



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

VAGNER OLIVEIRA SANTOS

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

Salvador

2018

VAGNER OLIVEIRA SANTOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
SnO₂:F POR PIRÓLISE DE SPRAY**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção de título de Mestre em Física.

Orientador: Prof.Dr. Denis Gilbert Francis David

Co-Orientador: Prof Dr. Marcus Vinícius Santos da Silva

Salvador

2018

Agradecimentos

À Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Denis Gilbert F. David, com quem aprendi a gostar da pesquisa desde a graduação, quando tive o privilégio de ser acompanhado na disciplina projetos e modelos. Na iniciação científica tive atenção e apoio imprescindíveis. Agora no mestrado, nas inúmeras vezes que precisei sempre se pôs presente.

Ao Prof. Dr Marcus Vinícius S. da Silva pela co-orientação, apoio, atenção e pelas valiosas contribuições na construção desse trabalho.

A todos os professores, amigos e técnicos do Instituto de Física /UFBA que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial, ao Prof. Dr. Jailton S. de Almeida pelos inúmeros conselhos durante todo mestrado, aos colegas do grupo de pesquisa: Jadiel, Jime e Yuri que me deram todo apoio e companheirismo e ao colega Dérick que tive a oportunidade de conhecê-lo na graduação.

À minha esposa Maria Jose Queiroz Oliveira e minha filha Maria Helena Queiroz Oliveira Santos que ao atravessar caminhos difíceis me ensinaram o verdadeiro sentido de não desistir.

Aos meus pais, João Sanção dos santos e, em especial, a minha mãe Maria Célia Oliveira Santos que quando era minha professora me ensinou o caminho de ensinar.

Aos meus irmãos João S. Santos Jr. e, em especial, o Prof. Dr. Jorge Luís O. Santos por ter me ajudado a trilhar no mundo da pesquisa com conselhos enriquecedores e, também, à sua esposa Jeisivane S. O. Santos por todo apoio.

Ao CNPq e a CAPES, pelo indispensável suporte financeiro.

Sumário

CAPÍTULO 1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
1.1	Introdução	11
1.2	Objetivos	14
1.2.1	Objetivo geral	14
1.2.2	Objetivos específicos	14
CAPÍTULO 2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Materiais semicondutores	15
2.2	Filmes de óxido de estanho (SnO_2)	19
2.3	O modelo harmônico de Drude-Lorentz	22
2.4	Elétrons livres no modelo de Drude.	28
CAPÍTULO 3.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Construção da bancada de deposição de filmes finos	29
3.2	Deposição dos filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{F}$	30
3.3	Caracterização dos filmes de SnO_2	31
3.3.1	Medidas espectrofotométricas.....	31
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.3.3	Microscopia de Força Atômica (AFM)	33
3.3.4	Difração de raios-X (DRX).....	34
3.3.5	A espectroscopia Raman	35
CAPÍTULO 4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Otimização da bancada para deposição de filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ por pirólise de spray.....	37
4.2	Caracterização morfológica, textural e química dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$	42
4.2.1	Medidas com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42

4.2.2	Medidas com a Microscopia de Força Atômica (AFM)	48
4.2.3	Medidas de Difração de Raios- X (DRX)	52
4.2.4	Medidas com a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).....	54
4.2.5	Medidas com Espectroscopia Raman	58
4.3	Caracterização óptica e elétrica dos filmes de SnO ₂ :F.	60
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS		68
5.1	Conclusões	68
5.2	Perspectivas futuras.....	69
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA		70

Lista de Figuras

- Figura 1** Estrutura cristalina tipo rutilo da célula unitária de SnO₂, os átomos de estanho e oxigênio estão indicados nas cores vermelha e verde respectivamente e as barras de cor cinza representa as ligações químicas entre os átomos.20
- Figura 2** Esquema do aparato experimental. 1) Cilindro de gás nitrogênio, 2) Arduino, 3) Válvula solenoide, 4) Capela com exaustor, 5) Bancada de deposição, 6) Agitador de solução, 7) Aquecedor elétrico com chapa de cerâmica JUNG modelo 140, 8) Béquer de vidro, 9) Suporte, 10) Bico atomizador KGF.29
- Figura 3** Espectro de transmissão no visível dos filmes de SnO₂:F depositados: (B) com auxílio da cúpula e (A) sem o auxílio da cúpula.38
- Figura 4** Imagem ampliada 100x, gerada por um microscópio digital binocular com câmera integrada. (A) e (B) Amostra com mancha, (C) Amostra sem mancha.....39
- Figura 5** Representação esquemática do cone de spray e das regiões em que os substratos foram posicionados para deposição do filme de SnO₂.....40
- Figura 6** Medidas de transmissão no visível de filmes depositados em diferentes regiões (S₁, S₂ e S₃) do cone de spray.....42
- Figura 7** Micrografias de MEV das superfícies dos filmes de SnO₂:F produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: (A) 15 cm (B) 20 cm, (C) 25 cm, (D) 30 cm e (E) 35 cm.....44
- Figura 8** Imagens da secção transversal e medidas da espessura dos filmes de SnO₂:F produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: (A) 15 cm; (B) 20 cm; (C) 25 cm; (D) 30 cm e (E) 35 cm.....46
- Figura 9** Gráfico de dispersão correlacionando a altura do bico pulverizador e a espessura.....47
- Figura 10** Representação gráfica do perfil do percurso de medição da superfície (ALVES, 2011).48
- Figura 11** Imagens do AFM da superfície dos filmes de SnO₂:F, com vista superior (esquerda) e topográfica (direita), nas espessuras: (A) 520 nm, (B) 700 nm, (C) 912 nm, (D) 1100 nm e (E) 1260 nm.....50

Figura 12 Difractogramas dos filmes de SnO ₂ :F com espessura variada: (a) 520 nm, (b) 700 nm, (c) 912 nm, (d) 1100 nm (e) 1260 nm.	52
Figura 13 Difractogramas dos filmes de SnO ₂ :F com espessura de 1260 nm, padrão de SnO ₂ em pó (JCPDS nº 41-1445) e de um filme de SnO ₂ :F comercial da Flexitec.	54
Figura 14 Imagens do MEV /EDS com a distribuição dos elementos químicos na superfície dos filmes crescidos com diferentes espessuras: A) 1260 nm; B) 1100 nm; C) 912 nm; D) 700nm e E) 520 nm	57
Figura 15 Medidas de espectroscopia Raman do filme de SnO ₂ :F com espessura de 1260 nm e do substrato de vidro sem o depósito do filme.	59
Figura 16 Curvas de transmissão e reflexão nas faixas de 0,35 µm a 2,4 µm dos filmes de SnO ₂ :F produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: (a) 15,0 cm; (b) 20,0 cm; (c) 25,0 cm; (d) 30,0 cm e e) 35,0 cm. (-----) curvas obtidas experimentalmente e (- - -) curvas obtidas na modelagem.	61
Figura 17 Curva de resistência dos filmes de SnO ₂ :F em função da espessura: A) valores medidos no presente trabalho; B) valores obtidos do trabalho de Elangovan et al. (2004)	67

Lista de Tabelas

Tabela 1 Fator de mobilidade μ_n	17
Tabela 2 Resistência de folha de filmes obtidos na deposição fora da cúpula (A_1 , A_2 e A_3) e dentro da cúpula (B_1 , B_2 e B_3).	38
Tabela 3 Medidas de resistência de folha em filmes depositados em diferentes regiões do cone de spray.	41
Tabela 4 Medidas de rugosidades média (R_a) e tamanho médio de grão dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ em diferentes espessuras.....	51
Tabela 5 Valores do tamanho do cristalito (D) para filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com diferentes espessuras	53
Tabela 6 Composição química dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ produzidos com diferentes espessuras.....	55
Tabela 7 Resultados dos parâmetros óticos obtidos na modelagem dos espectros dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ produzidos com o bico pulverizador posicionado nas alturas: 15,0 cm, 20,0 cm, 25,0 cm, 30,0 cm e 35,0 cm.....	62
Tabela 8 Valores da espessura dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ determinados via modelagem.	64
Tabela 9 Valores da concentração de portadores dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ determinadas na modelagem.....	65
Tabela 10 Valores de frequência de relaxação dos portadores de cargas nos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com diferentes espessuras.....	65
Tabela 11 Medidas de condutividade e mobilidade das cargas nos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com diferentes espessuras.....	66
Tabela 12 Valores da resistividade e espessura dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ medidos experimentalmente.....	68

SANTOS, Vagner Oliveira. Produção e caracterização de filmes finos de SnO₂:F por pirólise de spray. 76f. 2019. Dissertação (Mestrado em Física)-Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

RESUMO

Nos últimos anos, o interesse na produção de filmes de óxidos transparentes tem crescido em razão das muitas aplicações tecnológicas desses óxidos na produção industrial de aparelhos eletrônicos que utilizam display de visualização, sensores de gás e elétrodos em células solares. Dos óxidos transparentes, o óxido de índio é o mais largamente empregado por causa das suas excelentes propriedades óticas e elétricas. Contudo, a utilização em larga escala do óxido de índio tem sido cada vez mais limitada pelo alto custo dos minérios de índio. Devido suas propriedades óticas e elétricas melhoradas, baixo custo, alta estabilidade térmica e mecânica, os óxidos de estanho dopado com flúor (SnO₂:F) tem se mostrado um dos materiais mais promissores como alternativa aos óxidos de índio. Diante disso, no presente trabalho é relatado a construção de uma bancada experimental que possibilita a produção de filmes de SnO₂:F com espessura controlada pelo método de deposição de pirólise de spray. O controle da espessura do filme foi alcançado pelo simples ajuste da altura do bico pulverizador, sendo demonstrada uma forte correlação linear ($R=0,999$) entre esse ajuste e a espessura do filme. Os filmes de SnO₂ produzidos na bancada experimental tiveram espessuras na faixa de 520 a 1240 nm e foram caracterizados quanto as suas propriedades morfológicas, textural, estrutural, ótica e elétrica. Nas caracterizações morfológicas e texturais, a partir das imagens obtidas com MEV e AFM, os filmes se mostraram homogêneos e com aspecto granulado, apresentaram valores de rugosidade média (R_a) e tamanho médio de grãos nas faixas de 92,1 a 121,6 nm e 11,7 a 179,2 nm, respectivamente. Nas caracterizações estrutural e química por DRX, espalhamento Raman e EDS, os filmes demonstraram ter estrutura e composição química típicas de SnO₂ na fase cristalina da cassiterita, exibindo também, distorções na rede cristalina pela presença do dopante e percentual atômico (at,%) de flúor nas faixas de 0,25 a 1,3%. O comportamento ótico e elétrico dos filmes de SnO₂ foi verificado através da espectrometria de transmitância/reflectância, medidas de quatro pontas e modelagem teórica. Nas caracterizações óticas e elétricas, todos os filmes mostraram uma alta transmitância no visível e alta reflectância no infravermelho, sendo obtido valores de mobilidade de carga e resistividade elétrica nas faixas de 14,6 a 42,2 cm²/V.s e 4,1 a 7,3 ($\times 10^{-4} \Omega cm$), respectivamente. Assim, demonstramos que nossa configuração de spray-pirólise é capaz de produzir filmes condutor transparente de SnO₂: F de alta qualidade, úteis para o desenvolvimento de células fotovoltaicos e sensores.

Palavras-chave: Oxido transparente condutor, SnO₂:F, Pirólise de Spray.

ABSTRACT

In recent years, interest in the production of transparent oxide films has grown because of the many technological applications of these oxides in the industrial production of electronic devices that use visualization display, gas sensors and electrodes in solar cells. Among the transparent oxides, indium oxide is the most widely employed because of its excellent optical and electrical properties. However, the large-scale use of indium oxide has been increasingly limited by the high cost of Indium ores. Due to its improved optical and electrical properties, low cost, high thermal and mechanical stability, fluorine doped oxides ($\text{SnO}_2:\text{F}$) have proved to be one of the most promising materials as an alternative to indium oxides. Therefore, in the present work it is reported the construction of an experimental workbench that allows the production of $\text{SnO}_2:\text{F}$ films with thickness controlled by the spray pyrolysis deposition method. The control of the film thickness was achieved by the simple adjustment of the spray nozzle height, showing a strong linear correlation ($R = 0.999$) between this adjustment and the film thickness. The SnO_2 films produced in the experimental setup had thicknesses in the range of 520 to 1240 nm and their morphological, textural, structural, optical and electrical properties were characterized. In the morphological and textural characterizations, from the images obtained with MEV and AFM, the films were homogeneous and with granular appearance, presenting values of average roughness (R_a) and average grain size in the range of 92.1 to 121.6 nm and 11.7 to 179.2 nm, respectively. In the structural and chemical characterization by XRD, Raman scattering and EDS, the films showed a typical structure and chemical composition of SnO_2 in the cassiterite crystalline phase, showing also distortions in the crystalline lattice due to the presence of the dopant and the atomic percentage (at%) in the range of 0.25 to 1.3%. The optical and electrical behaviors of the SnO_2 films were verified through transmittance / reflectance spectrometry, four-point impedance measurements and theoretical modeling. In the optical and electrical characterization, all the films showed a high transmittance in the visible and high reflectance in the infrared, being obtained values of carrier mobility and electrical resistivity in the range of 14.6 to 42.2 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ and 4.1 to 7.3 ($\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$), respectively. Thus, we demonstrated that our spray pyrolysis setup is able to produce high quality transparent-conductor $\text{SnO}_2:\text{F}$ films, useful for the development of photovoltaic cells and sensors.

Keywords: Transparent conducting oxide, $\text{SnO}_2:\text{F}$, Spray pyrolysis.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

O mundo pós-revolução industrial tem experimentado um rápido desenvolvimento tecnológico em quase todos os aspectos da vida humana e, como resultado, houve um grande aumento da população mundial. A partir da revolução industrial a população humana do planeta saltou, em valores aproximados, de 600 milhões de pessoas no século XVIII para aproximadamente 3 bilhões em meados do século XX e para 6 bilhões no final do mesmo século (COHEN, 2009). Essa taxa de crescimento da população, associada ao estilo de vida moderno cada vez mais dependente dos recursos tecnológicos, tornou a demanda global por energia uma crescente.

Segundo dados da *International Energy Agency*, o consumo mundial de energia primária passou de 4661 Mtep¹ em 1973 para 9555 Mtep em 2016, sendo na atualidade 81% da oferta total de energia primária provenientes do gás natural, carvão e petróleo (IEA, 2018). O aumento da demanda energética tem transformado a energia em um tema crítico, no que se refere ao suprimento e ao meio ambiente. Sobretudo, porque as estimativas apontam para o esgotamento das fontes fósseis e ficam cada vez mais evidentes os impactos ambientais causados pelas emissões de gases poluentes. Com isso, diversos esforços vêm se somando para que haja um aumento na produção de energias renováveis e mais limpas.

Dentro desse contexto, o Brasil possui uma posição de relevância com uma matriz energética distinta da matriz mundial, exibindo uma grande participação das fontes renováveis na oferta interna de energia. Como exemplo, em 2017 as fontes renováveis passaram a representar 42,9 % de toda a energia ofertada no Brasil, com destaque para energia hidráulica, etanol, biomassa, eólica e solar (MME, 2010). No entanto, apesar desse excelente quadro, a contribuição de energia solar não ultrapassou o percentual de 0,4% entre as renováveis, indicando a necessidade de pesquisas e investimentos nessa área. A esse respeito, nesse trabalho será dado o

¹Milhões de toneladas equivalentes de petróleo.

enfoque à produção de energia a partir da conversão da luz solar em eletricidade por células fotovoltaicas.

O sol é a fonte primária de energia mais abundante na terra. De maneira geral todas as fontes de energia, exceto a energia nuclear, renováveis ou não podem ser consideradas formas diferentes da energia solar (VICHI *et al*, 2009). O Brasil compõe a lista dos países com maiores valores anuais de insolação solar, ficando atrás apenas das regiões desérticas das Américas do Norte e do Sul, norte da África, Oriente Médio, China e Austrália (VICHI *et al*, 2009). Os valores médios anuais de irradiação solar em toda a região do território brasileiro estão em torno de 1500 a 2500 kWh m⁻², cabendo destacar que a região Nordeste possui a maior incidência solar, seguida das regiões Centro-Oeste e Sudeste (PEREIRA *et al.*, 2006).

A utilização da energia solar encontra-se em franca expansão, entre 2010 e 2016 houve o crescimento de 40% das instalações fotovoltaicas no mundo (LIMA, 2017). Entretanto, a obtenção da energia elétrica a partir de células solares tem tido enorme dificuldade em se tornar competitiva, quando comparada com outras fontes de energia, devido ao elevado custo de produção (NASCIMENTO, 2017).

No mercado de células fotovoltaicas, os módulos de silício responderam em 2016 por 94% das instalações, enquanto os módulos com filmes finos a 6% (LIMA *et al.*, 2017). A principal vantagem das células solares a base de filmes finos é o baixo custo, pois no processo de fabricação utiliza-se menos matéria prima e energia. Porém, quando comparados com as células convencionais de silício, a sua eficiência energética é mais baixa.

Nessa perspectiva, nos últimos anos tem sido reportado o desenvolvimento de materiais com propriedades físico-químicas de interesse em processos fotovoltaicos, aplicados na produção de células solares de baixo custo e com maior eficiência na conversão fotovoltaica (EBONG., 2017). Dentre esses materiais, destacam-se os filmes finos de óxidos binários transparentes, tais como: SnO₂, SnO₂:F (FTO, *Fluorine-doped Tin Oxide*), ZnO:F, ZnO:In, In₂O₃:SnO₂ (ITO, *Indium-doped Tin Oxide*) e etc (DIXON *et al.*, 2016).

