

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE
ESTANHO DOPADOS COM FLÚOR PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO
CONDUTOR TRANSPARENTE

LAYARA LIMA PIROVANI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
OUTUBRO/2017

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADOS COM FLÚOR PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE

LAYARA LIMA PIROVANI

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

OUTUBRO/2017

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADOS COM FLÚOR PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE

LAYARA LIMA PIROVANI

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Comissão examinadora:

Prof. Guilherme Rodrigues Lima (D.Sc. Ciências Naturais) – UFES/DQF

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc. Engenharia Química) - UENF/LAMAV

Prof^a. Shirlene Chagas (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) - UNIFLU

Prof. Herval Ramos Paes Junior. (D.Sc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - UENF/LAMAV

(Orientador)

Dedico esta dissertação, em primeiro lugar a Deus por ser essencial em minha vida. Aos meus pais, ao meu namorado, aos familiares, amigos e professores que acreditaram, incentivaram e ajudaram nessa jornada.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por essa oportunidade, pela presença constante em minha vida, por me conceder vitórias, ensinar nas dificuldades, pela proteção, saúde, sabedoria e fortalecimento nos momentos difíceis.

A minha mãe pelo exemplo de determinação, perseverança, por me dizer palavras de incentivo e fé, por todo amor e cuidado, o qual foi fundamental para a minha caminhada pessoal e profissional.

Ao meu pai pelo exemplo de simplicidade e humildade, por todo seu amor e preocupação.

Ao meu namorado Lucas por não hesitar em me ajudar e apoiar em toda trajetória da minha pesquisa e a sua família, pela compreensão e paciência.

Ao professor e orientador Herval Ramos Paes Jr., por toda orientação, incentivo e serenidade, o meu profundo agradecimento e admiração.

Aos técnicos Marcelo e Gabriel pela tranquilidade em repetir minhas análises, a todos os serviços e ajuda prestados com eficiência.

A toda equipe do laboratório de Filmes Finos, o qual cada um compartilhou experiências e conhecimentos que contribuiu para elaboração deste trabalho.

A todos que oraram por mim, que me deram apoio e palavras de carinho.

Aos familiares, amigos e conhecidos que acreditaram e ajudaram de alguma forma para a obtenção deste título.

Agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa.....	2
1.2 Objetivo.....	3
1.2.1 Objetivo principal	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Células solares.....	4
2.2 Óxido condutor transparente	4
2.3 Óxido de estanho (SnO ₂).....	5
2.4 Flúor.....	7
2.5 Óxido de estanho dopado com flúor (OEF)	7
2.5.1 Propriedades morfológicas dos filmes de OEF	8
2.5.2 Propriedades estruturais dos filmes de OEF	12
2.5.3 Propriedades elétricas dos filmes de OEF	14
2.5.4 Propriedades óticas dos filmes de OEF	16
2.6 Técnicas de deposição de filmes de OEF.....	18
2.6.1 Deposição física em fase vapor (DFV).....	19
2.6.1.1 Pulverização catódica (Sputtering)	20
2.6.2 Deposição química em fase vapor (DQV)	21
2.6.2.1 <i>Spray</i> -pirólise	22
2.6.3 Sol-gel	24
2.6.3.1 Técnica por <i>spin-coating</i>	24
2.6.3.2 Técnica por <i>dip-coating</i>	25
CAPITULO 3 - METODOLOGIA	27
3.1 Metodologia.....	27

3.1.1	Limpeza dos substratos	28
3.1.2	Preparação da solução precursora	28
3.1.3	Deposição de filmes por <i>spray</i> -pirólise.....	28
3.2	Caracterização dos filmes	31
3.2.1	Caracterização estrutural	31
3.2.1.1	Análise do tamanho do cristalito	31
3.2.2	Caracterização morfológica	31
3.2.3	Caracterização elétrica	32
3.2.4	Resistência de folha.....	34
3.2.5	Caracterização ótica	36
3.2.6	Figura de mérito.....	39
CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		40
4.1	Propriedades estruturais	40
4.1.1	Análise do efeito da concentração de dopagem.....	40
4.1.2	Análise do tamanho de cristalito	42
4.2	Propriedades morfológicas.....	43
4.2.1	Efeito da dopagem na morfologia dos filmes de OEF	43
4.2.2	Efeito da dopagem na espessura dos filmes de OEF.....	48
4.3	Propriedades elétricas.....	49
4.3.1	Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da concentração de dopagem dos filmes OEF	49
4.3.2	Resistência de folha.....	50
4.3.2.1	Variação da resistência de folha em função da concentração de dopagem dos filmes de OEF	50
4.4	Propriedades óticas.....	52
4.4.1	Variação da transmitância em função da concentração de dopagem com flúor nos filmes	52
4.4.2	Cálculo do <i>gap</i> ótico	53
4.4.2.1	Variação do <i>gap</i> ótico em função da concentração de dopagem de flúor nos filmes OEF	53

4.4.3 - Coeficiente de absorção	54
4.5 - Figura de mérito	55
CAPITULO 5 - CONCLUSÕES	57
5.1 – Conclusões	57
CAPITULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
CAPITULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXO I	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina tipo rutilo do SnO ₂ com os átomos de estanho e oxigênio (Adaptado de Robertson e Falabretti, 2010).	5
Figura 2 - Superfície do filme fino de OEF (Banyamin et al., 2014).....	8
Figura 3 - Morfologia da seção transversal do filme fino de OEF (Banyamin et al.,2014).....	9
Figura 4 - Morfologias da superfície dos filmes OEF. (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8 e (f) 10 % mol de SnF ₂ (Tran et al., 2015).	9
Figura 5 - Micrografias de MFA de filmes OEF obtidos por <i>spray</i> -pirólise para diferentes temperaturas de substrato: (a) 520°C e (b) 560°C, respectivamente (Ren et al., 2011).	10
Figura 6 - Micrografias de MFA para filmes de OEF preparados por <i>spray</i> -pirólise a 520°C com diferentes espessuras: (a) 150, (b) 270, (C) 550, (d) 810, e (e) 1020nm, respectivamente (Ren et al., 2011).	11
Figura 7 - Variação da rugosidade superficial de OEF filmes com diferentes espessuras (Ren et al., 2011).....	11
Figura 8 – Difratogramas de raios X que mostram o efeito da dopagem na cristalografia das amostras dos filmes finos SnO ₂ , SnO ₂ :F ₂ e SnO ₂ :F ₄ em substratos de vidro Banyamin et al., (2014).	12
Figura 9 - Difratogramas de raios X dos filmes de SnO ₂ dopados com SnF ₂ obtidos pela técnica de sol-gel após tratamento térmico a 500°C: (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d),6, (e) 8 e (f) 10 %mol SnF ₂ (Tran et al.,2015).	13
Figura 10 - Difratogramas dos filmes OEF com 150 nm de espessura em diferentes temperaturas do substrato (Ren et al., 2011).....	13
Figura 11 - Variação da resistividade em escala logarítmica com o teor de F para filmes de OEF (Banyamin et al., 2014).....	14
Figura 12 - Variação da resistividade elétrica, concentração de portadores e mobilidade Hall de filmes OEF em função de SnF ₂ , 0-10% em mol (Tran et al., 2015).	15
Figura 13 - Variações de transmitância média, opacidade e resistência de folha de filmes de SnO ₂ :F depositados por <i>spray</i> -pirólise com diferentes espessuras (Ren et al., 2011).	16
Figura 14 – Variação da transmitância ótica com o comprimento de onda para filmes OEF (Banyamin et al.,2014).....	17
Figura 15 – Banda proibida para filmes de OEF em função da concentração de F (Tran et al., 2015).	18

Figura 16 – Esquema do processo de Deposição Física a Vapor (Sena, 2016).....	20
Figura 17 - Esquema de uma montagem da técnica de pulverização catódica (Ohring, 1991).	21
Figura 18 - Figura Esquemática do método DQV adaptada (Ohring, 1991).	22
Figura 19 - Figura esquemática do método <i>spray</i> -pirólise pressurizado (Rabelo, 2009).	23
Figura 20 - (a) Deposição de solução química sobre o substrato. (b) Espalhamento da solução química sobre o substrato. (c) Evaporação do solvente contido sobre o substrato (Carreira, 2007).	25
Figura 21 - (a) Imersão do substrato na solução precursora. (b) Emersão, deposição e drenagem. (c) Drenagem e evaporação (Modificado de Sentanin, F.C., 2008).	26
Figura 22 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de OEF (Autor, 2016).....	27
Figura 23 - Sistema de deposição por <i>spray</i> -pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV-UENF (Adaptado de Guimarães, 2009).	29
Figura 24 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica (Rocha, 2017).	32
Figura 25 - Painel de controle do equipamento utilizado para caracterização elétrica: a) vista interior: (1) Controlador de processo, (2) Relé de estado sólido, (3) Contator, (4) Disjuntor geral; b) vista frontal do painel (5) Botoeira de controle geral, (6) Botoeira para acionamento do circuito de potência (Rocha, 2017).....	34
Figura 26 - Sistema para medir a resistividade por meio do método quatro pontas. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2002).	34
Figura 27 - Circuito de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade dos filmes OEF (Malvino A.P., 2000).....	35
Figura 28 - Circuito eletrônico da caixa de medida(a)que contém o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado existente no LAMAV/UENF. .	36
Figura 29 - Dimensões das características do filme.	36
Figura 30 - Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo (Faria Filho, 2012).	37
Figura 31 - Exemplo do espectro de transmitância de um filme de OEF depositado por <i>spray</i> -pirólise.	38
Figura 32 - Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2 \times (h\nu)$ para cálculo do <i>gap</i> ótico de um filme de OEF depositado por <i>spray</i> -pirólise.	39

Figura 33 - Difratoograma de raios X de filme de OE intrínseco.	40
Figura 34 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 5%at. de flúor.	41
Figura 35 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 10%at. de flúor.	41
Figura 36 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 15%at. de flúor.	41
Figura 37 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 20%at. de flúor.	42
Figura 38 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 25%at. de flúor.	42
Figura 39 - Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x216. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.	44
Figura 40 - Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x1075. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.	45
Figura 41 - Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x10682. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.	46
Figura 42- Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x1075. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.	47
Figura 43 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal do filme de OEF 20%at.	48
Figura 44 - Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes OEF depositados por <i>spray-pirólise</i>	49
Figura 45 – Variação da resistência de folha de filmes de OEF em função da concentração de dopante em %at.	51
Figura 46 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes OEF.	52
Figura 47 – Ilustração do procedimento utilizado na determinação do <i>gap</i> ótico do filme OEF 15%at.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características do flúor (UNESP, 2016).....	7
Tabela 2 - Propriedades elétricas dos filmes de SnO ₂ dopados com SnF ₂ após tratamento a 500°C (Adaptada de Tran et al., 2015).	15
Tabela 3 - Legenda dos filmes SnO ₂ , SnO ₂ :F1, SnO ₂ :F2, SnO ₂ :F3 e SnO ₂ :F4	17
Tabela 4 - Propriedades óticas para filmes de SnO ₂ dopados com SnF ₂ após tratamento a 500°C (Tran et al., 2015).....	18
Tabela 5 - Parâmetros para a deposição dos filmes OEF por <i>spray</i> -pirólise.	30
Tabela 6 - Tamanho do Cristalito.....	43
Tabela 7 – Rugosidade.....	48
Tabela 8 – Espessura em µm de filmes OEF.....	49
Tabela 9 - Energias de ativação para filmes OEF variando a dopagem de substrato.	50
Tabela 10 – Resistência de folha dos filmes de 0, 5, 10, 15, 20 e 25%at.....	51
Tabela 11 - Transmitância ótica no comprimento de onda de 550nm para filmes OEF em função da concentração de dopagem com Flúor em (%at.).	53
Tabela 12 - Variação do <i>gap</i> ótico em função da concentração de dopagem do flúor nos filmes.	54
Tabela 13 - Valores dos coeficientes de absorção para filmes OEF depositados em diferentes concentrações de dopagens.	55
Tabela 14 - Figura de mérito dos filmes OEF depositados em função da concentração de dopagem.....	55

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO
DOPADOS COM FLÚOR PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO CONDUTOR
TRANSPARENTE**

LAYARA LIMA PIROVANI

09 DE OUTUBRO DE 2017

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

No presente trabalho foram produzidos filmes de óxido de estanho dopados com flúor (OEF) pela técnica *spray*-pirólise, visando sua aplicação em células fotovoltaicas como óxido condutor transparente. Investigaram-se os efeitos da concentração de dopagem com flúor variando de 0 a 25%at., nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes. A caracterização por difração de raios X mostrou que o pico mais intenso foi (110), sendo o material policristalino, apresentando um tamanho de cristalito variando entre 6,55 a 32,41nm. As micrografias obtidas da morfologia da superfície dos filmes OE/OEF (0 a 25%at.) indicaram que estes apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trinca. Na caracterização elétrica os filmes depositados foram caracterizados pela medida de condutividade elétrica ($1/T$) e pela medida da resistência de folha sendo o filme de 15%at. que apresentou menor valor com $9,16\Omega/\square$. Os filmes foram caracterizados óticamente através da medida de transmitância ótica em função do comprimento de onda. A transmitância ótica no comprimento de onda a 550nm variou entre 17 e 45%, o *gap* ótico de 3,04 a 3,40eV apresentando um valor crescente em função da concentração de dopante. O coeficiente de absorção variou entre $2,5 \times 10^3$ a $5,8 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$, indicando que os filmes têm características de materiais absorvedores. A figura de mérito demonstrou uma variação de $1,02 \times 10^{-8}$ a $7,54 \times 10^{-9} (\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$. De modo geral, o filme OEF 20%at. depositado a 350°C com fluxo da solução de 1mL/min e tempo de deposição de 10 minutos obteve a melhor figura de mérito a $1,02 \times 10^8 (\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$, com transmitância a 40% no comprimento de onda a 550nm, resistência de folha de $10270\Omega/\square$ e espessura de 3,521 μm . Entretanto, é necessário otimizar as condições de deposição dos filmes para viabilizar sua aplicação como óxido condutor transparente.

Abstract of the dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FLUORINE-DOPED TIN OXIDE FILMS FOR APPLICATION AS TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE

LAYARA LIMA PIROVANI

October 9, 2017

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

In this work, fluorine-doped tin oxide (OEF) films were produced by the spray-pyrolysis technique, aiming at their application in photovoltaic cells as transparent conductive oxide. The effects of concentration of doping with fluorine ranging from 0 to 25% at the structural, morphological, electrical and optical properties of the films were investigated. The X-ray diffraction characterization showed that the most intense peak was (110), being the polycrystalline material, presenting a crystallite size ranging from 6.55 to 32.41nm. The micrographs obtained from the surface morphology of the OE / OEF films (0 to 25%at) indicated that they present continuous, homogeneous and uncracked appearance. In the electrical characterization the deposited films were characterized by the electrical conductivity measurement ($1/T$) and by the measurement of the sheet resistance being the film of 15%at. which presented the lowest value with $9.16\Omega/\square$. The films were characterized optically by the measure of optical transmittance as a function of the wavelength. The optical transmittance at wavelength at 550nm ranged from 17 to 45%, the optical gap from 3.04 to 3.40eV presenting an increasing value as a function of the dopant concentration. The absorption coefficient ranged from 2.5×10^3 to $5.8 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$, indicating that the films have characteristics of absorber materials. The figure of merit demonstrated a variation of 1.02×10^{-8} to $7.54 \times 10^{-9} (\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$. In general the film OEF 20%at. deposited at 350°C with solution flow of 1mL/min and 10 minutes deposition time obtained the best figure of merit at $1.02 \times 10^8 (\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$, with transmittance at 40% at wavelength at 550nm, resistance of sheet of $10270\Omega/\square$ and thickness of 3.521 μm . However, it is necessary to optimize the deposition conditions of the films to allow their application as transparent conductive oxide.

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

Mc Michael et al., (2004) relataram que o fornecimento de energia estaria confrontado com preços elevados de energia, limitações no fornecimento de energia, as preocupações crescentes sobre mudanças climáticas, o seu ambientalismo e os efeitos relacionados com a saúde.

De acordo com Abdala (2015), o elevado custo da energia elétrica no Brasil, tem não só impacto direto no bolso do consumidor, que paga sua conta de luz, mas também tem efeito indireto no preço de outros produtos, pois aumenta o custo dos produtores e fornecedores de serviços aos consumidores.

A energia renovável tem entre seus objetivos a redução dos custos de energia, que é um assunto difícil, cheio de riscos, mas também notável por suas novas oportunidades (Stern, 2007). Pensando no desenvolvimento de materiais econômicos que possam ajudar no fornecimento de energias alternativas, como a energia solar, o óxido condutor transparente se tornou um grande aliado para diversas aplicações comuns como em células fotovoltaicas, blindagem da interferência eletromagnética, o revestimento antiestético e antirreflexo em janelas de baixa emitância (Granqvist, 2007).

Segundo Wassei e Kaner (2010), emitância refere-se à capacidade relativa de uma superfície para emitir calor por radiação. Revestimentos de baixa emissividade protegem um lado de uma janela a partir de grandes flutuações de temperatura. Isto é um fator crítico para janelas em aviões, fornos e congeladores e de crescente importância para janelas eficientes em casas e escritórios.

Janelas de baixa emissividade são fabricadas usando uma variedade de óxidos de metal cristalinos, porque estes filmes não são apenas condutores e transmitem luz suficiente, mas eles são rígidos e resistentes à abrasão (Wassei e Kaner, 2010).

Os principais parâmetros para a escolha de um material condutor transparente são a transmitância ótica nas regiões visível e infravermelho, alta condutividade elétrica, ou seja, baixa resistência de folha, a estabilidade química e fabricação de baixo custo. As telas de toque com janelas transparentes são comumente vistas em telefones inteligentes, caixas eletrônicos e dispositivos de entretenimento portáteis (Wassei e Kaner, 2010).

Materiais como os metais são altamente condutores, mas não transmitem a luz visível. É aqui que nasce o desafio de desenvolver materiais com elevada condutividade elétrica e transmitância ótica. Esta relação faz com que estes materiais possam ser modificados de modo a controlar a transmitância e tornarem-se eletricamente condutores (Exarhos e Zhou, 2007).

Filmes finos de SnO₂ têm sido utilizados para eletrodos transparentes em dispositivos de conversão fotovoltaica em células de silício amorfo, ou seja, células solares, telas de cristal líquido, entre outros. Embora filmes de óxido de estanho possam ser preparados por várias técnicas, tais como: pulverização catódica, evaporação por feixe de elétrons, sol-gel, deposição química em fase vapor e revestimento por centrifugação (spin coating), o *spray*-pirólise é utilizado para preparar filmes devido à sua simplicidade e viabilidade comercial (Abdelkrim et al., 2016).

1.1 Justificativa

Com novas tecnologias emergentes, a busca pelo óxido condutor transparente tem aumentado significativamente visto que, inúmeros dispositivos ótico-eletrônicos que requerem contatos transparentes vêm sendo desenvolvidos (Minami, 2005).

O óxido de índio e estanho (ITO ou OIE) é o material mais comumente utilizado como óxido condutor transparente (OCT) (Clatot, et al., 2011). No entanto, a escassez e conseqüentemente o elevado custo do índio tem aumentado a demanda pela busca e desenvolvimento de óxidos alternativos que possam substituí-lo.

O óxido de estanho é um exemplo de material que possui transmitância ótica acima de 80% na faixa do visível, resistividade elétrica da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ e a energia de banda proibida em torno de 3eV, o que o torna excelente candidato para a utilização como OCT (King e Veal, 2011).

A deposição de filmes óxido de estanho dopados com flúor (OEF) por *spray*-pirólise, evidencia a capacidade, variabilidade e baixo custo deste método quando comparado a outras técnicas de deposição.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo principal

O presente trabalho tem como objetivo principal a preparação e caracterização de filmes de óxido de estanho dopados com flúor (OEF) através da técnica de deposição por *spray*-pirólise.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudar os efeitos da concentração de dopagem dos filmes de SnO₂ com flúor sobre a condutividade elétrica e transmitância ótica dos filmes visando sua aplicação como óxido condutor transparente;
- Investigar as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes OEF;
- Comprovar a versatilidade do sistema de *spray*-pirólise para a deposição de filmes OEF comparado com outras técnicas de deposição.

CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células solares

As células solares podem ser divididas em três gerações (primeira, segunda e terceira geração), de acordo com a tecnologia utilizada (Ely e Swart, 2014).

As primeiras células solares criadas, são classificadas em primeira geração e são baseadas no silício cristalino. De acordo com Bagnalli e Boreland (2008) representam aproximadamente 90% da produção fotovoltaica. Devido ao grande conhecimento da tecnologia empregada nestas células é possível a produção de módulos fotovoltaicos em escala comercial. Todavia, o alto consumo de energia necessário no processo produtivo desses dispositivos gera um custo elevado dos painéis solares.

As células da segunda geração foram geradas através da tecnologia de filmes finos, a partir da deposição de finas camadas de semicondutores como o silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe) ou disseleneto de cobre e índio (CIS). Comparando as tecnologias da primeira geração houve uma redução significativa no custo, porém em produção de larga escala apresentou baixos resultados de eficiência (Bagnalli e Boreland, 2008).

Buscando melhorar os resultados de eficiência com um custo baixo de produção, foram criadas as células da terceira geração. De acordo com Ely e Swart (2014), elas foram baseadas na junção de camadas de diferentes semicondutores, conseguindo produzir maior corrente, possuir baixo custo/potência e utilizar materiais abundantes como materiais orgânicos, aquelas que utilizam pontos quânticos e de baixa toxicidade gerando assim uma alta eficiência mesmo em grande escala de produção.

2.2 Óxido condutor transparente

Os óxidos condutores transparentes (OCTs) compreendem um tipo de material cuja condutividade elétrica, é fortemente dependente de uma segunda propriedade, conhecida como, perda de índice de refração ou coeficiente de extinção (Exarhos e Zhou, 2007).

Óxidos condutores transparentes são comumente aplicados como anodos em dispositivos eletroluminescentes orgânicos (DEO). As propriedades requeridas em um

material adequado para anodo são uma baixa resistividade elétrica, alta transmitância na faixa do visível, excelente superfície de contato e elevada função trabalho (Taweessup et al., 2016).

Os óxidos condutores transparentes possuem elevada banda proibida (BP) (>3 eV), são transparentes na região visível do espectro eletromagnético, mas em contrapartida são ótimos refletores de radiação infravermelha. Tais características fazem com que os OCTs sejam interessantes para serem utilizados em dispositivos armazenadores de energia como células solares, sensores de gás, displays, eletrônica transparente (Taweessup et al., 2016).

2.3 Óxido de estanho (SnO_2)

O SnO_2 tem uma das estruturas mais simples entre os óxidos condutores. De acordo com Robertson e Falabretti (2010), ele é um semicondutor do tipo N apresentando uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, na qual cada átomo de estanho está rodeado por seis átomos de oxigênio em um arranjo octaedral e cada átomo de oxigênio está cercado por outros três átomos de estanho em uma configuração planar como mostrado na Figura 1.

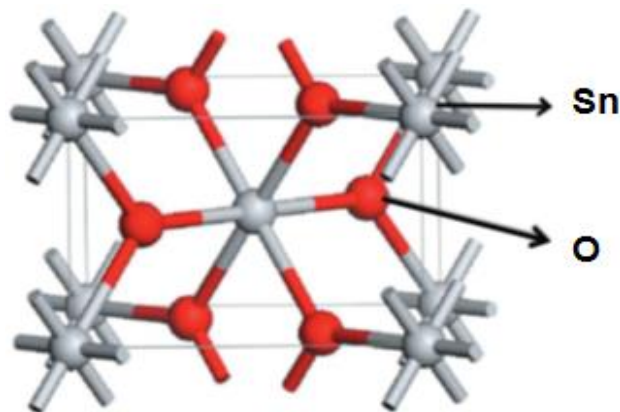


Figura 1 - Estrutura cristalina tipo rutilo do SnO_2 com os átomos de estanho e oxigênio (Adaptado de Robertson e Falabretti, 2010).

