

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

CINTIA DE FÁVERI

**APLICAÇÃO DE MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS (SAM) EM FILMES
FINOS DE SnO₂**

PONTA GROSSA

2008

CINTIA DE FÁVERI

**APLICAÇÃO DE MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS (SAM) EM FILMES
FINOS DE SnO₂**

**Dissertação apresentada para obtenção do
título de mestre na Universidade Estadual de
Ponta Grossa ao Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada**

**Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Co-orientadora: Sandra Regina Macedo Antunes**

PONTA GROSSA

2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

F273a Fáveri, Cíntia de
Aplicação d moléculas auto-organizáveis (SAM) em filmes finos de SnO₂. / Cíntia de Fáveri. Ponta Grossa, 2008
144f

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr . Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Co-orientadora : Profa. Dra. Sandra Regina Macedo Antunes

1. Filmes finos. 2. Correção de defeitos. 3. SAM. I. Rodrigues, Paulo Rogério Pinto. II. Antunes, Sandra Regina Macedo. III. T

CDD : 547

DEDICATÓRIA

A minha linda família! Em especial ao meu pai João Hélio, minha mãe Teresinha e ao meu grande presente e amor, Orlando.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar serenidade e inteligência nas escolhas e conclusões e com certeza estar sempre ao meu lado, ou me carregando no colo quando me senti cansada, ou vibrando com os resultados obtidos, não só nesta pesquisa.

Ao Professor Paulo R. P. Rodrigues, não apenas pela orientação neste trabalho, mas por sua grande e valiosa amizade. Professor de sabedoria nos ensinamentos, dando liberdade à criatividade de seus orientandos! Sempre segurando pela mão e conduzindo sem dúvidas para caminhos vitoriosos! Valeram a pena às várias vezes que fiquei esperando horas para questionar pontos de trabalhos, pois em poucos minutos recebia o encaminhamento. Muito obrigada por confiar em mim professor e ser este grande conselheiro!

À professora Sandra R. Antunes pela coorientação desta dissertação, pelas correções e ensinamentos.

À minha família maravilhosa! Tendo que destacar meus pais, que literalmente financiaram esta etapa confiando em mim! Hélio com sua seriedade sempre aconselhando e preocupando-se com meu desempenho e, Teresinha, mãe em todos os sentidos, quanto fomos cúmplices nestes dois anos, quanto apoio! Vocês escreveram comigo cada frase deste trabalho! Sei do orgulho que sentem, agradeço por isso e tudo mais.

Ao meu Orlando (meu Queridão), seus conselhos nos momentos de cansaço e desânimo foram essenciais para cumprir com esta primeira etapa de aperfeiçoamento profissional de minha vida. Mostrando sempre orgulho! Temos a vida inteira para que você se orgulhe cada vez mais!

À professora Cleusa Assanome, pelo carinho e pelos novos projetos (Maravilhosa!).

Às Professoras Neide H. Takata e Selma A. de Almeida pelas horas de dispensa e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas pontagrossenses, Simone e Fernando, pelo apoio no laboratório de filmes do CIP – UEPG e aos guarapuavanos (ou provisoriamente guarapuavanos), Mariana, Aline, Tiago, André e demais componentes do grupo de pesquisa do laboratório de eletroquímica, GPEL – UNICENTRO, por boas horas de trabalho, amizade e coleguismo.

Enfim, a todos aqueles que presenciaram o desenvolvimento deste trabalho.

*“A sabedoria é a coisa principal; adquiere pois a sabedoria,
Emprega o que possues na aquisição de entendimento”*

Provérbios 4:7

Fáveri, C. de – **APLICAÇÃO DE MOLÉCULAS AUTO-ORGANIZÁVEIS (SAM) EM FILMES FINOS DE SnO₂** - [Dissertação Mestrado em Química Aplicada, Departamento de Química]. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2008.

RESUMO

Filmes finos de dióxido de estanho (SnO₂) com adição de dopantes são muito utilizados devido as suas diversas aplicações, assim o desenvolver de uma pesquisa sobre este tema é de grande valia tecnológica, já que muitas formas diferentes de dopagem, formulação e preparação, podem ser feitas e modificadas, visando o melhoramento deste material em função de suas propriedades físicas e químicas.

Neste trabalho foi utilizado óxido de nióbio (Nb₂O₅) como dopante, um fator importante na formulação, já que o Brasil possui a maior reserva natural deste elemento, encontrado em várias formas de minérios.

A preparação de filmes finos é um processo que exige muito cuidado e alto controle de qualidade. Porém, cuidados não são suficientes para evitar o aparecimento de defeitos em sua deposição e, posterior calcinação, como trincas, deteriorização, baixa aderência ao substrato, que são considerados problemas, comprometendo a eficiência do material e sua aplicabilidade. A adição de moléculas auto-organizáveis (SAM) em filmes finos de SnO₂ teve como objetivo reduzir ou corrigir este tipo de defeito.

Diferentes técnicas foram utilizadas experimentalmente, tais como: difração de raios X, fotocronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica, medidas de potencial de circuito aberto, micrografia óptica, microscopia eletrônica de varredura e Infravermelha.

Os resultados das medidas de densidade de corrente e impedância eletroquímica das amostras dos filmes finos de SnO₂ contendo SAM mostraram resultados positivos, confirmando que a SAM não só melhorou a estrutura dos filmes quanto às propriedades eletroquímicas e fotovoltaicas, como também corrigiu os defeitos superficiais existentes provocados pelas técnicas de geração do filme fino. A eficiência fotossensível dos filmes estudados aumentou na seguinte seqüência: SnO₂ + SAM < SnO₂:Nb₂O₅ (0,1%) + SAM < SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%) + SAM.

A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a adição de SAM aos filmes finos estudados neste trabalho diminui a R_{tc}, minimizando a resistência do mesmo. O filme de SnO₂ contendo 0,3 % Nb₂O₅ + SAM apresenta uma resistência aproximadamente 1000 Ωcm⁻¹ menor do que o filme contendo 0,1 % Nb₂O₅. Os filmes finos contendo SAM mostraram que ao serem imersos na solução eletrolítica, ampliaram a capacitância da dupla camada elétrica devido provavelmente ao acúmulo de carga entre a superfície dos filmes.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a nucleação da SAM tem maior incidência nas regiões de rupturas (de maior energia) em forma de agulhas e muitas vezes mista, agulhas e cogumelos, como observado para o filme: SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%) + SAM.

Palavras-chave: filmes finos, correção de defeitos, SAM.

Faveri, C. de – **APPLICATION OF SELF ASSEMBLED MOLECULES (SAM) IN THIN FILMS SnO₂** - [Dissertação Mestrado em Química Aplicada, Departamento de Química]. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2008.

ABSTRACT

Thin films of tin dioxide (SnO₂) with the addition of doping are widely used because its various applications, so develop a search on this subject is of great value technology, since many different forms of doping, formulation and preparation, can be made and modified, intended to improve this material according to their physical and chemical properties.

This paper used for niobium oxide (Nb₂O₅) as doping, an important factor in the formulation, since Brazil has the largest reserves of natural element, found in various forms of ore.

The preparation of thin films is a process that requires great care and high quality control. However, care is not sufficient to avoid the appearance of defects in his deposition, and subsequent calcination, as broken, deterioration, poor adhesion to the substrate, which are considered problems, undermining the efficiency of the material and its applicability. The addition of self assembled monolayers (SAM) on thin films of SnO₂ aimed to reduce or correct this type of defect.

Different techniques were used experimentally, as: X-ray diffraction, fotochronoamperometric, eletrochemical impedance spectroscopy, electrochemistry, measures of potential open circuit, optical microscopy optical, scanning electron microscopy and Infrared.

The results of the measures to density of current and electrochemical impedance of samples of thin films of SnO₂ containing SAM showed positive results, confirming that the SAM not only improved the structure of films about the electrochemical properties and photovoltaic, but also corrected the defects caused existing surface the techniques for the generation thin film.

The efficiency of photosensitive films studied increased in the following sequence: SnO₂ + SAM < SnO₂:Nb₂O₅(0.1%) + SAM < SnO₂:Nb₂O₅(0.3%) + SAM.

The electrochemical impedance spectroscopy, showed that the addition of SAM to thin films studied in this work is diminishing R_{tc}, minimizing the resistance. The film of SnO₂ containing 0.3% Nb₂O₅ + SAM presents a resistance around 1000 Ωcm⁻¹ less than the film containing 0.1% Nb₂O₅. The thin films containing SAM showed that when immersed in the electrolyte solution, extending the capacitance of double layer electrical probably due to accumulation of cargo between the surface of films.

The scanning electron microscopy showed that the nucleation of SAM has a higher incidence of disruptions in the regions (of higher energy) in the form of needles and often mixed, needles and mushrooms, as observed for the film: SnO₂: Nb₂O₅ (0.3%) + SAM.

Keywords: tin films, correction of defects, SAM.

LISTA DE TABELAS	PAG
Tabela 2.1: Reações de síntese da resina polimérica.	15
Tabela 2.2: Tamanho de cristalito e área superficial específica de pós de SnO ₂ dopado com diferentes íons.	24
Tabela 3.1: Atribuições das bandas no espectro de absorção na região do infravermelho do tartarato de estanho (II).	50
Tabela 4.1: Espessuras por MEV dos filmes de SnO ₂ puro e dopados.	71
Tabela 4.2: Espessuras dos filmes de SnO ₂ dopadas e não dopadas com Nb ₂ O ₅ e com o tratamento com SAM antes ou após sua formação.	82
Tabela 4.3: Potenciais de Equilíbrios (E_{eq}) das amostras de filmes de SnO ₂ dopadas e não dopadas com Nb ₂ O ₅ e com o tratamento com SAM ou não.	97
Tabela 4.4: Valores de densidade de corrente (J) das amostras de filmes de SnO ₂ dopadas e não dopadas com Nb ₂ O ₅ e com o tratamento com SAM ou não, nas condições: sem e com iluminação.	102
Tabela 4.5: Valores de eficiência (η) das amostras de filmes de SnO ₂ dopadas e não dopadas com Nb ₂ O ₅ e com o tratamento com SAM ou não.	102

LISTA DE FIGURAS	PAG
Figura 2.1: Tensões de expansão (A) e, de compressão (B).	4
Figura 2.2: Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes.	6
Figura 2.3: Estágios durante a formação do filme através da técnica “ <i>dip-coating</i> ”.	7
Figura 2.4: Estágios da formação de sol-gel.	9
Figura 2.5: Esquema do fluxo de líquido durante as etapas de deposição e drenagem.	10
Figura 2.6: Desenho esquemático da drenagem e evaporação de um filme depositado por “ <i>dip-coating</i> ”.	11
Figura 2.7: Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos.	12
Figura 2.8: Obtenção de Dióxido de estanho através de oxidação	14
Figura 2.9: Representação esquemática da formação do óxido, segundo o método do precursor polimérico.	16
Figura 2.10: Cella unitária tetragonal de SnO ₂ com estrutura rutila.	18
Figura 2.11: Superfície do SnO ₂ na direção (110).	19
Figura 2.12: Superfície de SnO ₂ (110) com algumas espécies adsorvidas.	20
2.13: Diagrama esquemático da banda eletrônica do SnO ₂ .	22
Figura 2.14: Absorção ótica no UV-visível de um filme de SnO ₂ depositado em substrato de vidro.	25
Figura 2.15: Absorção ótica no UV-visível de um filme de SnO ₂ depositado em substrato de quartzo.	26
Figura 2.16: Difratoograma de raios X para filme fino de SnO ₂ não dopado depositados no substrato de quartzo e depositado no substrato de vidro BK7.	27
Figura 2.17: Exemplo de SAM’s.	28
Figura 2.18: Representação esquemática da SAM’s adsorvida sobre uma superfície (do substrato).	29
Figura 2.19: formas de nucleação dos filmes de SAM’s.	30
Figura 2.20: Exemplo de painel solar.	32
Figura 2.21: Corte transversal de uma célula fotovoltaica.	33
Figura 3.1: Desenho esquemático do processo de deposição pela técnica “ <i>dip-coating</i> ”.	40
Figura 3.2: Representação dos banhos de agregação de SAM na superfície dos filmes finos de SnO ₂ dopados ou não.	42
Figura 3.3: Esquema de um difratômetro.	45
Figura 3.4: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).	47

Figura 3.5: Espectro de infravermelho, grupos e seus comprimentos de onda.	49
Figura 3.6: (A) esquematização de medida de Eca com dois eletrodos.	51
Figura 3.7: ilustração de carga e descarga de um eletrodo a exposição de “X” $Mw.cm^{-2}$.	53
Figura 3.8: Esquema para montagem de sistema para medidas de radiometria.	53
Figura 3.9: (a) Célula eletroquímica típica de três eletrodos para uso em EIS (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interferência eletrodo/eletrólito. (c) diagrama de EIE do circuito (b).	55
Figura 3.10: Curva de polarização potencioestática anódica.	56
Figura 3.11: Perturbação senoidal do potencial E.	57
Figura 3.12: Representação da perturbação do potencial (E) e da densidade de corrente (j).	57
Figura 3.13: Diagrama de Nyquist representativo de EIE.	58
Figura 3.14: Diagrama de Impedância de: (A) Filme condutor ($R_{ct2} < R_{ct1}$) e (B) Filme resistivo ($R_{ct3} (\infty) > R_{ct2} > R_{ct1}$).	58
Figura 4.1: Difratoograma de raios X de amostra de tartarato de estanho (II) sintetizado.	60
Figura 4.2: Comparação entre difratogramas de raios X de amostras de tartarato de estanho.	61
Figura 4.3: Espectro de IV região de 300 a 650 cm^{-1} .	62
Figura 4.4: Espectro de IV região de 3450 a 3200 cm^{-1} .	62
Figura 4.5: Espectro de IV região de 1660 a 1500 cm^{-1} .	63
Figura 4.6: Espectro de IV região de 1600 a 1300 cm^{-1} .	63
Figura 4.7: Espectro de IV região de 1100 a 740 cm^{-1} .	64
Figura 4.8: Variação da viscosidade do sol-gel de tartarato de estanho em relação ao tempo de envelhecimento.	65
Figura 4.9: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO_2 puro (centro), ampliação de 400x.	66
Figura 4.10: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO_2 puro (borda), ampliação de 400x.	66
Figura 4.11: Micrografia óptica de amostra de filme de $SnO_2: Nb_2O_5$ (0,1%) (centro), ampliação de 400x.	67
Figura 4.12: Micrografia óptica de amostra de filme de $SnO_2: Nb_2O_5$ (0,1%) (borda), ampliação de 400x.	67
Figura 4.13: Micrografia óptica de amostra de filme de $SnO_2: Nb_2O_5$ (0,3%) (centro), ampliação de 400x.	68
Figura 4.14: Micrografia óptica de amostra de filme de $SnO_2: Nb_2O_5$ (0,3%) (borda) ampliação de 400x.	68
Figura 4.15: Micrografia gerada por MEV de amostra de filme de SnO_2 puro.	69