O filme de ITO é o óxido transparente mais largamente empregado na construção de dispositivos optoeletrônicos, pois reúne características importantes

como alta transmissão óptica na região do visível, alta reflexão do infravermelho e baixa resistência elétrica (CHOWDHURY et al., 2013; LEWIS e PAINE, 2000) Contudo, o filme de ITO possui em somatória à sua baixa estabilidade térmica e química, a desvantagem do custo elevado do índio (DIXON et al., 2016).

Em alternativa ao filme de ITO é frequentemente mencionado na literatura científica o uso de filme de FTO que, além de revelar propriedades óticas e elétricas satisfatórias, evidencia uma maior estabilidade térmica e química, alta aderência ao substrato de vidro e resistência mecânica (CHOWDHURY et al., 2013; RUSSO e CAO, 2008). Porém, a resistividade elétrica do FTO em relação ao ITO é maior, sendo necessários filmes mais espessos para obtenção de resistência superficial próximas do ITO o que resulta, em alguns casos, na perda de transparência (FALCÃO, 2005). Assim, o interesse no desenvolvimento de filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) com aplicação em energia solar é notoriamente verificado em muitos trabalhos (CALNAN; TIWARI, 2010; MEHMOOD et al., 2017).

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo n e tem um gap de energia em torno de 3,6 eV, pode ser encontrado na natureza como minério cassiterita (BORGES, 2011). Devido a suas propriedades óticas e elétricas, os filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) dopado com flúor (F) ou antimônio (Sb) tem se mostrado eficiente na aplicação em células solares como eletrodos transparentes. Entre o flúor e o antimônio o que mais reforça a condutividade e potencializa a transmitância é o flúor, por isso, o mais empregado como dopante em filmes finos de SnO_2 , (GAEWDANG; WONGCHAROEN, 2007; MAGALHÃES, 2006).

Existe uma variedade de técnicas empregadas na deposição de filmes finos de óxidos transparentes, tais como, a pulverização catódica (sputtering), deposição química, dip-coating, spin-coating, vaporização, sol-gel, método de Pechini e pirólise de spray (BANERJEE et al., 2003; RAKHSHANI; MAKDISI; RAMAZANIYAN, 1998). Independente da técnica utilizada, o controle do processo de deposição é de fundamental importância, pois influenciam na espessura, porosidade e área superficial dos filmes finos, características essas que interferem significativamente no seu desempenho. Desse modo, a reprodutibilidade na fabricação e melhorias das propriedades dos filmes de óxidos transparentes são desafios que devem ser superados para implementação em larga escala de células solares a base de filmes finos.

Diante do exposto, no presente trabalho é reportada a construção de uma bancada experimental para deposição de filmes de FTO por pirólise de spray, visando o melhor aproveitamento da atmosfera com alta concentração de vapor da solução pós pirólise, maior robustez no controle dos parâmetros experimentais e otimização do tempo de preparo. Essa bancada experimental também deve possibilitar a fabricação de diversos outros óxidos de interesse, bem como, elevar a qualidade dos filmes nela produzidos, para aplicação como eletrodos de células solares, bem como, outros dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de uma bancada experimental para deposição controlada de filmes de FTO em substrato de vidro por pirólise de spray.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um arranjo experimental para deposição de filmes de FTO com espessura controlada por pirólise de spray;
- Otimizar os parâmetros experimentais para deposição dos filmes de FTO;
- Realizar a caracterização estrutural, elétrica e óptica dos filmes de FTO;
- Investigar as propriedades físico-químicas de filmes de FTO;
- Fabricar filmes de FTO com qualidade suficiente para aplicação em pesquisa e uso comercial.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais semicondutores

Os sólidos podem ser divididos em três grandes grupos de materiais quando se tratando de suas propriedades elétricas: isolantes, condutores e semicondutores. Analisando o comportamento de transporte de corrente elétrica, os materiais que apresentam valores de resistividade maiores que $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ são classificados como isolantes e os que apresentam valor inferior a $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ classificados como condutores. Os materiais semicondutores possuem resistividade elétrica com valores intermediários entre os condutores e os isolantes.

Os semicondutores não são classificados somente no que diz respeito ao valor da resistividade elétrica, pois a condutividade nesse tipo de material depende das condições ambientais como a temperatura, por exemplo. A diferença entre o comportamento dos condutores e dos semicondutores se dá, basicamente, em razão do fato dos condutores possuírem portadores de carga móveis em uma ampla faixa de temperatura e os semicondutores não. Em um semicondutor puro, para que os portadores se tornem livres, as cargas devem ser ativadas com alguma energia que pode ser, por exemplo, da agitação térmica.

Para obter uma melhor compreensão dos materiais semicondutores é necessário levar em consideração fatores como magnitude da região proibida (CAMPOS, 2010). O modelo teórico que melhor descreve o comportamento desse tipo de material é o modelo de bandas de energia.

Nos semicondutores há uma região denominada banda proibida onde os estados de energia são proibidos. Esta região é determinada analisando a faixa de energia entre o fundo da banda de condução (E_c) e a energia do topo da banda de valência (E_v). Um semicondutor só conduz eletricidade se houver alguns elétrons em sua banda de condução ou lacunas (“buracos”) na camada de valência.

No estudo das propriedades elétricas de semicondutores é visto que, em condições de baixa temperatura ($\cong 0 \text{ K}$), os elétrons saem da banda de condução e ocupam a banda de valência, fazendo com que o material apresente um comportamento de isolante. À medida que há o aumento da temperatura, os elétrons

absorvem energia térmica e saem da banda de valência para a banda de condução, fazendo com que o material apresente condutividade elétrica.

A energia necessária para o último elétron do topo da banda de valência saltar para a posição do primeiro elétron do fundo da banda de condução é denominada como sendo a energia de gap (da banda proibida) ou *band gap*:

$$E_g = (E_c - E_v)$$

O interesse por materiais semicondutores se tornou mais proeminente a partir do final da terceira década do século XX, com a descoberta de propriedades elétricas e ópticas em certos cristais como o silício (Si) e germânio (Ge) (LEVITAS, 1955; TEIXEIRA, 2006). As investigações das propriedades desses materiais sólidos foram fundamentais para o desenvolvimento da microeletrônica e de dispositivos fotovoltaicos.

Os três semicondutores mais frequentemente empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos são: germânio (Ge), silício (Si) e o arseneto de gálio (GaAs). (BOVLESTAD; LOUIS, 2013). Contudo, outros materiais como sulfeto de cádmio (CdS) e nitreto de gálio (GaN), também, têm ganhado destaque devido suas propriedades de semicondutor e sua vasta aplicação tecnológica (DUARTE, 2017; FALCÃO, 2005).

O número de portadores de carga dos materiais semicondutores é importante. Mas, outra propriedade muito importante quando se pretende efetuar uma aplicação tecnologia é o fator de mobilidade relativa dos portadores livres no material. O fator de mobilidade relativa é a capacidade dos portadores livres se moverem por todo material.

O Si tem cinco vezes menos mobilidade quando comparado ao GaAs, como mostra a Tabela 1. Isso implica que, o tempo de resposta utilizando dispositivos eletrônicos de GaAs pode chegar a cinco vezes superior quando comparado com o mesmo dispositivo feito de silício.(BOVLESTAD; LOUIS, 2013).

Tabela 1 Fator de mobilidade μ_n

Semicondutor	μ_n (cm²/V.S)
Si	1500
Ge	3900
GaAs	8500

Dentre os inúmeros tipos de semicondutores sólidos, os cristalinos se diferenciam por apresentar uma regularidade microscópica dos seus constituintes (e.g. átomos, moléculas ou íons) bem definida. Sendo assim, no material cristalino a posição espacial dos seus átomos se estrutura em um arranjo que se repete ou que é periódico quando comparadas a grandes distâncias atômicas, se mantendo organizados em um padrão tridimensional devido às interações de longo alcance entre seus constituintes (WILLIAN D. CALLISTER, 2002).

Os sólidos cristalinos são classificados de acordo com o seu arranjo estrutural podendo ser: mono-cristalino, poli-cristalino ou amorfo. (AZEVEDO, 2013). Um sólido é considerado um monocristal ideal se possuir, em todo seu volume, um alto grau de periodicidade geométrica dos seus constituintes. Os sólidos policristalinos são aqueles que possuem em várias regiões do seu volume diferentes periodicidades geométricas. Já os sólidos amorfos não apresentam nenhuma periodicidade geométrica.

De um modo geral, a obtenção de monocristais por processos industriais não é simples, envolve técnicas sofisticadas e custo de produção relativamente alto. A fabricação de células solares de silício monocristal, por exemplo, é realizada a partir de cortes de wafer de silício finas (com espessura na ordem de 0,2 mm a 0,4 mm) de barras cilíndricas ou lingotes de silício. Por sua vez, as barras de silício são produzidas em fornos especiais por processos industriais complexos que exigem alta demanda energética, sendo utilizada temperaturas na ordem de 1400⁰ C (FALCÃO, 2005).

As células solares de Si-policristalino são fabricadas em moldes preparados especialmente para receber o silício puro fundido que, em seguida, é submetido a

um processo de resfriamento lento até se solidificar, obtendo assim uma estrutura de Si-policristalino. Este processo industrial de fabricação é mais simples quando comparada com o processo de fabricação do Si-monocristalino, porém sua eficiência de conversão da energia luminosa em energia elétrica é inferior (ROSA; FILHO, 2017).

Nas células de Si-monocristalino, a eficiência de conversão é em torno de 22,5% e no Si-policristalino é de 12% a 18% (ROSA; FILHO, 2017). No caso das células solares de silício amorfo, que geralmente são obtidas por processos de deposição em superfície de vidro ou metal, a sua eficiência energética fica entre 6% a 8% (BOVLESTAD; LOUIS, 2013).

Quando se deseja produzir células solares de baixo custo e mais eficientes, é crucial que durante o processo de fabricação se tenha o controle das propriedades óticas e elétricas dos semicondutores. Uma maneira relativamente simples, porém muito utilizada na tentativa de modificar propriedades de semicondutores, é pela introdução de pequenas quantidades de impurezas no interior da rede cristalina.

Um semicondutor é considerado quimicamente puro quando suas impurezas estão em níveis na ordem de 10 ppb² e as suas propriedades ficam sendo determinadas pelas suas características intrínsecas, portanto, própria do material. Este tipo de semicondutor, como por exemplo o silício (Si) e o germânio (Ge), são denominados de semicondutores intrínsecos (MARTINS, 2004).

Os semicondutores são classificados como extrínsecos quando nele for acrescentado algum tipo de impureza (dopante). Geralmente esses semicondutores são produzidos a partir de elementos químicos da coluna 4A da tabela periódica, e são adicionados na rede cristalina, como impurezas, os elementos químicos trivalentes da coluna 3A ou elementos penta valentes da coluna 5A. As impurezas podem ser do tipo n doadores de elétrons ou tipo p aceitadores de elétrons.

A adição de impurezas é realizada no intuito de controlar os parâmetros de condução. De acordo com Bovlestad e Louis (2013), tais impurezas, embora adicionadas em pequenas quantidades, na proporção de uma parte em 10 milhões, têm a capacidade de alterar a estrutura de banda ao ponto de modificar completamente as propriedades elétricas do material.

² Partes por bilhão

As impurezas penta valentes podem ser de elementos químicos como fósforo (P), arsênio (As), antimônio (Sb) ou bismuto (Bi). Nesse caso, as impurezas são consideradas doadoras e os portadores de carga majoritários são os elétrons, permitindo a formação de semicondutores do tipo n. Quando são utilizados elementos tri-valentes como: boro (B), Alumínio (Al), Gálio (Ga) e Tálho (Tl), ditos impurezas aceitadoras, os semicondutores são do tipo p, tendo como portadores majoritários as lacunas ou “buracos”.

2.2 Filmes de óxido de estanho (SnO₂)

O óxido de estanho SnO₂ é encontrado na natureza em forma da cassiterita, a qual é a principal fonte de obtenção do estanho. Os maiores produtores de minério de estanho são Malásia, Tailândia, Indonésia e Rússia (VIANA JUNIOR, 2014). Contudo, o Brasil também ocupa uma posição de destaque na produção mundial de estanho e suas reservas naturais estão estimadas em 170 mil toneladas (RANGEL et al., 2011).

A célula unitária do SnO₂ é composta por seis átomos, sendo dois de estanho e quatro de oxigênio. Embora seja comumente encontrada na literatura escrita na forma 2(SnO₂), a fórmula química da célula elementar é Sn₂O₄. Os átomos no SnO₂ estão espacialmente ordenados formando uma estrutura cristalina de simetria tetragonal do tipo rutila, na qual os átomos de oxigênio tricoordenados formam um tetraedro distorcido ao redor dos átomos de estanho (FLORIANO et al., 2009).

A célula unitária do SnO₂ tem uma base com os lados $a = b = 4738 \text{ \AA}$ e altura de lado $c = 3,118 \text{ \AA}$, por possuir três eixos perpendiculares entre si forma uma estrutura tetragonal. Cada átomo de estanho está associado a seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio está associado a três átomos de estanho, como representado na Figura 2 (SILVA, 2007).

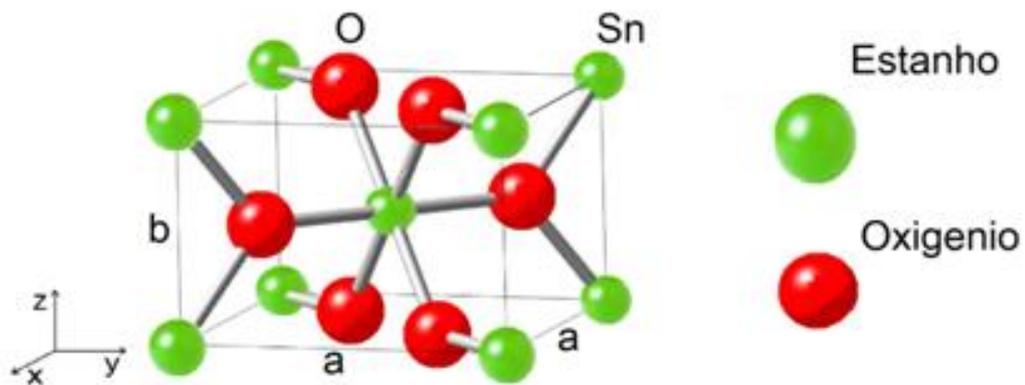


Figura 1 Estrutura cristalina tipo rutilo da célula unitária de SnO_2 , os átomos de estanho e oxigênio estão indicados nas cores vermelha e verde respectivamente e as barras de cor cinza representa as ligações químicas entre os átomos.

O SnO_2 é um óxido metálico binário que exibe propriedades de semicondutor de banda larga e na ausência de defeitos intrínsecos se torna na prática um isolante elétrico (VIANA JUNIOR, 2014). Quando perfeitamente estequiométrico, em temperatura ambiente, o SnO_2 apresenta um gap na ordem de 3,6 eV.

Não há consenso a respeito do tipo de gap da estrutura de banda do SnO_2 , alguns trabalhos indicam que o *band gap* é do tipo direto enquanto outros indicam o *band gap* como indireto (FLORIANO et al., 2009). Contudo, resultados mais recentes de estrutura de bandas do SnO_2 apontam que o gap é do tipo direto (SOUSA; MELO; FREITAS, 2017).

O SnO_2 puro é originalmente um semicondutor do tipo-n, devido os defeitos naturais em sua rede cristalina, tais como: vacância de oxigênio, vacância de estanho e átomos de estanho intersticiais (BORGES, 2011). Até mesmo, a presença de hidrogênio na rede poderia ser a causa principal do caráter n, só que este caso não foi comprovado experimentalmente, apenas em previsões teóricas baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT), (KILIÇ; ZUNGER, 2002; SINGH et al., 2008). Assim, mesmo na ausência de impurezas o material pode apresentar uma condutividade elétrica razoável (FLORIANO et al., 2009).

Espera-se que a quantidade de estanho intersticial seja menor quando comparada com as vacâncias de oxigênio, devido à facilidade de migração do estanho para superfície do filme onde são oxidados. Desse modo, as vacâncias de

oxigênio devem ser o principal responsável pela condutividade (MAGALHÃES, 2006; RAI; SENGUTTUVAN; LAKSHMIKUMAR, 2006).

A maioria dos condutores elétricos é opaco e a maioria dos sólidos transparentes é isolante. A condução elétrica em um sólido transparente ocorre em poucos sistemas, tais como alguns óxidos metálicos da série 4d, como o SnO_2 e In_2O_3 (KILIC; ZUNGER, 2002). A coexistência da alta transparência na faixa do visível do espectro eletromagnético e da elevada condutividade elétrica, torna os filmes finos de SnO_2 interessantes na aplicação como contato elétrico transparente em monitores de tela plana e em células solares (KILIC; ZUNGER, 2002; SAMSON; FONSTAD, 1973).

Tem sido postulado por muito tempo que a transparência e a condutividade em filmes de óxido de estanho puro estão associadas à existência de níveis doadores superficiais próximos a banda de condução que são formadas pela quantidade elevada de vacâncias de oxigênio (KILIC; ZUNGER, 2002). Em razão da grande concentração de vacância de oxigênio, estes níveis do tipo-n causam absorção no infravermelho, deixando o material transparente na faixa do visível do espectro eletromagnético (CHOPRA; MAJOR; PANDYA, 1983; KILIC; ZUNGER, 2002). A condutividade elétrica se deve à sua falta de estequiometria (SnO_2 perfeitamente estequiométricos são altamente resistivos) e aos defeitos intrínsecos que são originados da ausência de oxigênio (KILIC; ZUNGER, 2002).