A transmitância e a condutividade elétrica do óxido de estanho vem sendo explorada desde os estudos de Jarzebski (1976) sobre as suas propriedades físicas. A transmitância e a condutividade elétrica estão relacionadas a existência de níveis doadores rasos próximos a banda de condução, formados por uma grande concentração de vacâncias de oxigênio.

Estes mesmos níveis do tipo N causam somente absorção no infravermelho, deixando o material transparente na faixa do visível do espectro eletromagnético. Já a condutividade elétrica do óxido de estanho, está relacionada com a não-estequiometria natural (Chopra et al., 1983) e aos defeitos intrínsecos relacionados a ausência de oxigênio, uma vez que a condutividade do SnO₂ muda várias ordens de grandeza com variação da pressão de oxigênio (Stjerna et al., 1990). Por outro lado, as vacâncias de oxigênio formam níveis profundos (não condutores) em isolantes como o óxido de silício e em semicondutores como o arseneto de gálio (GaAs). A diferença do óxido de estanho para estes materiais é que ele admite uma grande concentração de vacâncias, devido a multivalência do Sn (Kiliç e Zunger, 2002).

Abdelkrim et al., (2016) afirmaram que o método de *spray*-pirolise envolve a decomposição da solução de cloreto de estanho a temperaturas elevadas na presença de um agente oxidante. O óxido de estanho (SnO₂) condensa-se na estrutura cristalográfica rutilo.

Recentemente, filmes SnO₂ têm atraído muita atenção como um dos filmes mais importantes para aplicação como OCT, pois exibem boa condutividade elétrica e alta transmitância. Além disso, SnO₂ também é não tóxico, abundante, termicamente e quimicamente estável e de custo relativamente baixo. Um filme SnO₂ dopado não é estequiométrico, devido à existência de vacâncias de oxigênio, que dominam a condutividade elétrica. No entanto, a resistividade elétrica ainda é bastante elevada devido à baixa concentração e mobilidade dos portadores. Uma maneira de reduzir essa resistividade elétrica dos filmes SnO₂ é controlar a concentração de vacâncias de oxigênio por meio de dopagem com elementos dos grupos IIB, IIIB, VB, VIIB da Tabela Periódica. Estes elementos podem ser: zinco, gálio, alumínio, antimônio ou flúor (Tran et al., 2015).

O óxido de estanho (SnO₂) foi o primeiro óxido condutor transparente a ter uma significativa comercialização. O filme de SnO₂ não dopado é caracterizado por um semicondutor do tipo N devido a não estequiometria dos átomos constituintes. Exibe transmitância ótica elevada de 80% na faixa do visível e resistividade elétrica entre 10⁻²Ω.cm a 10⁻³Ω.cm, concentração de portadores em torno de 10¹⁹-10²⁰ cm⁻³ e mobilidade de 5 – 30 cm²/V.s., além de ser extremamente estável sob condições ambientais e resistente à limpeza química (Santhi et al., 1988).

Filmes de SnO₂ dopados com antimônio (Sb), conhecidos como OEA, apresentam um nível doador situado à 35meV da base da banda de condução

(Fonstad e Rediker, 1971), provocando redução da resistividade até um determinado valor. O menor valor de resistividade encontrado para filmes de OEA foi $\rho = 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, transmitância ótica de 95% na faixa do visível com concentração de dopante entre 0,4 e 3%at., para filmes depositados através de Evaporação Reativa Ativada (ERA) (Randhawa et al., 1981).

2.4 Flúor

O elemento Flúor é um gás reativo, de molécula F_2 , amarelado, com odor característico. É o elemento mais eletronegativo da Tabela periódica, pertencente ao grupo 17 (Halogênios). Em 1529 Georgius Agricola descreveu o uso do mineral fluorita (fluoreto de cálcio - CaF_2) como um fundente. Em 1670, Schwandhard, verificou que o vidro era atacado quando tratado com a mistura de fluorita e ácido. Todavia, somente em 1886, o flúor foi isolado por Henry Moissan (UNESP, 2016).

Até o desenvolvimento da indústria nuclear, este elemento era pouco utilizado. Sua produção mundial começou a ascender com o desenvolvimento da bomba atômica e com aplicações nucleares dos compostos formados com flúor (UNESP, 2016).

Segundo UNESP (2016) as características do flúor apresentadas na Tabela 1 são:

Tabela 1 - Características do flúor (UNESP, 2016).

Símbolo Químico	Número Atômico (Z)	Peso Atômico	Grupo da Tabela	ConFiguração Eletrônica	Classificação	Estado Físico	Ponto de Fusão	Ponto de Ebulição
F	9	18,9984	17 (VIIA)	$1s^2 2s^2 2p^5$	Não Metal	Gasoso 298K	53,53K	85,03K

De acordo com UNESP (2016) o flúor é utilizado na produção de urânio e de produtos plásticos resistentes ao calor. Também pode ser encontrado em elementos de proteção contra cáries em creme dentais e usado para gravações e outros efeitos em vidros.

2.5 Óxido de estanho dopado com flúor (OEF)

O óxido de estanho dopado com flúor (OEF) depositado sobre o vidro é eletricamente condutor e ideal para uso em uma ampla gama de dispositivos, incluindo aplicações como optoeletrônica, tela de toque, célula fotovoltaica de filme fino,

blindagem em janelas de economia de energia e outras aplicações eletro-ópticas e isolantes. O OEF tem sido reconhecido como um material muito promissor porque é relativamente estável sob condições atmosféricas, quimicamente inerte, mecanicamente duro, resistente a alta temperatura, tem uma elevada tolerância à abrasão física e é mais barato do que o óxido de índio e estanho (Sigma-Aldrich, 2016).

De acordo com Sigma-Aldrich, (2016) vidros revestidos com OEF, têm uma ampla gama de propriedades com desempenho térmico, ao mesmo tempo, aumenta a transmissão da luz e otimiza a condutividade elétrica.

2.5.1 Propriedades morfológicas dos filmes de OEF

A morfologia da superfície e da seção transversal dos filmes de OEF depositados por *Magnetron Sputtering*, são apresentadas nas Figuras 2 e 3 indicando que os filmes têm uma superfície homogênea, compacta, densa e caracterizada por pequenos grãos. Os pequenos grãos observados na Figura 2 são, provavelmente, um resultado da baixa temperatura de deposição (Banyamin et al., 2014).

Banyamin et al., (2014) estudaram o efeito da temperatura de deposição e um aumento significativo no tamanho do grão de 60-127nm, quando a temperatura de deposição variou de 360-460°C. Os filmes apresentaram uma espessura de 410nm.

A imagem da seção transversal da Figura 3 mostrou que o filme fino tem uma estrutura densa de grãos colunares normal à superfície do substrato.

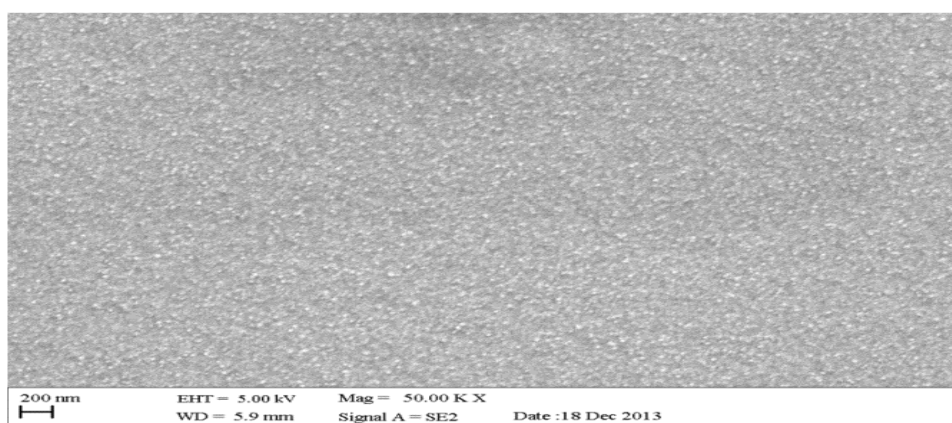


Figura 2 - Superfície do filme fino de OEF (Banyamin et al., 2014).

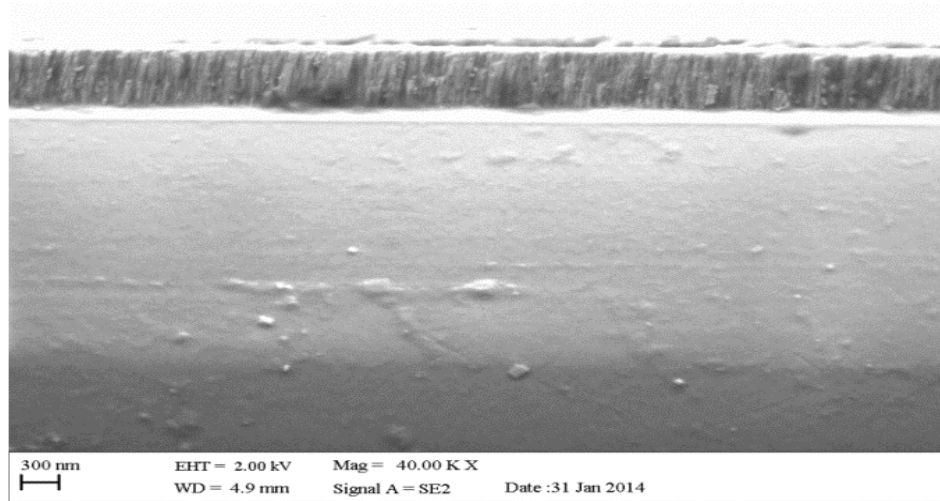


Figura 3 - Morfologia da seção transversal do filme fino de OEF (Banyamin et al.,2014).

Tran et al., (2015) revelaram que as morfologias da superfície dos filmes OEF depositados pela técnica de sol-gel tiveram uma mudança na morfologia granular causada pela adição do SnF_2 . A redução no tamanho do grão é confirmada pela mudança no tamanho da estrutura granular. A morfologia homogênea é melhorada quando se eleva o nível de dopagem do F, ou seja, revela que quando aumenta a concentração de flúor também melhora a homogeneidade, conforme Figura 4.

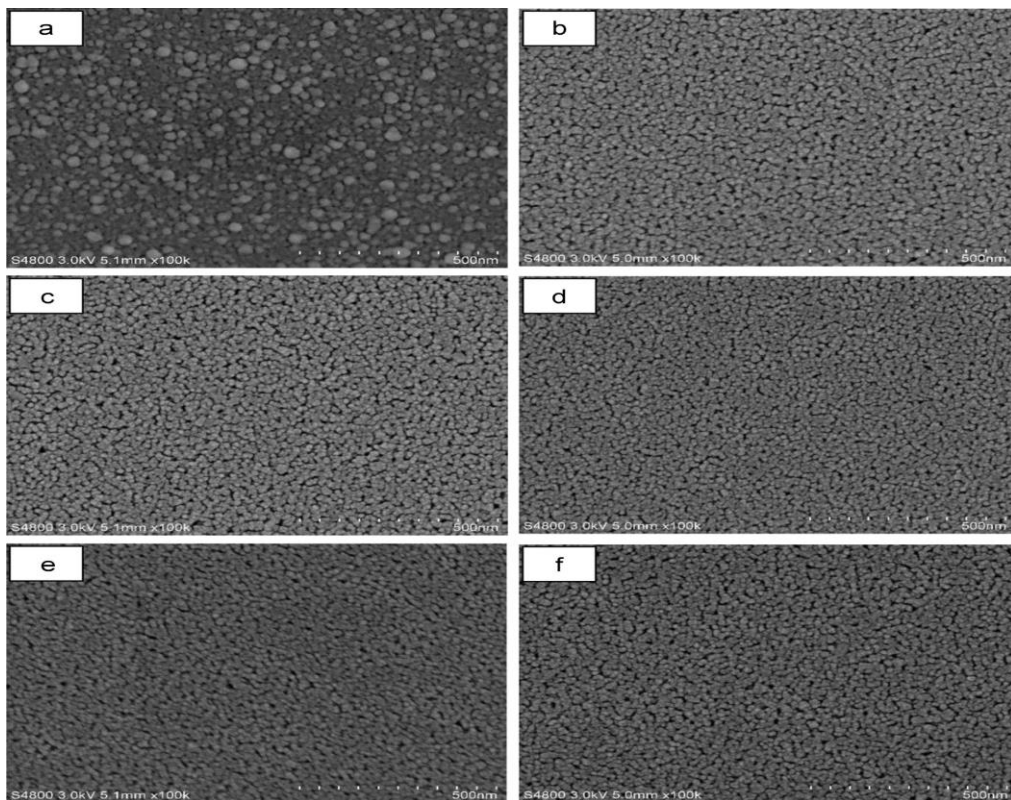


Figura 4 - Morfologias da superfície dos filmes OEF. (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8 e (f) 10 % mol de SnF_2 (Tran et al., 2015).

Ren et al., (2011) depositaram filmes de OEF pela técnica de *spray*-pirólise com a temperatura do substrato variando entre 520 a 560°C. Imagens tridimensionais obtidas por MFA (Microscopia de Força Atômica) da superfície do filme são apresentadas na Figura 5.

O filme depositado a 520°C na Figura 5(a) apresenta morfologia com grãos uniformes, tornando-se uma superfície de filme livre de vazios. Por outro lado, podem ser observados vazios no filme depositado a 560°C, como mostrado na Figura 5(b). Estes defeitos podem aumentar a dispersão da luz, tornando-os vidros com revestimento branco leitoso. Portanto, o filme depositado a 560°C não é favorável a aplicação em células solares porque resulta em uma grande corrente de fuga.

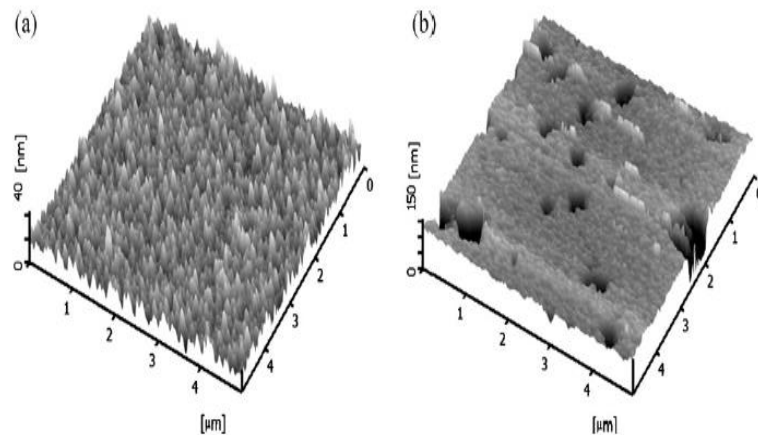


Figura 5 - Micrografias de MFA de filmes OEF obtidos por *spray*-pirólise para diferentes temperaturas de substrato: (a) 520°C e (b) 560°C, respectivamente (Ren et al., 2011).

Por isso, os autores escolheram a temperatura de 520°C como a temperatura ideal de preparar filmes OEF com diferentes espessuras. A Figura 6 mostra imagens tridimensionais MFA dos filmes OEF depositados a 520°C. Como pode ser visto, com o aumento da espessura da filme, não só o grão aumenta de tamanho, mas também o grão experimenta uma evolução de cúbico para piramidal. Esta alteração está relacionada com a evolução da estrutura de filme. De acordo com Ren et al., (2011), quanto mais espesso o filme, mais forte é a orientação (2 0 0). O elevado grau de orientação (2 0 0) leva à formação de grandes grãos ligados de forma similar a de uma pirâmide.

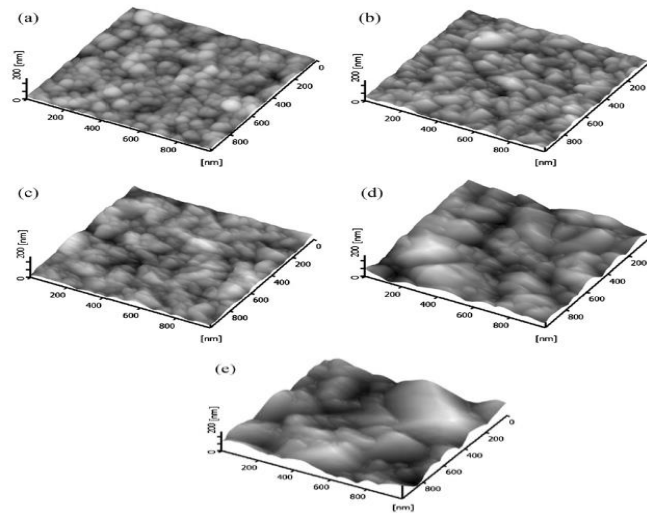


Figura 6 - Micrografias de MFA para filmes de OEF preparados por *spray*-pirólise a 520°C com diferentes espessuras: (a) 150, (b) 270, (c) 550, (d) 810, e (e) 1020nm, respectivamente (Ren et al., 2011).

Esta morfologia tipo pirâmide pode levar a uma grande rugosidade da superfície, que pode ser expressa pela Raiz Média Quadrada (RMQ) medida por MFA.

A Figura 7 mostra a evolução do valor de rugosidade em função da espessura do filme. O valor RMQ aumenta linearmente com a espessura do filme e os filmes ficam com morfologia semelhante a de uma pirâmide. Os filmes com 810nm e 1020nm de espessura tem a maior rugosidade.

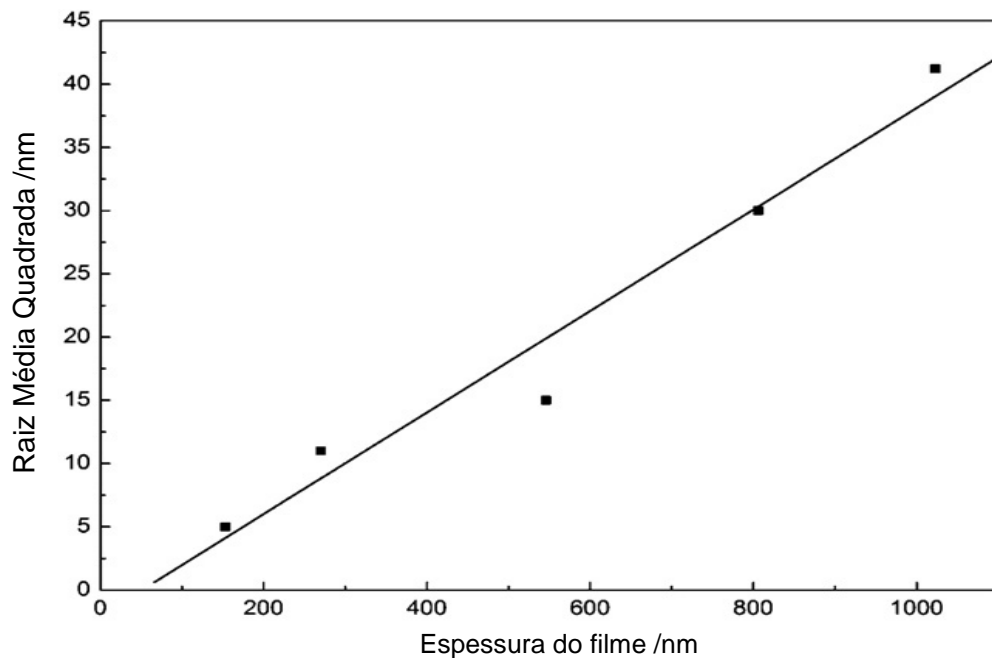


Figura 7 - Variação da rugosidade superficial de OEF filmes com diferentes espessuras (Ren et al., 2011).

2.5.2 Propriedades estruturais dos filmes de OEF

Conforme a Figura 8, Banyamin et al., (2014) apresentaram filmes de OEF obtidos pela técnica de *Sputtering*, com picos de difração (110), (101), (200), (211), (301) e (310) correspondentes ao tipo rutilo do SnO₂. A presença destes picos indica que todos os filmes têm uma estrutura da cassiterita policristalina. Não foram detectados picos correspondentes a outros óxidos de estanho ou fluoreto de estanho, indicando que os átomos de Sn foram substituídos por átomos de F.

Embora os autores tenham indexado o pico em 2 θ 54,54 como (211) considerando o arquivo JCPDS (PDF77-0452) apresentado no anexo I, este refere ao (220).

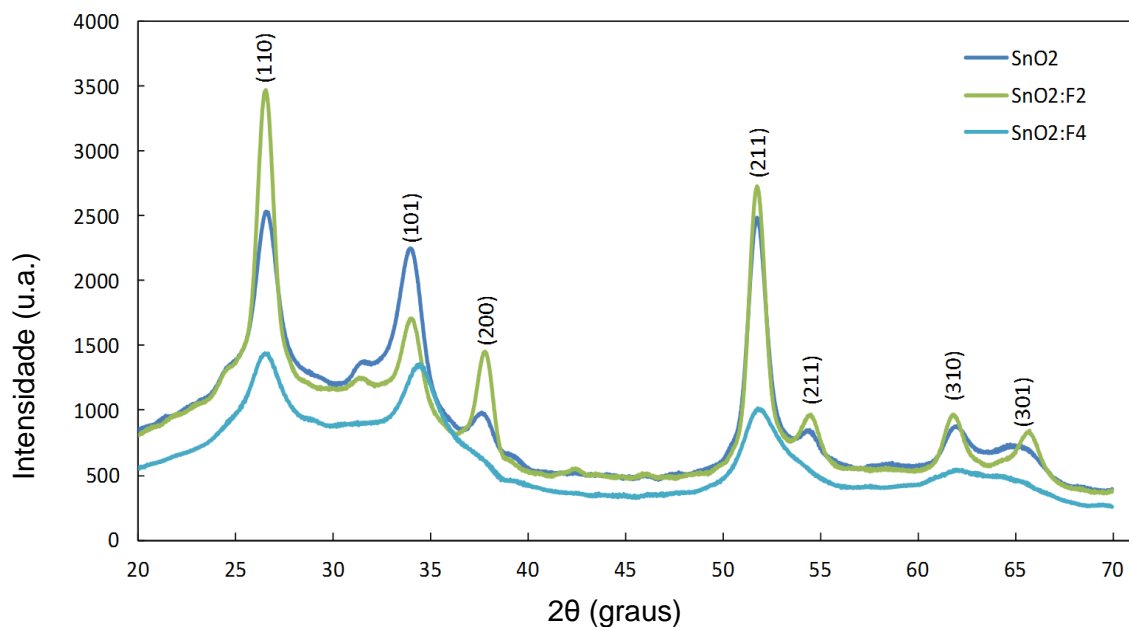


Figura 8 – Difrátogramas de raios X que mostram o efeito da dopagem na cristalografia das amostras dos filmes finos SnO₂, SnO₂:F₂ e SnO₂:F₄ em substratos de vidro Banyamin et al., (2014).

Na Figura 9 são apresentados os difratogramas dos filmes de OEF depositados por sol-gel, após o tratamento térmico. Fica claramente demonstrado que todos os filmes são de estrutura rutilo tetragonal com uma natureza policristalina. Os principais picos de difração são (110), (101), (200), (211), (220), (310) e (301) (Tran et al., 2015).