Figura 4.16: Micrografia gerada por MEV de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%).	70
Figura 4.17: Micrografia gerada por MEV de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,3%).	70
Figura 4.18: EDS de amostra de filme de SnO ₂ puro.	72
Figura 4.19: EDS de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%).	72
Figura 4.20: EDS de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,3%).	73
Figura 4.21: Espectro de IV referente à amostra de SnO ₂ puro. Quadro menor: destaque para bandas entre 450 e 300 cm ⁻¹ .	73
Figura 4.22: Espectro de IV referente à amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%). Quadro menor: destaque para bandas entre 410 e 300 cm ⁻¹ .	74
Figura 4.23: Espectro de IV referente à amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%). Quadro menor: destaque para bandas entre 420 e 300 cm ⁻¹ .	74
Figura 4.24: Micrografia gerada por MEV com agregação de SAM antes da deposição de filme de SnO ₂ puro. Imagem em 5µm.	75
Figura 4.25: Micrografia gerada por MEV com agregação de SAM antes da deposição de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%). Imagem em 5µm.	76
Figura 4.26: Micrografia gerada por MEV com agregação de SAM antes da deposição de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%). Imagem em 5µm.	77
Figura 4.27: Micrografia gerada por MEV de filme de SnO ₂ puro: (A) sem SAM; (B) com SAM. Imagem em 5µm.	78
Figura 4.28: Micrografia gerada por MEV de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%): (A) sem SAM; (B) com SAM. Imagem em 5µm.	79
Figura 4.29: Micrografia gerada por MEV de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%): (A) sem SAM; (B) com SAM. Imagem em 5µm.	80
Figura 4.30: Micrografia gerada por MEV de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%): (A) sem SAM; (B) com SAM. Imagem em 20µm.	81
Figura 4.31: EDS de amostra de filme de SnO ₂ puro com tratamento de SAM antes de sua deposição.	83
Figura 4.32: EDS de amostra de filme de SnO ₂ puro com tratamento de SAM após sua deposição.	83
Figura 4.33: EDS de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%) com tratamento de SAM antes de sua deposição.	84
Figura 4.34: EDS de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%) com tratamento de SAM.	85
Figura 4.35: EDS de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,3%) com tratamento de SAM antes de sua deposição.	86
Figura 4.36: EDS de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,3%) com tratamento de SAM após sua deposição.	86
Figura 4.37: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ puro. Ampliação de 400x.	87

Figura 4.38: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%). Ampliação de 400x.	88
Figura 4.39: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,3%). Ampliação de 400x.	88
Figura 4.40: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ puro com SAM antes da deposição do filme. Ampliação de 400x.	89
Figura 4.41: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ puro com SAM após deposição de filme. Ampliação de 400x.	89
Figura 4.42: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%) com SAM antes da deposição do filme. Ampliação de 400x.	90
Figura 4.43: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,1%) com SAM após a deposição do filme. Ampliação de 400x.	90
Figura 4.44: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) com SAM antes da deposição do filme. Ampliação de 400x.	91
Figura 4.45: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO ₂ : Nb ₂ O ₅ (0,3%) com SAM após a deposição do filme. Ampliação de 400x.	91
Figura 4.46: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ puro.	92
Figura 4.47: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ puro co SAM antes da deposição do filme.	93
Figura 4.48: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ puro com SAM após a deposição do filme.	93
Figura 4.49: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%).	94
Figura 4.50: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%) com SAM antes da deposição do filme.	94
Figura 4.51: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%) com SAM após a deposição do filme.	95
Figura 4.52: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%).	95
Figura 4.53: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) com SAM antes da deposição do filme.	96
Figura 4.54: Estabilização de Eca para amostra de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) com SAM após a deposição.	96
Figura 4.55: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO ₂ com tratamento com SAM (quadro maior) e sem o tratamento (quadro menor) sob e sem iluminação (I).	98
Figura 4.56: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO ₂ com SAM antes da deposição do filme sob e sem iluminação (I).	98
Figura 4.57: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%) com tratamento com SAM (quadro maior) e sem o tratamento (quadro menor) sob e sem iluminação (I).	99
Figura 4.58: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%) com SAM antes da deposição do filme sob e sem iluminação (I).	99

Figura 4.59: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) com tratamento com SAM (quadro maior) e sem o tratamento (quadro menor) sob e sem iluminação (I).	100
Figura 4.60: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) com SAM antes da deposição do filme sob e sem iluminação (I).	100
Figura 4.61: Diagrama de EIE de amostra de filme de SnO ₂ sob e sem iluminação (I).	103
Figura 4.62: Diagrama de EIE de amostra de filme de SnO ₂ com tratamento com SAM sob e sem iluminação (I).	104
Figura 4.63: Diagrama de EIE de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%) sob e sem iluminação (I).	105
Figura 4.64: Diagrama de EIE de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,1%) com tratamento com SAM sob e sem iluminação (I).	105
Figura 4.65: Diagrama de EIE de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) sob e sem iluminação (I).	106
Figura 4.66: Diagrama de EIE de amostra de filme de SnO ₂ :Nb ₂ O ₅ (0,3%) com tratamento com SAM sob e sem iluminação (I).	106
Figura 4.67: Diagrama de Capacitância Eletroquímica das amostras de filmes com e sem a agregação de SAM e sem iluminação (I).	107
Figura 4.68: Diagrama de Capacitância Eletroquímica das amostras de filmes com e sem a agregação de SAM e com iluminação (I).	108

LISTA DE SIGLAS

BC	Banda de condução
BEM	Epitaxia de feixe molecular
BV	Banda de condução
C	Capacitância
Cd	Capacitância da dupla camada elétrica
c.m.c.	Concentração crítica micelar
CRT	Tubo de raios catódicos (MEV)
cP	centPoiseuille (viscosidade)
CVD	Chemical vapor deposition (deposição química de vapor)
DCE	Dupla camada elétrica
DRX	Difração de raios X
DSSC	Dye sensitized solar cells (célula solar sensibilizada por corante)
DTA	Análise térmica diferencial
E	Potencial
Eca	Potencial de circuito aberto
EDS	Sistema de energia dispersivo
Eeq	Potencial de equilíbrio
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
f	Frequência
FF	Fator de conversão (termo de eficiência)
GIGS	Cobre-Índio-Gálio-Enxofre (célula solar)
IV	Infravermelho
J	Densidade de corrente
Jm	Densidade de corrente máxima
Joc	Densidade de corrente de circuito aberto
Jsc	Densidade de corrente mínima
LDR	Resistor dependente de luz
LBL	Layer-by-layer (deposição de filmes)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MDO	Decomposição de organometálicos
MNDO	Modified neglect of diatomic overlap
M.O.	Microscópio óptico

η	Sobretensão
$\Delta\eta$	Varição finita de sobretensão
$\eta+$	Sobretensão anódica
$\eta-$	Sobretensão catódica
OMBD	Organic molecular beam deposition (deposição por feixe de moléculas orgânicas)
OMEB	Organic molecular beam epitaxy (epitaxia de feixe molecular orgânico)
P	Potência de luz
PVD	Physical vapor deposition (deposição física de vapor)
R_w	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
SAM	Self assembled monolayer (camada autoorganizada)
S_N	Substituição nucleofílica
t	Tempo
TG	Termogravimetria
UHV	Ultravácuo
V_m	Potencial máximo (termo de eficiência)
Z_i	Componente imaginária de impedância
Z_r	Componente real de impedância
η	Eficiência (sistema fotovoltaico)
γ_{LV}	Tensão superficial líquido/vapor
d	Delta
λ	Lambda
θ	Teta

SUMÁRIO

<i>FICHA CATALOGRÁFICA</i>	ii
<i>TERMO DE APROVAÇÃO</i>	iii
<i>DEDICATÓRIA</i>	iv
<i>AGRADECIMENTOS</i>	v
<i>EPÍGRAFE</i>	vi
<i>RESUMO</i>	vii
<i>ABSTRACT</i>	viii
<i>LISTA DE TABELAS</i>	ix
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	x
<i>LISTA DE SIGLAS</i>	xv
<i>1. INTRODUÇÃO</i>	1
<i>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</i>	2
2.1 Filmes Finos	2
2.2 Métodos de Obtenção de Filmes Finos	5
2.3 Método Sol-Gel Modificado	12
2.4 Dióxido de Estanho (SnO ₂)	13
2.4.1 Obtenção de SnO ₂	13
2.4.2 Estrutura Cristalina do SnO ₂	17
2.4.3 Propriedades Elétricas do Dióxido de Estanho	20
2.4.4 Dopagem com Óxido de Nióbio	23
2.5 Substrato e Propriedades dos Filmes	24
2.6 SAM's: Moléculas Auto-organizáveis	27
2.7 Células Fotovoltaicas	31
2.7.1 Efeito Fotovoltaico	33
2.7.2 Tipos de Células	34
2.7.2.1 Silício Monocristalino	34
2.7.2.2 Silício Policristalino	35
2.7.2.3 Silício Amorfo	35
2.7.2.4 CIGS	36
2.7.2.5 Arseneto de Gálio (GaAs)	36
2.7.2.6 Telureto de Cádmio (CdTe)	36
2.7.3 Eficiência de Células Solares	36

3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Preparação dos Filmes Finos de SnO ₂	38
3.1.1 Síntese do precursor tartarato de estanho II	38
3.1.2 Preparação do sol	39
3.1.3 Dopagem do sol	39
3.1.4 Tratamento da superfície dos substratos	39
3.1.5 Obtenção dos filmes	40
3.1.6 Calcinação dos Filmes	41
3.2 Adição das SAM's aos Filmes Finos de SnO ₂	41
3.3 Técnicas de Caracterização e Preparação do Sol-gel Preparado	42
3.3.1 Viscosidade	42
3.4 Técnicas de Caracterização Física dos Filmes Finos de SnO ₂	43
3.4.1 Difração de Raios X	43
3.4.2 Microscopia Óptica	46
3.4.3 Testes de Aderência	46
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.4.5 Sistema de Energia Dispersiva (EDS)	48
3.4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	49
3.5 Caracterização Eletroquímica dos Filmes Finos de SnO₂	50
3.5.1 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (Eca)	51
3.5.2 Fotocronoamperometria	52
3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	54
3.5.4 Medidas de Capacitância Eletroquímica	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 Caracterização do Tartarato de Estanho	60
4.2 Caracterização do Sol-gel e Dopagem	64
4.3 Caracterização dos Filmes de SnO ₂ Dopados e não Dopados	65
4.4 Tratamento com SAM	74
4.5 Testes de Aderência	87
4.6 Caracterização Eletroquímica dos Filmes de SnO ₂ Dopados e não dopados com ou sem o Tratamento com SAM	92
4.6.1 Potencial de Circuito Aberto (Eca)	92
4.6.2 Fotocronoamperometria	97
4.6.3 Cálculos de Eficiência	102
4.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	103

4.6.5 Capacitância Eletroquímica (CE)	107
5. CONCLUSÕES	109
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
<i>ANEXO I - Sugestões Para Trabalhos Futuros</i>	123

1 – INTRODUÇÃO

Muitos estudos de filmes finos são desenvolvidos, pois estes materiais são aplicados em diversos setores da indústria, como na fabricação de microcircuitos eletrônicos, dispositivos fotovoltaicos, sensores de gás, termossensores, dentre outros, e a variedade de materiais dos quais podem ser obtidos, metais, óxidos e polímeros, por exemplo, fazem com que uma pesquisa sobre uma nova rota de obtenção, melhoramento ou uma nova formulação, seja de grande valia.

Filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2), em especial, devido a sua baixa resistividade e alta transmitância, são usados em células solares, displays de cristal líquido, sensores de gases, etc. Entre os métodos mais empregados na obtenção de filmes pode-se citar: sol-gel, condensação de fase gasosa, “spray-pirólise”, micro-emulsão e precursores poliméricos, entre outras.

O método Sol-Gel tem sido muito utilizado pelas diversas vantagens que apresenta tais como fácil execução, baixo custo e geração de solução com alta homogeneidade levando uniformidade na distribuição de dopante e alta qualidade para produção de filmes finos com grande área superficial.

No processo de preparação de filmes finos tensões em relação ao substrato, por exemplo, podem causar o aparecimento de defeitos superficiais como trincas, as quais comprometem a aplicação deste material. Um estudo a respeito da correção deste tipo de defeito pode levar a utilização destas peças que seriam invalidadas.