A fim de reforçar a condutividade e transmitância nos óxidos de estanhos, em muitos trabalhos tem sido reportada a utilização de dopantes. Os dopantes do tipo P mais comumente utilizados são: lítio (Li), alumínio (Al), índio (In), Índio-Gálio (In-Ga), antimônio (Sb) e Zinco (Zn), (BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2004; BAGHERI-MOHAGHEGHI; SHOKOOH-SAREMI, 2004; JI et al., 2013; MOKARIPOOR; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2016; NI et al., 2012). Os dopantes do tipo n são: nióbio (Nb), flúor (F), zircônio (Zr) e paládio (Pd) (ELANGO VAN; SINGH; RAMAMURTHI, 2004; LEITE; WEBER; LONGO, 2000; SANKARA SUBRAMANIAN et al., 2006; Z.TANG, S.FENG, Q ZHAO, 2000). Filmes de SnO_2 dopados com antimônio e flúor têm sido estudados em detalhes porque esses dopantes são os que apresentam melhorias mais significativas nas propriedades eletro-ópticas desses filmes (AGASHE; MAJOR, 1996). Contudo, o flúor é o mais empregado como dopante em filmes finos de SnO_2 , pois as melhoras na condutividade e a transmitância dos

filmes são mais acentuadas do que o antimônio (FILMS; 2002, [s.d.]; MAGALHÃES, 2006; SHANTHI; SUBRAMANIAN; RAMASAMY, 1999).

Em tese qualquer halogênio pode ser utilizado como dopante em filmes de SnO_2 , porém o flúor é o mais favorecido entre todos. No caso de filmes não dopados, a treliça da estrutura cristalina será distorcida em torno das vacâncias de oxigênio. Em níveis baixos de dopagens, os átomos de halogênio ocuparão preferencialmente estas vacâncias. Para níveis mais altos de dopante, o halogênio entrará na rede SnO_2 substituindo o oxigênio. Nos casos em há a substituição do oxigênio, as forças de Coulomb que ligam a rede serão reduzidas, pois a carga dos halogênios é a metade do valor da carga do oxigênio (AGASHE; MAJOR, 1996).

A substituição do oxigênio na rede cristalina depende do tamanho do íon dopante. O tamanho de O^{2-} é de 0,146 nm, enquanto os tamanhos dos íons F^- , Cl^- e Br^- são 0,133 nm, 0,181 nm e 0,196 nm, respectivamente. Isto implica que a substituição do oxigênio por Cl^- e Br^- vai esticar a treliça da rede, provocando uma tensão (AGASHE e MAJOR, 1996). Esse efeito não ocorre com o F^- que tem tamanho próximo do O^{2-} . Também a energia da ligação Sn-F ($D^\circ \cong 112 \text{ kcal mol}^{-1}$) é comparável da ligação Sn-O ($D^\circ \cong 130 \text{ kcal mol}^{-1}$). Assim, geometricamente a rede é quase incapaz de distinguir entre o íon do flúor e o oxigênio (AGASHE; MAJOR, 1996).

2.3 O modelo harmônico de Drude-Lorentz

No intuito de entender a interação da radiação eletromagnética em óxidos condutores como no caso do $\text{SnO}_2:\text{F}$ crescido na forma de filmes finos, neste trabalho foi utilizado o modelo de Drude-Lorentz. Este modelo foi proposto inicialmente pelo físico Paul Drude, entre os séculos XIX e XX, na tentativa de explicar o comportamento metálico baseando-se nas ideias da teoria cinética dos gases.

O modelo de Drude trata os elétrons livres na banda de condução, enquanto que Lorentz no seu modelo interpreta os elétrons harmonicamente ligados de modo que os elétrons ou íons são vistos como partículas submetidas a uma força restauradora linear, presas em uma posição de equilíbrio no seu respectivo átomo.

O entendimento da interação da radiação eletromagnética ao se propagar em meios lineares recebe uma maior clareza ao se determinar as constantes óticas n e k que só dependem da constante dielétricas $\hat{\epsilon}$ e da condutividade do material σ .

A equação clássica unidimensional para o oscilador forçado é escrito da forma:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + Q \frac{d\mathbf{r}}{dt} + A\mathbf{r} = e\mathbf{E}_m$$

Sendo m e e a massa e a carga do elétron. Dividindo a equação por m e fazendo:

$$\gamma = \frac{Q}{m}$$

e

$$\omega_0^2 = \frac{A}{m}$$

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{r} = \frac{e\mathbf{E}_m}{m}$$

Onde, \mathbf{E}_m é o campo elétrico molecular que inclui a interação entre as partículas com o campo elétrico externo e campo de despolarização, o campo que surge no interior do corpo se opondo ao campo elétrico externo aplicado. ω_0 é a frequência natural do oscilador não amortecido e γ é a constante de amortecimento e tem dimensão de frequência.

A variação espacial do campo impulsor é desprezível nas posições da partícula, isso só é permitido no regime em que o comprimento de onda é muito maior quando comparada com a região em que as partículas se deslocam, fazendo assim o vetor de onda $k=0$ e o campo impulsor uniforme temos:

$$E_m = \hat{E}_m e^{-i\omega t}$$

A solução da equação estacionária é:

$$X(t) = \hat{X} e^{-i\omega t}$$

Sendo que a amplitude do movimento da partícula que é proporcional ao campo impulsor E_m é escrito da forma:

$$\hat{x} = \frac{eE_m/m}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Como \hat{x} é o deslocamento das partículas carregadas quando submetida a um campo elétrico e está relacionado a um momento de dipolo $p = ex$ onde a densidade de polarização é $\mathbf{P} = Np$ então:

$$\mathbf{P} = \frac{Ne^2/m}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}_m$$

Sendo N o número de partícula por unidade de volume e o campo impulsor:

$$\mathbf{E}_m = \mathbf{E} - \mathbf{E}_d$$

Onde E_d é o campo despolarizante que surge no interior do corpo em resposta ao campo externo aplicado.

$$\mathbf{E}_d = -\frac{\alpha}{\epsilon_o} \mathbf{P}$$

Onde α é o fator de despolarização, o campo impulsor fica:

$$\mathbf{E}_m = \mathbf{E} + \frac{\alpha}{\epsilon_0} \mathbf{P}$$

Quando os osciladores são submetidos a um campo elétrico \mathbf{E} , o mesmo fica polarizado e fazendo uma aproximação linear, a densidade de polarização é proporcional ao campo elétrico de modo que:

$$\mathbf{P} = \tilde{\chi}\mathbf{E}$$

e

$$\mathbf{E}_m = \left(\mathbf{1} + \frac{\alpha\tilde{\chi}}{\epsilon_0} \right) \mathbf{E}$$

Sendo que $\tilde{\chi}$ é o tensor de suscetibilidade elétrica do meio³ e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Sendo:

$$\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}_m} = \frac{Ne^2/m}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Substituindo \mathbf{P} e \mathbf{E}_m

$$\frac{\tilde{\chi}\mathbf{E}}{\left(\mathbf{1} + \frac{\alpha\tilde{\chi}}{\epsilon_0} \right) \mathbf{E}} = \frac{Ne^2/m}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Fica:

$$\frac{\tilde{\chi}}{1 + \alpha\tilde{\chi}/\epsilon_0} = \frac{Ne^2/m}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

³ Será utilizado o símbolo “~” para indicar as grandezas complexas.

Fazendo $\hat{\epsilon} = 1 + \tilde{\chi}/\epsilon_0$ denominada constante dielétrica, e substituindo $(\hat{\epsilon} - 1)\epsilon_0 = \tilde{\chi}$ temos:

$$\frac{(\hat{\epsilon} - 1)\epsilon_0}{1 + \alpha(\hat{\epsilon} - 1)\epsilon_0/\epsilon_0} = \frac{Ne^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Assim:

$$\frac{(\hat{\epsilon} - 1)}{1 + \alpha(\hat{\epsilon} - 1)} = \frac{Ne^2/\epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Fazendo:

$$\omega_{\circ p}^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}$$

Temos:

$$\frac{(\hat{\epsilon} - 1)}{1 + \alpha(\hat{\epsilon} - 1)} = \frac{\omega_{\circ p}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Encontramos a expressão desejada que relaciona as propriedades microscópicas das partículas carregadas que constituem o meio com a constante dielétrica macroscópica K . Apesar de raramente todas as partículas carregadas de um mesmo material possuam as mesmas propriedades, iremos considerar que existe N_i partículas de massa m_i , de carga e_i , frequência de ressonância natural $\omega_{\circ i}$ e frequência de amortecimento γ_i assim temos:

$$\frac{(\hat{\epsilon} - 1)}{1 + \alpha(\hat{\epsilon} - 1)} = \sum_i \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{\circ i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega}$$

Considerando que todas as partículas são elétrons e por possuírem a mesma a carga e massa,

$$\frac{(\hat{\epsilon} - 1)}{1 + \alpha(\hat{\epsilon} - 1)} = \omega_p^2 \sum_i \frac{f_i}{\omega_{o_i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega}$$

Onde $f_i = N_i/N$ é a fração dos osciladores do tipo i , como $\sum N_i = N$ e $\sum f_i = 1$

Escrita em termos da sua parte real e imaginária fica:

Parte real:
$$\epsilon_r = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_o^2 - \omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}$$

Parte imaginária:
$$\epsilon_i = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}$$

Como a propagação da onda é determinada pelas constantes óticas n e k é relevante escrever em termo do índice de refração e do coeficiente de extinção k onde $\hat{n} = n + ki$ e $\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}}$.

$$n^2 = \frac{1}{2} \left[\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} \right]$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \left[-\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} \right]$$

2.4 Elétrons livres no modelo de Drude.

Nos materiais condutores como no caso dos metais, os elétrons que estão localizados na região mais externa do orbital atômico são interpretados como elétrons livres, ou seja, não estão ligados, e são vistos como o principal responsável pela contribuição da condução c.c.. Mas quando são submetidos a altas frequências, devido a efeitos inerciais, este comportamento é modificado. Esta mudança em alta frequência é evidenciada igualando a força restauradora a zero no modelo microscópico de Drude, e aplicando nos elétrons livres da banda de condução a equação se torna mais simples.

$$\hat{\varepsilon} - 1 = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}$$

A parte real e imaginária são:

Parte real:

$$\varepsilon_r - 1 = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

Parte imaginária:

$$\varepsilon_i = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

A frequência ω_p trás a informação tanto da oscilação dos elétrons quanto da vibração da rede. Aqui o significado físico da constante de amortecimento γ é o tempo de relaxação definido como τ que é o tempo médio entre uma colisão e outra devido a impurezas ou defeitos presentes na rede onde cada colisão sucessiva possui uma probabilidade $1/\tau$ de ocorrer.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Construção da bancada de deposição de filmes finos

No presente trabalho foi construída uma bancada experimental dedicada à produção de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ por pirólise de spray. O aparato experimental foi desenvolvido de modo que se pudesse ter um melhor aproveitamento da atmosfera com alta concentração de vapor da solução evaporada pós pirólise. Assim, otimizar o tempo de fabricação e garantir maior robustez no controle dos parâmetros experimentais.

A altura do bico atomizador em relação ao substrato, temperatura da chapa aquecedora, velocidade de rotação dos substratos, pressão da linha de gás contendo nitrogênio, vazão dos bicos injetores e volume da solução precursora, são parâmetros importantes a serem observados quando se pretende ter um melhor controle nos processos de deposição de filmes finos por pirólise de spray.

A bancada experimental foi construída parcialmente em estrutura de alumínio, utilizando ferramentas disponíveis no Laboratório de Projetos e Modelos e na oficina do Laboratório de Propriedades Ótica (LAPO). O esquema da bancada experimental, utilizada na fabricação dos filmes finos é mostrada na Figura 2:

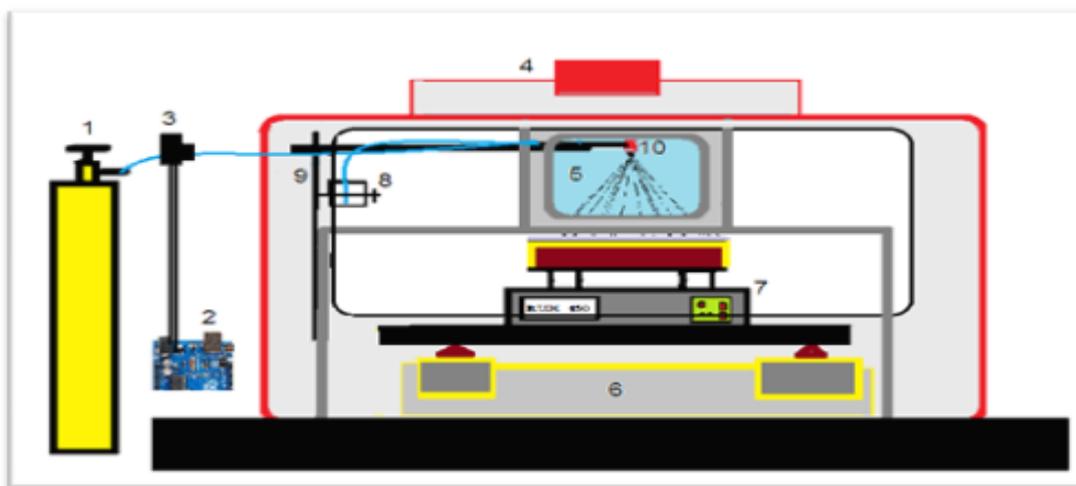


Figura 2 Esquema do aparato experimental. 1) Cilindro de gás nitrogênio, 2) Arduino, 3) Válvula solenoide, 4) Capela com exaustor, 5) Bancada de deposição, 6) Agitador de solução, 7) Aquecedor elétrico com chapa de cerâmica JUNG modelo 140, 8) Béquer de vidro, 9) Suporte, 10) Bico atomizador KGF.

Para evitar que os vapores pós pirólise sejam liberados no ambiente, a bancada de deposição de filmes finos foi alocada dentro de uma capela de exaustão de gases. A base da bancada foi projetada de modo a permitir que o sistema de aquecimento se mova junto com o substrato, garantindo uma melhoria na uniformidade durante o processo de crescimento do filme. Na bancada de deposição, o bico atomizador fica acoplado em um suporte com escala graduada em unidades milimétricas que permite o controle da altura em relação ao substrato.

3.2 Deposição dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$

Na deposição dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ foram utilizadas como substrato placas de vidro com dimensões (7,6 x 2,6) cm^2 e espessura 1,0 a 1,2 mm. Antes da deposição, com auxílio de uma lente de aumento foi realizada a inspeção visual nos substratos, de modo que fosse garantida a ausência de riscos e partículas de sujeiras na sua superfície. Em seguida, o substrato passou por lavagem manual com água destilada e levado a banho ultrassônico por 30 minutos. Passado esse tempo, o substrato foi submerso durante 120 minutos em solução contendo ácido clorídrico e ácido sulfúrico na proporção 1:1. Depois, foi lavado novamente com água destilada, rinsado com acetona e deixado secar em temperatura ambiente. Após o processo de limpeza, o substrato foi submetido novamente à triagem visual, sendo escolhidos aqueles que não apresentaram defeitos.

Para produção dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ foram empregadas soluções precursoras de tetracloreto de estanho penta hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e fluoreto de amônia (NH_4F). Essas soluções foram preparadas de modo que a razão F/Sn (m/m) fosse de 0,53, pois em estudos anteriores foi verificado que nessa razão são produzidos filmes com melhor qualidade (SANTOS, 2015).

Inicialmente foi preparado uma solução de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvendo 2,4g desse sal em 40 ml metanol (CH_3OH). Na dissolução, a solução foi mantida em temperatura ambiente e agitação magnética durante o período de 120 minutos. A solução de NH_4F foi preparada dissolvendo 0,85 g do sal em 10 ml de água e a dissolução também ocorreu em agitação durante o tempo de 120 minutos. Em seguida as duas soluções foram misturadas e mantidas em agitação durante 30 minutos. A partir das soluções precursoras, os filmes finos foram depositados em

substrato previamente aquecido a 450°C por contato direto com um aquecedor elétrico de cerâmica da marca JUNG modelo 140.

3.3 Caracterização dos filmes de SnO₂

3.3.1 Medidas espectrofotométricas

Para a obtenção dos espectros óticos de reflexão e transmissão dos filmes finos de SnO₂ foi utilizado um espectrômetro de bancada constituído de um monocromador, na configuração Czerny-Turner, uma lâmpada alógena de filamento de tungstênio de 12V/60W com fonte de radiação, um chopper mecânico, da SCITTEC INSTRUMENTS, modelo 300C girando frequência de 100Hz e um sensor fotocondutivo do tipo PbS com resposta até 3,2 μm , resfriado por uma célula Peltier a - 20°C controlada e estabilizada por um controlador EOS modelo PS/ TC-1. O sinal gerado no detector é enviado para um amplificador Lockin SR830 e depois processado por um microcomputador.

Na obtenção dos espectros de transmissão e reflexão dos filmes finos de SnO₂, nas faixas de comprimento de onda entre 380 nm a 600 nm e 600 nm a 1200 nm, foram utilizadas redes de difração com 150 t/mm e 600 t/mm, respectivamente. Nas medidas de transmissão, o porta amostra foi fixado em posição perpendicular ao feixe de modo a garantir a incidência normal da luz sobre a superfície do filme de SnO₂. Antes de realizar a medida de transmitância na amostra, foi obtido um espectro de referência (medida de transmissão do vidro) na mesma faixa de comprimento de onda.