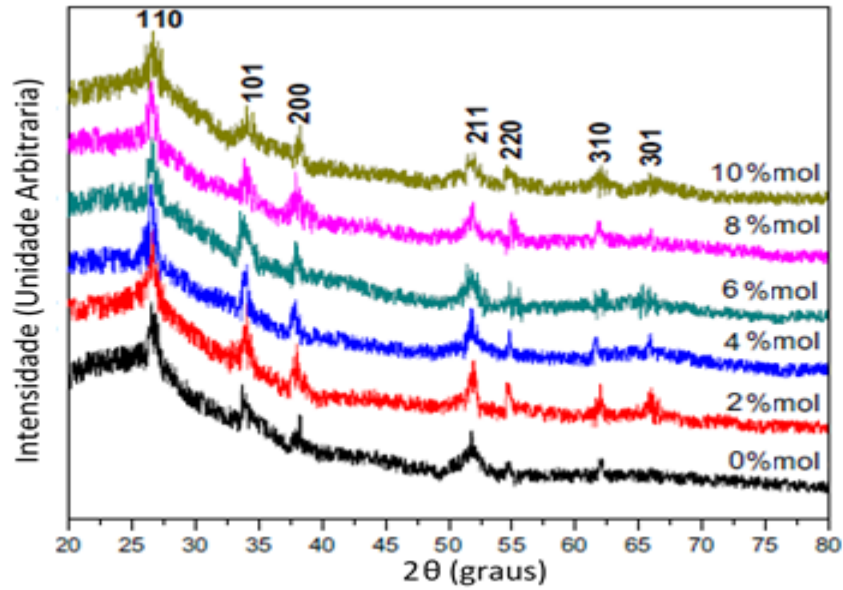


Figura 9 - Difratoogramas de raios X dos filmes de SnO₂ dopados com SnF₂ obtidos pela técnica de sol-gel após tratamento térmico a 500°C: (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d),6, (e) 8 e (f) 10 %mol SnF₂ (Tran et al.,2015).

A Figura 10 mostra os padrões de difração de raios X dos filmes de 150nm de espessura depositados em diferentes temperaturas do substrato, pela técnica de *spray*-pirólise. Observa-se claramente que a cristalinidade aumenta com a temperatura de deposição de 520°C para 560°C e apresentam uma estrutura tetragonal do rutilo conforme anexo I. Os picos de difração localizados em 26.5°, 33.7°, 37.8°, 51.6°, 61.6°, 65.7° correspondem, respectivamente, a (110), (101), (200), (211), (220), (310) e (301). A presença de outras fases tais como SnO, Sn e SnF₂ não foram detectadas, indicando que os átomos de Sn foram substituídos por átomos de F no filme OEF (Ren et al., 2011).

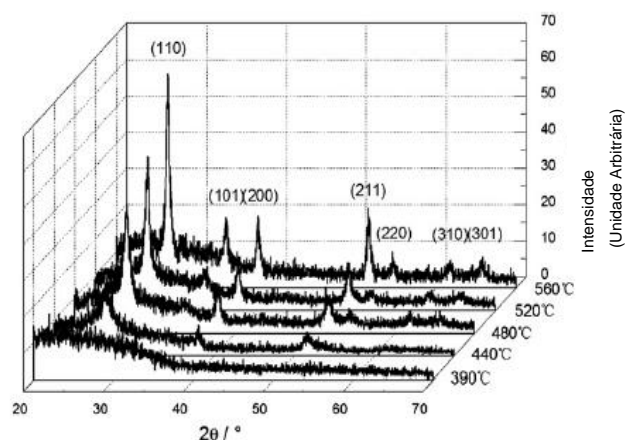


Figura 10 - Difratoogramas dos filmes OEF com 150 nm de espessura em diferentes temperaturas do substrato (Ren et al., 2011).

2.5.3 Propriedades elétricas dos filmes de OEF

Para caracterização das propriedades elétricas, como resistividade, concentração e rugosidade de portadores, dos filmes de OEF depositados por *Sputtering* na temperatura ambiente, foram empregadas as medições da sonda de efeito Hall. A Figura 11 apresenta o comportamento elétrico dos filmes em função do teor de flúor (Banyamin et al., 2014).

Segundo Banyamin et al., (2014), as melhores propriedades elétricas foram obtidas com uma concentração de flúor de 5,3%mol, correspondendo a uma resistividade de $6,71 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

A melhoria nas propriedades elétricas é atribuída ao maior tamanho de grão observado para esta composição. A medida que o raio iônico de F (1,36 Å) é ligeiramente menor do que a do O^{2-} (1,40 Å), de modo que os átomos de flúor são mais eletronegativos que os átomos de oxigênio, por conseguinte, o flúor substitui os sítios de oxigênio mais facilmente (Banyamin et al., 2014). Este fenômeno leva a uma concentração de portadores mais elevada.

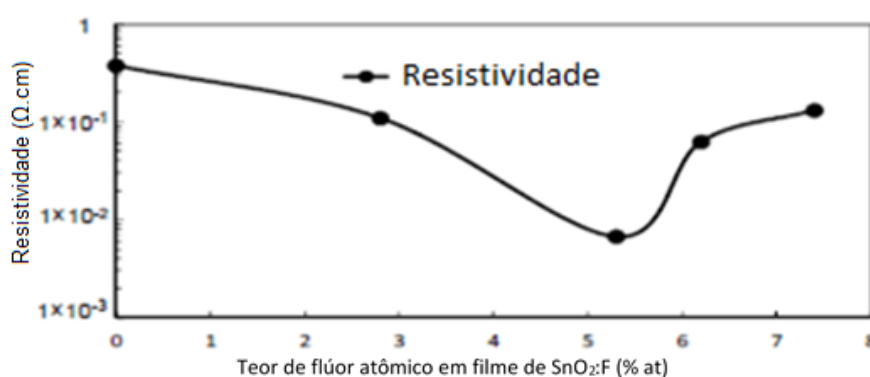


Figura 11 - Variação da resistividade em escala logarítmica com o teor de F para filmes de OEF (Banyamin et al., 2014).

As propriedades elétricas obtidas por Tran et al., (2015), para filmes de OEF depositados pela técnica de sol-gel são relatadas na Tabela 2. A adição de SnF_2 afeta a resistividade elétrica significativamente. O filme SnO_2 intrínseco tem uma resistividade elétrica de $2,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ e resistência de folha a $65,5 \Omega/\square$. A resistividade elétrica reduz acentuadamente para $8,5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ com 2% mol SnF_2 , em seguida, atinge um mínimo de $7,0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ a 6% mol SnF_2 com resistência de folha a $14,5 \Omega/\square$. A resistividade elétrica do filme aumenta novamente como a com a concentração da dopagem para valores superiores a 8% mol.

Tabela 2 - Propriedades elétricas dos filmes de SnO₂ dopados com SnF₂ após tratamento a 500°C (Adaptada de Tran et al., 2015).

% Mol SnF ₂	Resistência da Folha Ω/□	Resistividade Ω.cm	Concentração de Portadores N, cm ⁻³	Mobilidade Hall μ _H , cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
0	65,5	2,9 x 10 ⁻³	-5,6 x 10 ¹⁹	38,8
2	18,7	8,5 x 10 ⁻⁴	-7,0 x 10 ²⁰	10,4
4	15,3	7,3 x 10 ⁻⁴	-9,8 x 10 ²⁰	8,8
6	14,5	7,0 x 10 ⁻⁴	-1,1 x 10 ²¹	8,1
8	16,6	8,2 x 10 ⁻⁴	-7,9 x 10 ²⁰	9,6
10	17,9	9,0 x 10 ⁻⁴	-6,3 x 10 ²⁰	11,0

Os valores da concentração de portadores, mobilidade Hall e tipo de portador também estão apresentados na Tabela 2. A Figura 12 apresenta a variação da concentração de portadores e a mobilidade Hall dos filmes OEF. Os resultados indicam que todos os filmes de condutividade são do tipo N (Tran et al., 2015).

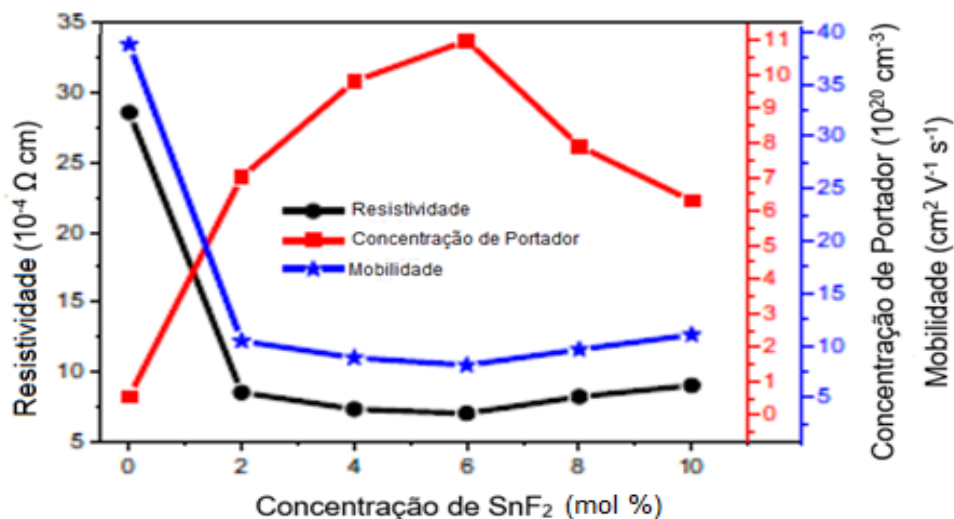


Figura 12 - Variação da resistividade elétrica, concentração de portadores e mobilidade Hall de filmes OEF em função de SnF₂, 0-10% em mol (Tran et al., 2015).

As propriedades elétricas para filmes de SnO₂:F depositados por *spray*-pirólise são mostrados na Figura 13. A resistência de folha para filmes de SnO₂:F diminui com o aumento da espessura do filme, essa diminuição pode ser explicada como um resultado do crescimento de grão, que, em geral, resulta em um aumento simultâneo na mobilidade e densidade de portadores (Ren et al., 2011).

Devido ao fato da transmitância total, opacidade e resistência de folha, serem os parâmetros críticos para filmes de OCT aplicados na célula solar, a

comparação da variação destes três parâmetros é a espessura do filme (Ren et al., 2011).

A Figura 13 mostra que o filme com 810 nm de espessura é o exemplo ideal cujos valores da resistência de folha, transmitância total média e opacidade são $8 \Omega/\square$, 80,04% e 11,07%, respectivamente (Ren et al., 2011).

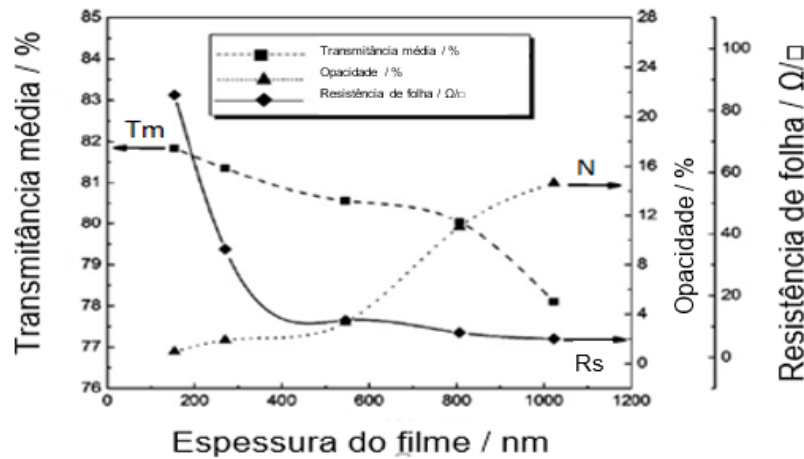


Figura 13 - Variações de transmitância média, opacidade e resistência de folha de filmes de SnO₂:F depositados por *spray*-pirólise com diferentes espessuras (Ren et al., 2011).

2.5.4 Propriedades óticas dos filmes de OEF

A transmitância ótica e a banda proibida direta dos filmes de SnO₂: F são apresentadas na Figura 14 (Banyamin et al., 2014).

Os espectros de transmitância ótica registrados na faixa do comprimento de onda de 300 a 900 nm, são apresentados nas Figura 14. Uma alta transparência na faixa do visível, foi observada ao atingir ($82 < T_{vis} < 85$) e de acordo com os requisitos para aplicações de OCT (80%), isto pode ser associado a uma boa homogeneidade estrutural (Banyamin et al., 2014). Na tabela 3 são apresentados os percentuais dos elementos O, F e Sn nas amostras de SnO₂, SnO₂:F1, SnO₂:F2, SnO₂:F3 e SnO₂:F4

A forte queda na transmissão na faixa do UV do espectro está relacionada com a borda de absorção da luz. Também é possível perceber que tanto os filmes intrínsecos quanto os dopados apresentaram franjas de interferência, sugerindo que há pequenas perdas por espalhamento na superfície (Banyamin et al., 2014).

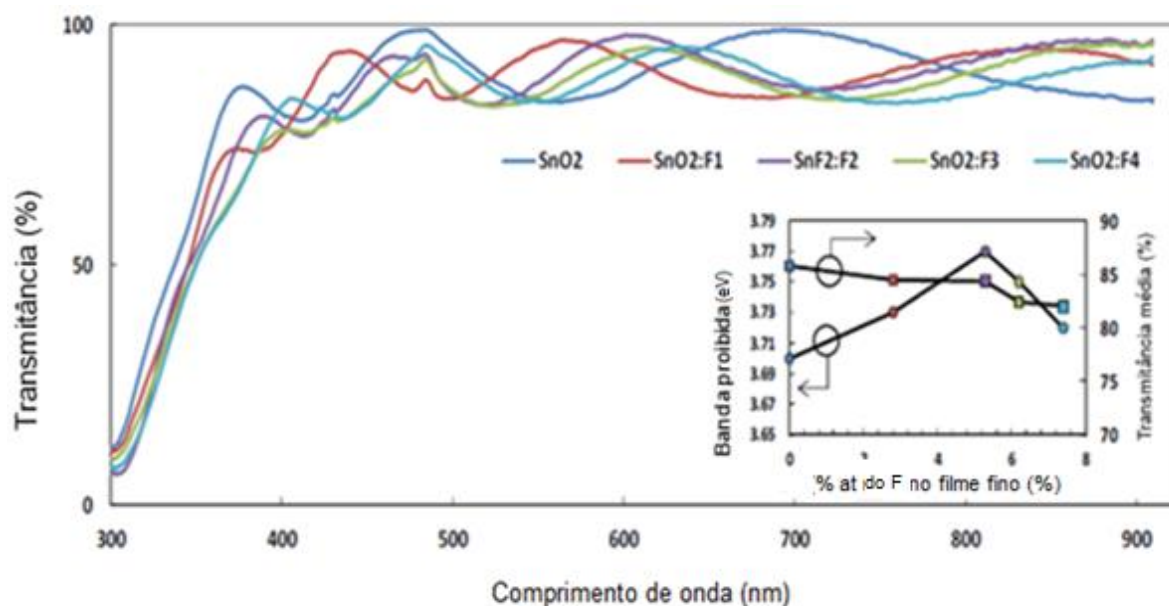


Figura 14 – Variação da transmitância ótica com o comprimento de onda para filmes OEF (Banyamin et al.,2014).

Tabela 3 - Legenda dos filmes SnO₂, SnO₂:F1, SnO₂:F2, SnO₂:F3 e SnO₂:F4

Amostra	Elemento em % nos filmes		
	O	F	Sn
SnO ₂	68,4	0	31,7
SnO ₂ :F1	66,4	2,8	30,8
SnO ₂ :F2	64	5,3	30,7
SnO ₂ :F3	62,8	6,2	30,9
SnO ₂ :F4	60,1	7,4	32,5

Na Tabela 4, verifica-se que a transmitância ótica reduz ligeiramente (de 91,7% para 89,0%), com a adição do elemento SnF₂ (0% a 10%mol F). Isto é atribuído ao ligeiro aumento de espessura (437nm a 500nm) dos filmes com o aumento da concentração do elemento F. Filmes mais espessos tendem a absorver mais luz e, portanto, tem menor transmitância ótica (Tran et al., 2015).

A banda proibida direta para filmes de SnO₂ intrínsecos, foi estimada em 3,66eV, que aumentou ligeiramente para um valor de 3,70eV a 2% em mol de adição do SnF₂. A energia da banda proibida aumenta ligeiramente quando há um aumento do elemento SnF₂, em seguida, diminui para a adição de 8% do SnF₂ (Tran et al., 2015).

Tabela 4 - Propriedades óticas para filmes de SnO₂ dopados com SnF₂ após tratamento a 500°C (Tran et al., 2015).

SnF ₂ adicionado (%mol)	Espessura (nm)	% de transmitância para 550nm	Banda Proibida (eV)
0	437	91,7	3,66
2	455	90,9	3,70
4	477	90,5	3,78
6	484	90,1	3,91
8	492	89,6	3,83
10	500	89,0	3,72

A energia da banda proibida para estes filmes foi determinada com base na relação entre os coeficientes de absorção (α) e a energia do fóton incidente ($h\nu$). As parcelas de $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia de fótons ($h\nu$) são mostrados na Figura 15 (Tran et al., 2015).

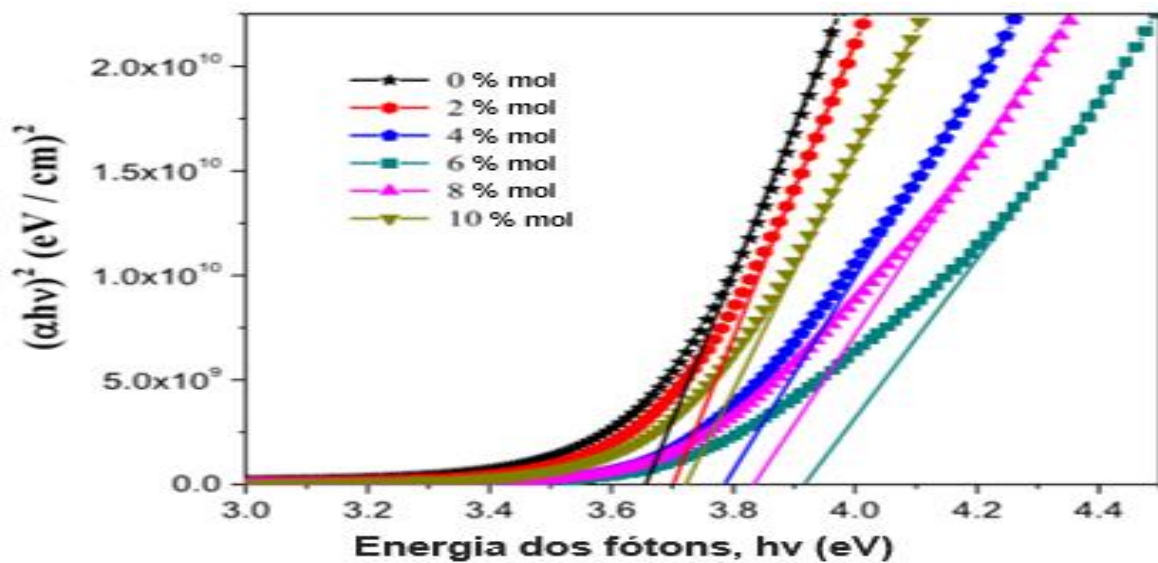


Figura 15 – Banda proibida para filmes de OEF em função da concentração de F (Tran et al., 2015).

2.6 Técnicas de deposição de filmes de OEF

Os processos Deposição Física em Fase Vapor, Deposição Química em Fase Vapor, *Sputtering* e Deposição a partir de Líquidos, conhecidos como Sol-Gel, são descritos a seguir e consistem basicamente em processos de deposição de filmes finos.

2.6.1 Deposição física em fase vapor (DFV)

O material fonte na técnica de deposição física em fase vapor (DFV), é convertido em fase vapor a partir de sua fase condensada utilizando energia térmica (evaporação) ou por transferência de momento (pulverização catódica). Segundo Ohring (1991), o mecanismo de deposição de um filme consiste na transferência controlada de átomos de uma fonte para um substrato, onde a formação e nucleação do filme acontecem. Basicamente, o processo de (DFV) visualizado na Figura 16 contém três fases:

- Formação da fase vapor do material fonte:

Existem três maneiras para formação da fase vapor: a evaporação, utilização dos vapores químicos na pulverização catódica e os gases (Bunshah, 1994);

- Condução do vapor da fonte até o substrato:

O transporte do vapor da espécie a partir da fonte para o substrato pode ocorrer em linha de visada em regime de fluxo molecular (isto é, sem colisões entre átomos e moléculas). Alternativamente, se a pressão parcial do vapor de metal e/ou gás da espécie no estado de vapor é suficientemente elevada ou algumas destas espécies são ionizadas (através da criação de um plasma), há muitas colisões na fase de vapor durante o transporte para o substrato (Bunshah, 1994).

- Crescimento do filme no substrato:

Envolve a deposição do filme por processos de nucleação e crescimento. A microestrutura e a composição dos filmes podem ser modificadas por bombardeamento do filme em crescimento por íons da fase de vapor, resultando em pulverização catódica e recondensação dos átomos de filme e mobilidade melhorada dos átomos na superfície (Bunshah, 1994).

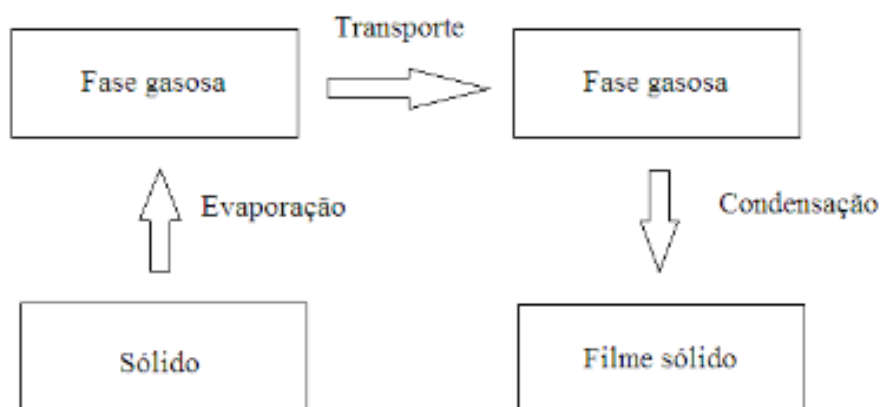


Figura 16 – Esquema do processo de Deposição Física a Vapor (Sena, 2016).

2.6.1.1 Pulverização catódica (Sputtering)

O *Sputtering* consiste na ejeção unidirecional de átomos ou moléculas da superfície de um alvo sólido, pela transferência de momento vindo da colisão de íons gasosos incidentes. Este alvo, de composição volumétrica idêntica à do filme desejado, pode ser utilizado tanto como o catodo de um sistema de *Sputtering* por corrente contínua (CC) ou como parte de um sistema de corrente alternada em radiofrequência (RF) (Ohring, 1991).

No processo de deposição de filmes pela pulverização catódica (*Sputtering*), uma conexão é feita entre o terminal negativo da fonte de potência de corrente contínua ou corrente alternada em rádio frequência, e o alvo, que é composto por um ou mais materiais que darão origem ao filme depositado (Ohring, 1991).

A técnica é baseada na formação de um plasma, onde a pressão deve ser controlada para se atingir a melhor quantidade de íons no plasma, a energia destes íons, obtém a maior taxa de deposição (Ohring, 1991).

O substrato, ou anodo, é conectado ao terminal positivo. Após o bombeamento da câmara de deposição até uma pressão de 0,0009 mTorr, é introduzida uma baixa pressão de Argônio, na faixa de 1 a 100 mTorr. Essa atmosfera de Argônio sustentará a descarga elétrica. É estabelecido entre os terminais da fonte uma descarga luminescente, com emissão na região do espectro visível (Ohring, 1991).

Quando a fonte é acionada a diferença de potencial criada entre o alvo e o restante do sistema de deposição acelera elétrons presentes no meio, que atingem

átomos de gás, arrancando deles outros elétrons e ionizando-os positivamente (Ohring, 1991).

Íons positivos do gás ionizado colidem contra o alvo, catodo, e, por transferência de momento, ocorre a ejeção de átomos da superfície do alvo. Esses átomos ejetados, atravessam a região de descarga elétrica e se depositam no substrato (Ohring, 1991).

As características finais dos filmes por pulverização catódica dependem de parâmetros de deposição tais como: a polarização e a voltagem do alvo e do substrato; a temperatura do substrato; a potência de radiofrequência; a pressão e tipo de gás de trabalho; distância da fonte ao substrato. A Figura 17 apresenta um arranjo experimental da técnica de *Sputtering* (Ohring, 1991).