Assim, neste trabalho, estudou-se a obtenção de filmes finos de dióxido de estanho dopado ou não com óxido de nióbio (Nb_2O_5), pelo método sol-gel modificado e a aplicação de moléculas auto-organizáveis (SAM) em sua superfície. Foram avaliadas as possíveis modificações nas propriedades físico-químicas devido à inserção das SAM's na geração deste material. A adição das SAM's visou à redução de defeitos como inclusões e fissuras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Filmes Finos

Filmes finos⁽¹⁾ são películas de materiais como óxidos metálicos, compostos organometálicos, dentre outros, aplicadas sobre um substrato, como o vidro, por exemplo, por algum método de deposição qualquer, onde se obtenha como resultado, uma espessura menor que 1µm. São materiais nanoestruturados⁽²⁾, logo, possuem características importantes como: grande área superficial e reduzido tamanho de partícula, características que podem beneficiar certas propriedades ou mesmo modificar o mecanismo de ação em determinadas aplicações⁽³⁾, tais como sensores de gás, microcircuitos eletrônicos e dispositivos fotovoltaicos.

Os filmes são formados geralmente por grãos que se encontram em diferentes direções cristalográficas⁽⁴⁾. O tamanho destes grãos depende, entre outros fatores, da temperatura de processamento e da deposição.

Os filmes finos têm uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. Podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, sendo obtidos por diferentes técnicas⁽⁵⁾.

Para serem usados em dispositivos eletrônicos devem apresentar características rigorosamente controladas⁽⁶⁾.

A espessura é um fator muito importante nas propriedades de um filme fino. Filmes nanoestruturados geralmente exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Na literatura, podem ser encontrados vários exemplos de como propriedades do tipo magnéticas, ópticas, pontos de fusão, calor específico e reatividade de superfície podem ser afetados pelo tamanho de partícula^(2,3,7). Normalmente, as modificações mais sensíveis nas propriedades desses materiais acontecem quando as partículas se apresentam na faixa de 1-10 nm de tamanho⁽⁸⁾.

Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas⁽⁴⁾. O tamanho dos grãos depende da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Grãos maiores, geralmente, estão associados a temperaturas maiores de processamento⁽³⁾. A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos⁽⁴⁾. Deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos^(3,4). A densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física; densidade menor que a da substância sem tratamento indicam que pode ocorrer a presença de porosidade.

As atividades de pesquisas relacionadas a esta área foram impulsionadas pela habilidade para controlar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho das partículas e dos grãos⁽⁴⁾. Este desenvolvimento pode resultar em novas tecnologias, inclusive conversão de energia, armazenamento de dados em altíssima densidade, diodos emissores de luz (LED) e pigmentos especiais⁽⁸⁾.

Para um filme fino ser útil, deve ter as seguintes propriedades:

- Deve ser quimicamente estável no ambiente que será utilizado;
- Ser bem aderente à superfície que recobre, em virtude da sua fragilidade⁽⁹⁾. Este tópico é muito importante, pois a falta de aderência do filme pode acarretar um comportamento falho dos dispositivos. A aderência também depende bastante dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato. Certa rugosidade pode aumentar a aderência (maior área de contato), entretanto a rugosidade excessiva pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão.
- Ter espessura uniforme⁽⁹⁾;
- Ser quimicamente puro ou de composição química controlável⁽¹⁾;
- Ter baixa densidade de imperfeições⁽¹⁰⁾, como trincas, pois este tipo de defeito pode inutilizar o material em, por exemplo, circuitos eletrônicos.

Além destas características gerais, propriedades especiais podem ser necessárias para determinação de aplicações.

Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais⁽⁴⁾:

- I. Crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;
- II. Crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

Quando o filme é formado, podem aparecer tensões⁽¹¹⁾ entre ele e o substrato pela sua redução de tamanho. A tensão interna de um filme pode ser de compressão ou de expansão. Filmes com tensões de compressão tendem a expandir paralelamente à superfície do substrato ou em casos extremos podem formar protuberâncias na superfície. Filmes com tensões de expansão tendem a se contrair paralelamente ao

substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade⁽¹⁵⁾, que normalmente, em um filme variam entre 10^8 a 10^{10} dinas/cm². Em substratos de material rígido a tensão do filme não o levará a uma deformação, porém o filme poderá apresentar fissuras em sua estrutura. A tensão total de um filme resulta da soma de três⁽¹¹⁾ tipos de tensões:

- Tensão térmica: que resulta dos diferentes coeficientes de expansão do filme e do substrato;
- Tensão externa: que pode provir, por exemplo, de um outro filme;
- Tensão intrínseca: que está relacionada com a estrutura do filme e, portanto, é fortemente dependente de parâmetros como temperatura de deposição, espessura, taxa de deposição, pressão de processo e tipo de substrato.

Na figura 2.1, pode-se analisar que uma tensão de expansão pode curvar o substrato tornando-o côncavo (figura 2.1A) e, uma tensão de compressão pode tornar um substrato convexo (figura 2.1B).

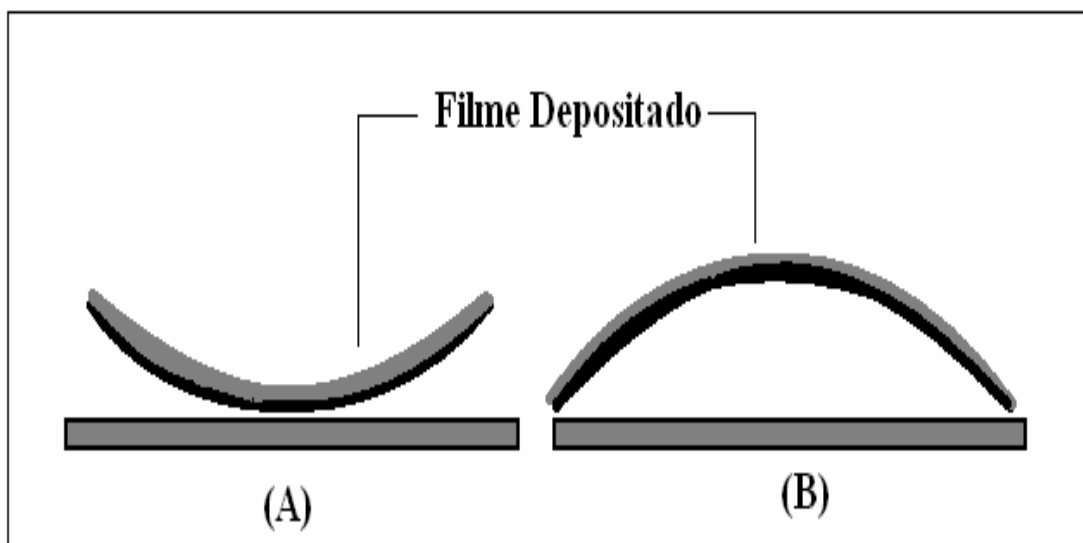


Figura 2.1: Tensões de expansão (A) e, de compressão (B).

2.2 Métodos de Obtenção de Filmes Finos

Vários métodos são utilizados na obtenção de filmes^(12,13,14,15), dentre eles podemos citar “sputtering”, CVD (deposição química de vapor), sol-gel⁽¹⁶⁾, precursores poliméricos⁽¹⁷⁾. Os processos convencionais, tais como, "sputtering" ou CVD, utilizados atualmente exigem o emprego de equipamentos de alto custo. Entretanto, os métodos químicos sol-gel e decomposição de organometálicos (MDO) recebem especial atenção devido à possibilidade de controle estequiométrico e baixo custo de deposição⁽¹⁸⁾.

A obtenção de materiais na forma de filme fino corresponde a um desafio científico e tecnologicamente importante, uma vez que filmes sólidos apresentam uma infinidade de aplicações⁽¹⁸⁾. Filmes podem ser depositados através de uma grande variedade de técnicas, que podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo seu precursor. Na figura 2.2 estão relacionadas algumas técnicas de deposição de filmes a partir de precursores⁽¹⁹⁾ em fase sólida, líquida e gasosa, estes podem ser divididos em dois grupos fundamentais⁽²⁰⁾:

Grupo I: crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;

Grupo II: que pode ser dividido em três subgrupos:

1º Grupo II: Deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

2º Grupo II: Deposição física a partir da fase vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*)^(19,20): neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

3º Grupo II: Deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato⁽²⁰⁾.

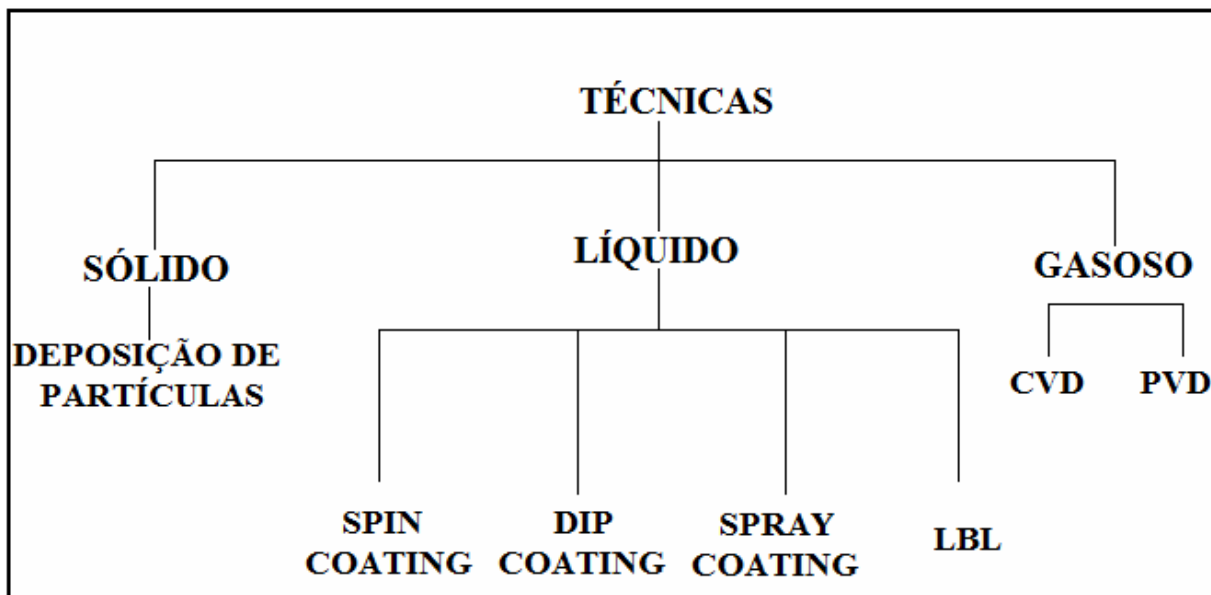


Figura 2.2: Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes. Adaptado da referência 21.

As técnicas envolvendo deposição em fase líquida geralmente envolvem a dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico⁽²¹⁾. A utilização de precursores em fase líquida^(21,22,23) apresenta um grande número de vantagens sobre outras rotas de deposição: grande variedade de precursores disponíveis, estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato e os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos que os análogos para a deposição a partir de precursores gasosos (como em um processo de CVD ou PVD, por exemplo, onde o filme é depositado através de seu vapor, de forma química ou física, sob ou não pressão)⁽¹⁹⁾. Nas técnicas por deposição de solução química, a técnica de *spin-coating*⁽²³⁾ consiste no gotejamento da solução sobre o substrato que é submetido a uma rotação controlada de forma a espalhar homogênea a solução sobre o substrato, mas tendo controlados a velocidade e o tempo de deposição da resina. A técnica de *spray-coating*⁽²⁴⁾ é feita pela vaporização da solução contendo o precursor do filme e com a exposição do substrato neste vapor. Já a *“Layer-by-Layer”* (LBL)⁽¹⁹⁾, ou seja, camada por camada, consiste numa espécie de pintura do substrato com a solução do precursor, como uma pintura convencional. As técnicas mais utilizadas entre as citadas na figura 2, para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida, é a técnica de *“dip-coating”*⁽²⁴⁾, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma em velocidade reduzida. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade

controlada⁽²¹⁾ e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução, anteriormente à sua retirada, também é um fator de controle importante. Isto significa que para se obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc.), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações⁽²⁵⁾.

Neste processo, à medida que a suspensão é arrastada com o substrato, ocorre um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva, inicialmente, uma camada de gel constituída pelas partículas coloidais. Com o procedimento da secagem é formada a camada sólida. O processo por “*dip-coating*” é dividido em cinco etapas^(21,24): imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Estes estágios estão representados na figura 2.3.

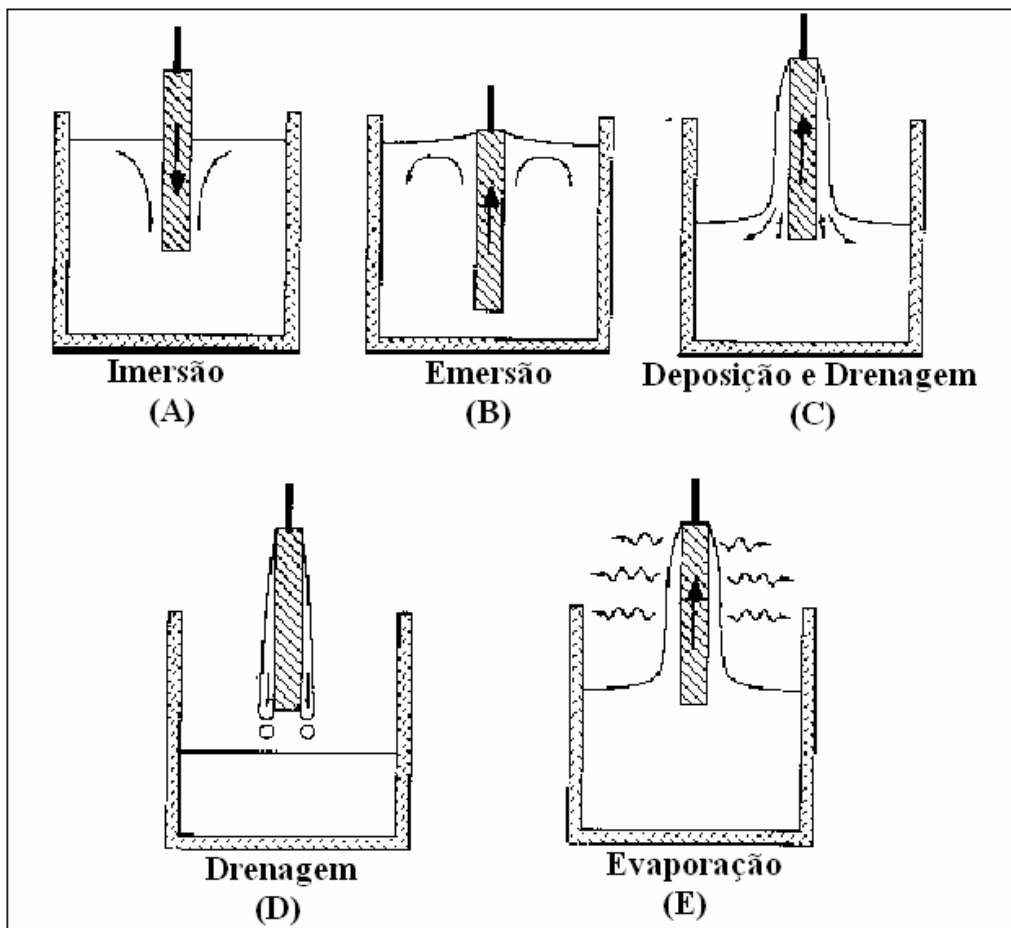


Figura 2.3: Estágios durante a formação do filme através da técnica “*dip-coating*”. Imersão e emersão (A e B) ocorrem seqüencialmente, enquanto os três últimos passos (C, D e E) ocorrem simultaneamente. Adaptado da referência 25.