Na realização das medidas de reflexão, o porta amostra foi posicionado de modo que o ângulo formado entre o feixe incidente e o refletido fosse de aproximadamente 10°. Nesse caso, o espectro de referência foi obtido realizando medidas em um espelho plano (Newport 10D20ER.2) que possui 96% de reflexão na faixa espectral de 0,48 a 20,0 micrômetro. Tanto as medidas de transmissão, quanto de reflexão, foram normalizadas dividindo os espectros das amostras pelos das referências.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica baseada na interação de elétrons com a matéria, permitindo a obtenção de imagens com alta resolução e ampliação superiores à da microscopia ótica. A técnica consiste em varrer a superfície da amostra, ponto a ponto, com um feixe fino de elétrons acelerados que, são gerados por uma fonte conhecida como canhão de elétrons (filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio aquecido à 2500°C que opera numa faixa de tensão de aceleração entre 1 a 30 kV). O feixe de elétrons ao interagir com a amostra provoca a geração de uma série de sinais. Esses sinais são oriundos dos elétrons secundários, retroespalhado, absorvidos, transmitidos e difratados ou fótons fotoluminescentes e raios-X característicos. A imagem da superfície da amostra é obtida pela detecção dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados.

Em algumas configurações de microscópio eletrônico de varredura é possível o acoplamento de um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS, acrônimo em inglês de *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). O EDS permite a detecção dos raios-X que são emitidos de uma região microscópica da amostra que é bombardeada pelo feixe de elétrons. Esses raios-X são característicos e específicos dos elementos químicos que constituem a amostra. Com isso, é possível realizar a análise qualitativa e quantitativa da composição química da amostra.

A caracterização morfológica e análise da composição elementar dos filmes de SnO₂:F foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6610, equipado com EDS da Oxford Instruments. O microscópio utilizado é equipado com detector de elétrons secundários, detector de elétrons retroespalhados (para aprimorar a visualização de microestruturas da amostra) e detector de raios-X (para análise elementar por EDS). Nas análises por MEV e EDS, o equipamento operou com tensões de aceleração de elétrons de 15 kV e 20 kV. As micrografias e os espectros de raios-X foram obtidos no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME) da Universidade Federal da Bahia.

3.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM, acrônimo em inglês *de Atomic Force Microscopy*) é uma técnica que consiste na varredura da superfície de uma amostra por uma sonda (ponta de prova) com dimensões nanométricas. A ponta de prova (tip) fica conectada à extremidade livre de uma haste flexível (*cantilever*) com constante de mola conhecida. Na varredura, ao aproximar a ponta na superfície da amostra, as forças de interações atrativas ou repulsivas da ponta-amostra defletem a alavanca e simultaneamente um sistema de detecção de posição monitora esta deflexão. O sinal gerado no detector é enviado para um computador que produz um mapa topográfico da superfície da amostra.

O sistema de detecção da posição consiste em um laser de diodo focalizado em um espelho fixado na superfície do *cantilever* que, direciona o feixe de laser refletido para um fotodetector. Para gerar a imagem topográfica da superfície da amostra é necessário converter a variação do sinal fotoelétrico do detector em variação da altura na superfície da amostra. Para isso, é selecionado um valor de força que deve ser constantemente observado no detector. Então, durante a varredura a distância da ponta de prova à superfície da amostra é ajustada pela mudança de posição de um *scanner* piezoeletrônico, de modo que as forças de interações se mantenham constante. Como a amostra fica assentada sobre o *scanner*, a variação vertical da altura do scanner corresponde à variação topográfica da superfície da amostra.

Na obtenção das imagens topográficas da superfície dos filmes de SnO₂:F foi utilizado um Microscópio de Força Atômica da marca SHIMADZU modelo SPM-9700 alocado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME) da Universidade Federal da Bahia. A varredura da superfície da amostra foi realizada no modo de não contato, utilizando uma ponta do tipo *Non-Contact* com as seguintes características: 125 μm de comprimento, 4 μm de espessura e com ressonância de 320 Hz e uma constante de força de 42 N/m. Essa ponta foi escolhida devido o fato de a amostra ser condutora e não degradar a mostra.

3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica de análise não destrutiva para identificação e determinação das diferentes formas cristalinas presentes em um sólido. Essa técnica consiste em incidir na amostra um feixe de radiação eletromagnética em comprimentos de ondas dos raios-X. A radiação incidente penetra no cristal e é difratada por planos atômicos paralelos, gerando um feixe coerente que pode ser detectado. A condição para radiação estar em fase é determinada pela Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde, λ é um parâmetro experimental (1,54Å para a linha CuK α), d é a distância entre planos atômicos, θ é a orientação dos passos em relação ao feixe, ângulo de Bragg e n é o número da ordem de difração. Como os valores de comprimento de onda e ângulo do feixe incidente são experimentalmente conhecidos, a partir da lei Bragg é possível determinar os índices de Miller (hkl) e conseqüentemente se ter informações da estrutura cristalina da amostra.

A caracterização das propriedades estruturais do filme de SnO₂:F foi realizada empregando a técnica de difração de raios-X (DRX). Para isso, foi utilizado um difratômetro da Shimadzu LabX XRD-6000 com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5406$ Å) na tensão de 40 kV e corrente 30 mA, alocado no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia (IFBA).

As medidas de DRX do filme de SnO₂:F foram realizadas no modo convencional, com o difratômetro de raios-X na geometria de Bragg- Brentano, nos ângulos de varredura (2θ) entre 10° a 80°, em passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,7 segundos por passo. A fase cristalina do filme foi identificada comparando o difratograma de raios-X obtido na medida, com os difratogramas de padrões obtidos no banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD)/*Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Para o cálculo do tamanho de cristalito nos filmes de SnO₂:F foi utilizado o método de Debye-Scherrer. A determinação do tamanho de cristalito por esse método é feita a partir da largura a meia altura do pico de difração mais intenso, conforme a equação (HOLZWARTH; GIBSON, 2011):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}}$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito, k é uma constante que depende da forma das partículas (0,9 para cristalito com forma esférica), λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura a meia altura em radiano do pico principal e θ_{β} é o ângulo de difração do pico principal.

No método proposto por Debye-Scherrer só é possível determinar com precisão o tamanho de cristalito em partículas de até 90 nm. Nas partículas maiores que 90 nm os picos de difração são muito finos, dificultando uma aquisição precisa dos dados de largura a meia altura. Já em partículas menores que 0,2 nm não é possível determinar o tamanho de cristalito porque nesse caso é difícil de identificar os picos de difração (UVAROV; POPOV, 2013).

3.3.5 A espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma espectrometria ótica que é fundamentada na leitura das vibrações moleculares ou núcleos (no caso de um sólido) e, portanto, complementares à espectrometria de absorção no infravermelho (IR). Nesta técnica, ao incidir sobre a amostra radiação do (IR) os núcleos constituintes do cristal espalham essa radiação sendo a maior parte do espalhamento de forma elástica. Os fótons espalhados elasticamente têm a mesma energia (frequência) e, portanto, o mesmo comprimento de onda, dos fótons incidentes.

No entanto, uma pequena fração de luz (aproximadamente um em 10⁸ fótons) é espalhada inelasticamente, portanto em frequências óticas diferentes e,

geralmente, menores que a frequência dos fótons incidentes. O processo que leva a essa dispersão inelástica é denominado efeito Raman.

Resumindo, se a dispersão é elástica, o processo é chamado espalhamento Rayleigh. Se não é elástico, o processo é chamado Raman.

O espalhamento Raman pode ocorrer, no caso dos sólidos, devido à mudança na energia vibracional das ligações entre núcleos. A diferença entre frequência do fóton excitatório e o fóton espalhado fornece informações sobre a natureza química da molécula que compõem a amostra. A grande vantagem da espectrometria Raman é por ser uma técnica de análise não destrutiva e sem a necessidade de etapas prévias de preparo da amostra.

No espectro gerado na espectroscopia Raman, a posição das linhas fornece informação sobre as ligações químicas presentes na amostra e a largura da meia altura dos picos fornece informação sobre a estrutura da amostra. A intensidade dos picos pode ser relacionada com a concentração das ligações químicas que formam a amostra. No presente estudo, as medidas Raman do filme fino de $\text{SnO}_2:\text{F}$ foram realizadas utilizando o Espectrômetro Raman modelo JASCO NR500 com capacidade de realizar medidas num range de 80 a 8000 cm^{-1} em amostras porosas ou sólidas. Este equipamento está localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME) da UFBA.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização da bancada para deposição de filmes de SnO₂:F por pirólise de spray

Após a construção da bancada de deposição de filmes finos por pirólise de spray, foram feitos estudos de otimização do arranjo experimental de modo que pudessem ser obtidos filmes com melhor qualidade. Nesse estudo, os filmes foram avaliados levando em consideração os valores de resistência de folha, transmitância na região do visível e defeitos detectáveis por inspeção visual com lente de aumento.

Inicialmente buscou-se aproveitar a “atmosfera” de material particulado produzida durante e após o processo de pirólise, conforme verificado em estudos anteriores (LIMA, 2013), e que é perdida na exaustão dos gases. Para isso, foram realizadas deposições de filmes de SnO₂ em duas condições. Em uma das condições, a deposição foi realizada dentro de uma cúpula projetada de modo que fosse possível a criação de uma “atmosfera rica” do material particulado. Na outra condição, a deposição do filme ocorreu fora da cúpula, em “atmosfera pobre” em material particulado. Nas duas condições de trabalho a deposição foi realizada dentro da capela de exaustão de gases.

Como pode ser visto na Tabela 2, os filmes depositados fora da cúpula (A) apresentaram resistência de folha dezenas de vezes maior que os filmes depositados dentro da cúpula (B).

Tabela 2 Resistência de folha de filmes obtidos na deposição fora da cúpula (A_1 , A_2 e A_3) e dentro da cúpula (B_1 , B_2 e B_3).

Filmes	Resistividade ($\Omega\text{.cm}/\square$)	Filmes	Resistividade ($\Omega\text{cm}/\square$)
(A_1)	1100	(B_1)	70
(A_2)	1600	(B_2)	50
(A_3)	4000	(B_3)	30

Na avaliação da transmitância dos filmes obtidos nas duas condições (Figura 3), verificou-se que os filmes depositados com e sem o auxílio da cúpula possuem transmitância no visível entre 65% e 80% e entre 70% e 84%, respectivamente. O maior valor de transmitância encontrado para os filmes depositados sem a cúpula pode ser um indicativo de que o filme produzido nessa condição é menos espesso e/ou possui uma menor quantidade de dopante na rede cristalina, o que também explicaria a sua alta resistência de folha (AGASHE; MAJOR, 1996; FILHO, 2012). Com isso, ficou evidente que a utilização da cúpula promoveu o aumento da concentração da “atmosfera rica” em vapor e em consequência favoreceu o crescimento dos filmes de SnO_2 .

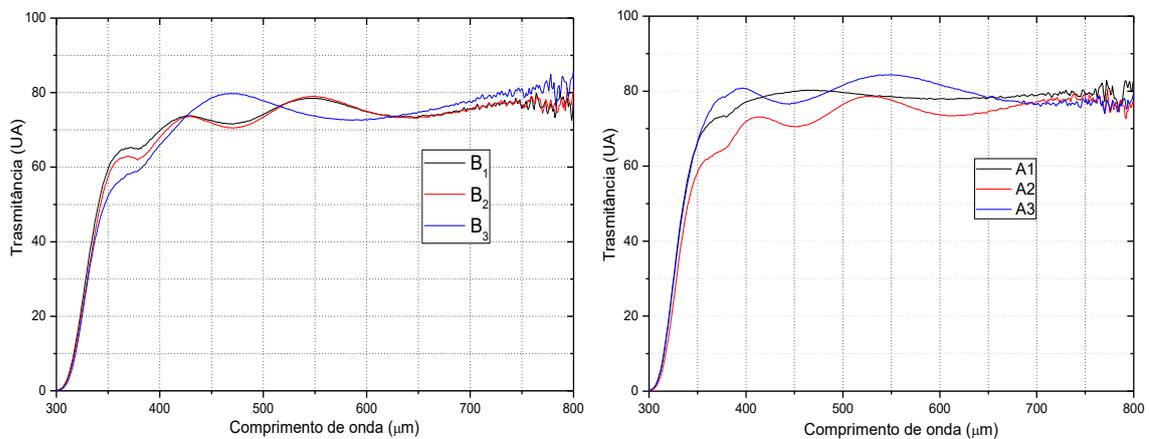


Figura 3 Espectro de transmissão no visível dos filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositados: (B) com auxílio da cúpula e (A) sem o auxílio da cúpula.

A reprodutibilidade na produção de filmes por pirolise de spray é dependente da vazão da solução precursora nos bicos pulverizadores. Assim, foi realizado o estudo da influência da vazão na qualidade dos filmes produzidos. Nesse estudo foram utilizados bicos pulverizadores da marca KGF com valores de vazões (medidos no laboratório) que variaram de 5,7 a 32,4 ml/min.

No estudo da vazão dos bicos, observou-se que os filmes crescidos com o fluxo entre 12,0 a 32,4 ml/min, sofreram trincas no substrato e apresentaram manchas nas superfícies (Figura 4A e 4B). Quando crescido com fluxos inferiores a 12,0 ml/min houve uma diminuição das manchas (Figura 4C), mas em compensação os tempos de deposições elevaram-se em fatores superiores a 2,7. Neste trabalho foram utilizados bicos pulverizadores com vazão de 12mL/min por possibilitar uma melhor estabilidade no controle da vazão durante o processo de deposição e proporcionar a produção de filmes sem manchas (Figura 4C).

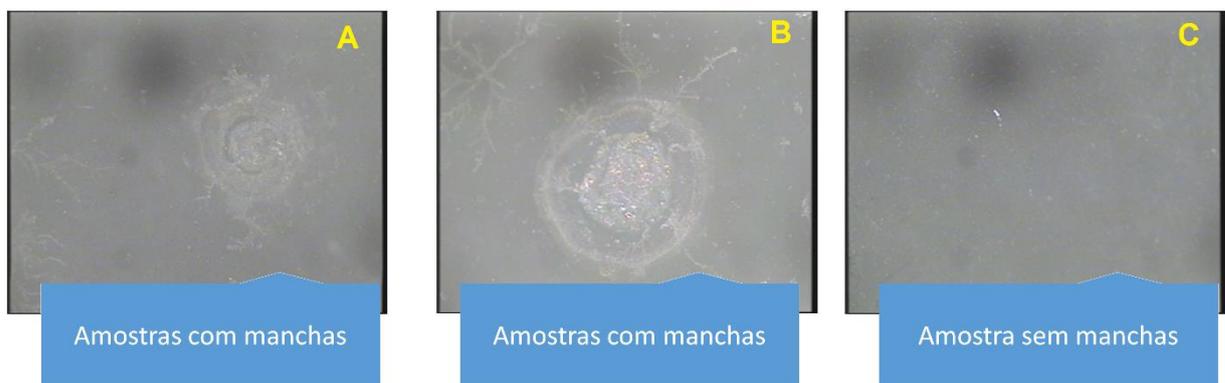


Figura 4 Imagem ampliada 100x, gerada por um microscópio digital binocular com câmera integrada. (A) e (B) Amostra com mancha, (C) Amostra sem mancha.

Também, foi verificado no teste de vazão que os bicos pulverizadores, quando eram utilizados em deposições que ultrapassavam o tempo de 6,0 minutos, eram danificados, comprometendo a reprodutibilidade dos filmes. Uma provável causa dos danos sofridos pelos bicos pode ser atribuída ao fato de suportarem, conforme especificado pelo fabricante, temperatura de trabalho de até 40°C. Haja vista que estes mesmos bicos não apresentaram danos quando utilizados durante o mesmo tempo, mas em temperatura ambiente. Os principais problemas

apresentados pelos bicos pulverizadores foram: trincas, aumento da vazão, falhas no fluxo da solução pulverizada e entupimentos.

As temperaturas dos bicos, aferidas com termômetro infravermelho com mira a laser durante as deposições dos filmes, nas situações: com sistema de exaustão de gases ligado e desligado foram de 40° C e 80° C, respectivamente. Para evitar que os bicos trabalhassem no limite da temperatura de trabalho especificado pelo fabricante a bancada de deposição foi ajustada realocando a cúpula de deposição para uma região próxima do fluxo de ar do exaustor. Essa providência provocou o resfriamento da cúpula e, como resultado, promoveu o abaixamento da temperatura do bico pulverizador para valores inferiores a 40°C.

A influência da posição dos substratos em relação ao cone de spray formado pelo bico pulverizador também foi avaliada durante a otimização da bancada experimental. Em função disso, os substratos de vidro foram posicionados em três regiões (**S₃**, **S₂** e **S₁**), sendo os raios médios das regiões 2,5 cm, 5,0 cm e 7,5 cm respectivamente em relação à base do cone do spray, conforme representado na Figura 5.

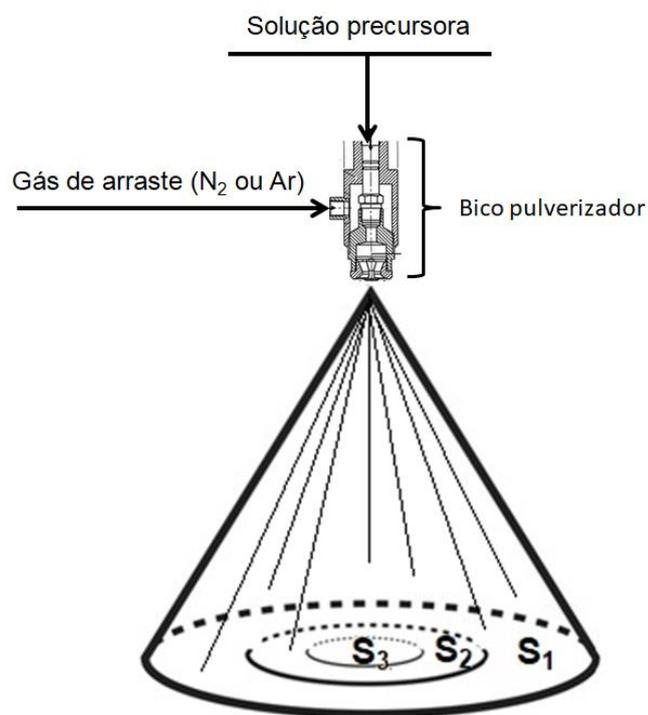


Figura 5 Representação esquemática do cone de spray e das regiões em que os substratos foram posicionados para deposição do filme de SnO₂.