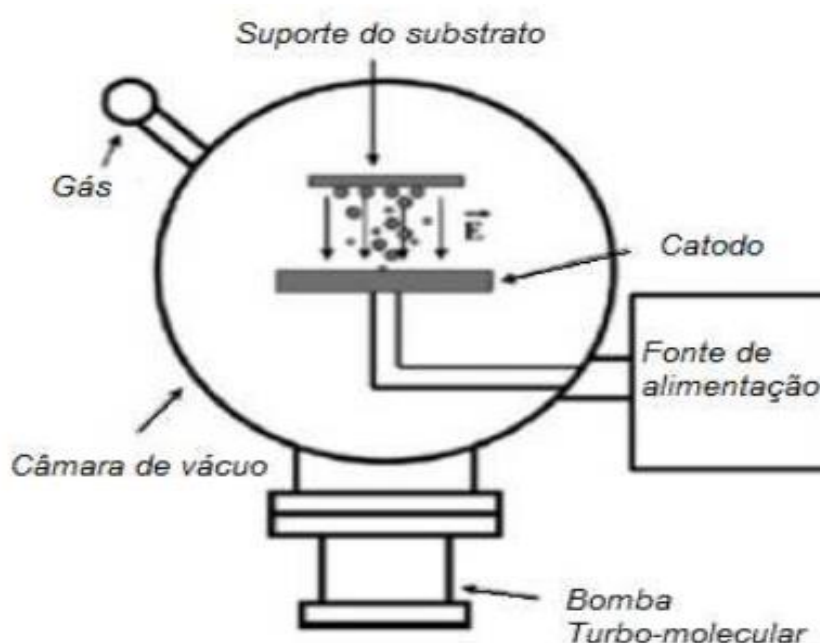


Figura 17 - Esquema de uma montagem da técnica de pulverização catódica (Ohring, 1991).

2.6.2 Deposição química em fase vapor (DQV)

O processo de deposição química a vapor DQV, é de natureza química, onde um precursor na forma gasosa, líquida ou sólida, é depositado em um substrato, geralmente em elevada temperatura. Uma mudança na estequiometria do material de partida, assim como nos parâmetros de deposição, pode alterar o material que está sendo depositado. Na Figura 18 pode ser observado um esquema do método DQV. Deve-se ter controle sobre as reações que ocorrem entre as interfaces filme e substrato e entre o substrato e os gases da reação (Ohring, 1991).

O mecanismo de DQV apresenta algumas características favoráveis, tais como simples manuseio da técnica e reduzido custo dos equipamentos experimentais. A possibilidade de produzir filmes cristalinos e amorfos, com alta pureza, extenso campo de aplicação em recobrimento de materiais semicondutores no campo da eletrônica e em ferramentas de corte, etc (Ohring, 1991).

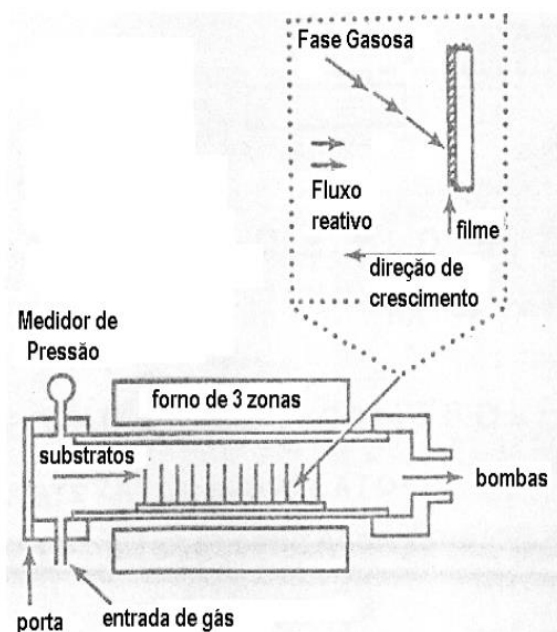


Figura 18 - Figura Esquemática do método DQV adaptada (Ohring, 1991).

2.6.2.1 Spray-pirólise

A técnica *spray-pirólise* é uma técnica de deposição química em fase vapor. O método de *spray-pirólise* pressurizado, que pode ser visualizado na Figura 19, consiste em incidir um “*spray*” (grande número de gotas, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste) contendo uma solução iônica de um sal de interesse contra um substrato previamente aquecido. Ao entrar em contato com esse substrato, as substâncias precursoras sofrem decomposição pirolítica, ocorrendo reações químicas que dão origem ao composto desejado. A composição dos filmes formados pode ser controlada pela concentração dos constituintes da solução precursora (Ohring, 1991). A energia térmica necessária para que ocorra a reação química, procede do contato com o substrato previamente aquecido. Diferentes tipos de atomizadores podem ser adaptados à técnica de *spray-pirólise*, sendo os mais utilizados: eletrostático, o ultrassônico e o de ar comprimido.

2.6.2.1 Parâmetros de Deposição

As propriedades adquiridas pelos filmes produzidos dependem, sobretudo, das condições nas quais foram depositados, ou seja, da escolha dos parâmetros de deposição. Na técnica de *spray*-pirólise os parâmetros de deposição são:

- Composição da solução precursora - (% at.);
- Fluxo da solução precursora - ϕ (ml/min);
- Temperatura do substrato - ($^{\circ}\text{C}$);
- Distância do bico atomizador - (cm);
- Pressão do gás de arraste - (kgf/cm^2);
- Tempo de deposição - (min).

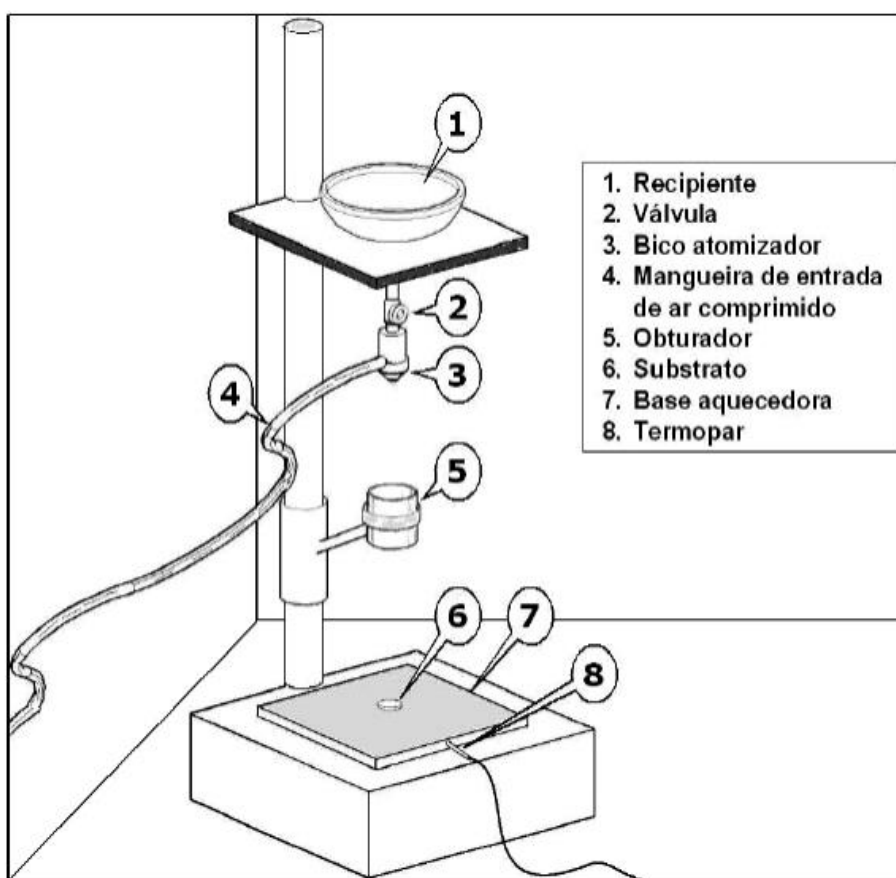


Figura 19 - Figura esquemática do método *spray*-pirólise pressurizado (Rabelo, 2009).

A técnica de *spray*-pirólise possui grande versatilidade, desse modo a solução precursora e os parâmetros de deposição são variados para produzir filmes com propriedades diferentes. O processo de dopagem pode ser feito na preparação da própria solução precursora (Ohring, 1991).

A técnica de *spray*-pirólise produz filmes para aplicações diversas, a exemplo no ramo da eletrônica como dispositivos fotovoltaicos, display, sensores, entre outros. Todavia, a técnica de *spray*-pirólise apresenta também algumas desvantagens, como

a dificuldade em se controlar a homogeneidade e o tamanho de grão dos filmes produzidos, devido ao fato da temperatura da reação não ser independente da temperatura do substrato (Ohring, 1991).

Muitos são os fatores favoráveis da técnica de *spray*-pirólise, do ponto de vista econômico é considerada de baixo custo, pois apresenta pequeno gasto energético, dispensa sistema de vácuo, os equipamentos e matérias-primas não possuem alto valor agregado. A técnica permite deposições em grandes áreas e oferece reprodutibilidade dos filmes depositados (Ohring, 1991). Estes fatores tornam a esta técnica altamente viável para produção de células solares, pois o custo de produção deste dispositivo, na forma de filme, torna-se muito reduzido.

Dentre as muitas tecnologias já disponíveis em fase de pesquisa e desenvolvimento na área de células solares, a tecnologia de células fotovoltaicas em filmes finos destaca-se por utilizar uma quantidade menor de material, reduzindo o consumo de energia durante a produção das células. Diante disto, torna-se imprescindível a busca sobre estudos de novos materiais e técnicas de deposição, visando o avanço nessa área do conhecimento (Oliveira, 2008).

2.6.3 Sol-gel

O processo sol-gel consiste em um método químico realizado a baixas temperaturas que, sob condições apropriadas, dá origem a um gel úmido que, após etapas de envelhecimento, secagem e densificação, da origem à um produto final sólido (Rambabu et al., 2006).

Esse processo de deposição por sol-gel apresenta duas técnicas de deposição:

- Técnica por *spin-coating*;
- Técnica por *dip-coating*.

2.6.3.1 Técnica por *spin-coating*

De acordo com Carreira (2007), a técnica por *spin-coating* é utilizada na produção de filmes finos, e pode ser dividida em três etapas:

- Na primeira etapa, conforme mostrado na Figura 20(a), uma pequena porção de solução é colocada com o auxílio de uma pipeta no centro de um substrato situado em um porta-substrato giratório ligado a uma bomba mecânica de vácuo, com a finalidade de mantê-lo preso durante a rotação;

- Na segunda etapa, conforme mostrado na Figura 20(b), o substrato é colocado em rotação. A velocidade e tempo de rotação variam de acordo com as características do fluido e do substrato. A espessura final do filme é definida pela velocidade de rotação e do tempo escolhido. De maneira geral, quanto maior a velocidade de rotação e menores tempos, menos espessos são os filmes produzidos;
- A terceira etapa, conforme mostrado na Figura 20(c), consiste na evaporação do solvente que é utilizado na síntese química, para a formação do material depositado sobre o substrato. Para encerrar a produção de filmes finos, o substrato passa por um processo de tratamento térmico onde ocorre a cristalização do material e, portanto, a formação do filme fino.

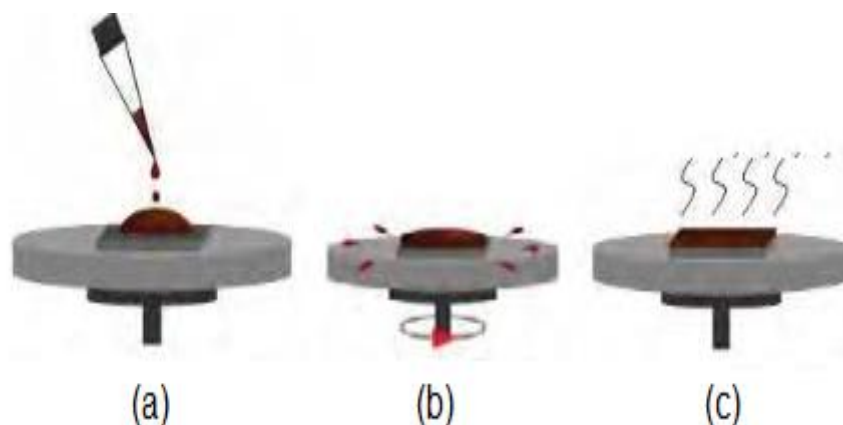


Figura 20 - (a) Deposição de solução química sobre o substrato. (b) Espalhamento da solução química sobre o substrato. (c) Evaporação do solvente contido sobre o substrato (Carreira, 2007).

2.6.3.2 Técnica por *dip-coating*

A técnica por *dip-coating* tem sido muito utilizada na produção de filmes finos devido ao fato de ser simples e de baixo custo. Tal processo pode ser descrito em três etapas:

- Na primeira etapa, conforme mostrado na Figura 21(a), o substrato é mergulhado verticalmente na solução precursora;
- Na segunda etapa, conforme mostrado na Figura 21(b), o substrato é retirado numa velocidade controlada, e realizada a deposição da camada e a drenagem, que é onde acontece o escoamento da solução. Assim como na técnica por *spin-coating*, a velocidade é de extrema importância para

determinar a espessura do filme. Nesta técnica, quanto maior a velocidade, maior é a espessura;

- Na terceira etapa do processo, conforme mostrado na Figura 21(c), o excesso da solução ainda existente é drenado e é realizada a evaporação dos solventes utilizados na síntese química. O processo de deposição pode ser obtido para que sejam obtidos filmes mais espessos.

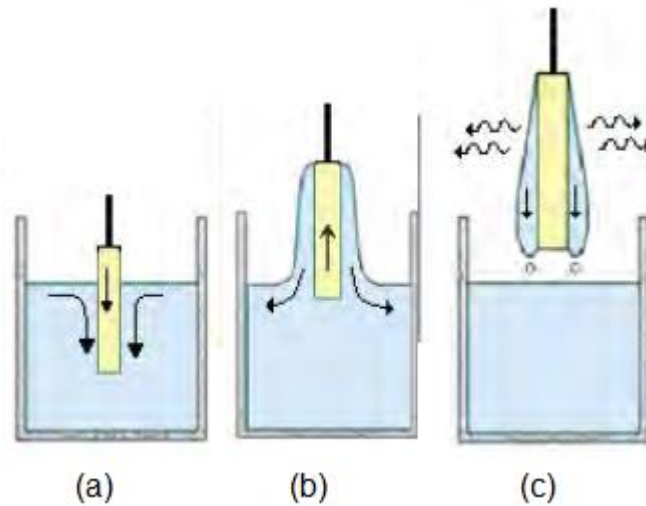


Figura 21 - (a) Imersão do substrato na solução precursora. (b) Emerção, deposição e drenagem. (c) Drenagem e evaporação (Modificado de Sentanin, F.C., 2008).

CAPITULO 3 - METODOLOGIA

3.1 Metodologia

Os filmes de óxido de estanho dopados com flúor (OEF) foram depositados pela técnica de *spray*-pirólise em substratos de vidro. Os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, distância do bico, pressão do gás de arraste, fluxo e concentração da solução precursora foram definidos conforme as características requeridas dos filmes. Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram à obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura, transmitância (T) e resistência de folha requerida para o bom desempenho como óxido condutor transparente.

Na Figura 22, o fluxograma apresenta a seqüência da metodologia utilizada para produzir os filmes de OEF por *spray*-pirólise, bem como a metodologia.

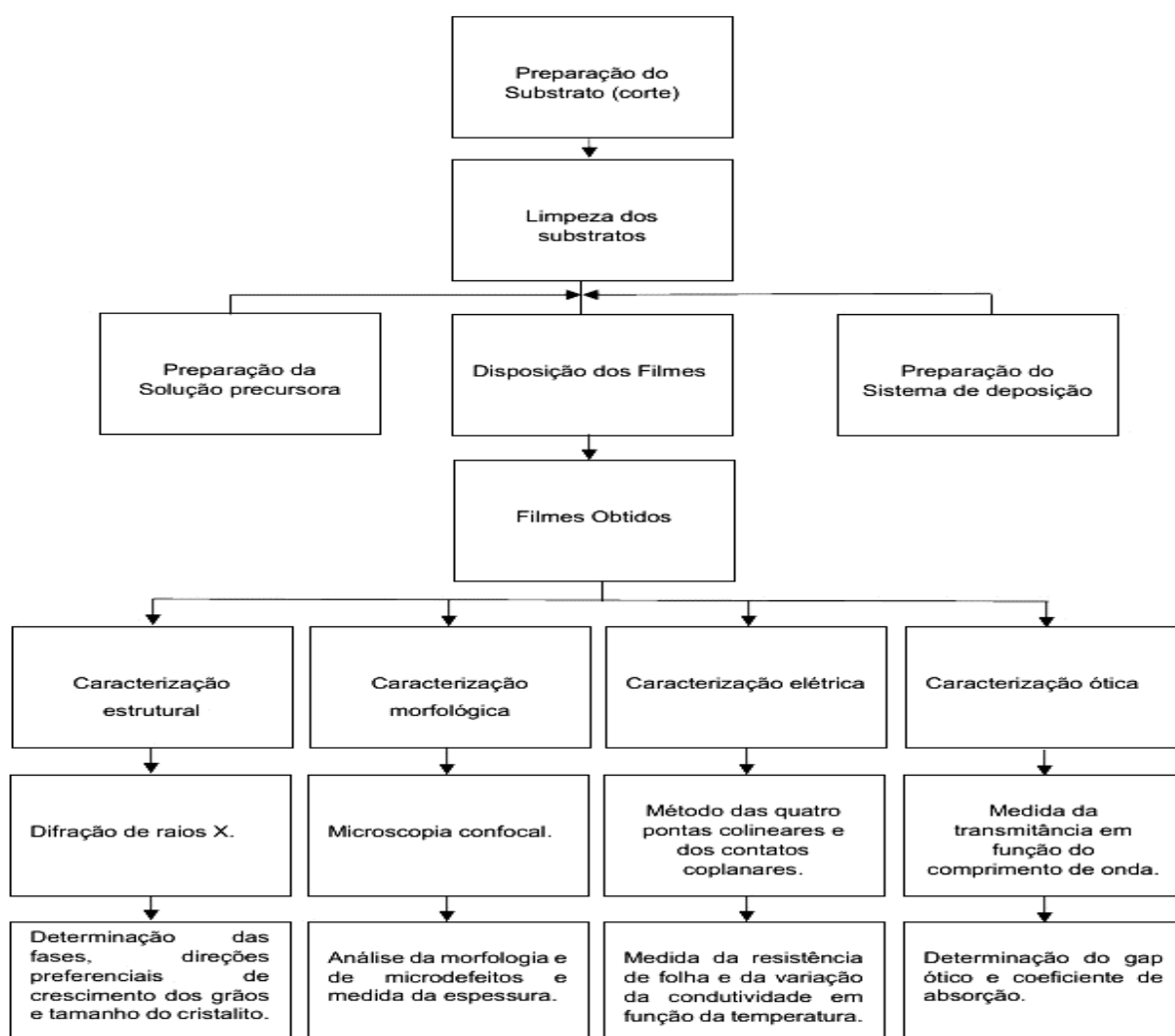


Figura 22 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de OEF (Autor, 2016).

3.1.1 Limpeza dos substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro com formato retangular e com espessura de aproximadamente 1mm. Após submetidos ao processo de corte, estas passaram por uma limpeza antes da deposição para eliminar possíveis impurezas do material. Os procedimentos a seguir foram utilizados para a preparação das lâminas:

- Lavar as lâminas de vidro com água corrente deionizada e detergente neutro;
- Colocar as lâminas de vidro em um recipiente adequado e submeter à fervura em água deionizada por um período de 30 minutos;
- Ao finalizar o tempo de fervura, as lâminas foram resfriadas e imersas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de limpeza por ultrassom por um período de 15 minutos;
- As secagens das lâminas foram realizadas por sopro de ar comprimido filtrado.

3.1.2 Preparação da solução precursora

Na preparação da solução precursora para a produção de filmes de óxido de estanho dopados com flúor, foram misturados cloreto de estanho bi-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com 98% de pureza, fluoreto de amônia (NH_4F) com 98% de pureza e água deionizada com 0,025M baseando-se no trabalho de Ren et al., (2011). Todos os produtos foram adquiridos na Sigma Aldrich do Brasil.

3.1.3 Deposição de filmes por *spray*-pirólise

O sistema de deposição por *spray*-pirólise é formado por:

Sistema de formação do *spray*:

- Reservatório para a solução precursora;
- Bico atomizador;
- Linhas de fluxo de solução;
- Linhas de fluxo de gás de arraste e
- Elementos controladores do fluxo de solução precursora e do gás de arraste.

Sistemas de aquecimento do substrato:

- Placa aquecedora e
- Controle de temperatura do substrato.

Para o desenvolvimento da pesquisa, foi utilizado o sistema de deposição por *spray*-pirólise, disponível na Oficina de Filmes Finos/LAMAV/CCT/UENF. A Figura 23

ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição por *spray*-pirólise. A descrição de cada componente é realizada a seguir.

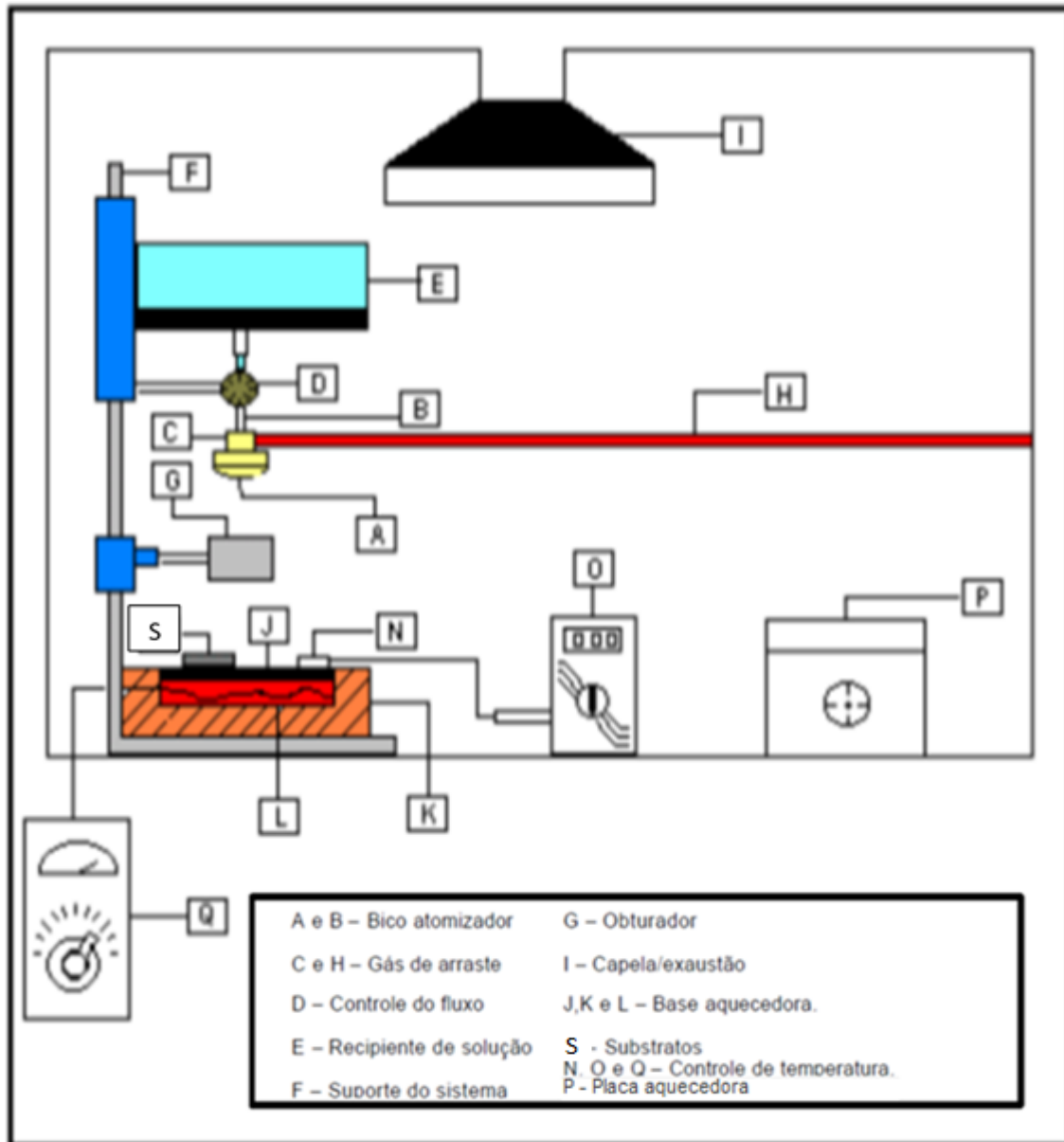


Figura 23 - Sistema de deposição por *spray*-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV- UENF (Adaptado de Guimarães, 2009).