Durante o processo “*dip-coating*” existe uma competição de seis forças⁽²⁶⁾, as quais são:

- Força de atrito viscoso entre o líquido e o substrato em movimento;
- Força da gravidade;
- Força resultante da tensão de superfície;
- Força de inércia da camada limite do líquido na região de deposição;
- Gradiente de tensão superficial e,
- Força de adesão.

Vários fatores influenciam na espessura do filme depositado^(24,26), como por exemplo, a velocidade de emersão do substrato na solução do precursor, número de camadas depositadas, viscosidade da solução, dentre outros. Para esta deposição em fase líquida do material que gerará o filme existem várias formas de preparação do precursor em solução. A de decomposição de organometálicos⁽²⁷⁾ (precursor polimérico) é um exemplo.

Uma forma bastante eficiente na preparação de filmes finos a partir da fase líquida é através da via sol-gel^(26,27,28), devido à facilidade de monitoração dos parâmetros físico-químicos envolvidos no processo, que permitem adequar o filme à aplicação desejada. O processo sol-gel apresenta boa homogeneidade, fácil controle de espessura e custo relativamente baixo comparado quando com os métodos como Deposição Química Vapor (CVD), Epitaxia de Feixe Molecular (BEM) e “Sputtering”. São poucas as desvantagens em relação a outros processos, como grande contratação de material durante o processo de secagem, aumento da densidade e um prolongado tempo para a conclusão do processo⁽²⁹⁾.

O sol-gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e, subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensões coloidal, ou líquida ou gás que também forma uma rede tridimensional interconectada. Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel⁽⁴⁾ através da secagem a pressão ambiente, um aerogel por uma secagem acima de uma pressão e temperatura crítica^(4,28). A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que cresce até que se estenda a todo o sol, como é esquematizado na figura 2.4.

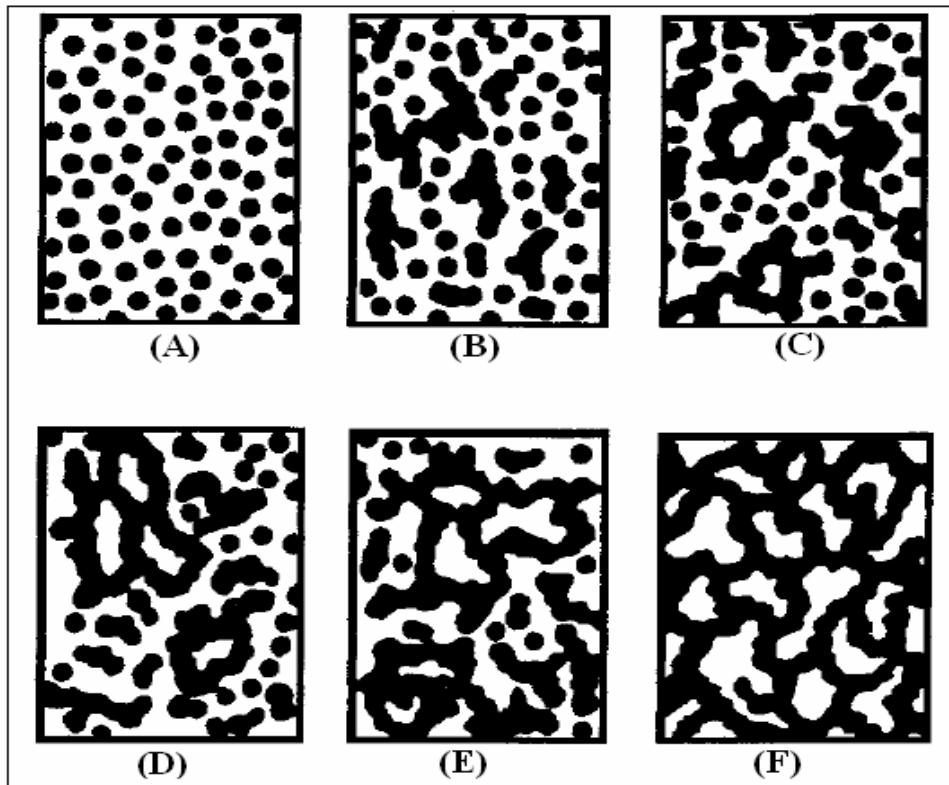


Figura 2.4: Estágios da formação de sol-gel. Adaptado da referência 25.

Inicialmente têm-se partículas coloidais ou poliméricas dispersas, que resultam na polimerização do monômero (A). Estas partículas ligam-se e formam cadeiras ramificadas tridimensionais (B) e regiões de microgel, onde o índice de refração e a densidade são muito próximos aos da dispersão e, portanto, não decantam (C). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturais atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (D). A partir deste ponto as regiões estruturais crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (E e F).

Na associação do precursor via sol-gel e deposição por “*dip-coating*”, o fluxo de líquido que ocorre durante a etapa de deposição e drenagem^(21,24,25) está esquematizado na Figura 2.5 onde U é a velocidade de emersão, E é o ponto de estagnação, δ é a camada de fronteira (filme/solução) e h é a espessura do filme.

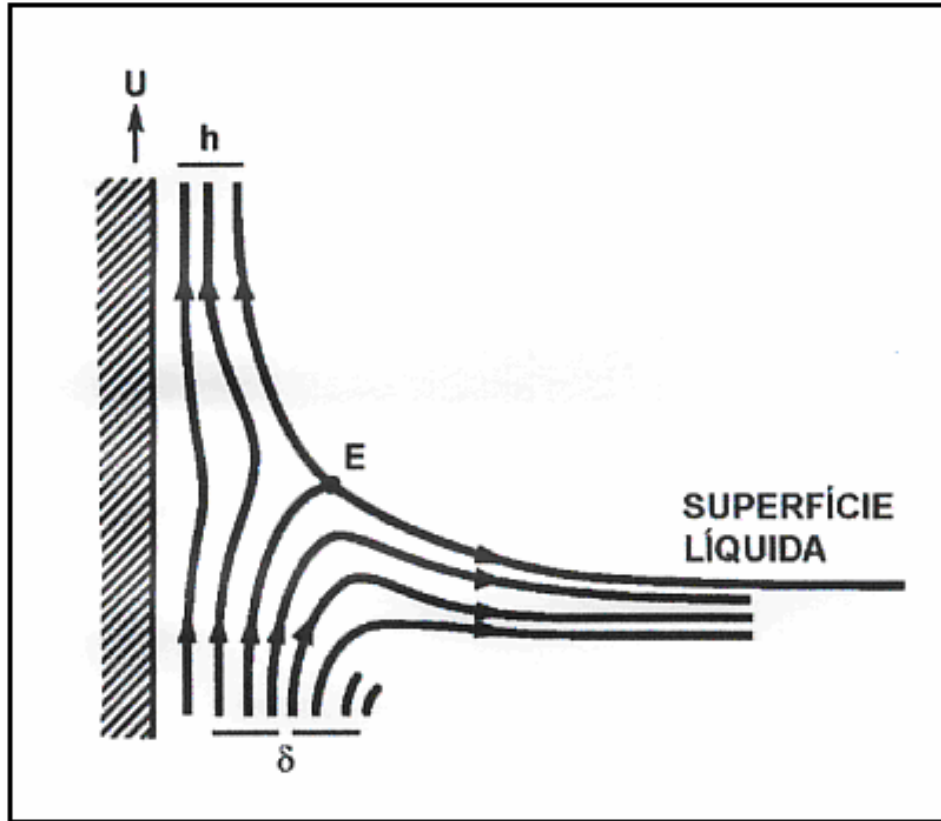


Figura 2.5: Esquema do fluxo de líquido durante as etapas de deposição e drenagem. Adaptado da referência 21.

Quando a viscosidade (η) e a velocidade do substrato (U) são elevadas o bastante para reduzir a curvatura do menisco, então a espessura do filme depositado (h) é capaz de balancear a viscosidade ($\eta U/h$) e a força da gravidade (ρgh). Esta mudança no substrato pode ser calculada pela equação 2.1:

$$h = c_1 (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (2.1)$$

O valor da constante de proporcionalidade c_1 da equação 2.1 é de aproximadamente de 0,8 para líquidos Newtonianos⁽¹³⁾.

Quando a viscosidade do líquido e a velocidade de emersão do substrato não são elevadas, o que frequentemente ocorre no processo sol-gel, o balanço é modulado pela razão da viscosidade pela tensão superficial líquido/vapor (γLV) de acordo com a equação 2.2:

$$h = 0,94 (\eta U / \gamma LV)^{1/6} \cdot (\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (2.2)$$

Outra característica importante a ser considerada durante as etapas de deposição por “dip-coating” e que influencia muito a estrutura dos filmes depositados é a estrutura dos precursores. As partículas coloidais que formam a cobertura dos substratos concentram-se na superfície dos filmes, as quais por drenagem gravitacional acompanhada de evaporação e reações de condensação causam um aumento na viscosidade do material depositado. A concentração das soluções é aumentada por um fator de 20 ou 30 promovendo uma maior aproximação das partículas dos precursores⁽²⁵⁾. Na figura 2.6 tem-se a representação da etapa de deposição por “dip-coating” e a seqüência de estruturação resultante do processo de drenagem seguido de evaporação de solvente e reações de polimerização⁽³⁰⁾.

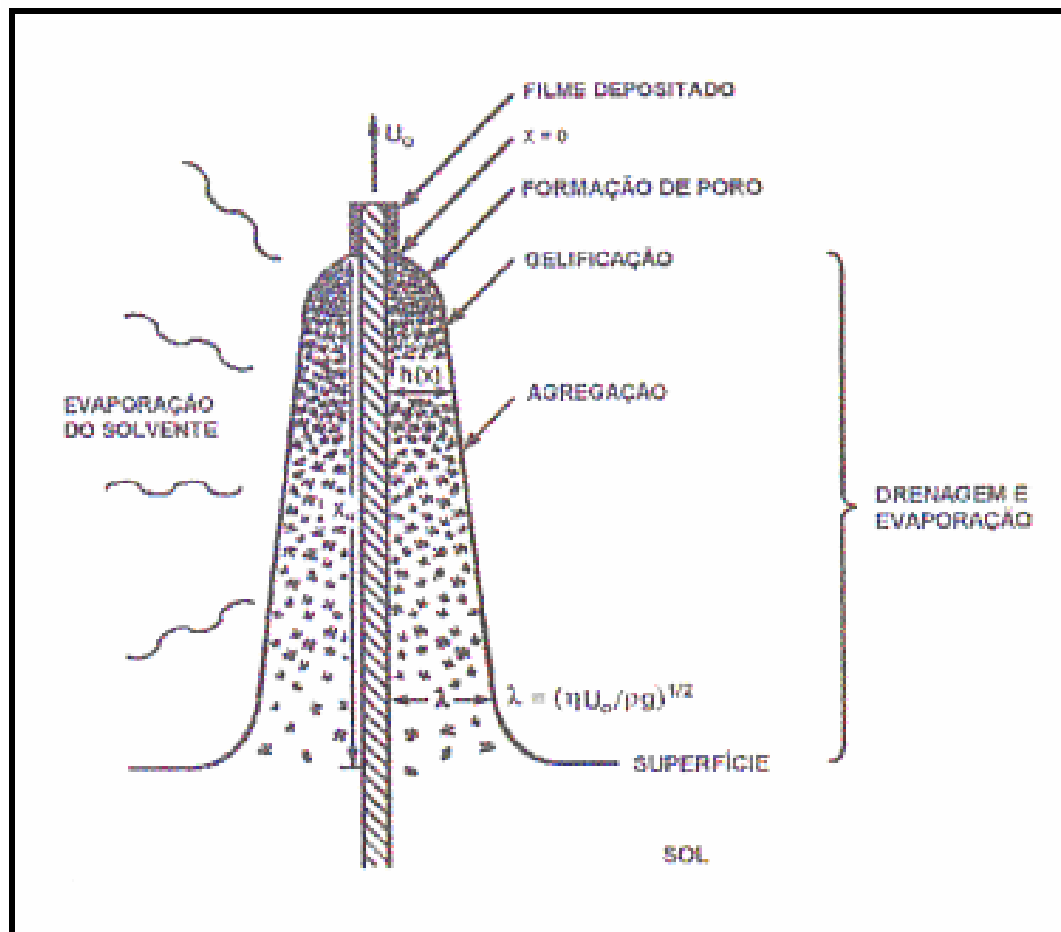


Figura 2.6: Desenho esquemático da drenagem e evaporação de um filme depositado por “dip-coating”.