Nesse estudo, observou-se que os filmes depositados com os substratos posicionados em regiões afastadas do centro do cone (S_2 e S_1) apresentaram manchas, enquanto os filmes depositados no centro do cone se mostraram livre de manchas. Nas medidas de resistência de folha dos filmes depositados nas diferentes regiões do cone, foi verificado que os filmes mais afastados do centro do cone apresentaram maior resistência (Tabela 3).

Tabela 3 Medidas de resistência de folha em filmes depositados em diferentes regiões do cone de spray.

Região do cone de Spray	Ω/\square
(S_1)	320
(S_2)	118
(S_3)	30

Em relação às medidas de transmitância no visível, os filmes depositados com os substratos na região S_3 apresentaram maior valor de transmitância, na S_1 apresentaram menor transmitância e na S_2 um valor intermediário (Figura 6). A fim de produzir filmes mais homogêneos, reprodutíveis e com maior qualidade, o substrato foi posicionado na região S_3 sobre uma placa de aquecimento acoplada à mesa agitadora que permitia a varredura de toda a sua superfície pelo centro do cone.

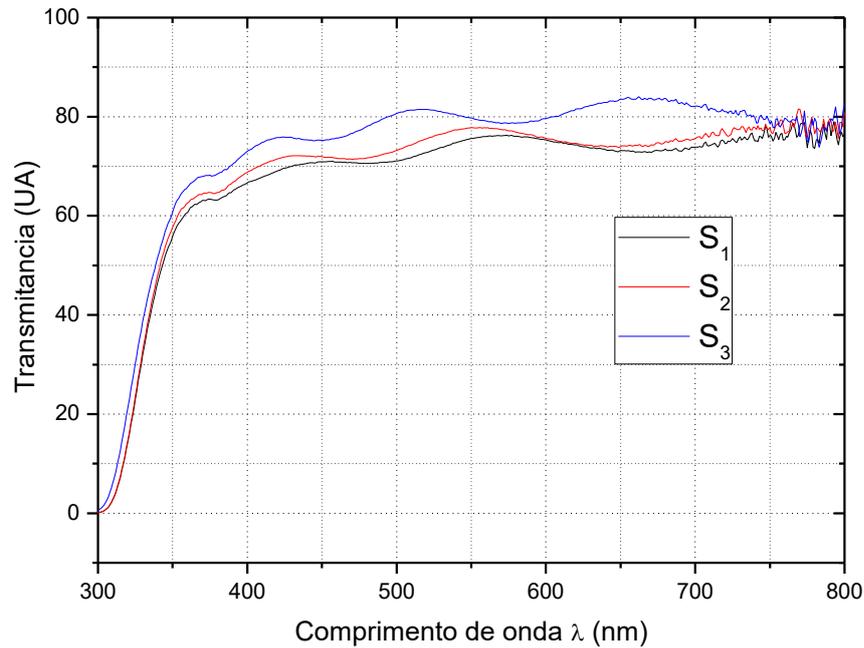


Figura 6 Medidas de transmissão no visível de filmes depositados em diferentes regiões (S₁, S₂ e S₃) do cone de spray

4.2 Caracterização morfológica, textural e química dos filmes de SnO₂:F

4.2.1 Medidas com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal finalidade deste trabalho foi o desenvolvimento de estratégias para a obtenção de filmes de SnO₂:F com espessura controlada para aplicação como eletrodos em células solares. Com esse propósito, foi construída uma bancada experimental para deposição de filmes por pirólise de spray que, possibilita o controle da espessura dos filmes pelo ajuste da altura dos bicos pulverizados. Para verificar se o controle da espessura dos filmes de SnO₂:F foi bem sucedido, inicialmente, foram obtidas com o auxílio do MEV, imagens dos filmes produzidos com o bico pulverizador posicionado em diferentes alturas em relação à superfície do substrato.

Nas figuras 7A, 7B, 7C, 7D e 7E são mostradas as micrografias (magnificações de 5000X, 10000X e 20000X) com a morfologia das superfícies de

filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ produzido com o bico pulverizador ajustado nas alturas de: 15,0 cm; 20,0 cm; 25,0 cm; 30,0 cm e 35,0 cm. De acordo com as imagens, as superfícies dos filmes possuem, de um modo geral, aspecto homogêneo e granulado. Também, é possível observar que os filmes produzidos com o bico pulverizador mais próximo da superfície do substrato tiveram uma aparência ainda mais granulada (Figuras 7A, 7B e 7C), enquanto os produzidos com o bico mais distante se apresentaram mais compactos (Figuras 7D e 7E).

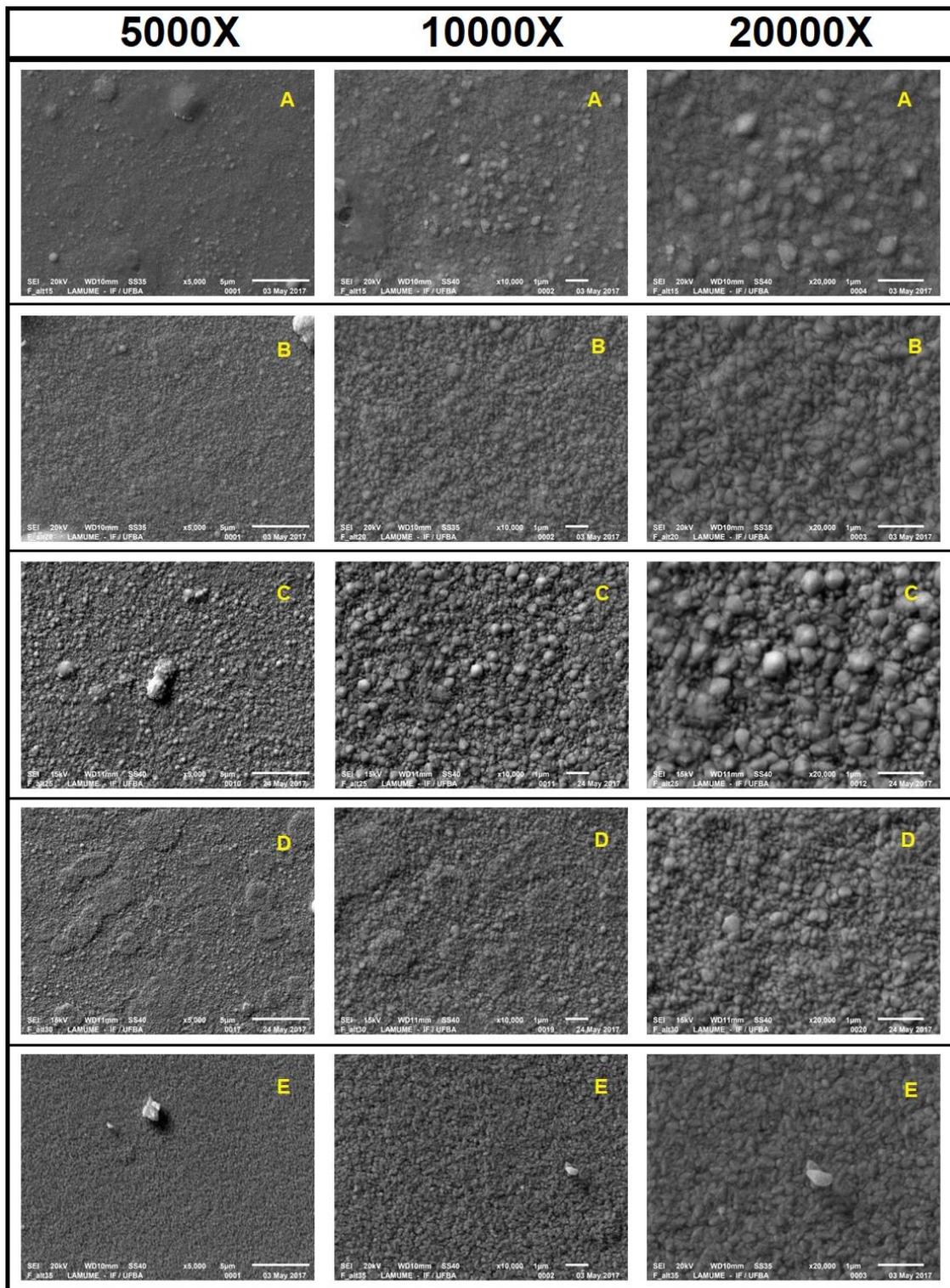


Figura 7 Micrografias de MEV das superfícies dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: (A) 15 cm (B) 20 cm, (C) 25 cm, (D) 30 cm e (E) 35 cm.

As medidas de espessura foram realizadas a partir das imagens da secção transversal dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$. As imagens do MEV e os respectivos valores de

espessura dos filmes estão apresentadas na Figura 8A, 8B, 8C, 8D e 8E. Os filmes depositados com o bico pulverizador nas alturas de 15, 20, 25, 30 e 35 cm apresentaram valores médios de espessura de: 1260; 1100; 912; 700 e 520 nm, respectivamente.

Altura do bico pulverizador

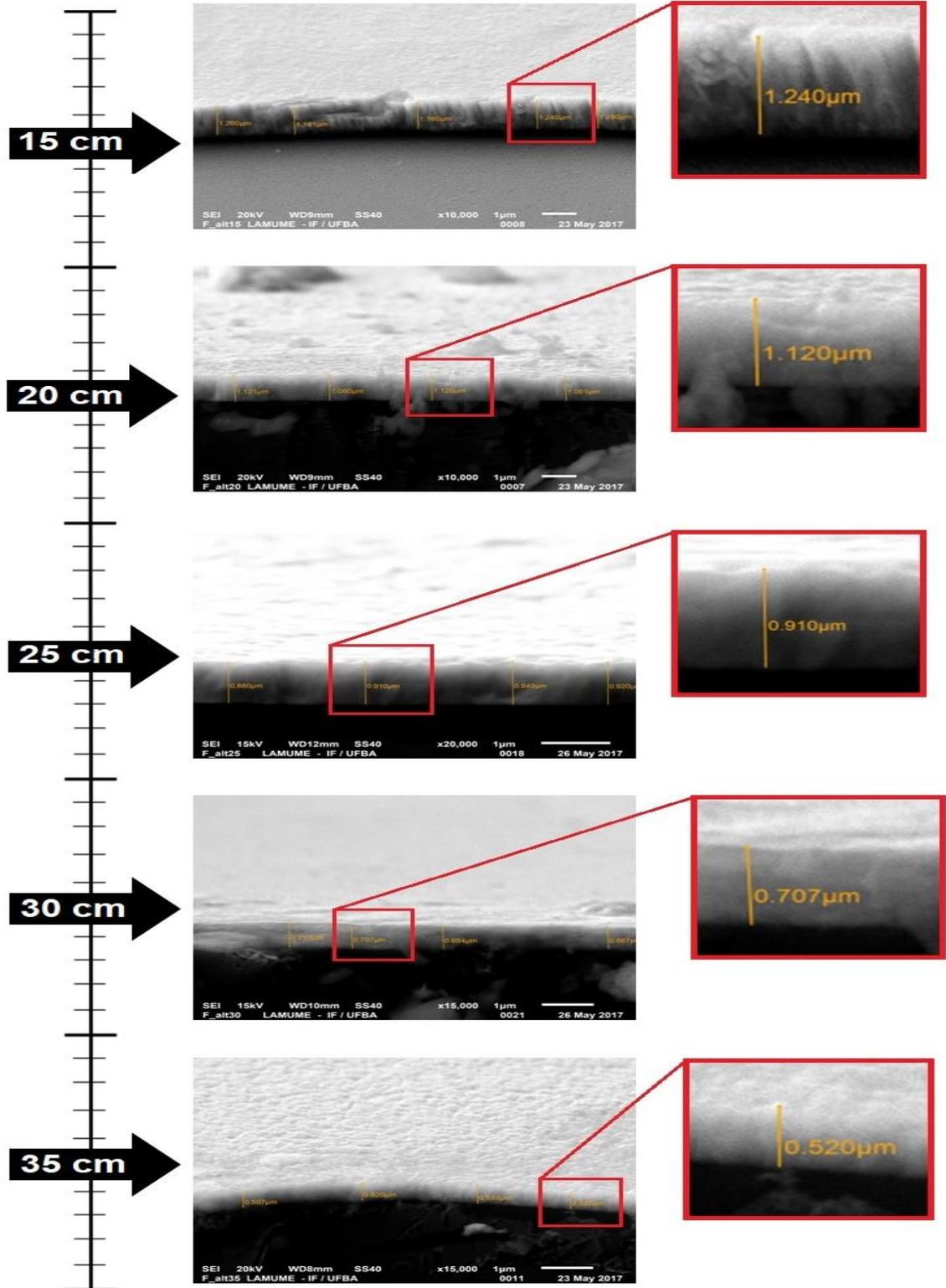


Figura 8 Imagens da secção transversal e medidas da espessura dos filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: (A) 15 cm; (B) 20 cm; (C) 25 cm; (D) 30 cm e (E) 35 cm.

Para verificar se houve alguma relação entre a altura do bico pulverizador e a espessura do filme foi feita a medida de correlação entre essas duas variáveis. Com a medida de correlação entre as duas variáveis, é possível saber se o conhecimento do valor de uma das variáveis permite a previsão da outra. Do ponto de vista experimental, a medida de correlação entre duas variáveis experimentais possibilita saber se o controle de uma variável permite o controle da outra.

Na avaliação do grau de relação entre a altura do bico pulverizador e a espessura do filme, foi construído um diagrama de dispersão dessas duas variáveis independentes. Na análise gráfica da dispersão (Figura 9) é possível verificar que houve uma correlação linear entre a altura do bico (X) e a espessura do filme (Y), com equação da reta $Y = -37,6X + 1838,4$ e coeficiente de correlação de Pearson $R = 0,999$. O valor encontrado para o coeficiente de correlação de Pearson, muito próximo de 1, revela uma correlação forte entre a altura do bico pulverizador e a espessura do filme. Com esse resultado fica demonstrado que, no projeto da bancada experimental, o controle da espessura do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ pelo simples ajuste da altura do bico pulverizador foi alcançado.

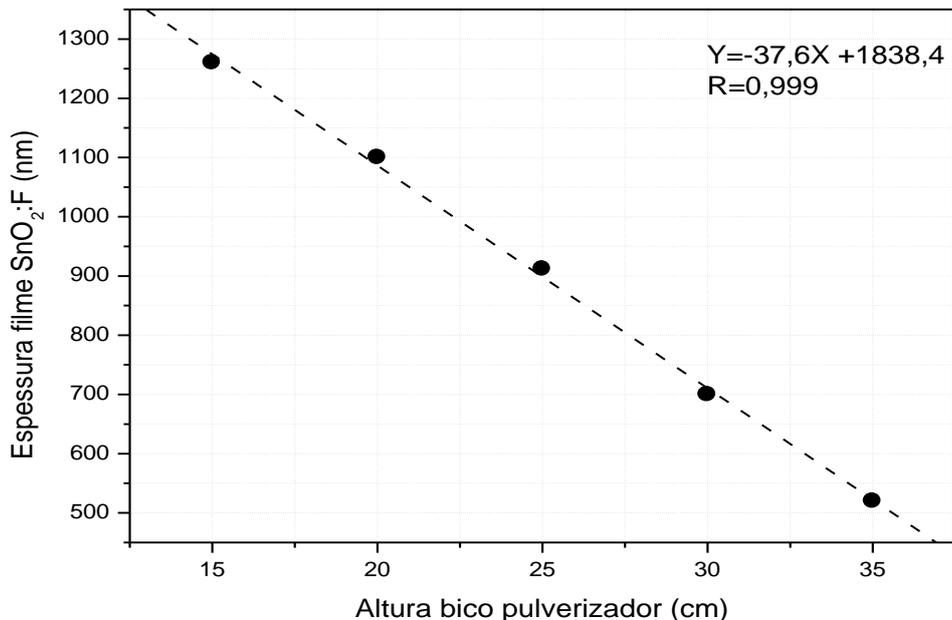


Figura 9 Gráfico de dispersão correlacionando a altura do bico pulverizador e a espessura.

4.2.2 Medidas com a Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para caracterização textural dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$, produzidos em diferentes espessuras, foi utilizado um microscópio de força atômica para aquisições de imagens topográficas das superfícies dos filmes. Através das imagens obtidas no AFM, a textura superficial dos filmes foi avaliada pelas medidas de rugosidade média (R_a , do inglês *Roughness Average*) e tamanho médio de grão. Essas medidas foram executadas através do Gwyddion 2.52, que é um *software open source* desenvolvido com o apoio do *Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute da República Tcheca*.

A rugosidade média corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (y_i), acima e abaixo em relação a uma linha média, ao longo do percurso de medição (l_m). Na representação gráfica do perfil do percurso de medição (Figura 10), o valor dessa grandeza é igual à altura de um retângulo, cuja área é igual à soma absoluta das áreas delimitadas entre o perfil de rugosidade e a linha média.

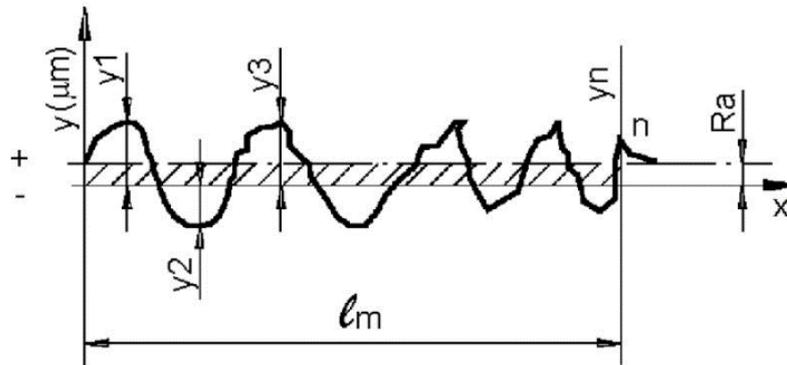


Figura 10 Representação gráfica do perfil do percurso de medição da superfície (ALVES, 2011).