A Figura 23 ilustra que a solução química com elementos de interesse, é colocada no recipiente (E). A válvula (D) é responsável por controlar o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Na sua outra entrada (C), o bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (H) obtido através de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação. Após sair pela extremidade do bico atomizador, o fluxo da solução recebe o impacto de um fluxo cônico de ar em alta velocidade. Em seguida é formado um *spray* de forma cônica, que é composto por gotículas extremamente

pequenas de solução que incidem verticalmente sobre um substrato (S) aquecido sobre uma base aquecedora (J). Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência.

O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio. Para que sejam evitados choques térmicos é feito um pré-aquecimento do substrato sobre a placa aquecedora (P). E movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F) é possível controlar a distância entre o bico atomizador e o substrato. Posicionando-se adequadamente o obturador (G) pode ser controlada a liberação ou interrupção do *spray* para o substrato. Por um termopar (N) do tipo Cromel-Alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O) é feita a leitura da temperatura. Todo o processo de deposição de filmes finos ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I) (Rabelo, 2009).

Para a determinação dos valores dos parâmetros de deposição do sistema, foram realizados ensaios de deposição, partindo-se de valores citados na literatura fixando pressão do gás de arraste, distância do bico ao substrato, concentração molar e tempo de deposição. Os outros parâmetros como temperatura do substrato e fluxo da solução precursora foram analisados e a porcentagem de dopagem que visa buscar a melhor morfologia e propriedades requeridas para a deposição da solução precursora.

Os parâmetros de deposição adotados nesta dissertação são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros para a deposição dos filmes OEF por *spray*-pirólise.

Parâmetros	Valores
Distância bico atomizador e substrato (cm)	25
Fluxo da solução (mL/min)	1,0
Concentração da solução (M)	0,025
Pressão do gás de arraste (Kgf/cm ²)	1,5
Tempo de deposição (min)	10
Temperatura do substrato (°C)	350
Faixa de dopagem (%at)	0 – 25

3.2 Caracterização dos filmes

3.2.1 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada pela técnica de difração de raios X, onde a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência é variável. Através desta, é possível identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de óxido de estanho dopados com flúor, bem como a orientação preferencial do crescimento dos grãos quando da utilização de diferentes parâmetros de deposição como tempo de deposição, por exemplo.

O difratômetro de raios X (DRX), cuja marca e modelo é Shimadzu XRD-7000, está localizado no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF. Este foi utilizado para a caracterização estrutural dos filmes de OEF, com:

- Faixa de varredura: 20 – 80°,
- Velocidade de varredura: 2,0 (graus/min),
- Passo: 0,02 graus;
- Tempo de contagem: 2,0 segundos.

3.2.1.1 Análise do tamanho do cristalito

Para análise do tamanho de cristalito D_{hkl} , a fórmula de Scherrer foi utilizada. Para calcular o tamanho dos cristalitos é utilizado o pico de maior intensidade.

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.1)$$

Onde k é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å), B_{hkl} é a largura de pico a meia altura em radianos e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior intensidade.

3.2.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na análise topográfica dos filmes de OEF depositados sobre os substratos de vidro. Tal análise foi realizada em um Microscópio Confocal, modelo OLS4000 da Olympus, localizado no LAMAV/CCT/UENF para identificar possíveis trincas e heterogeneidades dos filmes

causados durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. A espessura dos filmes foi determinada através da análise da seção transversal dos filmes.

3.2.3 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica refere-se a medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes de OEF.

Esta caracterização analisa o comportamento do filme de OEF produzido, a influência da concentração de dopante utilizada na condutividade e energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes.

A amostra foi colocada sobre uma chapa aquecedora, no interior de uma câmara, conforme ilustrado na Figura 24, e uma sonda de duas pontas foi usada para estabelecer a conexão entre a superfície da amostra e um multímetro digital com alta impedância de entrada maior que 10 G Ω (modelo HP 34401 A), atuando na função de ohmímetro. A temperatura foi medida por um termopar tipo K ligado ao controlador de temperatura.

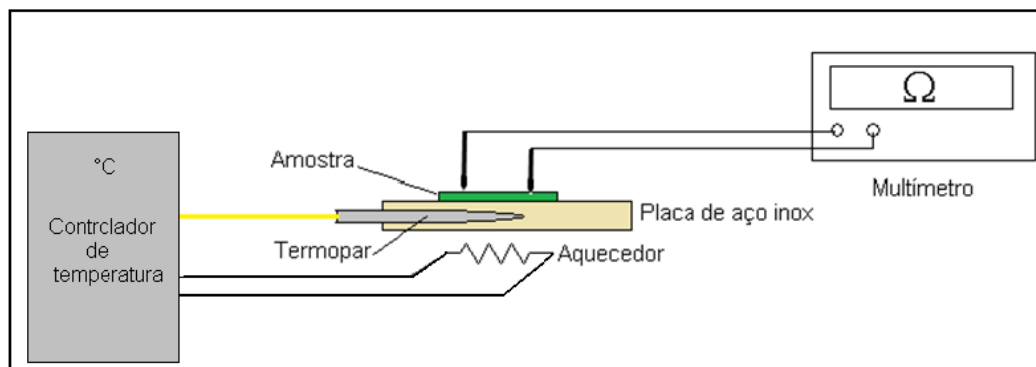


Figura 24 - Esquema simplificado do equipamento utilizado para caracterização elétrica (Rocha, 2017).

A condutividade foi calculada pela equação 3.2, para obter o valor da resistência em cada temperatura medida e da espessura da amostra.

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot t} \cdot \frac{L}{d} \quad (3.2)$$

Onde: $\sigma(T)$ é a condutividade elétrica da amostra, na temperatura T, em S/cm; $R(T)$ é a resistência elétrica, medida na amostra, na temperatura T, em Ω ; t é a espessura do filme, em cm; L corresponde à distância entre as pontas da sonda, em cm; d é a medida do diâmetro das extremidades das pontas, em cm.

De acordo com Rocha (2017) os valores de L e d são constantes, em função da estrutura física do sistema, sendo que L=1cm e d=0,1cm, a equação pode ser escrita como:

$$\sigma_{(T)} = \frac{1}{R_{(T)} \cdot t} \cdot 10 \quad (3.3)$$

O comportamento da condutividade em função da temperatura foi analisado graficamente e, utilizando a equação de Arrhenius (eq 3.4), foi calculada a energia de ativação do processo de condução.

$$\sigma_{(T)} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (3.4)$$

Onde: σ_0 é o fator pré-exponencial; E_a é a energia de ativação para transporte de carga; K é a Constante de Boltzmann cujo valor é $8,617 \times 10^{-5} \text{eV/K}$; T é a temperatura em Kelvin.

Para linearizar a equação e construir o gráfico realizou-se a seguinte transformação:

$$\ln \sigma(T) = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{KT}\right) \quad (3.5)$$

$$\ln \sigma(T) = \ln \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{K} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (3.6)$$

Através do gráfico y versus x, a energia de ativação pode ser obtida.

O material escolhido para substrato foi o vidro, a temperatura máxima utilizada para esta caracterização foi de 450°C para que não houvesse danos ao equipamento como, por exemplo, o substrato colar na base aquecedora por derretimento.

A resistência elétrica do filme foi medida num intervalo de temperatura entre 200 e 450°C. A temperatura foi elevada até 450°C, e aguardou-se 10 minutos para estabilizar, então realizou-se a leitura da resistência. O procedimento foi repetido com a diminuição de 25°C no valor da temperatura e 10 minutos de estabilização para realizar a próxima leitura.

A Figura 25 mostra fotografia do equipamento utilizado para medir temperatura, com a seguinte descrição: Controlador de processo (1), Relé de estado sólido (2), Contator (3), Disjuntor geral (4), Botoeira de controle geral (5), Botoeira para acionamento do circuito de potência (6).

A botoeira de controle permite ligar o sistema sem que o aquecedor seja ativado. É utilizada para permitir a configuração do controlador. A botoeira de

potência, quando acionada, permite o acionamento do aquecedor.

Para aquisição do valor de temperatura foi utilizado termopar tipo K.

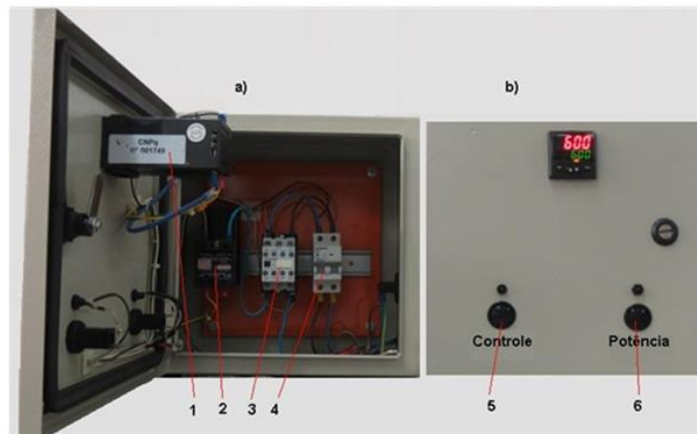


Figura 25 - Painel de controle do equipamento utilizado para caracterização elétrica: a) vista interior: (1) Controlador de processo, (2) Relé de estado sólido, (3) Contator, (4) Disjuntor geral; b) vista frontal do painel (5) Botoeira de controle geral, (6) Botoeira para acionamento do circuito de potência (Rocha, 2017).

3.2.4 Resistência de folha

O método de sonda de quatro pontas colineares foi utilizado para medir a resistividade dos filmes, por ser útil para realizar medições de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas, que são responsáveis por monitorar a corrente e a tensão, são contatos pontuais. Estas são geralmente montadas em um suporte com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras, como mostrado na Figura 26.

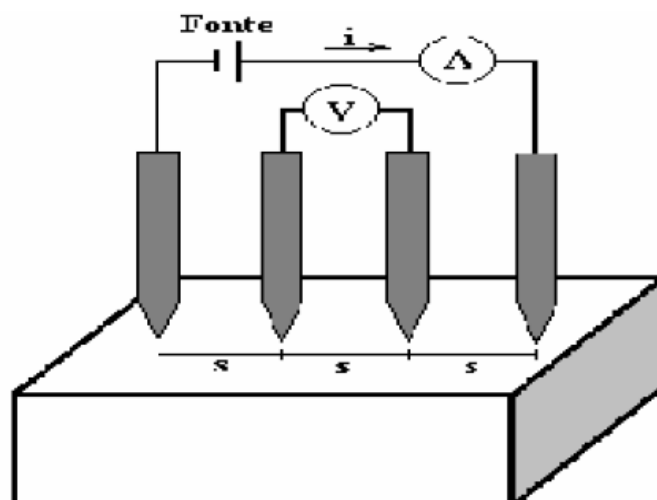


Figura 26 - Sistema para medir a resistividade por meio do método quatro pontas. A letra "S" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2002).

O sistema utilizado para medir a resistência de folha foi montado a partir de um circuito elétrico composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com a amostra sendo inserida na malha de realimentação, ver Figura 27.

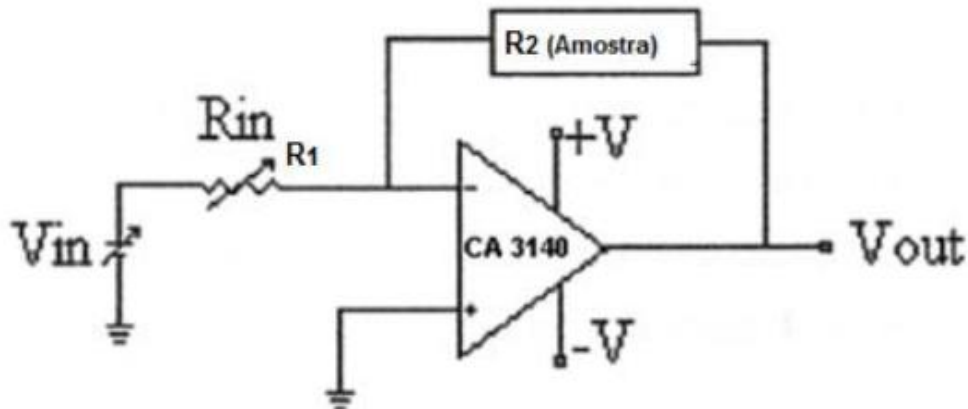


Figura 27 - Circuito de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade dos filmes OEF (Malvino A.P., 2000).

O circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para a alimentação um potenciômetro e conectores. Montagem disponível no LAMAV/UENF, ver Figura 28. O potenciômetro permite o controle da tensão de entrada do circuito (V_{in}). O valor de V_{in} é monitorado por um multímetro digital conectado aos terminais (1) e (2). A tensão de saída (V_{out}), que corresponde à tensão sobre a amostra (V_{am}), é monitorada através de outro multímetro, conectado aos terminais (2) e (3).

A resistência de entrada (R_{in}) é conectada aos terminais (A) e (B), a equação de um amplificador operacional para uma porta inversora é dada por:

$$V_{in} = I_{in}R_{in} \quad (3.7)$$

$$V_{out} = -I_{in}R_2 \text{ (Amostra)} \quad (3.8)$$

Mediante tratamentos matemáticos obtém:

$$V_{amostra} = V_{out} = -\frac{R_2}{R_{in}} * V_{in} \quad (3.9)$$

Como R_2 é a resistência do filme ($R_{amostra}$) e utilizando a lei de Ohm:

$$R_{amostra} = \rho \frac{l}{A} \quad (3.10)$$

$$V=R.I \quad (3.11)$$

Onde: V é a diferença de potencial elétrico (ou tensão, ou d.d.p.) medida em volt (V), I é a intensidade da corrente elétrica medida em ampère (A) e R é a resistência elétrica medida em ohm (Ω).

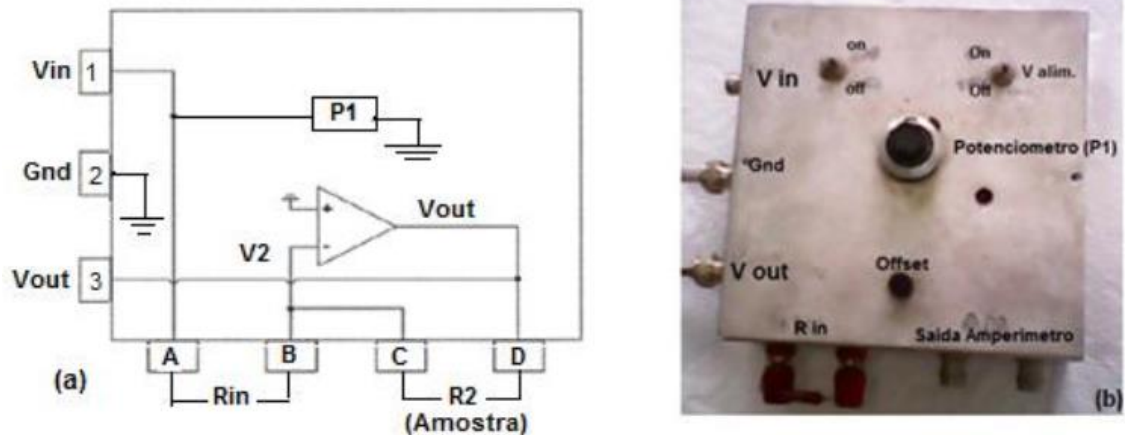


Figura 28 - Circuito eletrônico da caixa de medida(a)que contém o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado existente no LAMAV/UENF.

Fazendo $l=c$, ver Figura 29, pode-se determinar a resistência de folha (R_{sh}) como:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (3.12)$$

Onde: R_{sh} é a resistência de folha; ρ é a resistividade, t é a espessura.

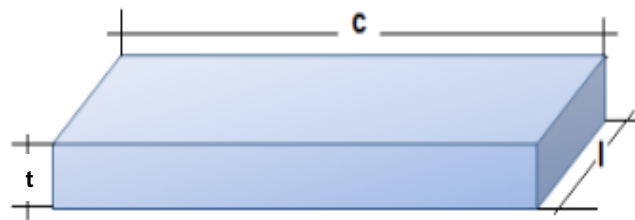


Figura 29 - Dimensões das características do filme.

3.2.5 Caracterização ótica

A caracterização ótica foi realizada pela avaliação da transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda (λ) da radiação incidente (luz), visando a determinação dos parâmetros óticos. A medida do espectro de transmitância ótica dos filmes finos de óxido de estanho dopado com flúor foi realizada pelo espectrofotômetro de feixe duplo, restringindo em dois feixes de radiação formados no espaço. Um passando pelo substrato de referência (sem o filme depositado) até o transdutor e o segundo feixe, ao mesmo tempo, passa através da amostra (substrato com o filme depositado) até o segundo transdutor. O modelo de espectrômetro utilizado foi o Spekord M500 UV-VIS disponível no LCQUI/CCT/UENF.

Um espectrômetro é um instrumento que dispõe de um sistema ótico que provoca a dispersão da radiação eletromagnética incidente e, através dele, pode-se medir a radiação transmitida em um certo comprimento de onda da faixa espectral. Um fotômetro destina-se a medir a intensidade da radiação transmitida em função do comprimento da onda de excitação. O conjunto de espectrômetro e fotômetro forma o espectrofotômetro, onde uma fonte de luz ultravioleta e uma fonte de luz visível incidem em um espelho que reflete as ondas em uma fenda e posteriormente numa rede de difração, mais uma vez a luz passa por uma fenda, depois por um filtro e é refletida por um espelho num semi-espelho que divide igualmente a luz. Uma parte dela incide sobre a referência, depois numa lente e finalmente é detectada. Ao mesmo tempo, a outra parte incide a amostra, numa lente e no detector. A Figura 30 representa um esquema de um espectrofotômetro (Faria Filho, 2012).

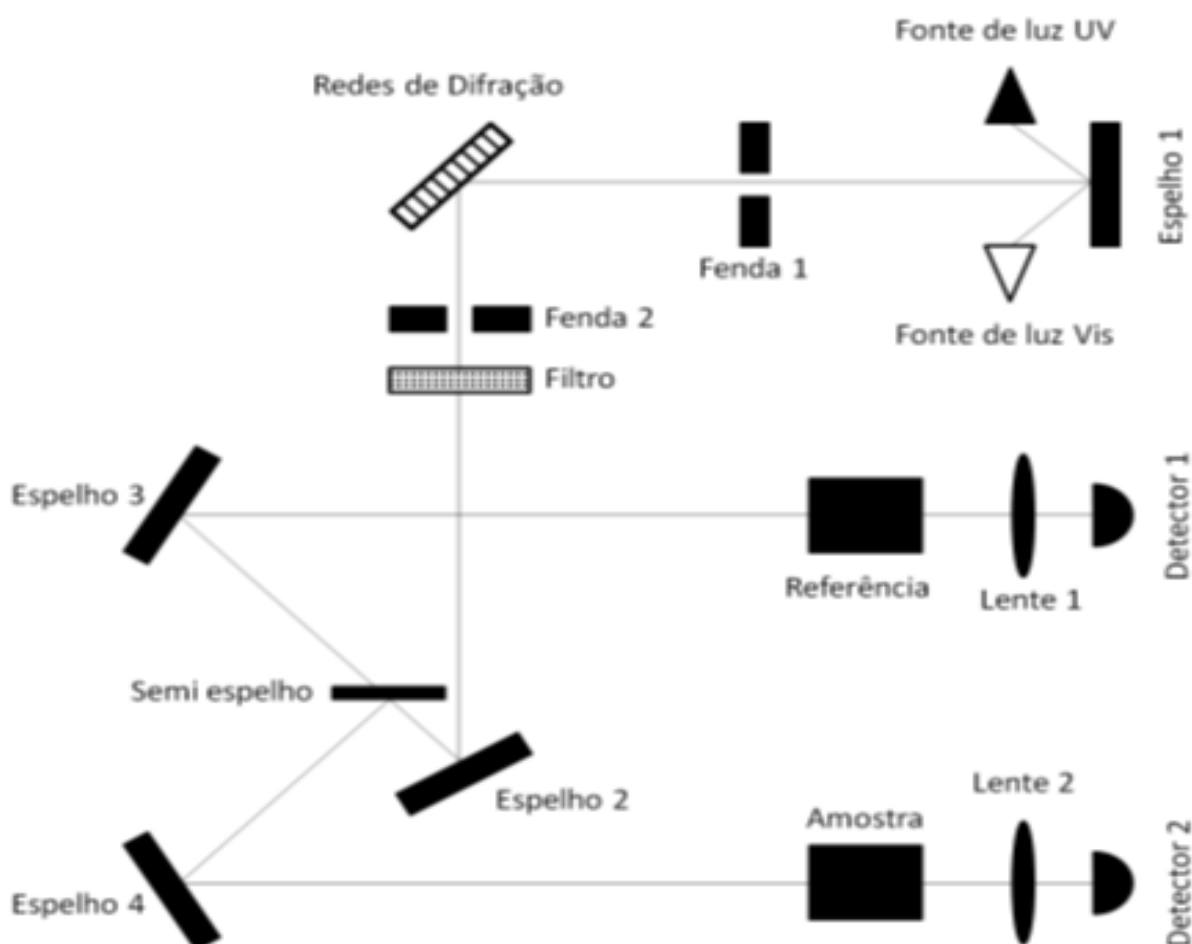


Figura 30 - Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo (Faria Filho, 2012).

Para o cálculo do “gap” ótico dos filmes foi utilizado o seguinte procedimento:

- 1) Primeiramente obteve-se o espectro de transmitância dos filmes, conforme exemplificado na Figura 31.

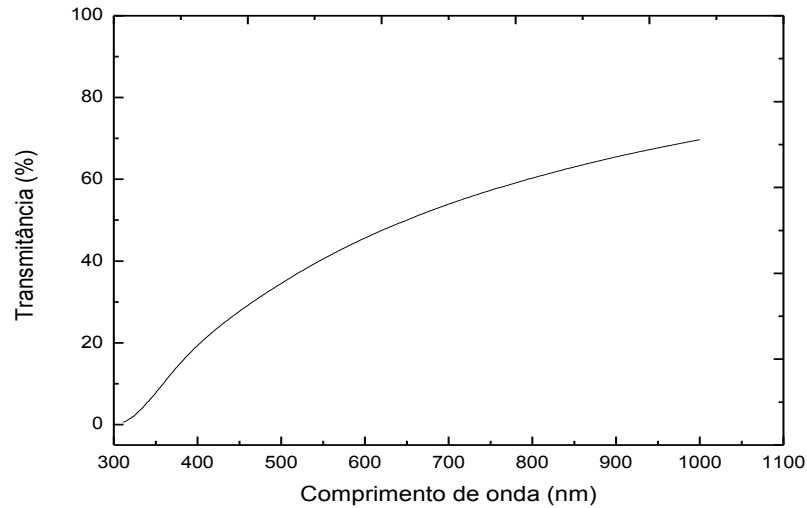


Figura 31 - Exemplo do espectro de transmitância de um filme de OEF depositado por *spray-pirólise*.