Adaptado da referência 31.

Durante a etapa de transferência e evaporação do solvente, ocorre a formação de estruturas rígidas^(31,32) que podem ser formadas por partículas coloidais, caracterizando um gel coloidal, ou por cadeias poliméricas, caracterizando um gel polimérico. Tal fenômeno está apresentado na figura 2.7.

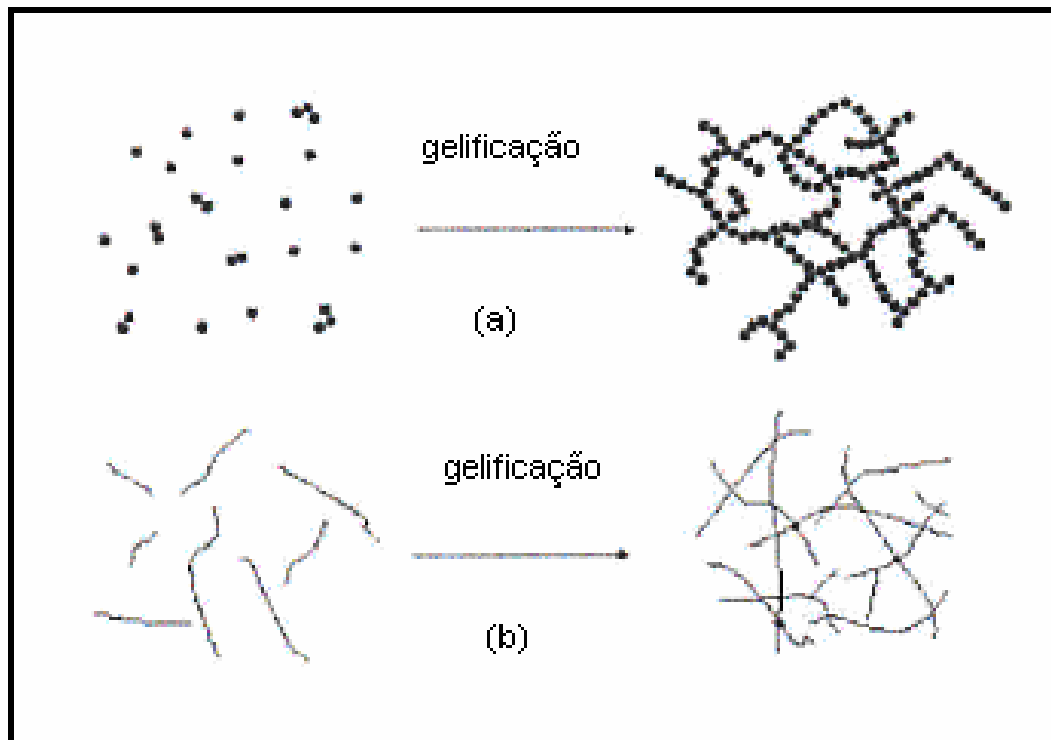


Figura 2.7: Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos. Adaptado da referência 32.

Uma das vantagens do processo sol-gel com deposição por “dip-coating” é a possibilidade de introdução de espécies dopantes no volume do sol antes de sua transferência para substratos sólidos⁽³³⁾. Em alguns casos, os átomos dopantes podem ser eliminados por evaporação da solução quando os filmes transferidos são submetidos a tratamentos térmicos. Esse processo dependerá dos reagentes usados⁽³⁰⁾, das espécies iônicas formadas no sol, bem como, de suas interações com o solvente.

2.3 Método Sol-Gel Modificado

O método sol-gel modificado foi desenvolvido no LIMAC/UEPG. Este método também é baseado em reações de hidrólise e polimerização, porém neste caso não se utiliza alcóxidos como precursores⁽³⁴⁾. O método modificado utiliza como precursor o tartarato de estanho (II), obtido através de síntese a partir do cloreto de estanho⁽³⁵⁾. O método sol-gel modificado tem um custo relativamente baixo, além de ser de fácil realização. Obtêm-se por

este método soluções homogêneas e de baixa viscosidade que podem ser facilmente transferidas para o substrato na forma de filmes finos mesmo à temperatura ambiente.

2.4 Dióxido de Estanho (SnO_2)

O dióxido de estanho é muito usado devido as suas propriedades físicas e químicas. Filmes de SnO_2 são caracterizados por condutividade elétrica alta e transparência na região do visível, combinada com uma alta refletividade na região do infravermelho⁽²⁷⁾. Na luz visível sua transparência é em torno⁽³⁶⁾ de 80 a 90% e sua resistência superficial⁽²⁶⁾ é menor que $10 \Omega \cdot \text{S}^{-1}$. Com estas qualidades, filmes de dióxido de estanho podem ser usados como eletrodos transparentes, desde que as duas condições acima sejam satisfeitas.

Entre os materiais óxidos e condutores transparentes, SnO_2 é dos mais utilizados, devido ao seu excelente desempenho^(26,27,38) associado às suas altas estabilidades mecânicas, químicas e ambientais, além de baixo custo. Dentre suas aplicações^(39,40,41,42,43) destacam-se: células eletrocromáticas, eletroluminescentes, tubos de imagem, assim como dispositivos fotovoltaicos e mostradores líquidos. É usado também na proteção de células fototérmicas⁽⁴⁴⁾, realizando a conversão da radiação solar em aquecimento. Isto é alcançado, quando são depositados filmes finos transparentes de óxido de estanho sobre metais. No entanto, camadas muito finas são deterioradas mais rapidamente, daí a dopagem ser importante para melhorar as estabilidades químicas, térmicas e físicas. Estes são alguns exemplos relacionados com propriedades ópticas. Na forma de cerâmica, o SnO_2 é empregado como elemento de aquecimento em fornos elétricos usados na fusão de vidro⁽⁴⁾. Também é muito utilizado na fabricação de sensores de gás e, para ter grande durabilidade, o material deve ser geralmente preparado na forma de cerâmica, que é sintetizado em um substrato usualmente de alumina⁽²⁶⁾.

2.4.1 Obtenção de SnO_2

Entre os métodos mais empregados^(20,27) podem ser citadas a co-precipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, spray-pirólises, microemulsão, microondas, oxidação de SnO , precursor polimérico e rotas hidrotérmicas, entre outras. A co-precipitação e o sol-gel são geralmente preferidos pela facilidade de execução e bons resultados obtidos. A oxidação⁽²⁹⁾ ocorre através da combinação de Sn^{4+} e O^{2-} . As reações 1 e 2 da figura 2.8

mostram como esta combinação ocorre quando Sn sólido reage com oxigênio do ar e, da mesma forma, quando reage com vapor d'água:

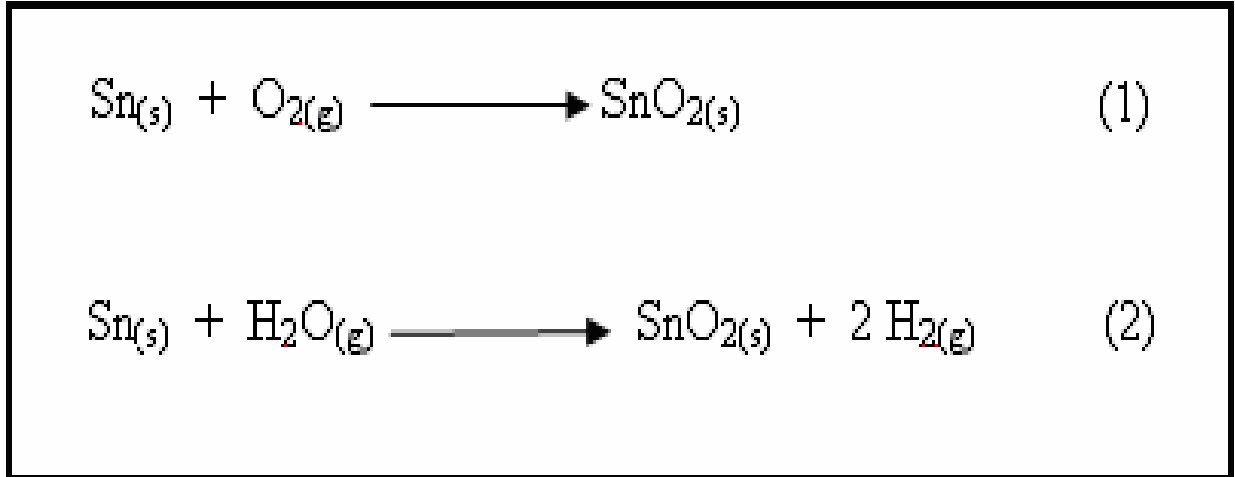


Figura 2.8: Obtenção de Dióxido de estanho através de oxidação. Adaptado da referência 29.

Há três diferentes tipos de sol-gel: sol-gel coloidal; gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos^(29,45) e rotas géis envolvendo a formação de géis poliméricos orgânicos - método do precursor polimérico, baseado no processo “Pechini”. Este processo limita a adição de contra-íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas; sendo originalmente aplicado na produção de SrTiO₃ e BaTiO₃ usados em capacitores⁽⁴⁵⁾.

O método de preparação via precursores poliméricos^(46,47) consiste na preparação de complexos ou quelatos entre cátions (dissolvidos como sais em solução) e ácido cítrico. A solução resultante é misturada a etileno-glicol e aquecido a uma temperatura⁽⁴⁶⁾ entre 80-110° C, ocorrendo reação de condensação e poliesterificação (resina polimérica). Finalmente, aquece-se a resina ao ar, no intervalo de temperatura⁽⁴⁶⁾ de 400-900°C, levando à calcinação dos compostos orgânicos que serão eliminados na forma de dióxido de carbono, permanecendo como produto a mistura de óxidos. Este método possui a vantagem de produzir óxidos mistos homogêneos.

A idéia principal do método “Pechini” é a distribuição dos cátions atomisticamente através da estrutura polimérica⁽⁴⁷⁾. O aquecimento (calcinação) da resina ao ar, produz a quebra das ligações químicas dos polímeros e na seqüência, os cátions são oxidados para formar cristalitos de óxidos dos cátions desejados em temperatura ao redor de 500-900 °C. O processo é bastante laborioso e tem muitas variáveis que afetam o produto final. O controle da

atmosfera de calcinação, a relação entre ácido cítrico e etileno-glicol; temperatura de calcinação e as etapas intermediárias de moagem são alguns fatores que necessitam ser observados para obter uma morfologia adequada do filme fino à base de dióxido de estanho.

A síntese da resina polimérica⁽⁴⁶⁾ presente na figura 2.9 está fundamentada em reações otimizadas pelo método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Reações de síntese da resina polimérica.

$\text{RCOOH} + \text{R}^*\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{RCOOR}^* + \text{H}_2\text{O}$
Éster + M	\rightleftharpoons	Complexo M
Complexo + ácido cítrico	\rightleftharpoons	Poliesterificação
Poliesterificação + M	\rightleftharpoons	Polímero nM

Inicialmente, ocorre uma reação de esterificação do ácido cítrico com etileno-glicol, com liberação de água. Na etapa seguinte, ocorre a formação do complexo metálico resultante da reação do éster com o cátion. O complexo formado ao reagir com o ácido cítrico originará um poliéster, que ao reagir com o cátion metálico formará o complexo polimérico.

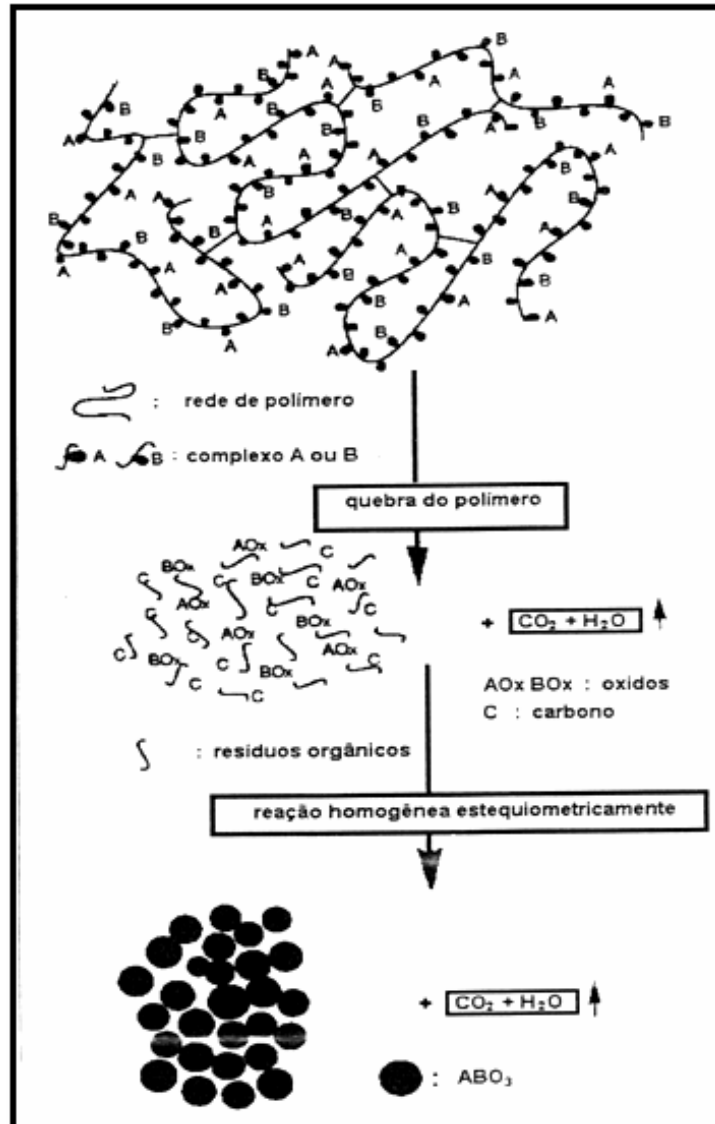


Figura 2.9: Representação esquemática da formação do óxido, segundo o método do precursor polimérico.