O valor de R_a é o valor médio aritmético de todos os desvios do perfil de rugosidade da linha média dentro do comprimento de medição " l_m " e é obtido pela equação:

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y(x)| dx$$

Onde, l_m = comprimento de medição e $y(x)$ = são os desvios do perfil de rugosidade.

Na figura 11 são mostradas as imagens do AFM com vista superior e topográfica das superfícies dos filmes de SnO₂:F produzidos com espessura controlada.

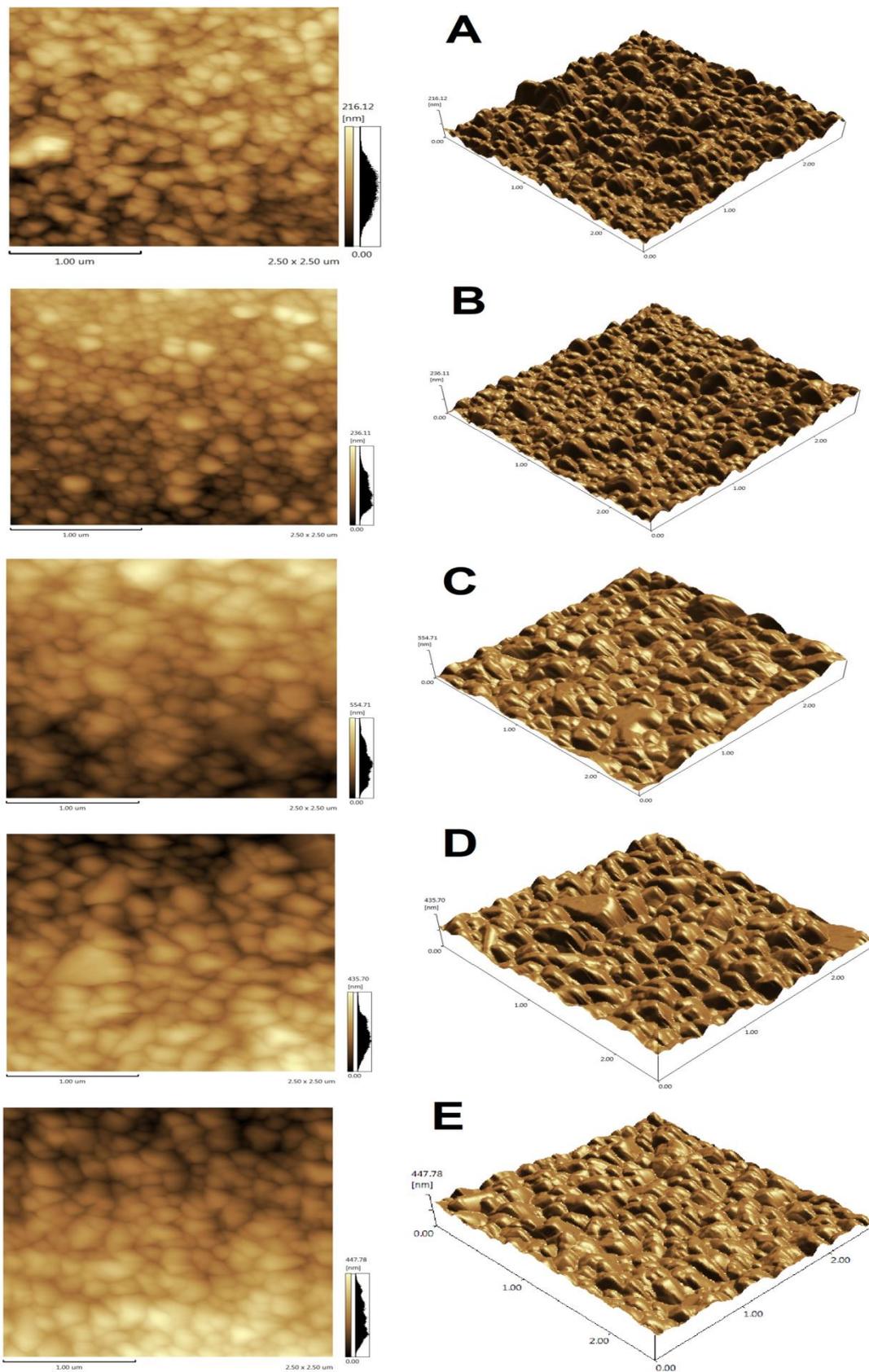


Figura 11 Imagens do AFM da superfície dos filmes de SnO₂:F, com vista superior (esquerda) e topográfica (direita), nas espessuras: (A) 520 nm, (B) 700 nm, (C) 912 nm, (D) 1100 nm e (E) 1260 nm.

A partir das imagens de AFM (Figura 11) e com o auxílio do Gwyddion foram realizadas medidas de tamanho médio de grãos e de R_a da superfície dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Para obter um valor de R_a mais representativo e, também, não haver ocultação de qualquer defeito na superfície, todas as medidas foram realizadas não somente em um único comprimento (percurso de medição) mais em toda a área da imagem ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$). Assim, na Tabela 4 são apresentados os valores de R_a e tamanho médio de grãos obtidos para os filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com diferentes espessuras.

Tabela 4 Medidas de rugosidades média (R_a) e tamanho médio de grão dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ em diferentes espessuras.

Espessura do filme (nm)	R_a (nm)	Tamanho médio de grãos (nm)
520	92,9	11,7
700	108,8	52,1
912	119,1	179,4
1100	107,3	55,4
1260	121,6	179,2

De acordo com a Tabela 4, os valores de R_a nos diferentes filmes não foram muito distintos, indicando que a variação da espessura do filme não ocasionou mudanças acentuadas na rugosidade. Entretanto, o filme com espessura de 520 nm, produzido com o bico pulverizador posicionado em 35,0 cm de altura em relação ao substrato, apresentou menor valor de rugosidade e superfície mais uniforme com melhor distribuição dos grãos. Este resultado pode ser confirmado pela imagem obtida com o MEV (Figura 6), onde é possível ver uma superfície granular mais compacta no filme de 520 nm, quando relacionado com os outros filmes.

Embora, o filme com espessura de 1100 nm tenha fugido da tendência, os filmes menos espessos apresentaram um menor valor para o tamanho médio de grãos. O filme com 520 nm de espessura foi o que apresentou um menor tamanho de grão, o que justificaria também a sua superfície mais compacta.

4.2.3 Medidas de Difração de Raios- X (DRX)

A Figura 12 mostra os difratogramas dos filmes de SnO₂:F produzidos em espessuras que variaram entre 520 nm e 1260 nm.

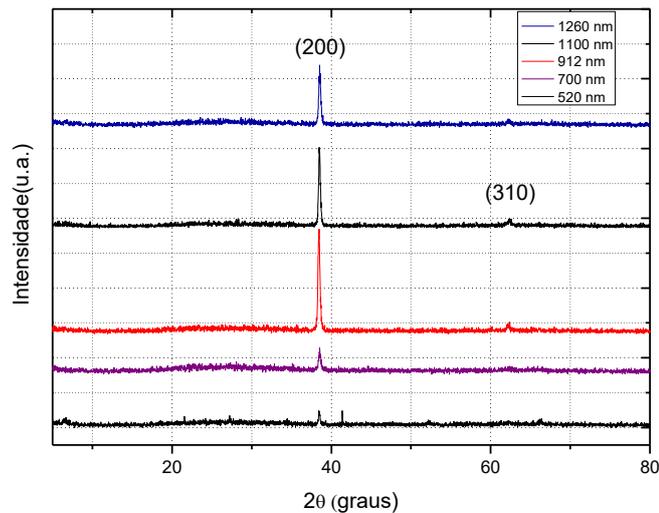


Figura 12 Difratogramas dos filmes de SnO₂:F com espessura variada: (a) 520 nm, (b) 700 nm, (c) 912 nm, (d) 1100 nm (e) 1260 nm.

Na Figura 12 é possível verificar que os difratogramas dos filmes de SnO₂:F, independente da espessura, tiveram como orientação preferencial o plano (200). De acordo com a Figura 12, os picos referentes ao plano (200) foram menos intensos nos filmes mais finos. A razão disso se deve à influência da espessura do filme no padrão de difração de raios-X. Geralmente, quanto mais fino for o filme mais baixa será a intensidade do padrão de difração de raios-x do material (BOLDO, 2000). Por ser pouco espesso, o raio-x interage com um pequeno volume de material e em consequência o sinal difratado do filme terá baixa intensidade (BOLDO, 2000). É por isso que, em muitos casos, para se obter um padrão de difração mais resolvido de filmes finos é necessário aumentar o tempo de exposição da amostra ao feixe de raios-X.

A partir dos valores da largura à meia altura do pico (200) e utilizando a equação de Debye-Scherrer foi determinado o tamanho dos cristalitos (Tabela 5). De

acordo com a Tabela 5, independentemente da espessura dos filmes de SnO₂:F, os valores encontrados para o tamanho de cristalitos foram próximos. Isso significa que todos os filmes apresentaram o mesmo grau de cristalinidade. O que se revela coerente, considerando que as condições de crescimento dos cristalitos foram iguais em todas as deposições, haja vista que, não houve variação no valor do fluxo de solução precursora, concentração de reagentes e temperatura de pirólise.

Tabela 5 Valores do tamanho do cristalito (D) para filmes de SnO₂:F com diferentes espessuras

Espessura do filme (nm)	D (nm)
520	40,50
700	32,72
912	30,38
1100	31,51
1260	34,03

Na identificação da fase cristalina foi feita a comparação do difratograma obtido em um filme de SnO₂:F com espessura de 1260 nm, com os difratogramas de um padrão de SnO₂ em pó (JCPDS nº 41-1445) e de um filme de SnO₂:F comercial da Flexitec (Figura 13). Em concordância com a ficha cristalográfica JCPDS nº 41-1445, os filmes de SnO₂:F apresentaram estrutura tetragonal típica de cassiterita.

Na figura 13 é possível verificar que, diferentemente dos filmes da Flexitec e do padrão de SnO₂, a orientação preferencial dos filmes de SnO₂:F foi no plano (200) e não no plano (110). Uma provável causa da orientação preferencial no plano (200) para os filmes de SnO₂ dopado com grandes quantidades de flúor foi reportada por (CANESTRARO et al., 2008). De acordo com esses autores, a presença de flúor intersticial na rede do SnO₂, nas posições ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) e (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), é o motivo para a diminuição das intensidades dos picos nos planos (110), (101) e aumento nos planos (200) em relação ao SnO₂ puro. Todos os padrões de difração dos filmes de SnO₂:F obtidos no presente estudo foram similares aos encontrados por (YADAV et

al., 2009) para filmes de SnO₂ dopado com 20% de flúor e aos encontrados por (FLORES-CARRASCO et al., 2014) para filmes de SnO₂ dopados com flúor na razão F/Sn=0,52; 0,65 e 1,0.

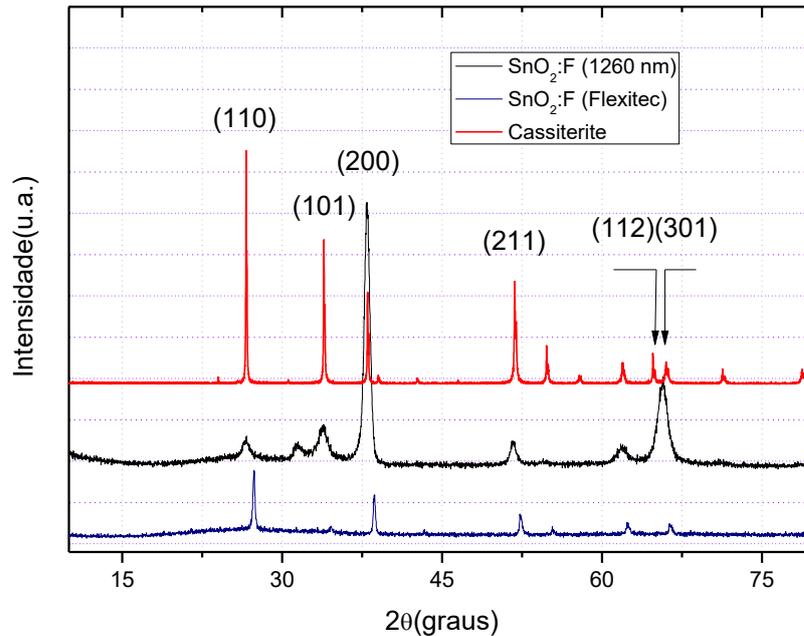


Figura 13 Difrátogramas dos filmes de SnO₂:F com espessura de 1260 nm, padrão de SnO₂ em pó (JCPDS nº 41-1445) e de um filme de SnO₂:F comercial da Flexitec.

4.2.4 Medidas com a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A composição química dos filmes de SnO₂:F produzidos nas variadas espessuras (560 a 1260 nm) foi determinada através das análises com a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*). Na Tabela 6 são apresentados os percentuais atômicos dos elementos químicos identificados nos filmes de diferentes espessuras.

Tabela 6 Composição química dos filmes de SnO₂:F produzidos com diferentes espessuras.

Elemento	Espessura do filme (nm)				
	1260	1100	912	700	520
O (%)	66,09	67,17	65,1	69,51	63,65
F (%)	1,19	0,25	1,2	1,27	1,16
Sn (%)	32,72	32,59	33,7	29,27	23,03
Si (%)	-----	-----	-----	-----	9,18
Na (%)	-----	-----	-----	-----	0,76
Cl (%)	-----	-----	-----	-----	0,3
Ca (%)	-----	-----	-----	-----	1,92
Total	100%	100%	100%	100%	100%

(-----) Não quantificado pelo EDS

De acordo com a Tabela 6, os percentuais atômicos normalizados para os elementos O e Sn foram nas faixas de 63,65 a 66,0% e de 23,03 a 32,72%, respectivamente. Esses valores foram similares aos reportados na literatura (SÁNCHEZ-GARCÍA et al., 2012) e indicam que houve a formação de SnO₂ em todos os filmes, pois a razão estequiométrica Sn:O de 1:2 é observado em todos os casos.

Nos filmes menos espessos, outros elementos como Si, Na e Ca, também foram identificados na análise por EDS e estes, possivelmente, provêm da composição do vidro que constitui o substrato (SÁNCHEZ-GARCÍA et al., 2012). Esses elementos foram detectados provavelmente porque o feixe eletrônico do EDS possui uma penetrabilidade de até 1000 nm, desse modo, o espectro gerado também pode trazer consigo informações da composição química do substrato.

A presença do flúor foi identificada em todas as amostras, porém na análise por EDS só foi possível quantificar esse elemento nos filmes com espessura de 520 nm, 700 nm e 1260 nm. Nos filmes com espessura de 520 nm também foi identificada presença de Cl que decorre do tetracloreto de estanho (precursor) e compete com o flúor como dopante na rede cristalina.

As Figuras 14A, 14B, 14C, 14D e 14E mostram os espectros obtidos pelo EDS, bem como, imagens do MEV com a distribuição dos elementos químicos na superfície dos filmes crescidos com diferentes espessuras. Como pode ser constatado na Figura 14, com a bancada experimental foi possível produzir por pirólise de spray filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ em diferentes espessuras, mantendo a uniformidades nas concentrações das espécies químicas que compõem o filme.