Sendo a transmitância (T_x) dada por:

$$\frac{I}{I_0} = T_x \quad (3.13)$$

Onde I é a intensidade da radiação incidente que passa pelo filme, I_0 é a intensidade da radiação emitida, sendo I/I_0 a transmitância (T_x), α é o coeficiente de absorção e (t) a espessura do filme. Trabalhando a expressão a fim de determinar o coeficiente de absorção (α), tem-se:

$$T_x = \exp(-\alpha t) \quad (3.14)$$

$$\ln T_x = \ln(\exp(-\alpha t)) \quad (3.15)$$

$$-\alpha = \frac{1}{t} \ln(T_x) \quad (3.16)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T_x}\right) \quad (3.17)$$

Depois de obtidos os valores de α (coeficiente de absorção) foi traçada a curva de $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$. Através da extrapolação da curva obtém-se os valores dos “gaps” óticos dos filmes, conforme exemplificado na Figura 32.

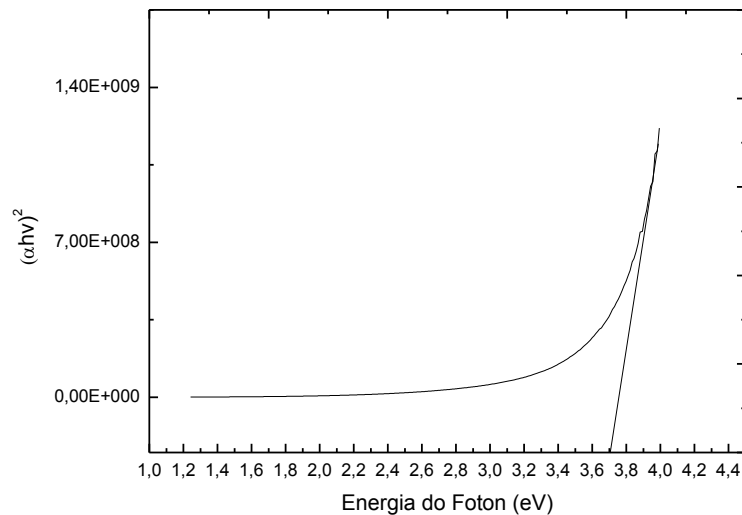


Figura 32 - Exemplo de gráfico de $(\alpha h\nu)^2 \times (h\nu)$ para cálculo do *gap* óptico de um filme de OEF depositado por *spray*-pirólise.

3.2.6 Figura de mérito

Devido à necessidade de otimização das propriedades elétricas e óticas do material em análise é comum o uso de Figura de mérito em condutores transparentes. Considerando a resistência de folha e os valores de transmitância ótica para o ponto intermediário de comprimento de onda para a região do espectro visível (550nm), pode-se utilizar a Figura de mérito mais empregada na literatura. Fauzia et al., (2017):

$$F_{tc} = \frac{T_x^{10}}{R_{sh}} \quad (3.18)$$

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (3.19)$$

A transmitância ótica é o T_x para o comprimento de onda a 550nm, R_{sh} é a resistência da folha do filme, pode ser definida por: ρ é a resistividade, t a espessura e a unidade é $(\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$.

Esta equação será utilizada neste trabalho para realizar a comparação entre os filmes depositados e valores citados na literatura Fauzia et al., (2017).

CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram realizadas deposições variando os parâmetros como fluxo da solução precursora, o tempo de deposição e a temperatura do substrato. Pôde se perceber que ao utilizar um fluxo de 0,5mL/min o substrato não ficou totalmente recoberto pelo filme. Já com um fluxo de 2,0mL/min ocorreram diversas trincas no filme. Por esse motivo foram descartados estes fluxos e adotado o fluxo de 1,0mL/min. Com relação ao tempo de deposição, 10 minutos foi o ideal, pois ao exceder este valor, o filme apresentava baixa aderência ao substrato. Já para a temperatura de substrato foi reduzida para 300°C observaram-se trincas nos filmes e para 400°C o substrato também não foi totalmente recoberto pelo filme.

Assim sendo, observa-se que todos os filmes foram depositados a 10 minutos, com fluxo 1mL/min e temperatura de substrato de 350°C e variou-se a concentração da dopagem com Flúor de 0 a 25%at.

4.1 Propriedades estruturais

A caracterização estrutural realizada por difração de raios X (DRX) apresentou a intensidade dos picos característicos das fases pertencentes aos filmes de OEF.

4.1.1 Análise do efeito da concentração de dopagem

Os difratogramas de raios X para os filmes de OEF dopados com 0, 5, 10, 15, 20 e 25%at. de Flúor são apresentados nas Figuras 33 a 38.

Para todos os difratogramas os picos foram identificados como sendo da estrutura básica do óxido de estanho (SnO_2), verificados através do padrão JCDPS #01-077-0452 (Anexo I). Foi observado para todas as concentrações de dopagem analisadas que o pico mais intenso foi (110), com $2\theta=26,487$ graus.

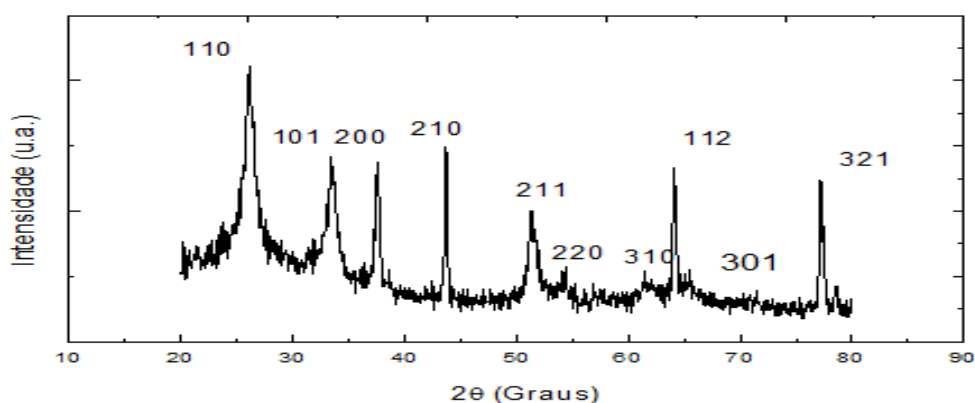


Figura 33 - Difratograma de raios X de filme de OE intrínseco.

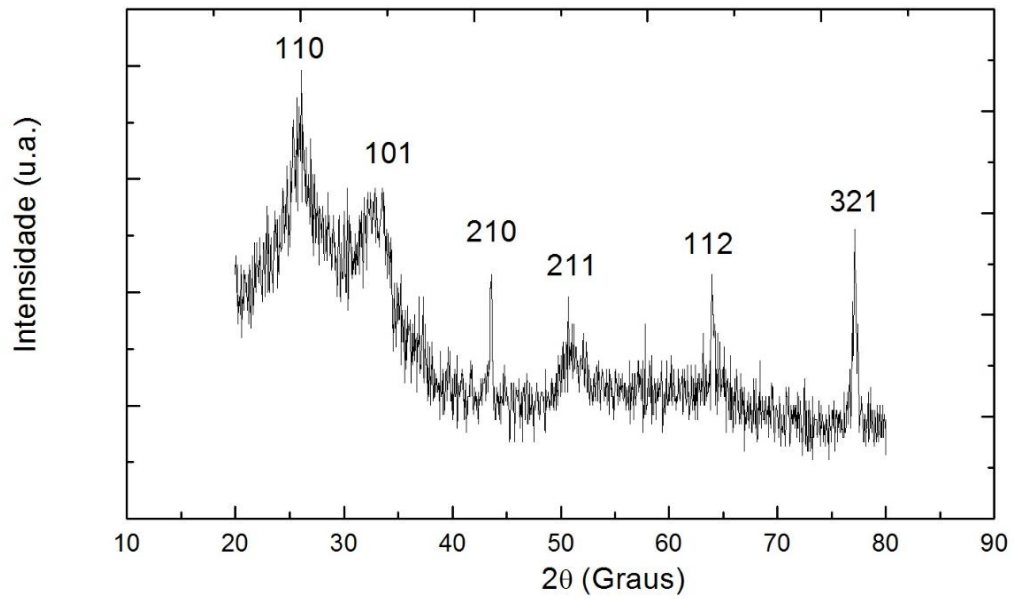


Figura 34 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 5%at. de flúor.

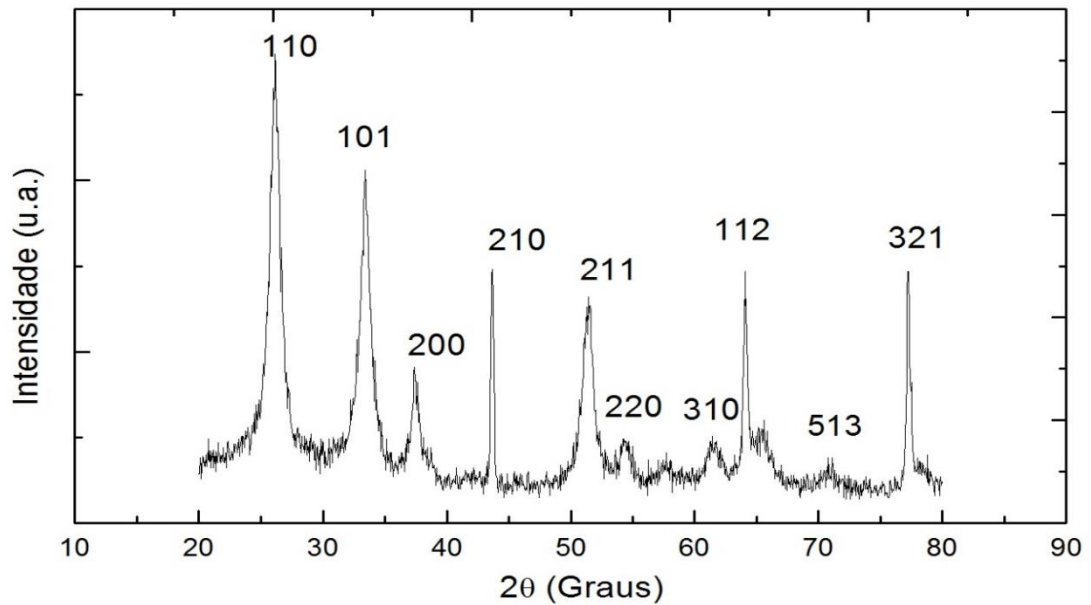


Figura 35 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 10%at. de flúor.

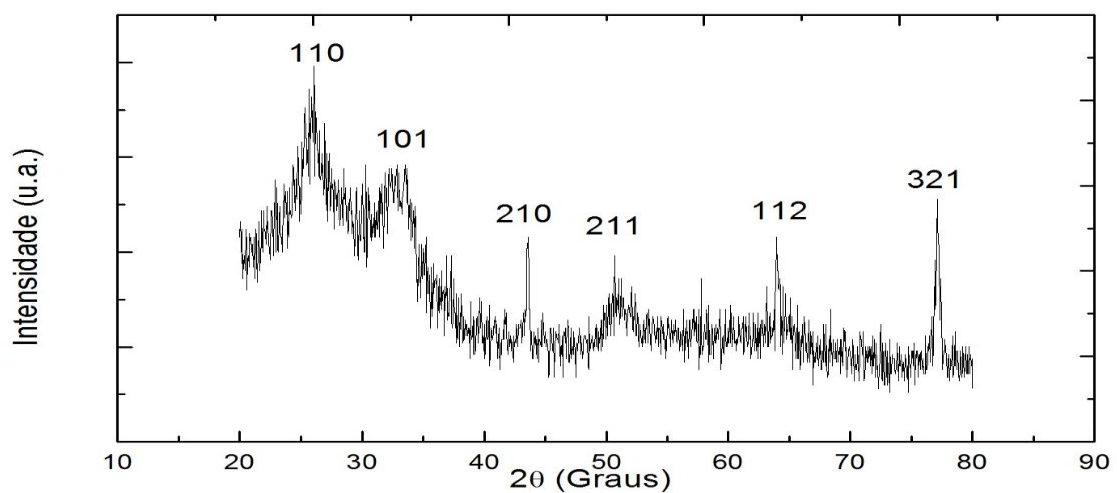


Figura 36 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 15%at. de flúor.

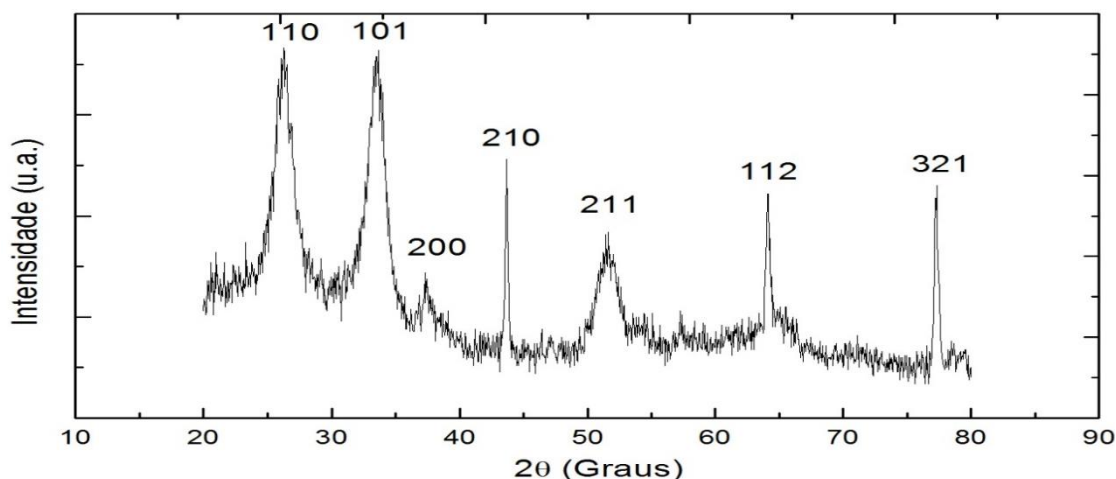


Figura 37 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 20%at. de flúor.

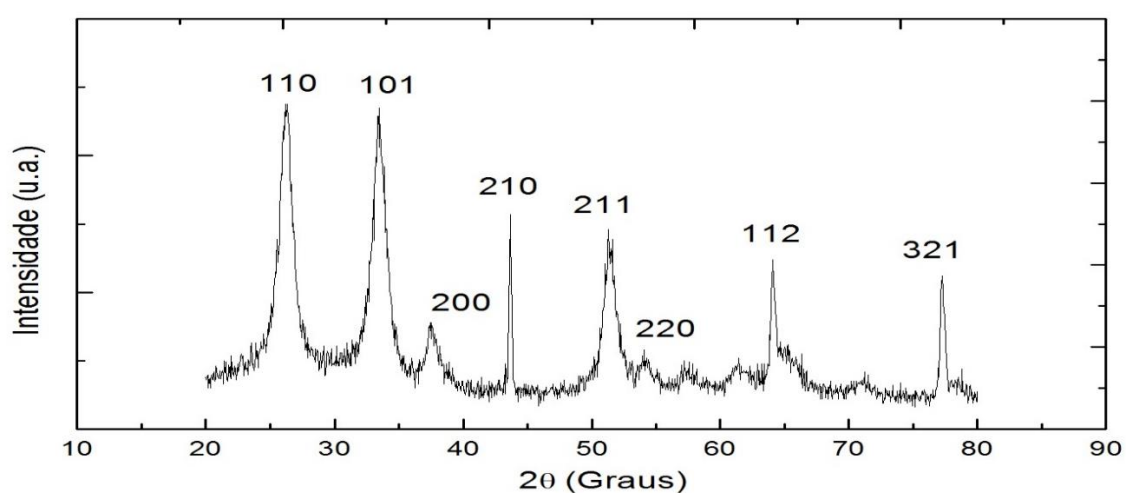


Figura 38 - Difratoograma de raios X de filme de OEF dopado com 25%at. de flúor.

Alguns difratogramas apresentaram um nível de ruído maior, provavelmente devido ao posicionamento da amostra no suporte do equipamento. Este nível de ruído mais elevado, também pode explicar a dificuldade de visualização de alguns picos, particularmente nas Figuras 34 e 36.

Conclui-se que os filmes são policristalinos e apresentam a estrutura tetragonal da cassiterita (SnO_2). Os efeitos da dopagem nos difratogramas, só podem ser destacados a partir de processamento matemático dos mesmos, como por exemplo utilizando o método de Rietveld (Sasaki 2017).

4.1.2 Análise do tamanho de cristalito

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito para o pico difratado de maior intensidade dos filmes de OEF, depositados na temperatura de 350°C com fluxo de deposição da solução precursora de $1\text{mL}/\text{min}$, tempo de deposição de 10 minutos

e variação da concentração de dopagem, ou seja, pico (110) com $2\theta \approx 26,487$ graus. Nestes cálculos foi utilizada a equação de Scherrer (equação 3.1).

O dopante Flúor tende a segregar para o contorno de grão limitando seu crescimento, sendo assim pode-se esperar uma redução do tamanho do cristalito com o aumento da concentração do dopante, até ser atingido o limite de solubilidade.

Os valores encontrados para o tamanho de cristalito estão na Tabela 6, onde pode-se observar que os valores do tamanho do cristalito variaram entre 6,55 e 32,42nm.

De acordo com Supriyono et al., (2015) o tamanho de cristalito para filmes de OEF depositados, pela técnica *spray*-pirólise, variaram de 17-54nm. Portanto, os valores obtidos no presente trabalho estão na mesma ordem de grandeza.

Tabela 6 - Tamanho do Cristalito.

Filmes (%at.)	Posição 2θ	Posição θ	FWHM	Cos radianos(θ)	Radianos FWHM	D (Å)	D (nm)
0	26,0729	13,0364	0,492	0,97422676	0,008587	165,741	16,5741
5	26,1837	13,0918	0,5904	0,974008197	0,010304	138,148	13,8148
10	26,1928	13,0964	0,7872	0,973990206	0,013739	103,613	10,3613
15	26,7180	13,359	1,2460	0,972941464	0,021747	65,5315	6,55315
20	26,1780	13,089	0,2516	0,974021439	0,004391	324,172	32,4172
25	26,3125	13,1562	0,5904	0,973752984	0,010304	138,184	13,8184

4.2 Propriedades morfológicas

Para a caracterização morfológica foi utilizada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal) em amostras de filmes de OEF obtidos com a variação da dopagem de flúor.

4.2.1 Efeito da dopagem na morfologia dos filmes de OEF

As Figuras 39 a 41 apresentam as micrografias de topo para filmes de OEF dopados com 0, 5, 10, 15, 20 e 25%at. de flúor, nos aumentos de 216 e 10682 vezes, respectivamente.

Estas micrografias indicam que os filmes têm uma superfície homogênea e sem trincas.

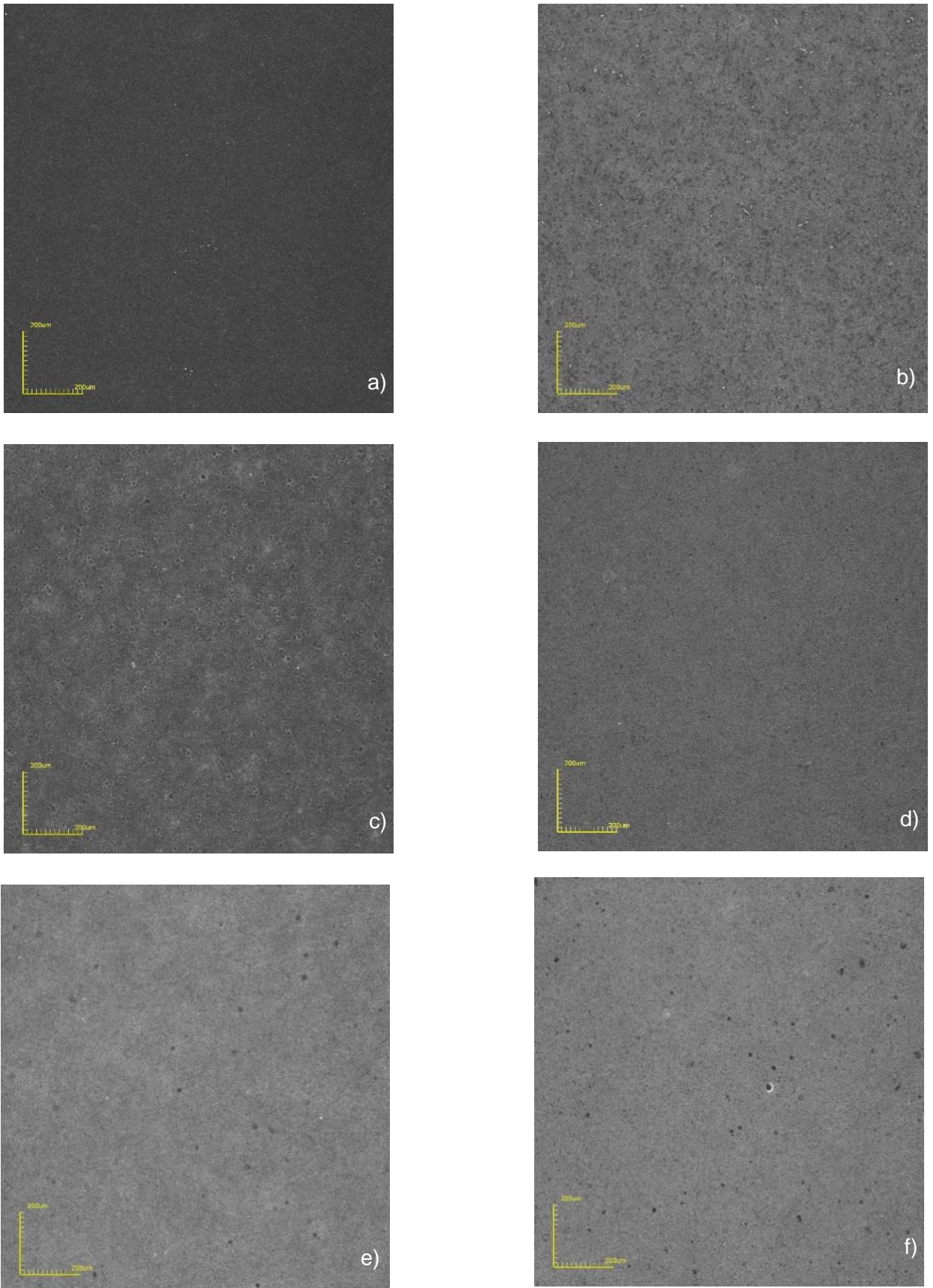


Figura 39 - Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x216. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.