Adaptado da referência 48.

Durante a preparação do sol, duas reações importantes acontecem com os precursores, hidrólise e condensação. Quando os precursores, como íons metálicos (M^{Z+}), são dissolvidos em água, eles são solvatados por moléculas de água. Para transições de íons metálicos, ocorre transferência de carga de orbitais de ligação da água para orbitais d vazios do metal de transição, causando um aumento de carga parcial sobre H, tornando a molécula de água mais ácida. Dependendo desta acidez da água e a intensidade da transferência de carga, o equilíbrio é estabelecido, o qual é definido como hidrólise⁽²⁵⁾.

Reações de condensação durante o processo sol-gel podem ocorrer por dois mecanismos nucleofílicos, dependendo do número de coordenação do metal^(25,27). Esta reação ocorre por substituição nucleofílica (S_N), quando a coordenação preferencial é satisfeita e, a

condensação por adição, quando a coordenação preferencial não é satisfeita, com um grande aumento no número de coordenação do metal. Essas duas reações requerem um aumento no número de coordenação de oxigênio (de 2 para 3).

Existem vários exemplos de oxigênio tricoordenado, sendo o mais comum deles a estrutura rutilo⁽²⁷⁾. As reações de hidrólise e policondensação ocorrem simultaneamente, sendo que suas cinéticas dependem de fatores como pH e temperatura. Daí a importância de se manter o controle de tais parâmetros. Por exemplo, o pH e a força iônica determinam a energia de repulsão entre as partículas e a estabilidade das suspensões coloidais⁽²⁵⁾.

O método sol-gel modificado também é baseado em reações de hidrólise e polimerização, porém neste caso não se utiliza alcóxidos como precursores⁽²⁷⁾. O método modificado utiliza como precursor o tartarato de estanho (II), obtido através da síntese do cloreto de estanho⁽⁴⁹⁾. O método sol-gel modificado tem um custo relativamente baixo, além de ser de fácil realização. Obtêm-se por este método soluções homogêneas e de baixa viscosidade que podem ser facilmente transferidas para o substrato na forma de filmes finos mesmo à temperatura ambiente.

O dióxido de estanho é um material anfótero⁽²⁷⁾, ou seja, mantém suas características em diversos meios, como meio ácido, básico ou neutro, pois, se pode comportar como um ácido ou como uma base, dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, comportar-se-á como uma base, se estiver na presença de uma base, comportar-se-á como um ácido, o que explica sua obtenção por várias rotas.

2.4.2 Estrutura Cristalina do SnO₂

O dióxido de estanho se cristaliza, pela rede de Bravais⁽⁵⁰⁾ (descrição de qualquer sólido cristalino especificando o arranjo periódico no qual as unidades repetidas do cristal estão arranjadas), na estrutura tetragonal rutila. Suas celas unitárias contêm seis átomos, sendo dois de estanho e quatro de oxigênio, com o número de coordenação 6:3⁽²⁹⁾. Na figura 2.10, com um desenho tridimensional da cela unitária, pode-se observar esta coordenação com maior precisão.

Também pode ser visto que o plano (110), que está em destaque, é favorável para cerâmicas e filmes à base de dióxido de estanho⁽²⁹⁾. A estrutura rutilo na direção (110) é constituída de uma região neutra com três planos de camadas empilhadas, (O), (2Sn + 2O) e (O), com as respectivas cargas 2-, 4+ e 2- na superfície da cela. Assim, termodinamicamente,

é a superfície mais estável, pois nela não ocorre a formação de momentos de dipolo magnéticos na rede e as ligações são, em sua maioria, entre cátions e ânions, sendo, portanto, chamada de superfície estequiométrica do cristal⁽²⁹⁾.

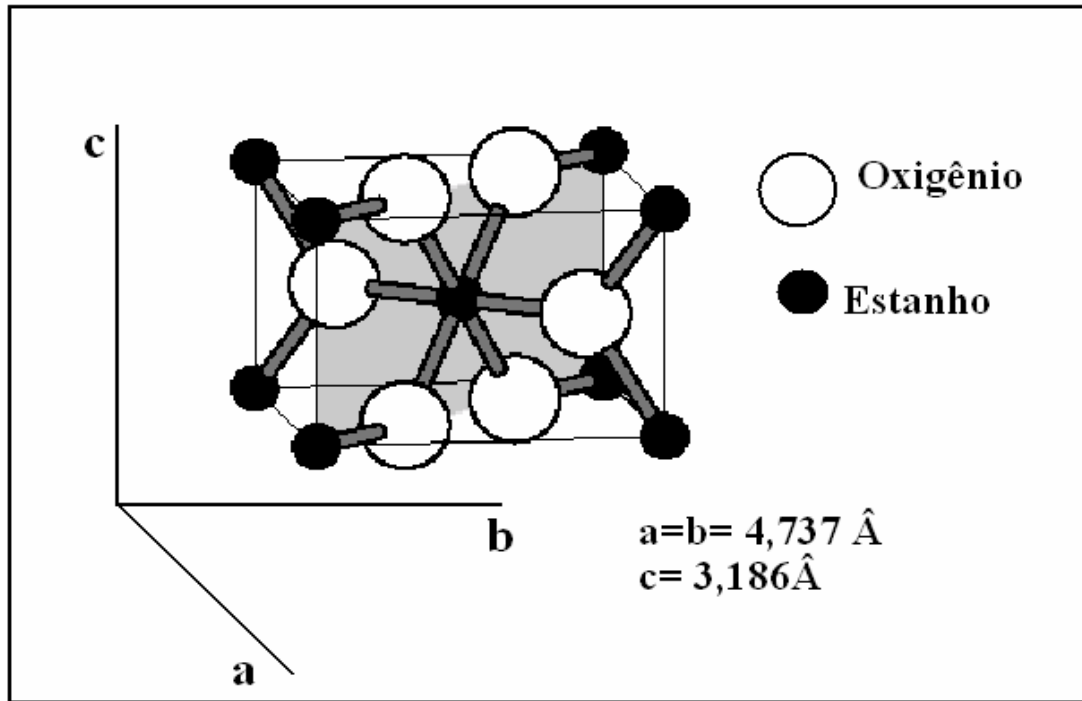


Figura 2.10: Cella unitária tetragonal de SnO_2 com estrutura rutila com a indicação dos parâmetros de rede (a, b e c) e os planos (110) em destaque na cor cinza. Adaptado da referência 29.

Quando é aplicado ao dióxido de estanho um tratamento térmico a 700°C , a superfície estequiométrica perde átomos de oxigênio, tornando-se uma superfície reduzida⁽⁵¹⁾. Tal remoção causa a mudança de 6 para 4 da coordenação do estanho, aumentando a densidade eletrônica e tornando as reações com moléculas de oxigênio mais fáceis. Isso contribui para a utilização desta material em dispositivos sensores de gás. Esta afirmação está apresentada na figura 2.11, a qual em (a) apresenta a superfície estequiométrica de SnO_2 na direção (110) e em (b), a forma reduzida depois do tratamento térmico.

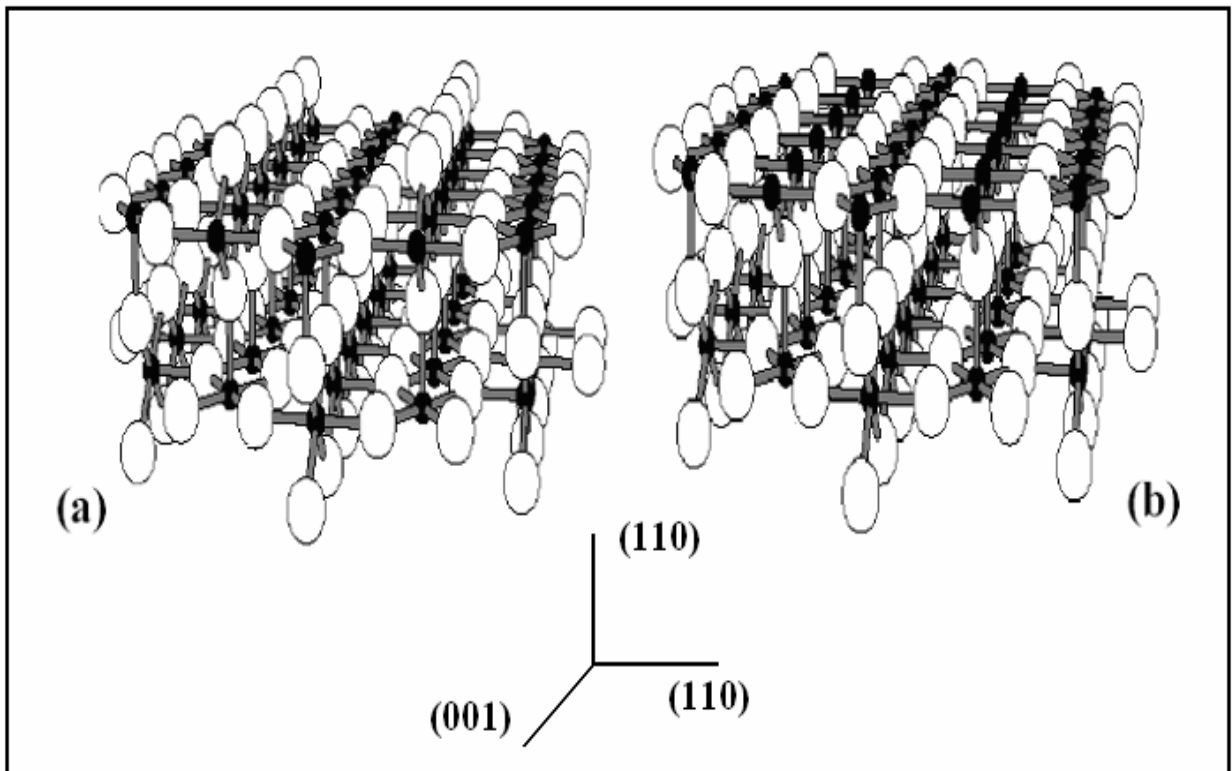


Figura 2.11: Superfície do SnO₂ na direção (110). Em (a) observa-se uma camada de oxigênio no topo da figura (superfície estequiométrica); em (b) superfície reduzida tendo a camada de oxigênio removida pelo tratamento térmico a 700°C. Adaptada da referência 29.

Durante a produção deste material, moléculas podem ficar adsorvidas em sua estrutura como grupos OH, moléculas de H₂O, átomos de H além de outras formas. A figura 2.12 a seguir, mostra como ficaria a superfície (110) com grupos OH e átomos de H adsorvidos (a), átomos de H e ligações de hidrogênio (b) e moléculas de H₂O adsorvidas (c). A posição destes grupos incorporados na figura, é referente à posição de mínima energia⁽²⁹⁾.

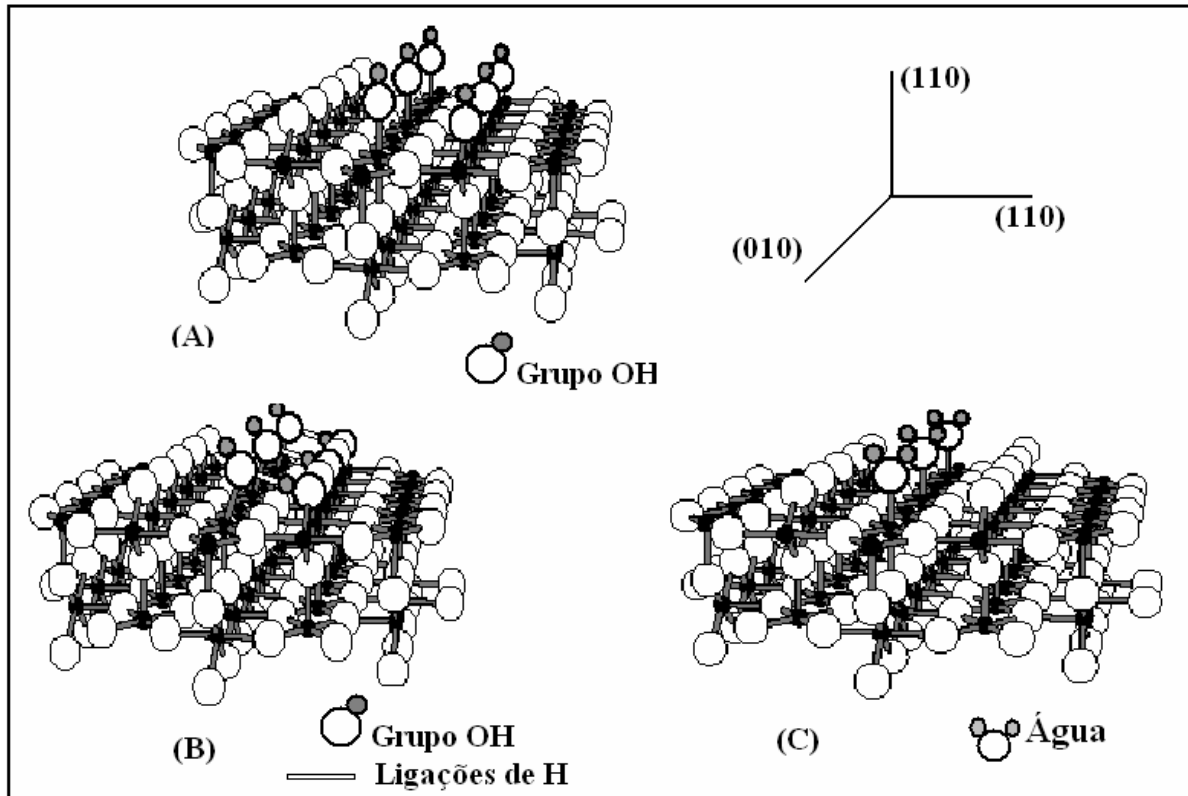


Figura 2.12: Superfície de SnO₂ (110) com algumas espécies adsorvidas. Em (A) grupos OH; (B) grupos OH e ligações de Hidrogênio; (C) moléculas de água. Adaptado da referência 29.

