santos.** *Morfologia e Propriedades Estruturais de Nanopartículas de ZnO Sintetizadas Pelo Processo Sol-Gel Proteico*. Dissertação de Mestrado - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe, Março de 2010.