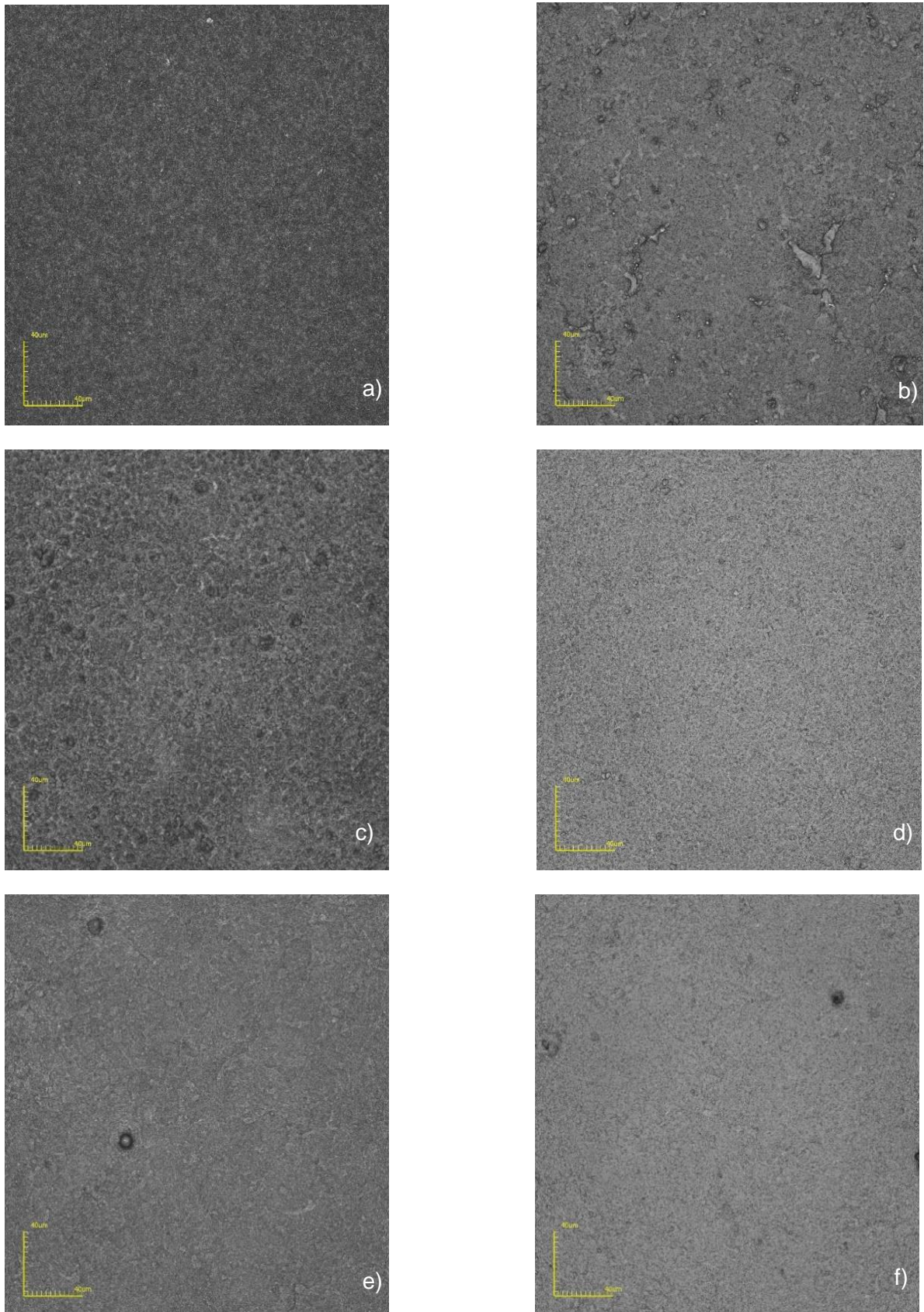


Figura 40 - Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x1075. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.

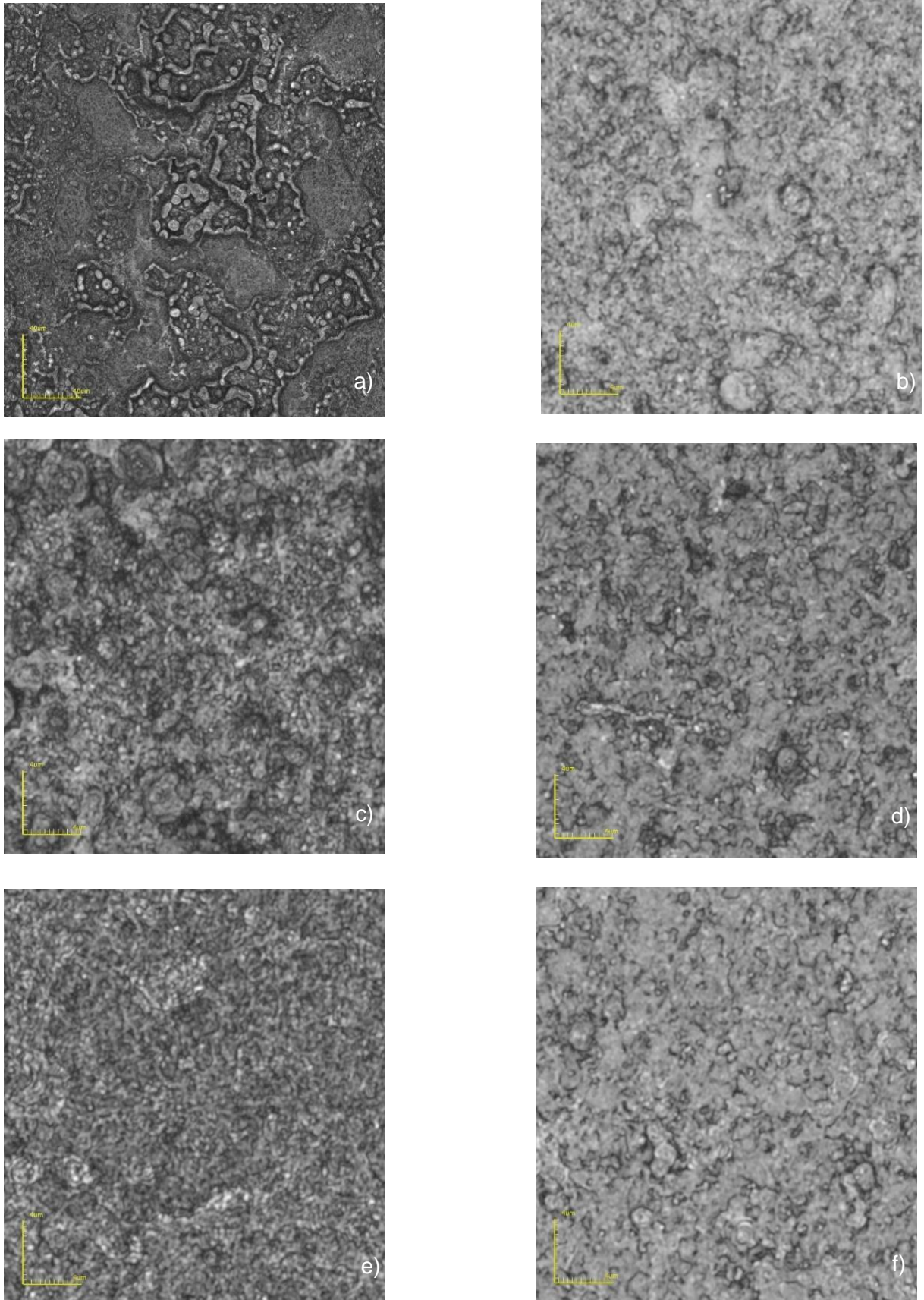


Figura 41 - Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x10682. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.

Pode ser visualizado na Figura 42 que os filmes dopados são menos rugosos que o intrínseco. Logo, a dopagem do filme influencia no aspecto da morfologia nas superfícies dos filmes. Pode ser observado na Tabela 7 a rugosidade dos filmes de OEF dopados com 0, 5, 10, 15, 20 e 25%at. de flúor.

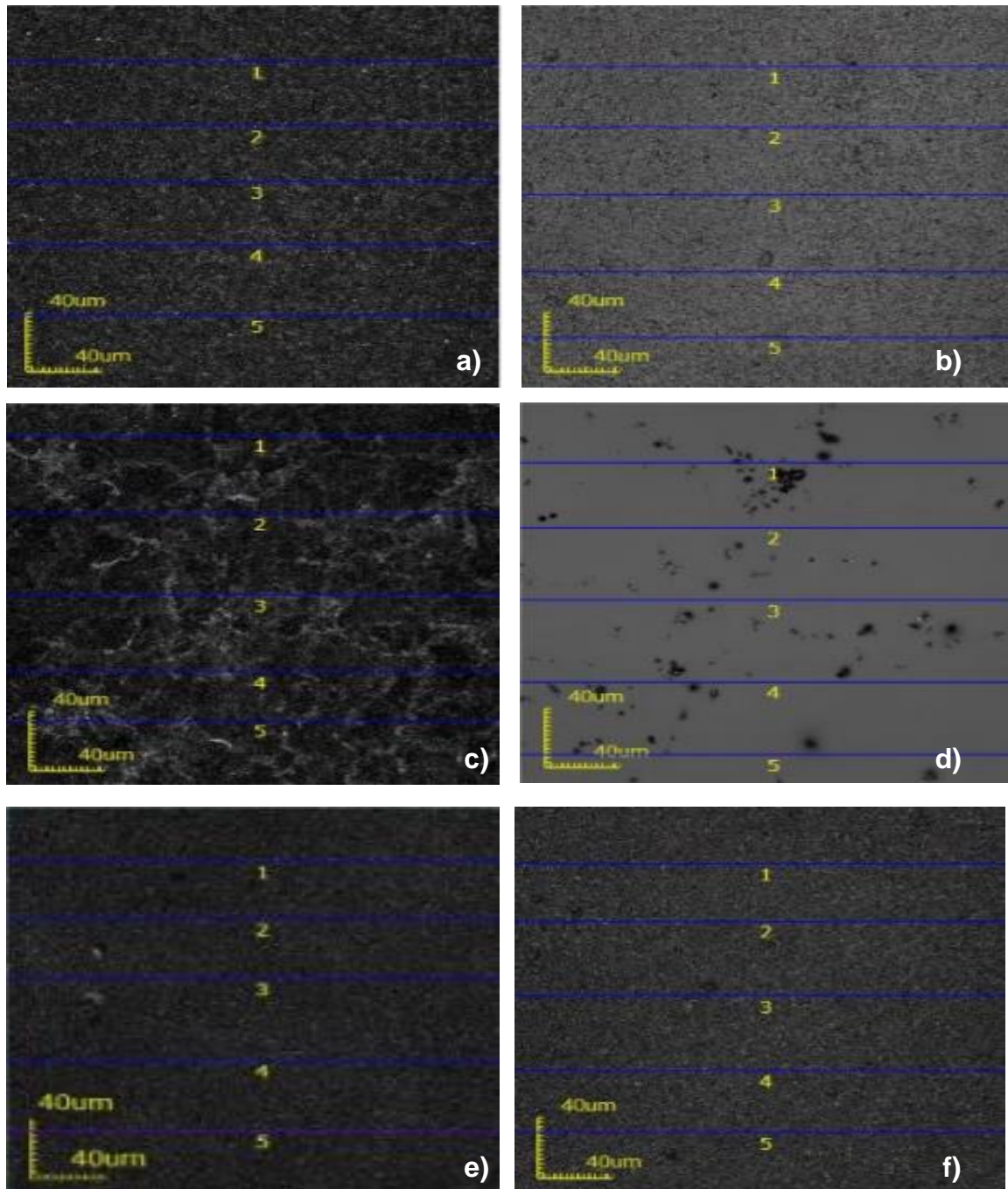


Figura 42- Micrografias dos filmes de OEF com aumento de x1075. a) OE; b) OEF 5%; c) OEF 10%; d) OEF 15%; e) OEF 20% f) OEF 25%at.

Tabela 7 – Rugosidade

Filmes	Ra 1	Ra 2	Ra 3	Ra 4	Ra 5	Média	Desvio-padrão	Sigma
0	0,111	0,119	0,115	0,119	0,118	0,116	0,00344	0,003
5	0,058	0,056	0,060	0,061	0,058	0,059	0,00195	0,001
10	0,100	0,115	0,085	0,120	0,129	0,110	0,0174	0,017
15	0,003	0,001	0,001	0,003	0,003	0,003	0,0011	0,001
20	0,053	0,055	0,054	0,053	0,059	0,548	0,00249	0,002
25	0,072	0,074	0,069	0,080	0,079	0,074	0,00466	0,004

4.2.2 Efeito da dopagem na espessura dos filmes de OEF

Para medir a espessura dos filmes OEF foram realizadas micrografias da secção transversal das amostras com a utilização do microscópio Confocal. Pode-se observar exemplo dessa imagem na Figura 43 do filme depositado a 350°C, 20%at., com tempo de deposição 10min e fluxo da solução precursora 1mL/min.

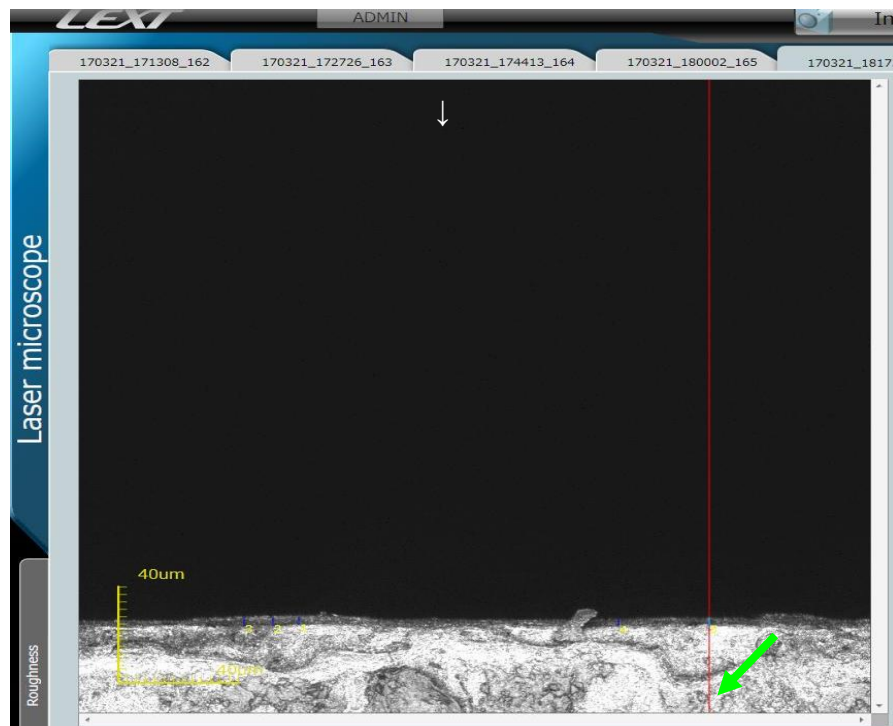


Figura 43 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal do filme de OEF 20%at.

Pode-se observar na Tabela 8 que os filmes dopados apresentam uma espessura mais elevada, fato que pode estar relacionado com uma menor viscosidade da solução precursora decorrente da adição do dopante, já que as demais condições de deposição foram mantidas.

Tabela 8 – Espessura em μm de filmes OEF.

Filmes (%at)	Espessura (μm)
0	2,515
5	3,521
10	3,563
15	3,018
20	3,521
25	3,207

4.3 Propriedades elétricas

4.3.1 Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida em função da concentração de dopagem dos filmes OEF

Na Figura 44 observa-se a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida (em graus Kelvin) para filmes OEF. Pode-se perceber que o filme OEF 15%at. apresenta maior condutividade elétrica em toda faixa de temperatura analisada.

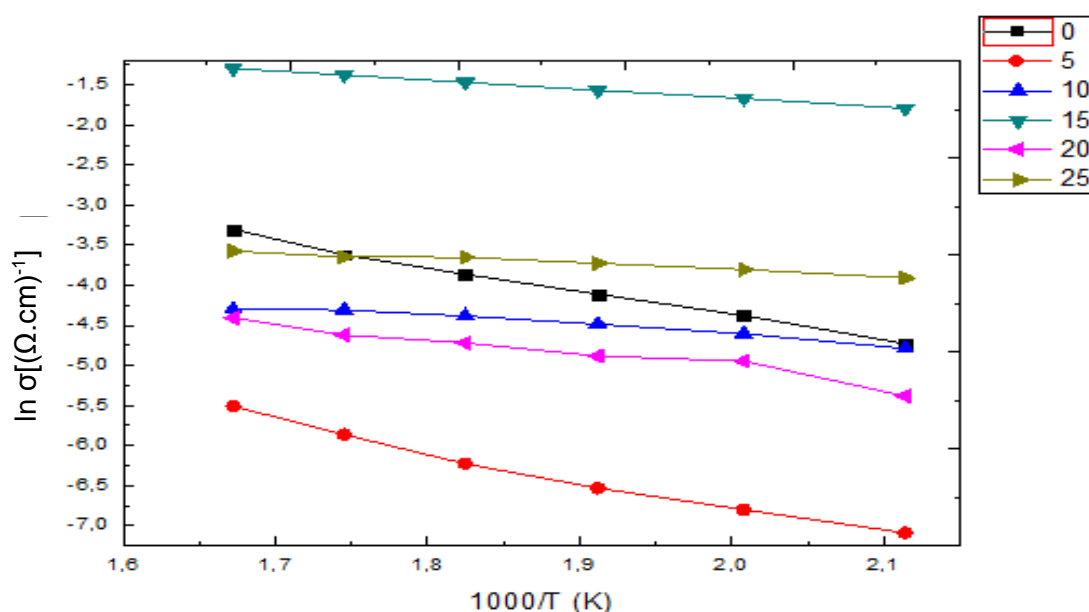


Figura 44 - Gráfico da variação condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes OEF depositados por *spray-pirólise*.

Pela análise da Figura 44 pode-se constatar que os filmes depositados reduzem sua condutividade com a diminuição da temperatura de medida, confirmando o comportamento característico de um material semiconductor.

Por meio dos valores da energia de ativação dos filmes apresentados na Tabela 9, pode-se observar uma variação do seu valor com o aumento da dopagem com flúor. Os valores obtidos para o coeficiente de regressão linear indicam que na faixa de temperatura analisada existe apenas uma energia de ativação, ou seja, apenas um mecanismo dominante para o processo de condução elétrica.

Tabela 9 - Energias de ativação para filmes OEF variando a dopagem de substrato.

Filme (%)	Energia de Ativação (eV)	Coeficiente de Regressão Linear (R)
0	0,269	0,9945
5	0,305	0,9795
10	0,097	0,9477
15	0,098	0,9997
20	0,169	0,9316
25	0,063	0,9650

Na Tabela 9, a energia de ativação dos filmes teve como média 0,16eV. No trabalho de Consonni et al., (2012) a energia de ativação obtida para filmes OEF foi cerca de 0,30eV, utilizando a técnica *spray-pirólise*.

4.3.2 Resistência de folha

4.3.2.1 Variação da resistência de folha em função da concentração de dopagem dos filmes de OEF

Na Figura 45 deve-se ressaltar que para cada filme OEF preparado nas diferentes concentrações de dopagem foram realizadas 10 medidas em posições distintas do substrato, sendo apresentados no gráfico os valores médios com as suas respectivas barras de erro.

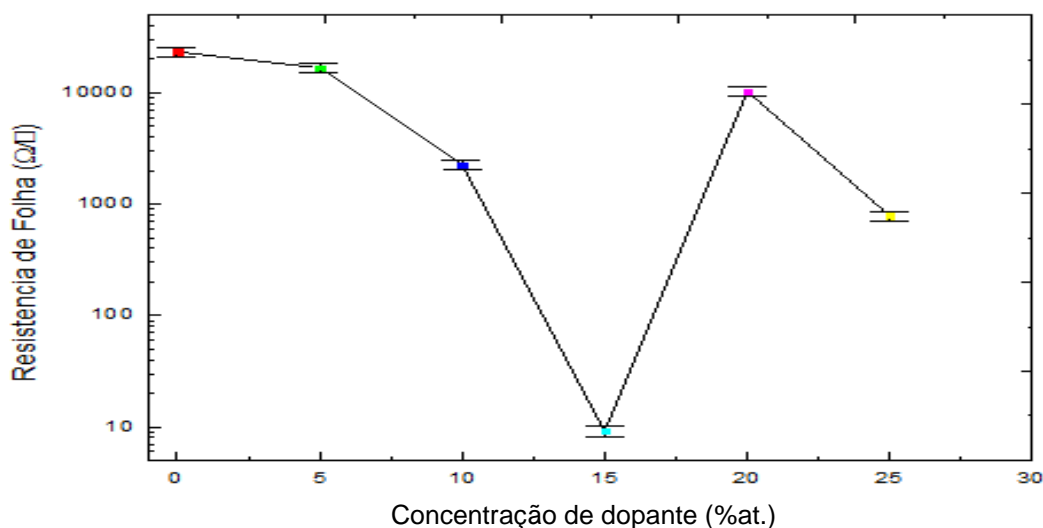


Figura 45 – Variação da resistência de folha de filmes de OEF em função da concentração de dopante em %at.

A resistência de folha (R_{sh}) está relacionada com a concentração de dopagem adotada na deposição, ou seja, observa-se que o filme OEF 15% apresentou o menor valor de R_{sh} . Fica evidenciado que a dopagem influencia nas propriedades elétricas dos filmes. A Tabela 10 apresenta os valores de resistência de folha dos filmes OEF depositados, bem como os respectivos valores de resistividade elétrica.

Tabela 10 – Resistência de folha dos filmes de 0, 5, 10, 15, 20 e 25%at.

Filmes (%)	Resistência de folha (Ω/\square)	Resistividade ($\Omega.cm$)
0	23290	5,86
5	16660	5,86
10	2240	0,80
15	9,16	$2,76 \times 10^{-3}$
20	10270	3,62
25	782,12	2,51

A Tabela 10 mostra que o filme OEF 15%at. apresenta o menor valor de resistência de folha, indicando uma incorporação efetiva do dopante na forma de dopagem substitucional. Os valores de R_{sh} e ρ obtidos para os filmes OEF de 20 e 25%at. foram superiores aos dos filmes OEF 15%at., resultado que pode indicar que o limite de solubilidade para o F no SnO_2 foi atingido.

Comparando com a literatura, o resultado foi excelente pois Ren et al., (2011) obtiveram $8\Omega/\square$, Supryono et al., (2015) obtiveram $17.8\Omega/\square$ e Muthukumar et al., (2013) obtiveram $15,6\Omega/\square$ e que comercialmente os melhores OCT disponíveis apresentam R_{sh} entre 1 e $10\Omega/\square$.

4.4 Propriedades óticas

A propriedade ótica medida nos filmes OEF foi a transmitância. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimentos de onda entre 300 a 1000nm. Para análise do coeficiente de absorção foram considerados valores de transmitância ótica para um valor intermediário de comprimento de onda na região do espectro do visível, ou seja, 550nm.

4.4.1 Variação da transmitância em função da concentração de dopagem com flúor nos filmes

A Figura 46 apresenta as curvas de transmitâncias em função do comprimento de onda obtidas para filmes OE/OEF em diferentes concentrações de dopagem. A partir destas curvas foram calculados a transmitância, o *gap* ótico e o coeficiente de absorção.

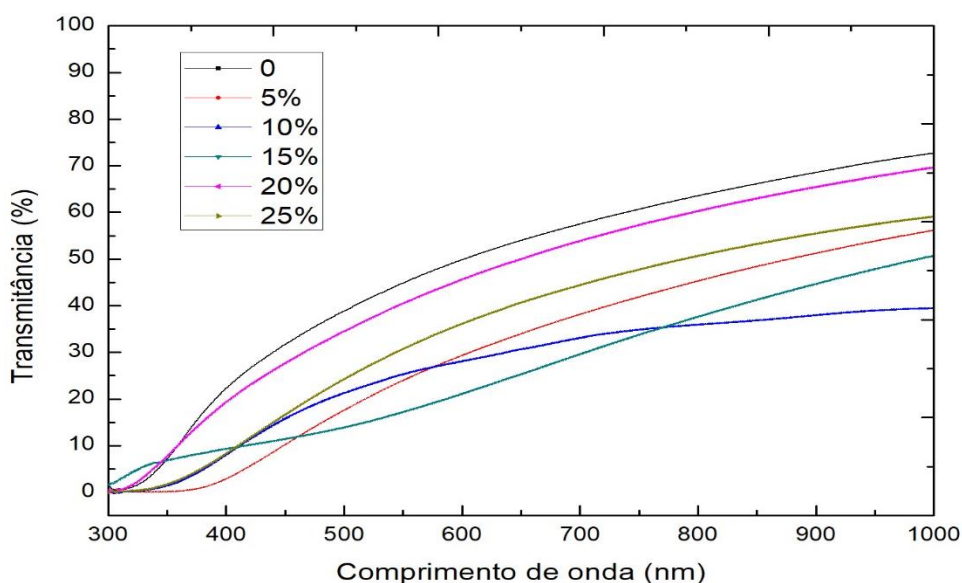


Figura 46 - Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes OEF.

Na Figura 46 pode-se observar que a dopagem com flúor reduz a transmitância ótica dos filmes em relação a do filme intrínseco considerando que os valores apresentados na Tabela 11 foram obtidos em um comprimento de onda de 550nm.

Tabela 11 - Transmitância ótica no comprimento de onda de 550nm para filmes OEF em função da concentração de dopagem com Flúor em (%at.).