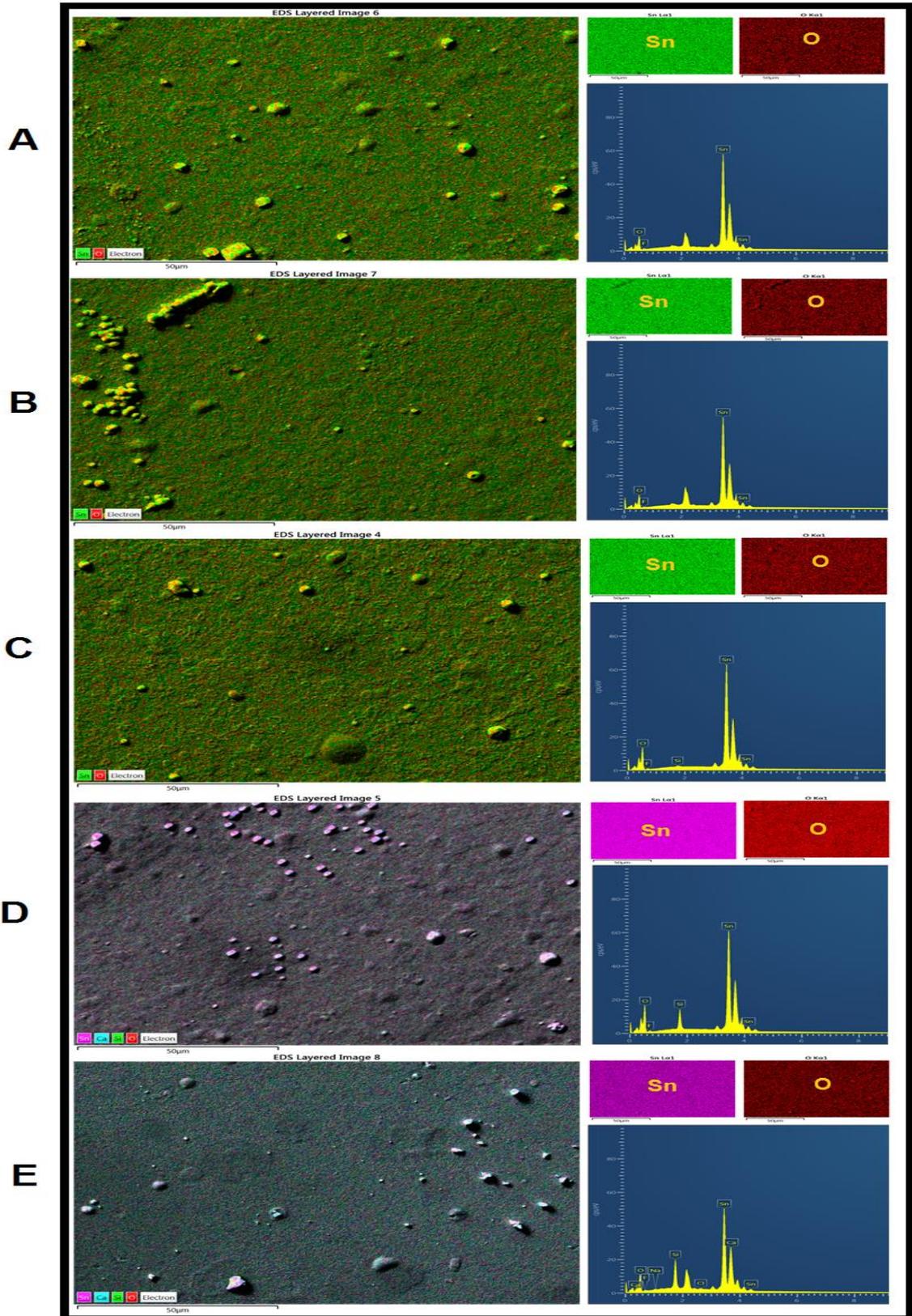


Figura 14 Imagens do MEV /EDS com a distribuição dos elementos químicos na superfície dos filmes crescidos com diferentes espessuras: A) 1260 nm; B) 1100 nm; C) 912 nm; D) 700nm e E) 520 nm

4.2.5 Medidas com Espectroscopia Raman

O dióxido de estanho tem uma estrutura rutila tetragonal pertencente ao grupo de simetria espacial D_{4h}^{14} , $P_{42/mnm}$ com duas moléculas de SnO_2 por célula unitária primitiva. Este material apresenta dezoito modos vibracionais (Γ), sendo quinze modos ópticos e três acústicos.

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u$$

Os modos acústicos são ($A_{2u} + E_u$). Dos modos ópticos, sete são ativos no infravermelho ($A_{2u} + 3E_u$), três são inativos ao espalhamento inelástico da luz ($A_{2u} + B_{1u}$), cinco são ativos em Raman ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$), sendo $A_{1g} + B_{2g}$ responsável pela expansão e contração da ligação Sn-O e $B_{1g} + B_{2g}$ pela expansão e contração no plano entre O-O (LU, 2015).

Na Figura 15 é mostrado o espectro Raman do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com espessura de 1260 nm, depositado com o bico pulverizador posicionado a 15,0 cm de altura da superfície do substrato. Também, foi obtido o espectro Raman do substrato de vidro sem o depósito do filme de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Figura 15). Dessa forma, a contribuição do substrato pôde ser verificada de forma separada.

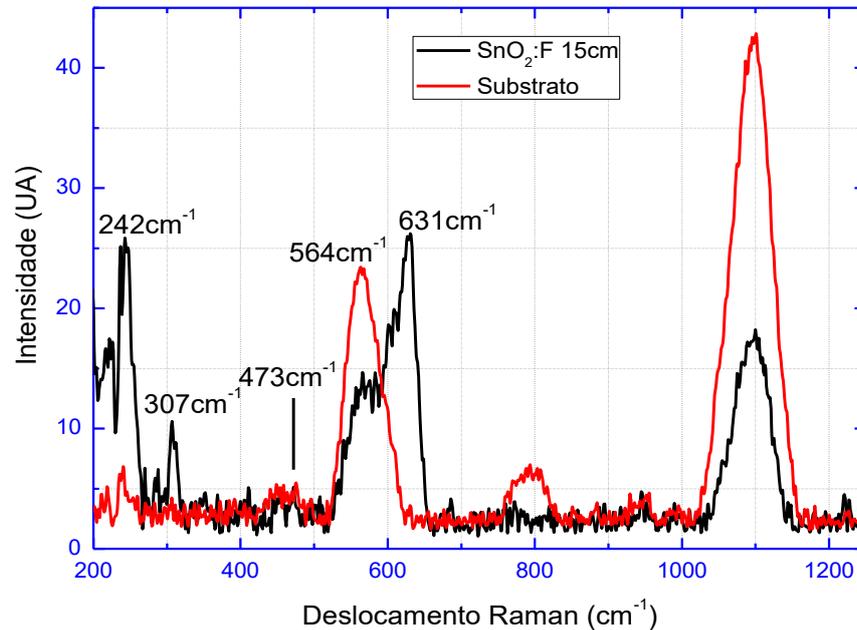


Figura 15 Medidas de espectroscopia Raman do filme de SnO₂:F com espessura de 1260 nm e do substrato de vidro sem o depósito do filme.

Observado o espectro Raman (Figura 15) é possível notar a presença do modo vibracional E_g centrado em 631 cm^{-1} . Este modo é característico de SnO₂ puro e também é observado em SnO₂ dopado (COSTA et al., 2018). Esse resultado corrobora com o resultado encontrado na análise de DRX que apresentou um difratograma típico de SnO₂.

Nos espectros surgiram dois modos E_u ativos no infravermelho, ambos centrado em 242 cm^{-1} e 307 cm^{-1} . Esses picos também foram observados por (HADDAD et al., 2017) em medidas de espectroscopia Raman em amostras de SnO₂ dopadas com flúor, já em amostra não dopada esses picos não aparecem. Embora, a origem desses dois picos ativos no infravermelho não esteja bem esclarecida na literatura, muitos trabalhos atribuem a presença desses picos à distorção da rede cristalina pelo elemento dopante (COSTA et al., 2018; HADDAD et al., 2017; RIBEIRO, 2018).

4.3 Caracterização óptica e elétrica dos filmes de SnO₂:F.

Nas Figuras 16a, 16b, 16c, 16d e 16e são mostrados os gráficos das curvas de transmissão e reflexão nas faixas de 0,35 μm a 2,4 μm dos filmes de SnO₂:F produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: 15 cm, 20 cm, 25 cm, 30 cm e 35 cm. As linhas de cor azul são as curvas de transmissão e as de cor preta curvas de reflexão. As curvas experimentais estão representadas pelas linhas contínuas e as curvas geradas na modelagem pelas linhas tracejadas. Observando os gráficos na Figura 16 (a, b, c, d e e), verifica-se que os cinco filmes demonstraram similaridade no comportamento óptico: alta transmissão na faixa do espectro visível e alta reflexão na faixa do infravermelho próximo.

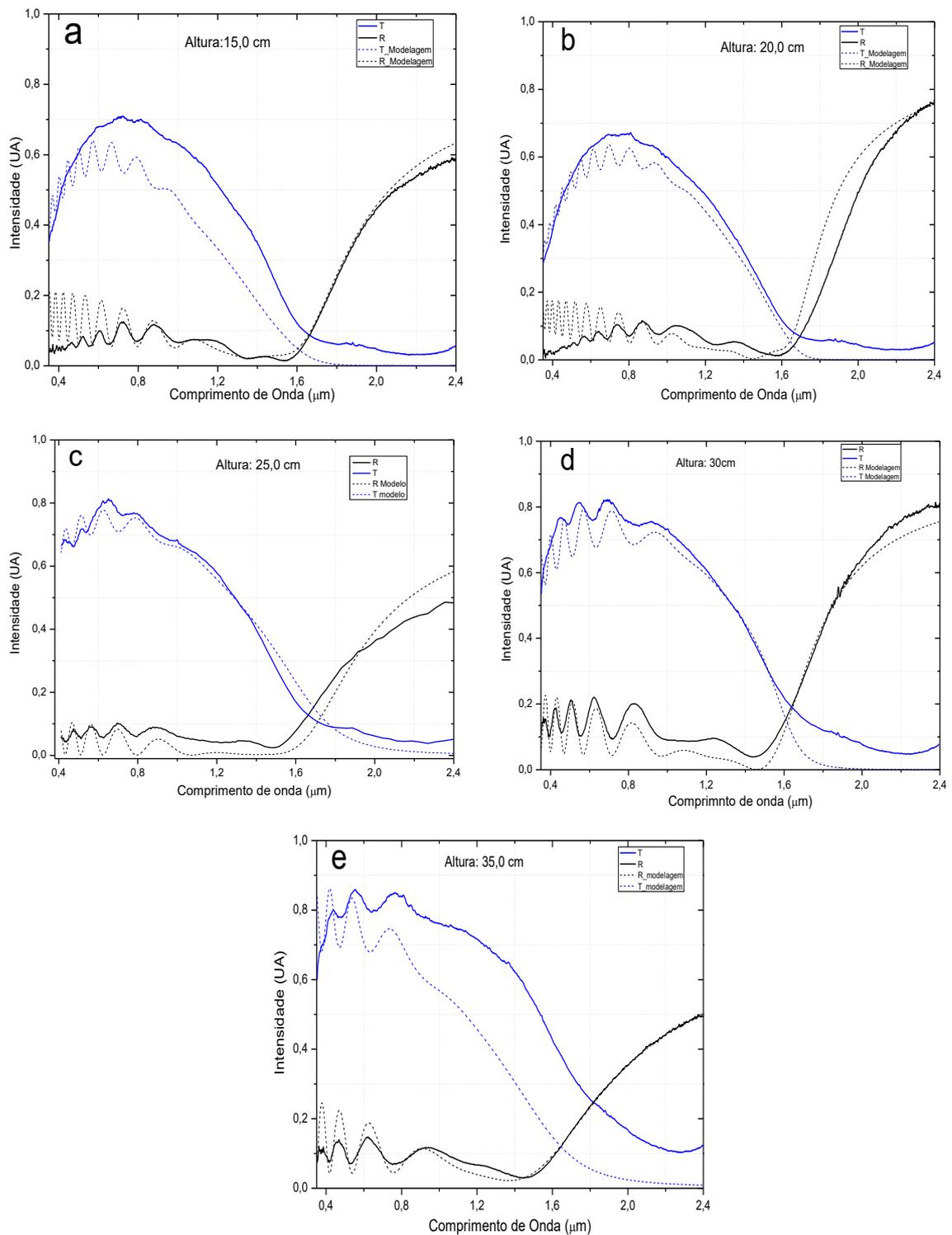


Figura 16 Curvas de transmissão e reflexão nas faixas de 0,35 μm a 2,4 μm dos filmes de SnO₂:F produzidos com o bico pulverizador ajustado nas alturas: (a) 15,0 cm; (b) 20,0 cm; (c) 25,0 cm; (d) 30,0 cm e e) 35,0 cm. (-----) curvas obtidas experimentalmente e (- - -) curvas obtidas na modelagem.

Os modelos dos espectros de reflexão e transmissão dos filmes de SnO₂:F foram obtidos utilizando um programa de modelagem baseado no modelo de Drude-

Lorentz para a função dielétrica do SnO₂. Na modelagem, os parâmetros da função dielétrica, como representado na equação abaixo, foram ajustados de modo que a curva teórica se aproximasse da curva experimental.

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

O primeiro termo da equação representa os elétrons da banda de valência e o segundo termo os elétrons da banda de condução. As constantes A₀ e A₁ são as amplitudes que traz resposta da concentração de elétrons da banda de valência e da banda de condução, respectivamente. O parâmetro E₀ é a energia de ressonância da banda de valência. Os termos ΔE₀ e ΔE₁ representam a largura da ressonância na banda de valência e banda de condução, que determinam a constante de amortecimento ou taxa de relaxação dos elétrons. No modelo, o valor do índice do ar é igual a 1 e do vidro é 1,5, no caso do SnO₂ o índice é determinado por meio da função dielétrica. Na Tabela 7 são apresentados os valores dos parâmetros da função dielétrica encontrados na modelagem dos espectros ópticos.

Tabela 7 Resultados dos parâmetros ópticos obtidos na modelagem dos espectros dos filmes de SnO₂:F produzidos com o bico pulverizador posicionado nas alturas: 15,0 cm, 20,0 cm, 25,0 cm, 30,0 cm e 35,0 cm.

Altura do bico (cm)	Banda de valência			Banda de condução	
	Energia de ressonância E ₀ (eV)	A ₀ (eV)	ΔE ₀ taxa de relaxação (eV)	A ₁ (eV)	ΔE ₁ taxa de relaxação (eV)
15,0	11,0	300	0,77	2,30	0,23
20,0	9,4	280	0,60	2,20	0,09
25,0	15,0	290	1,70	1,10	0,12
30,0	9,6	300	0,40	2,44	0,10
35,0	9,8	320	0,10	2,40	0,26

É possível verificar nos espectros ópticos (Figuras 16a, 16b, 16c, 16d e 16e) o surgimento de franjas na faixa do visível, nas quais os picos de máximos e mínimos trazem informação da espessura do filme. Filmes mais espessos produzem maior quantidade de franjas, filmes menos espessos por ter um caminho ótico menor produzem uma menor quantidade de franjas. A intensidade das franjas traz a informação da taxa de relaxação dos elétrons de valência. Franjas de maior intensidade representam uma taxa de relaxação maior, enquanto franjas com menor intensidade representam taxa de relaxação menor.

O ponto de crescimento da curva de reflexão em função do comprimento de onda traz informação da densidade de elétrons na banda de condução. Quando a densidade de elétrons na banda de condução aumenta, o ponto de crescimento é deslocado para valores de comprimento de onda menores. A inclinação da curva de reflexão na região de crescimento traz a informação do número de elétrons na banda de valência. Quanto maior a inclinação, maior será a quantidade de elétrons na banda de valência.

As espessuras dos filmes foram determinadas através das franjas presentes nas curvas de reflexão geradas na modelagem e utilizando a seguinte relação:

$$d = \frac{I}{2 \cos \theta} \cdot \frac{\lambda_k \cdot \lambda_{k+1}}{\lambda_{k+1} \cdot n(\lambda_k) - \lambda_k \cdot n(\lambda_{k+1})}$$

Onde, d é a espessura do filme, θ é o ângulo de inclinação do raio de luz no interior do filme, λ_k e λ_{k+1} são os comprimentos de onda para dois máximos ou dois mínimos consecutivos das franjas de interferência e n é o índice de refração.

Na Tabela 8 são mostrados os valores de espessuras, determinados via modelo, dos filmes de $\text{SnO}_2:\text{F}$ produzidos com o bico pulverizador em diferentes alturas. Como pode ser visto na Tabela 8, os valores de espessura encontrados na modelagem foram concordantes com os valores medidos experimentalmente com MEV (Figura 7).

Tabela 8 Valores da espessura dos filmes de SnO₂:F determinados via modelagem.

Altura do bico (cm)	Espessura do filme (nm)
15,0	1200
20,0	1100
25,0	870
30,0	560
35,0	400

A partir da curva de reflexão gerada na modelagem e através da equação abaixo foi determinado o número de concentração de portadores da banda de valência e da banda de condução dos filmes de SnO₂:F.

$$N = \frac{Am_{ef}\epsilon_0}{\hbar^2}$$

Onde, A são as amplitudes dos osciladores determinadas pelo modelo, m_{ef} é a massa efetiva do elétron, ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e \hbar é a constante de Planck dividido por 2π .

Na Tabela 9 são mostrados os valores da concentração de portadores de cargas na banda de valência e na banda de condução dos filmes de SnO₂:F em diferentes espessuras.

Tabela 9 Valores da concentração de portadores dos filmes de SnO₂:F determinadas na modelagem.

Espessura do filme (nm)	Concentração de portadores	
	Banda de Valência $N(x10^{22}cm^{-3})$	Banda de Condução $N(x10^{20}cm^{-3})$
1200	6,5	5,0
1100	6,1	4,8
870	6,3	2,4
560	5,5	5,3
400	7,0	5,2

A frequência de relaxação dos portadores de cargas dos filmes de SnO₂:F também foi determinada na modelagem e os valores são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 Valores de frequência de relaxação dos portadores de cargas nos filmes de SnO₂:F com diferentes espessuras.

Espessura do filme (nm)	Frequência de Relaxação $\gamma (x10^{14}Hz)$	
	Banda de Valência	Banda de Condução
1200	1,6	3,49
1100	9,1	1,36
870	2,5	1,82
560	6,1	1,51
400	1,5	3,94

Na Tabela 11 são mostrados os valores de condutividade e mobilidade das cargas determinados via modelo para os filmes de SnO₂:F. O filme mais espesso apresentou valores de mobilidade e condutividade próximos do que tem menor espessura. Os resultados estão compatíveis com aqueles apresentados por Santos (2015), medidos pelo método ótico, para filmes de SnO₂:F com razão F/Sn 0,53 e espessura 220 nm.

Tabela 11 Medidas de condutividade e mobilidade das cargas nos filmes de SnO₂:F com diferentes espessuras

Espessura do filme (nm)	Condutividade $\sigma. (x10^3 \Omega. cm)^{-1}$	Mobilidade (cm²/V.s)
1200	1,3	16,5
1100	3,2	42,2
870	1,2	31,7
560	3,2	38,0
400	1,2	14,6
220*	2,2	19,2

*(Santos, 2015)

Uma medida rápida e muito importante no controle de qualidade da produção de filmes é a medida da resistência de folha que é feita diretamente com o auxílio do ohmímetro. No gráfico da Figura 17A são mostrados os valores de resistência de folha para filmes com diferentes espessuras. Os valores de resistência de folha apresentaram decréscimo à medida que os filmes ficaram mais espessos. Esse resultado já era esperado, haja vista que, em filmes de mesma composição a resistência de folha aumenta com o inverso da espessura. O mesmo comportamento pode ser observado no trabalho de (ELANGOVA; SINGH; RAMAMURTHI, 2004) que, em filmes de SnO₂ dopado com 20% de flúor, os valores de resistência de folha decresceram ao passo que a espessura do filmes aumentaram (Figura 17B).