2.4.3 Propriedades Elétricas do Dióxido de Estanho

O dióxido de estanho é conhecido como semicondutor do tipo N^(29,50), um material que necessita de energia térmica para movimentar elétrons na banda de valência (BV) ou promovê-los para a banda de condução (BC). Este espaçamento entra as duas bandas é chamado de “gap” e, usualmente, considera-se um semicondutor o material que possua um *gap* no intervalo de 0,1 a 5,0 eV⁽⁵⁰⁾, os semicondutores desse tipo possuem a banda de valência completa e os elétrons restantes são promovidos para a banda de condução mais facilmente para a geração de condutividade, pois estão em níveis de energia criados dentro do espaçamento do gap. Já semicondutores do tipo P possuem a banda de valência incompleta, tendo níveis de energia vazios, chamados de vacâncias, sua condutividade se dará pelo movimento de elétrons na própria banda de valência ocupando seqüencialmente as vacâncias.

A energia de gap intrínseca^(27,52) do dióxido de estanho (óxido puro) é de aproximadamente 3,6 eV, assim, SnO₂ estequiométrico é um condutor pobre à temperatura ambiente. Sua banda de valência⁽⁴⁾ é composta principalmente de orbitais O_{2p} e a banda de

condução consiste de orbitais Sn_{5s} e Sn_{6s} . As propriedades elétricas dependem de desvios para composição estequiométrica e concentração de átomos de Sn intersticiais.

Para se obter uma alta condutividade do tipo N no dióxido de estanho é feita a introdução de dopantes ou pela dessorção de oxigênio no contorno de grão⁽²⁹⁾. A dopagem é muito utilizada quando o material é um semicondutor de baixa condutividade, que com a adição de alguma substância tem suas propriedades elétricas profundamente modificadas e melhoradas. Para este processo de adicionar-se a impureza⁽⁵³⁾ ao cristal, há dois tipos de impurezas, um deles é chamado de doador e o outro de aceitador.

Vacâncias de estanho ou oxigênio intersticial são sítios doadores em SnO_2 no caso de dopagem, um átomo diferente de estanho ou oxigênio que pode ser um doador ou um receptor de elétrons^(51,54). Por exemplo, no caso de doadores quando entram substitucionalmente em um sítio de Sn^{4+} , estes doam elétrons para a banda de condução. Como o estanho faz quatro ligações, quando é substituído por um elemento com 5 elétrons de valência, este átomo também fará as quatro ligações que o átomo de estanho fazia, deixando o saldo de um elétron, o qual ocupará um nível de energia criado entre a banda de valência e a de condução, reduzindo a distância até a BC e a energia necessária para que os elétrons sejam promovidos até esta banda.

Supõe-se agora, uma substituição feita com um elemento que possua 3 elétrons de valência, neste caso, ele não será capaz de fazer as quatro ligações como o Sn, pois ele só tem três elétrons de valência. Assim, um elétron adicional é aceito para formar as quatro ligações ao redor do érbio deixando uma ligação incompleta e uma carga positiva é criada na banda de valência (buraco), sendo este tipo de dopante chamado de receptor.

No SnO_2 a banda de valência e a banda de condução foram descritas por Munnix e Schmeits⁽⁵⁵⁾ como regiões provenientes de acoplamento de orbitais “s” do Sn e orbitais “p” do O; união dos orbitais “p” do O com fração menor de orbitais “p” do Sn; união de orbitais “p” isolados do O. Os estados “s” do Sn contribuem para a formação da banda de valência e os estados “p” contribuem para a formação da banda de condução. Portanto, a transição óptica principal para o SnO_2 é a transição direta “s \rightarrow p”. O diagrama de bandas está ilustrado na figura 2.13.

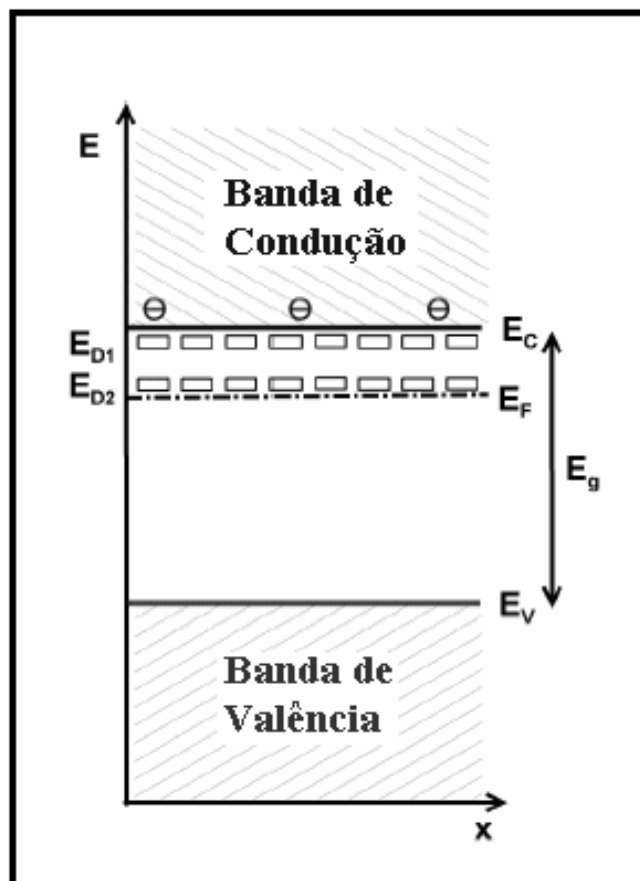


Figura 2.13: Diagrama esquemático da banda eletrônica do SnO₂. Os dois níveis doadores E_{D1} (V_O[•]) e E_{D2} (V_O^{••}) estão localizados a 0,03 e 0,15 eV, respectivamente, abaixo da banda de condução (E_C = 0 eV). Adaptado da referência 56.

As propriedades óticas e elétricas do SnO₂ dependem de muitos fatores dentre os quais a metodologia usada no preparo do filme, temperatura e atmosfera do processo de calcinação aplicado ao material. Estes fatores influenciam diretamente na morfologia dos filmes e indiretamente em sua aplicação. Para melhorar suas propriedades, átomos adicionais (dopante) podem ser incorporados à rede (cristalina ou amorfa) do SnO₂. Isto implica em um aumento na condutividade elétrica devido ao aumento na concentração de defeitos; ou a formação de estados adicionais da banda de “gap ótico”.

O SnO₂^(27,52,56) apresenta um gap de energia (espectroscópico) na faixa de 3,6 a 4,6 eV. A variação observada deve-se a duas razões possíveis. Uma relaciona-se ao método de obtenção da energia das transições a partir de dados do coeficiente de absorção. A outra se refere ao efeito dos níveis de dopagem na estrutura eletrônica. Observa-se que em semicondutores degenerados⁽⁵⁷⁾, um aumento na condutividade implica em uma elevação no valor do gap ótico (transição direta), cujo mecanismo é conhecido como efeito de Moss-Burstein. Contudo, um aumento na substituição (elemento dopante) implica em uma

diminuição no valor do gap ótico (transição direta) devido à formação de pares doador-receptor na solução sólida.

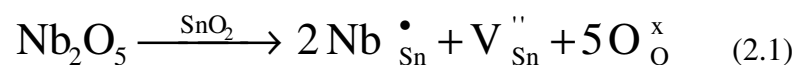
A energia de Urbach⁽⁵⁸⁾ é atribuída à presença de estados eletrônicos localizados próximos do gap de energia típico de semicondutores cristalinos e amorfos; obtendo-se propriedades óticas não-lineares para estes materiais (dispositivo eletro-óticos).

As constantes óticas de filmes influenciam diretamente na sua aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos, eletro-ótico, sensores e aplicações envolvendo condutores transparentes (eletrocromismo). Os procedimentos mais utilizados para sua determinação são os métodos de: (a) Cauchy; (b) Sellmeier; (c) Lorentz; (d) “Paper and Pencil”; (e) Forouhi-Bloomer; (f) Swnepel; (g) Chambouleyron⁽⁵⁹⁾.

2.4.4 Dopagem com Óxido de Nióbio (Nb₂O₅)

O SnO₂ pode ser dopado, como já descrito, para ampliar suas propriedades elétricas e fotossensibilidade. Exemplo de dopagem podem ser descritos pela inserção^(60,61,62) de manganês, ferro, cobalto, níquel, fósforo, dentre outros elementos, bem como a dopagem por óxidos. Neste trabalho utilizou-se o processo de dopagem pela inserção de Nb₂O₅ para introduzir nióbio (Nb) na rede cristalina dos filmes de SnO₂.

O Nb₂O₅ não tem sido muito explorado para os sensores à base de SnO₂, mas pode gerar efeitos interessantes. Sabe-se que o Nb₂O₅ age na condutividade do SnO₂, e tornando-o menos resistivo, de acordo com a reação 2.1 e segundo a notação⁽⁶³⁾ de Kröger e Vink:



Em estudos sobre o sistema⁽⁶⁴⁾ SnO₂. Nb₂O₅ é perceptível que o tipo e o teor do dopante utilizado são de fundamental importância, influenciando tanto nas características morfológicas, quanto nas propriedades elétricas do material e no aumento da condutividade elétrica. Também concluíram que se deva buscar uma otimização da composição, onde haja uma concentração ótima do dopante, ou mesmo, uma combinação de dopantes, para que o compromisso entre os dois efeitos seja maximizado.

Na presença K, Ca e Mg, como dopantes no crescimento de cristais de SnO₂, bem como o efeito dos mesmos sobre a sensibilidade de sensores⁽⁶⁵⁾ de SnO₂, pode-se observar que

o Mg^{2+} atua como um acelerador do crescimento de cristalitos de SnO_2 , enquanto o Ca^{2+} atua como um forte inibidor do crescimento. A tabela abaixo mostra os resultados de tamanhos de cristalitos obtidos por difração de raios X (DRX). Observaram, também, que a sensibilidade do sensor de SnO_2 aumenta na seguinte ordem: $SnO_2.MgO$, SnO_2 puro, K^{2+} e $SnO_2.CaO$, o que corresponde à ordem inversa do tamanho de cristalito verificada⁽⁶⁵⁾.

Tabela 2.2: Tamanho de cristalito e área superficial específica de pós de SnO_2 dopado com diferentes íons.

Adaptada da referência 65.

Aditivo	Tamanho de Cristalito (DRX) nm	Área superficial específica (BET) m^2/g
Mg^{2+}	58,4	8,85
Ca^{2+}	9,7	34,48
K^+	14,2	26,59
SnO_2 puro	16,0	25,05

Além desses dopantes podemos citar os metais Pd, Pt e Ag que são impregnados na superfície do material, modulando os sítios ativos. Observa-se em estudos que a variação dos tamanhos de partículas⁽⁶⁶⁾ observada nos pós-calcinados a várias temperaturas é independente da adição de dopantes, o que era esperado, pois a adição do metal foi realizada após a calcinação e, somente 1 hora de tratamento térmico, foi aplicada após a impregnação. Também foi verificado que a sensibilidade é afetada pela adição desses metais⁽⁶⁶⁾.

2.5 Substrato e Propriedades dos Filmes

Devido à absorção óptica no ultravioleta, filmes depositados sobre vidro sofrem interferência do substrato, atrapalhando a interpretação dos resultados⁽⁶⁷⁾; por isso, não é possível identificar o efeito dos dopantes na região de transição de zona proibida “bandgap”. Pesquisadores observaram que para filmes depositados sobre substratos de vidro^(30,68) via molhamento sol-gel, a cristalinidade aumenta até 20 camadas, ou seja, os picos característicos nos difratogramas de raios X tornam-se mais intensos. Em amostras com até 5 camadas o pico referente à direção (110) é predominante, e a partir de 10 camadas depositadas, o pico referente a direção (101) torna-se dominante. Em estudos comparativos dos espectros de absorção óptica para filmes finos depositados por “*dip-coating*”^(24, 67), na região UV-Visível,

sobre substrato de vidro com espessuras diferentes do filme e para o mesmo tipo de filme, depositado sobre substrato de quartzo, verifica-se que o número de camadas depositadas influencia no formato do espectro de absorção de SnO_2 depositado no substrato de quartzo, porém a influência sobre o espectro de absorção dos filmes depositados no substrato de vidro não é tão evidente, na região do UV, que é onde está o *bandgap* do SnO_2 . A transição proibida avaliada destes espectros obtém um valor médio de 3,6 eV para a transição indireta. Estes efeitos estão apresentados nas figuras 2.14 e 2.15.