Filme	Transmitância (%)
0	45
5	24
10	25
15	17
20	40
25	30

Inicialmente, para dopagens de até 15%at. esta redução é proporcional ao aumento da concentração do dopante. Este comportamento está associado a relação de centros absorvedores com a incorporação de flúor na rede. O elemento químico flúor contribui fortemente com o aumento da condutividade, porém, causa uma diminuição muito desfavorável da transmitância na faixa do comprimento de onda da luz visível (Lessmann e Hummelgen, 2004).

Entretanto, para dopagens nas concentrações de 20 e 25%at. ocorre uma elevação da transmitância em relação a dos filmes OEF dopados com concentrações de 5-15%at., embora as transmitâncias sejam inferiores às do filme intrínseco. Tal comportamento deve ser objeto de investigação futura.

4.4.2 Cálculo do *gap* ótico

O valor de *gap* ótico ou da banda proibida pode ser definido como a distância entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução. Quanto menor o *gap* de energia mais fácil a transição da banda de valência para a banda de condução a partir de uma fonte de excitação (Ashcroft e Mermin, 1976). No entanto, deve-se ressaltar que a dopagem com flúor introduz níveis doadores na banda proibida do material, proporcionando a formação de um semicondutor extrínseco do tipo n.

Foi analisada a relação entre o valor de *gap* ótico com nível de dopagem dos filmes OEF.

4.4.2.1 - Variação do *gap* ótico em função da concentração de dopagem de flúor nos filmes OEF

Os filmes foram depositados com fluxo de 1 mL/min, no tempo de 10 min e na temperatura de 350°C. A Figura 47 ilustra o procedimento utilizado na determinação do *gap* ótico do filme OEF 15%at.

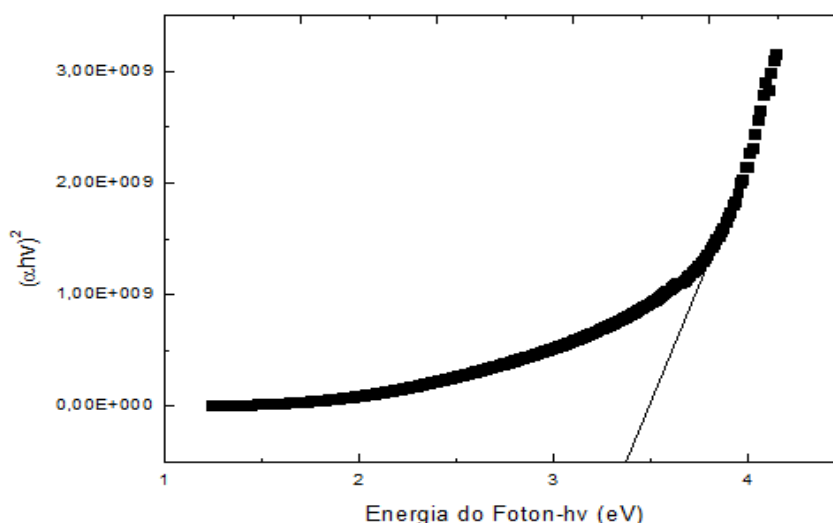


Figura 47 – Ilustração do procedimento utilizado na determinação do *gap* ótico do filme OEF 15%at.

A Tabela 12 mostra os valores obtidos do *gap* ótico dos filmes OE intrínseco e OEF 5, 10, 15, 20 e 25%at, sendo a variação de 3,04 a 3,40eV. Percebe-se que existe um aumento da energia do *gap* ótico ao aumentar a dopagem do flúor. Os valores encontrados por Tran et al., (2015) para filmes OEF depositados por sol-gel foram de 3,66 a 3,91eV, tendo sido também observada a elevação do valor do *gap* ótico com a concentração de dopagem. Esta elevação do valor do *gap* ótico dos filmes OEF em relação ao filme intrínseco pode ser explicada pelo efeito Burstein-Moss (Yoon et al.,1997).

Tabela 12 - Variação do *gap* ótico em função da concentração de dopagem do flúor nos filmes.

Filme (%at. F)	<i>Gap</i> ótico (eV)
0	3,04
5	3,09
10	3,36
15	3,37
20	3,38
25	3,40

4.4.3 - Coeficiente de absorção

A Tabela 13 apresenta os valores encontrados para os coeficientes de absorção dos filmes OEF em diferentes concentrações de dopagem, para o comprimento de onda de 550 nm, tendo sido utilizada no cálculo a equação 3.17.

Tabela 13 - Valores dos coeficientes de absorção para filmes OEF depositados em diferentes concentrações de dopagens.

Filme (%at)	Coeficiente de absorção (cm^{-1})
0	$3,192 \times 10^3$
5	$4,065 \times 10^3$
10	$3,858 \times 10^3$
15	$5,828 \times 10^3$
20	$2,566 \times 10^3$
25	$3,681 \times 10^3$

Observa-se que o coeficiente de absorção teve uma variação significativa com a concentração de dopante. Pode-se verificar, que os valores obtidos se encontram na mesma ordem de grandeza. Entretanto, estes valores são elevados e indicam que os filmes produzidos são absorvedores, característica que não é adequada para um filme destinado a aplicação como óxido condutor transparente. A elevação da transmitância dos filmes pode ser obtida pela otimização das condições de deposição ou de tratamento térmico dos filmes.

4.5 - Figura de mérito

Para análise da figura de mérito foi utilizada a equação 3.18, que foi a mais encontrada na literatura consultada, ver por exemplo, Fauzia et al., (2017).

Com a variação da concentração de dopagem na deposição dos filmes OEF, ocorreu variação nos valores de resistência de folha e transmitância ótica. Assim sendo, os valores encontrados para figura de mérito, ver item 3.2.6, serão utilizados para discussão em função da concentração do dopante, ver Tabela 14.

Tabela 14 - Figura de mérito dos filmes OEF depositados em função da concentração de dopagem.

Filme (%)	Rsh(Ω/\square)	T(%)	Ftc (Ω/cm^2) ⁻¹
0	23290	45	$1,46 \times 10^{-8}$
5	16660	24	$3,80 \times 10^{-11}$
10	2240	25	$4,25 \times 10^{-10}$
15	9,16	17	$2,20 \times 10^{-9}$
20	10270	40	$1,02 \times 10^{-8}$
25	782,123	30	$7,54 \times 10^{-9}$

De acordo com Muthukumar et al., (2013) o valor encontrado foi $2,3 \times 10^3 (\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$, para filmes OEF depositados pela técnica *spray-pirólise*.

Existe um compromisso entre as propriedades elétricas e óticas dos filmes depositados. Assim, demonstra ser bastante útil a definição de uma figura de mérito que avalie o desempenho opto eletrônico dos filmes. Destaca-se que o filme com menor resistência de folha equivale a menor transmitância resultando numa fraca figura de mérito indicando a necessidade pela busca de um conjunto de parâmetros de deposição mais adequado para viabilizar a aplicação dos filmes OEF como OCT.

CAPITULO 5 - CONCLUSÕES

5.1 – Conclusões

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho demonstram que é possível por meio da técnica *spray*-pirólise produzir filmes de óxido de estanho dopados com flúor (OEF). Adicionalmente, deve ser destacada a simplicidade e eficiência da técnica.

Com base nos resultados obtidos para filmes OEF depositados com fluxo de 1 ml/min, tempo de deposição de 10 min, temperatura do substrato de 350, concentração molar de 0,025M e pressão a 1,5 kgf/cm² e variando-se a concentração de dopagem com Flúor observou-se forte influência deste parâmetro nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes OEF.

Na caracterização estrutural por DRX observou-se que os filmes são policristalinos com a estrutura da cassiterita e o pico de maior intensidade para todos os filmes OEF foi (110). Os tamanhos de cristalito variaram entre 6,55 e 32,41nm.

As micrografias obtidas por microscopia Confocal da morfologia da superfície para todos os filmes OEF depositados apresentam aspecto superficial uniforme, homogêneo e sem trincas. O valor médio encontrado para a espessura dos filmes foi de 3,224µm.

Os filmes depositados apresentaram energia de ativação do processo de condução elétrica variando entre 0,063 e 0,305eV. A resistência de folha dos filmes também foi influenciada pela concentração de dopagem. O filme OEF15%at. apresentou o menor valor com 9,16Ω/□ e a resistividade elétrica variou de 2,76x10⁻³ a 5,86Ω.cm.

A transmitância ótica dos filmes foi fortemente influenciada pela concentração de dopagem utilizada na preparação da solução precursora variando entre 17 e 45% para o comprimento de onda de 550nm. Assim, pode-se concluir que com a dopagem do flúor a transmitância ótica dos filmes é reduzida em relação a do filme intrínseco. Os valores encontrados pelo *gap* ótico variaram entre 3,04 e 3,40eV, apresentando uma elevação com o aumento da concentração de dopante, conforme previsto pelo efeito Burstein-Moss. Os valores do coeficiente de absorção variaram entre 2,56 a 5,82x10³ cm⁻¹ e são característicos para filmes fortemente absorvedores, resultado que dificulta sua aplicação como OCT.

De modo geral, o filme OEF 20%at. apresentaram-se sem trincas, com transmitância de 40% no comprimento de onda a 550nm e resistência de folha com $10270\Omega/\square$, valores que resultam em uma figura de mérito de $1,02 \times 10^{-8}(\Omega/\text{cm}^2)^{-1}$.

Entretanto, os resultados apresentados nesta dissertação demonstram a necessidade de otimizar condições de deposição dos filmes OEF para viabilizar aplicação como óxido condutor transparente.

CAPITULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo da influência de tratamentos térmicos sobre as propriedades dos filmes OEF.
- Através do efeito Hall, realizar medidas para identificação se os filmes extrínsecos produzidos são do tipo p ou n e medir a mobilidade e a concentração dos portadores.
- Depositar e caracterizar filmes de OEF utilizando substrato de quartzo, visando melhor resposta quanto à caracterização ótica.
- Otimização do conjunto de parâmetros de deposição como a temperatura de substrato, o fluxo da solução precursora e sais precursores, para viabilizar a aplicação dos filmes OEF como OCT.

CAPITULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdala, Vitor (2015) Custo da energia elétrica aumenta 60% em 12 meses. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/04-2015/custo-da-energia-eletrica-aumenta-60-em-12-meses>>. Acesso em: 26 fev. 2016.

Abdelkrim, A., Rahmane, S., Abdelouahab, O., Abdelmalek, N., Brahim, G., (2016) Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by *spray* pyrolysis. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127, 5, 2653-2658.

Ashcroft, N. W., Mermin, N.D., (1976) *Solid State Physics*, Ed. Holt New York.

Bagnalli, D. M., Boreland, M., (2008) Photovoltaic technologies. *Energy Policy*, 36, p. 4390–4396.

Banyamin, Z. Y., Kelly, P. J., West, G., Boardman, Jeffery., (2014) Electrical and optical properties of fluorine doped tin oxide thin films prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings*, 4, 4, 732-746.

Bunshah, R. F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, New Jersey 1994.

Canestraro, C., da Silva, M. Silva, A.F., Oliveira, M., Valaski, R., David, D., & Pepe, I. (2008). Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide. *Applied Surface Science*, v. 255, 1874 - 1879.

Carreira, H. W., (2007) Aplicação do modo de nanolitografia de um microscópio de força atômica para a estruturação de superfícies. 115 . Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Chopra, K. I., Major, S., Pandya D. k., (1983) Transparent conductors — A status review. *Thin Solid Films*, 102, 1, p. 1-46.

Clatot, J., Campet, G., Zeinert, A., Labrugère, C., Rougier, A., (2011) Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films. *Applied Surface Science*, 257, 5181–5184.

Consonni, V., Rey, G., Roussel, H., Doisneau, B., Blanquet, E., Bellet, D., (2013) Preferential orientation of fluorine-doped SnO₂ thin films: The effects of growth temperature. Editora Pergamon, *Acta Materialia*, 61, 22–31.

- Ely, Fernando., Swart, Jacobus, (2014) Energia solar fotovoltaica de terceira geração. O setor elétrico, 105, p. 138-139
- Exarhos G. J., Zhou, X-D., (2007) Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films* 515, p. 7025–7052.
- Faria Filho, F. M., (2012) Compostos do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopados com Er para aplicação ótica. Dissertação de mestrado – Goiânia – GO, Universidade Federal de Goiás – UFG
- Fauzia, V. et al., (2017). High figure of merit transparent conducting Sb-doped SnO_2 thin films prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v.720, p.79-85.
- Fonstad, C. G., Rediker, R. H., (1971) Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics* 42, p. 2911-2918.
- Giroto E. M., Santos, I. A., (2002) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, 25, p. 639-647.
- Granqvist C. G., (2007) Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, p. 1529–1598.
- Guimarães, V. F., (2009) Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 99.
- Jarzebski, Z. M., (1976) Physical properties of SnO_2 materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 123, 7, 199-205.
- Karam, N. H., King, R. R., Cavicchi, B. T., Krut, D. D., Ermer, J. H., Haddad, M., Cai, L., Joslin, D. E., Takahashi, M., Eldredge, J.W., Nishikawa, W.T., Lillington, D. R., Keyes, B. M., Ahrenkiel, R. K., (1999) Development and characterization of high-efficiency $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ dual- and triple-junction solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 46, 10.
- Kiliç Ç., Zunger A., (2002) Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO_2 . *Physical Review Letters*. 88, 9, p. 1-4.
- King, P.D.C., Veal, T.D., (2011) Conductivity in transparent oxide semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, n. 33.

Lessmann, R., Hummelgen, I. A., (2004) Thin Copolymer-Cased Light-Emitting Display made with Fluorine-doped Tin Oxide Substrates, *Materials Research*, v. 7, n.3, p. 467-471.

Li, Yanlu., Weiliu, Fan., Honggang, Sun., Xiufeng, Cheng., Pan, Li., Xian, Zhao., Jingcheng, Hao., Minhua, Jiang., (2010) Optical Properties of the high-pressure phases of SnO₂: first-principles calculation. *Journal Physical Chemistry A.*, 114, 2, 1052-1059.

Mäki-jaskari, M. A., Rantala, T. T., (2001) Band structure and optical parameters of the SnO₂ (110) surface. *Physical Review. B*, 64, 7, 199-210.

Malvino A. P., (2000) Princípios de Eletrônica VI edição. *Amplificadores Operacionais*. 683-700

Manificier, J. C., Gasiot, J., Fillard, J. P., (1979) In₂O₃: (Sn) and SnO₂: (F) films – application to solar energy conversion part II – Electrical and optical properties. *Materials Research Bulletin* 14: 163- 175.

Matsui, Y., Mitsuhashi, M., Goto, Y., (2003) Early stage of tin oxide film growth in chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 549-552.

Mc Michael, A. J., Campbell-Lendrum, D., Kovats, S., Edwards, S., Wilkinson, P., Wilson, T., Nicholls, R., Hales, S., Tanser, F., Sueur, D. L., Schlesinger, M., Andronova, N., (2004) Global Climate Change. In: Ezzati, Majid e et al., Comparative quantification of health risks: global and regional burden of disease due to selected major risk factors, World Health Organization. Geneva: Switzerland, 20, p.1543-1649.

Minami, T., (2005) Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 20, p.35–44.

Mishra, K. C., Johnson, K. H., Schmidt, P. C., (1995) Electronic structure of antimony-doped tin oxide. *Physical Review. B*, 51, 20, p. 13972-13976.

Muthukumar, A., Giustia, G., Jouverta, M., Consonnia, V., Bellesta, D., (2013) Fluorine-doped SnO₂ thin films deposited on polymer substrate for flexible transparent electrodes. *Thin Solid Films*, 545, p. 302-309.

Nassar, E. J., Ciuffi, K. J., (2003) Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. *Química Nova*. 26, p. 674–677.

Ohring, M., (1991) *The Materials Science of Thin Films*. San Diego, USA. Academic Press, 704.

Oliveira, H. E., (2008) *Tecnologia Fotovoltaica em Filmes Finos (películas delgadas) Monografia (Especialização em Formas Alternativas de Energia) –Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras.*

Rabelo, S. S., (2009) *Filmes de Manganita de Lantânio dopados com Estrôncio para utilização como catodo em pilhas a combustível do tipo PaCOS-TI. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

Rambabu, B., Ghosh, S., Zhao, W., Jena, H. (2006) Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's. *Journal of Power Sources*. v. 159, p. 21-28.

Randhawa, H. S., Matthews, M. D., Bunshah, R., (1981) SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation. *Thin Solid Films* 83, p. 267-271.

Ren, Yang., Zhao, Gaoyang., Chen, Yuanqing., (2011) Fabrication of textured SnO₂: F thin films by *spray* pyrolysis. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 2, p.914-918.

Robertson, J., (1979) Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12, p.4767–4776.

Robertson, J., Falabretti, B., (2010) Electronic structure of transparent conducting oxides. *Handbook of Transparent Conductors*, p. 27-50. Springer Science + Business Media.

Rocha, P.O., (2017) *Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidade e dispositivos multicamadas. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense.*

Santhi, E., Dutta, V., Banerjee, A., Chopra, K. L., (1980) Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films, *Journal of Applied Physics* 51, p. 6243-6251.

SASAKI, José Marcos. **O Método de Rietveld.** Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/?p=797>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

Sena, Guilherme. Deposição Física de Vapor. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgI9gAA/deposicao-fisica-vapor>>. Acesso em: 10 jul. 2016.

Sentanin, F. C., (2008) Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂: Sb pelo processo sol-gel, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 85f.

Sheel, D.W., Yates, H.M., Evans, Dagkaldiran, P. U., Gordijn , A., Finger, F., Remes, Z., Vanecek M.,(2009) Atmospheric pressure chemical vapour deposition of F doped SnO₂ for optimum performance solar cells, *Thin Solid Films* 517, 3061–3065.

Sigma-Aldrich (Org.) (2016) Fluorine doped Tin Oxide (OEF) Glass. Disponível em: products.html?TablePage=106837645>. Acesso em: 02 fev. 2016.

Smalley, R. E., (2005) Future global energy prosperity: the terawatt challenge, *MRS Bulletin*. 30, p. 412-417.

Stern, N., (2007) *The Economics of Climate Change: The Stern Report*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Stjerna, B., Granqvist, G. C., Seidel A., Häggström L., (1990) Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mössbauer spectrometry. *Journal of Applied Physics*, 68, 12, p. 6241-6245.

Supriyono, Surahmana, H., Krisyuningsih K. Y., Gunlazuardia, J., (2015) Preparation and characterization of transparent conductive SnO₂:F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties. *Procedia Environmental Sciences*, [s.l.], 28, 242-251.

Taweessup, K., Yamamoto, I., Chikyow. T., Lothongkum, G., Tsukagoshi, K., Ohishi, T., Tungasmita, S., Visuttipitukul, P., Ito, K., Takahashi, M., Nabatame, T., (2016) Improvement of the effective work function and transmittance of thick indium tin oxide/ultrathin ruthenium doped indium oxide bilayers as transparent conductive oxide. *Thin Solid Films*, 598, 126-130.

Tran, Q., Fang, J., Chin, T., (2015) Properties of fluorine-doped SnO₂ thin films by a green sol–gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 664-669.

UNESP. Flúor. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_Tabela/009_fluor.html>. Acesso em: 09 fev. 2016.

Wassei, J.K., Kaner, R. B., (2010) Graphene, a promising transparent conductor. *Materialstoday*. 13, p. 52-59.

Yadav, A.A., Masumdar, E.U., Moholkar, A.V., Neumann-Spallart, M., Rajpure, K.Y., Bhosale, C.H., (2009) Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: effect of the substrate temperature, *Journal of Alloys Compounds*. 488, 350–355.

YOON, I. T., JI, T. S. e PARK, H. B., (1997) Observation of the Burstein-Moss shift in heavily Te-doped In_{0,5}Ga_{0,5}P layers grown by liquid phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 302, p. 270-274.

ANEXO I**Name and formula**

Reference code:	01-077-0452
Mineral name:	Cassiterite, syn
ICSD name:	Tin Oxide
Empirical formula:	O ₂ Sn
Chemical formula:	SnO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P42/mnm
Space group number:	136
a (Å):	4,7552
b (Å):	4,7552
c (Å):	3,1992
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	6,92
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	72,34
Z:	2,00
RIR:	9,52

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at high or low temperature
Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

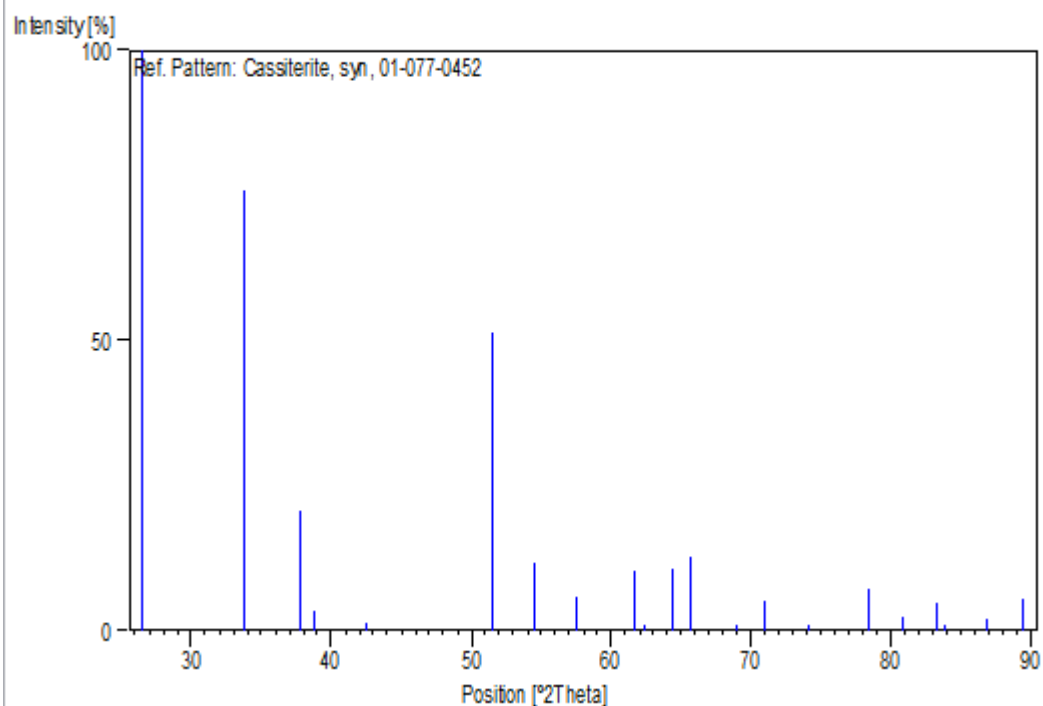
Comments

Additional pattern: See PDF 77-0448, PDF 77-0449, PDF 77-0450 and PDF 77-0451.
ICSD collection code: 039178

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Seki, H., Ishizawa, N., Mizutani, N., Kato, M., *Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.)* **92**, 219, (1984)

Stick Pattern



Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	3,36243	26,487	100,0
2	1	0	1	2,65438	33,740	75,8
3	2	0	0	2,37760	37,808	20,7
4	1	1	1	2,31773	38,823	3,3
5	2	1	0	2,12659	42,474	1,2
6	2	1	1	1,77101	51,564	51,6
7	2	2	0	1,68122	54,539	11,6
8	0	0	2	1,59960	57,574	5,8
9	3	1	0	1,50373	61,629	10,4
10	2	2	1	1,48823	62,342	0,1
11	1	1	2	1,44448	64,454	10,6
12	3	0	1	1,42030	65,688	12,7
13	3	1	1	1,36089	68,947	0,1
14	2	0	2	1,32719	70,957	5,1
15	2	1	2	1,27833	74,110	0,2
16	3	2	1	1,21931	78,359	7,3
17	4	0	0	1,18880	80,777	2,2
18	2	2	2	1,15887	83,319	4,7
19	4	1	0	1,15331	83,811	0,2
20	3	3	0	1,12081	86,829	2,1
21	3	1	2	1,09562	89,348	5,6