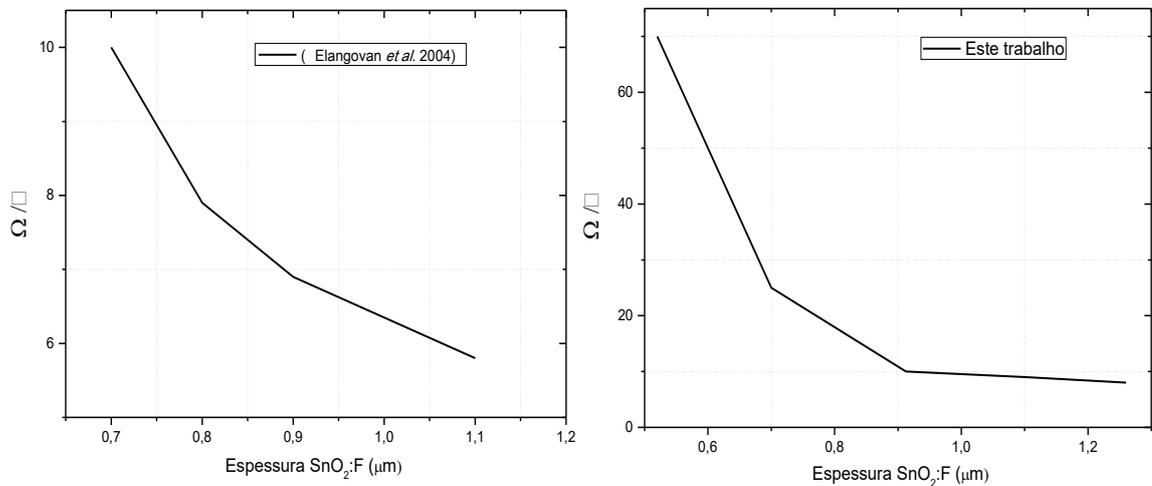


Figura 17 Curva de resistência dos filmes de SnO₂:F em função da espessura: A) valores medidos no presente trabalho; B) valores obtidos do trabalho de Elangovan et al. (2004)

As resistividades dos filmes foram medidas utilizando o método da sonda quatro pontas (GIROTTO; SANTOS, 2002). A montagem experimental de quatro pontas foi feita de modo que os eletrodos ficaram colineares e com o mesmo espaçamento. As amostras foram preparadas em um formato de quadrado (2 cm x 2 cm), com lados de tamanhos vinte vezes o espaçamento entre os eletrodos. A equação utilizada para determinar a resistividade foi:

$$\rho = \frac{V}{I} w F_3$$

Onde w é a espessura do filme fino, F_3 é o fator de correção geométrica obtida em (GIROTTO; SANTOS, 2002), i é a corrente aplicada nos eletrodos externos e V a tensão medida nos eletrodos internos.

Na Tabela 12 são apresentados os valores de resistividade e espessura dos filmes obtidos experimentalmente através do método de quatro pontas e do MEV, respectivamente. Os valores de resistividades encontrados neste trabalho estão em conformidade com os valores de resistividade, para filmes de SnO₂:F, reportados em

diversos trabalhos da literatura científica (DAVID et al, 2014; CANESTRARO et al., 2008; ELANGO VAN; SINGH; RAMAMURTHI, 2004).

Tabela 12 Valores da resistividade e espessura dos filmes de SnO₂:F medidos experimentalmente.

Espessura do filme (nm)	Resistividade ρ ($\times 10^{-4} \Omega cm$)
1260	7,3
1100	5,4
912	4,1
700	6,7
520	4,5

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Neste trabalho foi apresentado o protótipo de uma bancada experimental para produção de filmes de SnO₂:F com espessura controlada pelo método de pirólise de spray. O controle da espessura dos filmes foi realizado através do ajuste da altura do bico pulverizador, sendo encontrada uma forte correlação linear entre os valores de espessuras do filme e a posição do bico. Assim, ficou demonstrado que o projeto da bancada experimental é robusto e se mostra promissor não só na produção de filmes para fins acadêmicos, mas também comercial.

Com a bancada experimental foi possível produzir filmes de SnO₂:F com espessura entre 520 nm e 1200 nm e na caracterização das suas propriedades (morfológica, textural, estrutural, óptica e elétrica) os resultados encontrados foram compatíveis com os valores que são reportados na literatura científica. Na análise de

composição química via EDS ficou comprovado que os filmes produzidos com a bancada experimental apresentaram a estequiometria de SnO_2 . Este resultado foi reforçado pelas análises de espalhamento Raman e DRX, nas quais foram encontrados respectivamente, o modo vibracional E_g centrado em 632 cm^{-1} e um padrão de difração da estrutura rutilo que são característicos de SnO_2 . As micrografias geradas no MEV e no AFM revelaram que os filmes, nas variadas espessuras, possuem superfícies homogêneas e livres de buracos. Dentre todos os filmes produzidos, o filme com espessura de 520 nm apresentou uma superfície mais lisa e compacta, além disso, por apresentar menor atenuação da luz em relação aos outros filmes é o que melhor se adéqua na aplicação em células solares.

Nas caracterizações ótica e elétrica, todos os filmes produzidos exibiram: alta transmitância no espectro visível, alta reflectância no infravermelho, boa condutividade elétrica, mobilidade dos portadores de cargas e baixa resistência de folha. Com isso, fica sinalizado que os filmes produzidos neste trabalho podem ser adequadamente empregados na construção de dispositivos ópticos, eletrodos transparentes, janela ótica seletiva e sensores de gases.

5.2 Perspectivas futuras

Todos os resultados apresentados no presente trabalho são frutos dos esforços realizados em trabalhos anteriores pelos membros do grupo de pesquisa do qual o autor faz parte. Vale ressaltar que, para se chegar às melhores condições experimentais que possibilitaram o controle da espessura dos filmes, centenas de lâminas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ foram produzidas. Contudo, para aperfeiçoar a técnica de deposição com o protótipo experimental, bem como, para transformá-lo em um produto comercialmente viável, outros estudos e ações devem ser explorados em pesquisas futuras, como os listados abaixo:

- Estudos de reprodutibilidade da produção dos filmes e validação experimental;
- Automatização da bancada experimental para deposição em série;

- Aquisição ou desenvolvimento de bicos atomizadores com maior robustez e estabilidade;
- Obtenção de outros óxidos de interesse, utilizando diferentes soluções precursoras e ajustes dos parâmetros experimentais para cada tipo de filme que se deseja produzir;
- Realização de parceria com empresas e centros de pesquisas que têm interesse em óxidos transparentes - condutores.
- Desenvolvimento de um protótipo visando a produção de óxidos condutores sobre superfície maiores em módulos fotovoltaicos.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGASHE, C.; MAJOR, S. S. Effect of F, Cl and Br doping on electrical properties of sprayed SnO₂ films. **Journal of Materials Science Letters**, v. 15, n. 6, p. 497–499, 1996.

ALVES, M. L. **Reconhecimento da rugosidade em imagens monocromáticas por meio de análise de textura.197f.** [s.l: s.n.].

AZEVEDO, A. G. S. Monocristais e policristais, uma avaliação dos métodos de obtenção e caracterização. **Revista Universidade Vale do Rio Verde**, v. 11, n. 2, p. 442–454, 2013.

BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. A influência de dopagem de Al nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais de filmes condutores transparentes de SnO₂ depositados pela técnica de spray pirólise. **Jornal de Física D**, 2004.

BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M.; SHOKOOH-SAREMI, M. Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO₂ transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: A carrier-type conversion study. **Semiconductor Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 764–769, 1 jun. 2004.

BANERJEE, A. et al. Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method. **Springer**, 2003.

BOLDO, E. **Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por**

Difratometria de Raio-X. 2000. Dissertação de mestrado. Departamento de Física – Universidade Federal de Santa Catarina.

BORGES, P. **Propriedades físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e superredes.** 2011. 244f. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo.

BOVLESTAD, R.; LOUIS, N. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos.** São Paulo: Ed. v. 11, n. 1, p. 1–5, 686–687, 2013.

CALNAN, S.; TIWARI, A. N. High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 7, p. 1839–1849, 2010.

CAMPOS, L. Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: **fabricação, estrutura e propriedades de transporte (opto) eletrônico.** p. 7, 2010.

CANESTRARO, C. D. et al. Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5 PART 1, p. 1874–1879, 2008.

CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors-A status review. **Thin Solid Films**, v. 102, n. 1, p. 1–46, 1983.

CHOWDHURY, Farsad Imtiaz; BLAINE, Thomas; GOUGAM, Adel B. Optical transmission enhancement of fluorine doped tin oxide (FTO) on glass for thin film photovoltaic applications. **Energy Procedia**, v. 42, p. 660-669, 2013.

COHEN, J. E. Human Population : **The Next Half Century.** v. 1172, n. 2003, 2009.

COSTA, I. M. et al. Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 695, p. 125–130, 2018.

DAVID, D.G.F.; DA SILVA, M.V.S.; BARGIELA, P.; CERQUEIRA, J.C.; SILVA, T.S.: **Fabrication and characterization of transparent-conductive Tin-oxide films obtained by spray pyrolysis for solar energy conversion.** In: Energy and the Environment 2014 Conference, 2014, Opatija (Croacia)

DIXON, S. et al. n-Type doped transparent conducting binary oxides: an overview. **pubs.rsc.org**, 2016.

DUARTE, R. R. **Estudo comparativo entre semicondutores de silício e nitreto de gálio em circuitos de acionamento de leds.** 2017. 127f. Dissertação de

Mestrado -Universidade Dederal de Santa Maria.

EBONG., L. A review of thin film solar cell technologies and challenges.. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1286-1297, 2017.

ELANGOVAN, E.; SINGH, M. P.; RAMAMURTHI, K. Studies on structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:F thin films as a function of film thickness. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 113, n. 2, p. 143–148, 2004.

FALCÃO, V. D. Fabricação de células solares de cds/cdte. **ime.eb.mil.br**, p. 29, 2005.

FILHO, I. S. Produção de filmes finos de SnO₂ pelo método de spray pirólise utilizando um forno a gás natural com combustão de filtração. **Superficies y vacío**, v. 27, n. 4, p. 126–132, 11 jan. 2012.

THANGARAJU, Bo. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. **Thin solid films**, v. 402, n. 1-2, p. 71-78, 2002..

FLORES-CARRASCO, G. et al. **Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de SnO₂ y SnO₂:F depositadas por rocío pirolítico ultrasónico**. **Superficies y vacío**, v. 27, n. 4, p. 126–132, 11 jan. 2014.

FLORIANO, E. et al. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **repositorio.unesp.br**, 2009.

GAEWDANG, T.; WONGCHAROEN, N. Growth and Characterization of Co-Doped Fluorine and Antimony in Tin Oxide Thin Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering**, v. 1, n. 4, p. 592–601, 2007.

GIROTTO, E.; SANTOS, I. A. DC electrical resistivity measurements in solids: How to proceed correctly. **Quimica Nova**, v. 25, n. 4, 2002.

HADDAD, N. et al. Influence of fluorine doping on the microstructure, optical and electrical properties of SnO₂ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 20, p. 15457–15465, 4 out. 2017.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534–534, 2011.

IEA. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics**, 2018. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/key-world-energy-statistics-2018>> Acesso em: 12 de janeiro de 2019.

Ji, Z. et al. Transparent p-type Conducting Indium doped SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. **Materials Letters**, v. 60, n. 11, p. 1387–1389, 2013.

KILIC, C.; ZUNGER, A. Origins of coexistence of conductivity and transparency. in SnO₂, **Phys. Rev. Lett.**, v. 88, p. 95501, 2002.

KILIÇ, Ç.; ZUNGER, A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂, **Physical Review Letters**, v. 88, n. 9, p. 95501, 12 fev. 2002.

LEITE, E.; WEBER, I.; LONGO, E. A New Method to Control Particle Size and Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles for Gas Sensor Applications. **Wiley Online Library**, 2000.

LEVITAS, A. Electrical properties of germanium-silicon alloys. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1810–1814, 15 set. 1955.

LEWIS; BULLETIN. Applications and processing of transparent conducting oxides. **cambridge.org**, 2000.

LIMA, J. Fabricação de filmes finos de SnO₂:F por Spray Pirólise. **blog.ufba.br**, p. 22–26, 2013.

LIMA, R. D. M. C. Lima, R. D. M. C., Medeiro, R. A. D., Fonseca, M. G., Dhare, N. G., Shinde, O., Schneller, E., ... & Cruz, L. R. (2017). **Characterization of CIGS thin film solar cells**. Matéria (Rio de Janeiro). In: [s.l: s.n.]. v. 22.

LU, Y. SnO₂ thin films-chemical vapor deposition and characterization. 2015. 121f. Dissertation - Justus-Liebig-Universität Gießen

MAGALHÃES, E. **Propriedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor**. 2006. 70f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia.

MARTINS, P. **Estudo do sistema de refrigeração por compressão a vapor utilizando energia solar como fonte geradora**. 2004. 96f Dissertação de

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas.

MEHMOOD, U. et al. Transparent Conductive Oxide Films for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. **IEEE Journal of Photovoltaics**, v. 7, n. 2, 2017.

MME. **Matriz energética**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2010/11/matriz-energetica>>. Acesso em: 18 jan. 2018.

MOKARIPOOR, E.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Effect of very low to high Sb-doping on the structural, electrical, photo-conductive and thermoelectric properties of fluorine-doped SnO₂ (FTO) thin films prepared by spray pyrolysis technique. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2305–2314, 17 mar. 2016.

NASCIMENTO, R. Energia solar no Brasil: situação e perspectivas. Brasília. **Camara dos Deputados**. 2017

NI, Jiamiao; ZHAO, Xiujian; ZHAO, Jiang. P-type transparent conducting SnO₂: Zn film derived from thermal diffusion of Zn/SnO₂/Zn multilayer thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 21, p. 4356-4361, 2012..

PEREIRA, E. B. et al. PEREIRA, E. B. et al. Brazilian Atlas of Solar Energy.[**Atlas Brasileiro de Energia Solar, in Portuguese**]. INPE, São José dos Campos, Brazil, 2006. p. 31, 2006.

RAI, R.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO₂. **Computational Materials Science**, v. 37, n. 1–2, p. 15–19, 2006.

RAKHSHANI, A. E.; MAKDISI, Y.; RAMAZANIYAN, H. A. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 2, p. 1049–1057, 15 jan. 1998.

RANGEL, J. et al. Síntese e caracterização estrutural de SnO₂ dopado com Ni. **ifrn.edu.br**, 2011.

RIBEIRO, Y. H. L. **Desenvolvimento de células solares baseadas na tecnologia de filmes finos CuLnSe₂**. 2018. 133f. Tese de Doutorado - Universidade Federal da Bahia, Salvador.

ROSA, C. A.; FILHO, G. L. T. Série Energias Renováveis SOLAR. **Ministério de Minas e Energia**, v. 1, n. 1, p. 30, 2017.

RUSSO, B.; CAO, G. Z. Fabrication and characterization of fluorine-doped thin oxide thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis. **Applied Physics A**, v. 90, n. 2, p. 311-315, 2008.

SAMSON, S.; FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 10, p. 4618–4621, 1973.

SÁNCHEZ-GARCÍA, M. A. et al. Characteristics of SnO₂:F Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Solution and Substrate Temperature. **materials Sciences and Applications**, v. 3, n. October, p. 690–696, 2012.

SANKARA SUBRAMANIAN, N. et al. Studies on Spray Deposited SnO₂, Pd:SnO₂ and F:SnO₂ Thin Films for Gas Sensor Applications. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 131–135, 2006.

SANTOS, T. N. **Crescimento de Filmes Finos de SnO₂ e SnO₂:F por Pirólise de Spray e Caracterização para Aplicação em Células Fotovoltaicas**. p. 1–105, 2015 Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia.

SHANTHI, S.; SUBRAMANIAN, C.; RAMASAMY, P. Investigations on the Optical Properties of Undoped, Fluorine Doped and Antimony Doped Tin Oxide Films. **Crystal Research and Technology**, v. 34, n. 8, p. 1037–1046, set. 1999.

SILVA, M. **Estudos de Filmes Finos de SnO₂ por Espectroscopia Infravermelha**. 2007. 117f. - Dissertação de Mestrado: Universidade Federal da Bahia.

SINGH, A. K. et al. Sources of electrical conductivity in SnO₂. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 5, p. 55502, 31 jul. 2008.

SOUSA, O. M.; MELO, A. H. N.; FREITAS, S. M. Uma avaliação dos potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutor em cálculos dos band gaps dos semicondutores: ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂ utilizando a teoria funcional da densidade. **Scientia Plena**, v. 13, n. 3, 2017.

TEIXEIRA, R. C. **Desenvolvimento de filmes de silício-germânio para aplicações em dispositivos MOS**. 2006. 87f. Tese de Doutorado- Universidade Estadual de Campinas

UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 111–123, 2013.

VIANA JUNIOR, E. R. **Propriedades Elétricas e Fotoelétricas de Nanofitas de SnO₂**. 2014. 93f. tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais.

VICHI, Flavio Maron et al. Energia, meio ambiente e economia: **o Brasil no contexto mundial**. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009.

WILLIAM JR, D. CALLISTER. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2002.

YADAV, A. A. et al. Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 350–355, 2009.

ZHAOSHENG, Tang et al. Optical sensitive characteristic to SnO₂ of SnO₂:Zr thin film. **Acta Photonica Sinica**, v. 29, n. 3, p. 277-281, 2000.