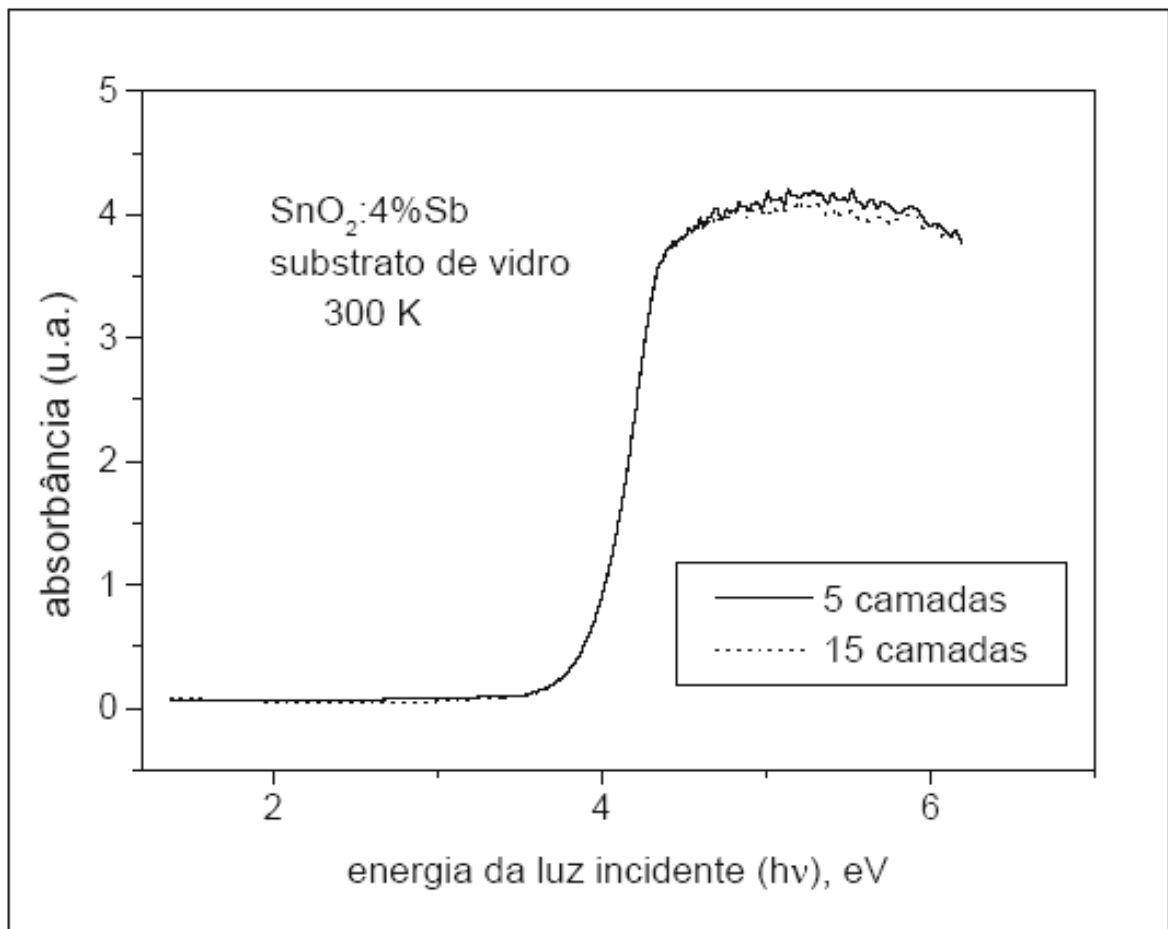


Figura 2.14: Absorção óptica no UV-visível de um filme de SnO_2 depositado em substrato de vidro. Adaptado da referência 67.

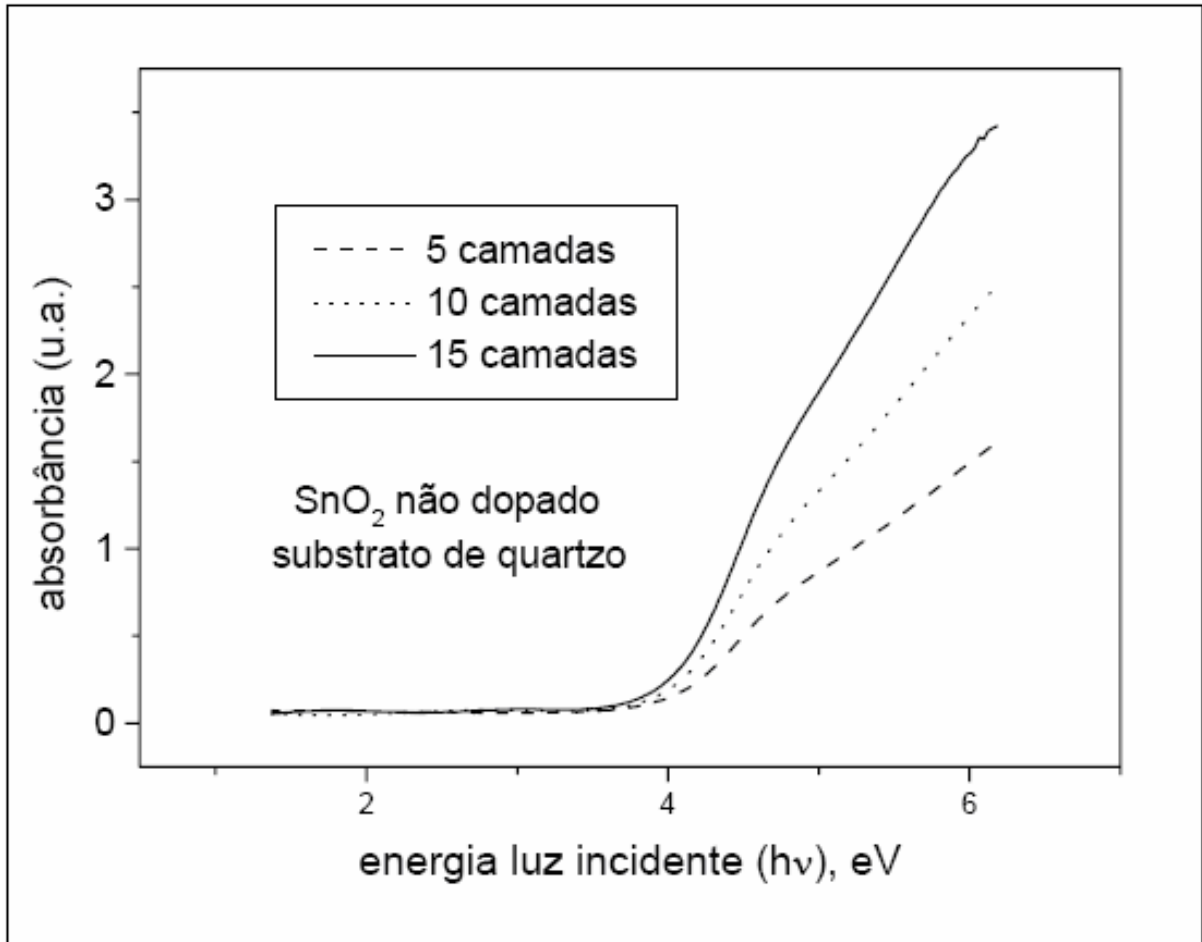


Figura 2.15: Absorção óptica no UV-visível de um filme de SnO₂ depositado em substrato de quartzo. Adaptado da referência 67.

A Figura 2.16 mostra o difratograma para filmes de SnO₂ depositados sobre dois tipos diferentes de substrato. Os dois tipos de filmes possuem o mesmo número de camadas depositadas. Segundo os autores, o filme crescido sobre substrato de quartzo apresenta direção (110) como preferencial para o crescimento, ao passo que filmes depositados sobre vidros crescem preferencialmente na direção (101). Quanto ao tamanho de cristalito, foram obtidos cristalitos da ordem de 5 a 15 nm, quando avaliados pelo método Scherrer⁽⁶⁷⁾.

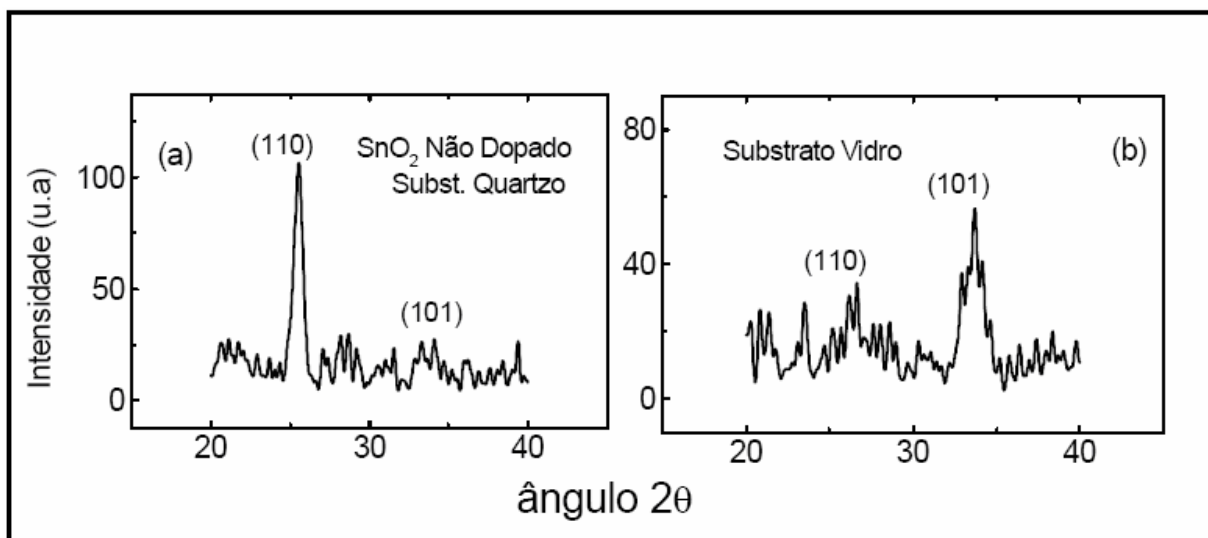


Figura 2.16: Difratoograma de raios X para filme fino de SnO_2 não dopado (a) depositados no substrato de quartzo e (b) depositado no substrato de vidro BK7. Adaptado da referência 67.

Estudos comparativos sobre a influência de cristalinidade de filmes finos em função do substrato verificam que os filmes depositados em substratos de vidro apresentam características de materiais amorfos e transparentes⁽⁶⁸⁾, além de apresentarem espessura menor do que $1 \mu\text{m}$, o que os caracteriza como filmes finos.

2.6 SAM's: Moléculas Auto-organizáveis

SAM's, do inglês, *self-assembled monolayers*, ou seja, monocamadas auto-organizáveis ou ainda, moléculas auto-organizáveis, são moléculas orgânicas⁽⁶⁹⁾ que possuem grupos polares (positivamente ou negativamente carregados) em sua estrutura (geralmente nas extremidades) que formam agregados moleculares organizados, com afinidade específica por um substrato.

Este tipo de molécula pode ser aplicado⁽⁷⁰⁾ em filmes protetores, controle da molhabilidade, controle de fricção e lubrificação, adesão, ancora química, para melhoria da reação química, bio-seletividade, microeletrônica, óptica não linear. Exemplo de um estudo de aplicações de SAM's é dos cientistas da Universidade Wisconsin-Madison⁽⁷¹⁾ (Estados Unidos), onde a aplicação de SAM's está sendo incorporada à técnica de litografia de "winchesters", hoje utilizada mundialmente, ampliando seu alcance ao incorporá-las. Essa abordagem híbrida poderá, segundo os pesquisadores, possibilitar que computadores e

telefones celulares ofereçam uma capacidade de memória superior, mas com muito menor volume.

Dentre as diversas SAM's conhecidas têm-se as seguintes como exemplo na figura 2.17 a seguir.

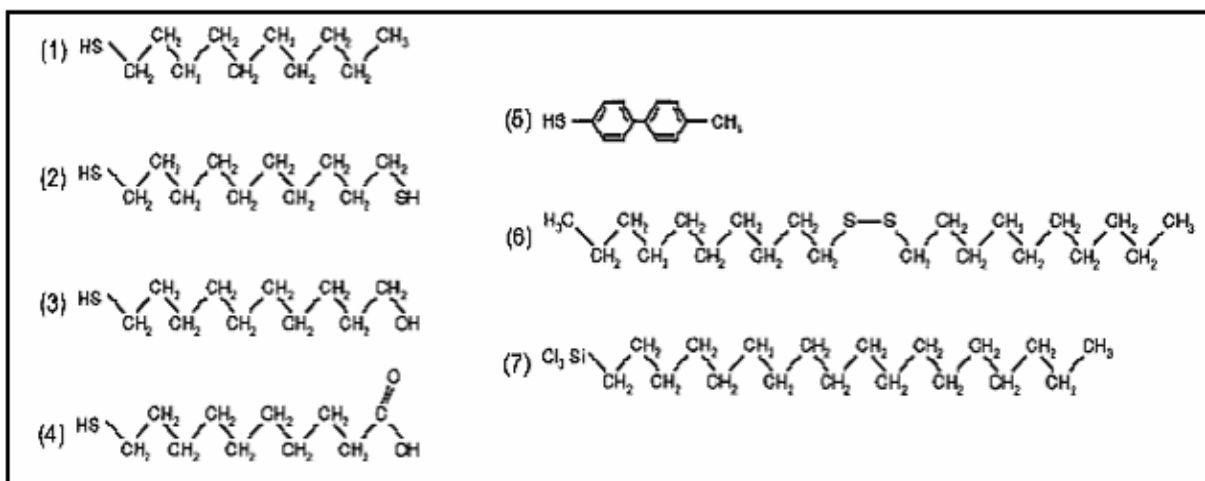


Figura 2.17: Exemplo de SAM's. Adaptado da referência 70.

Pode-se observar dentre os exemplos expostos na figura 2.17 que estas moléculas podem apresentar diversas formas, como as duas extremidades da cadeia contendo grupos polares de mesma polaridade ou contrárias, grupos polares na extremidade ou no interior da cadeia. A escolha para a utilização destas moléculas que formam camadas organizadas e de estrutura bem definida dependerá de em que substrato será depositado e qual a sua finalidade no material⁽⁷²⁾.

As SAM's podem aderir-se à superfície (fenômeno de nucleação)⁽⁷⁰⁾ de interesse através das partes polares de suas cadeias, formando sobre o substrato uma espécie de filme. Esta deposição pode ocorrer, por exemplo, aplicando-se ao substrato uma diferença de potencial^(17,73), o qual irá atrair as moléculas de SAM's, em solução, em sentido ordenado pela polaridade contrária da parte polar contida em sua estrutura. Após esta deposição é possível adicionar camadas de outros materiais sobre esta camada de SAM's. A deposição está apresentada na figura 2.18.

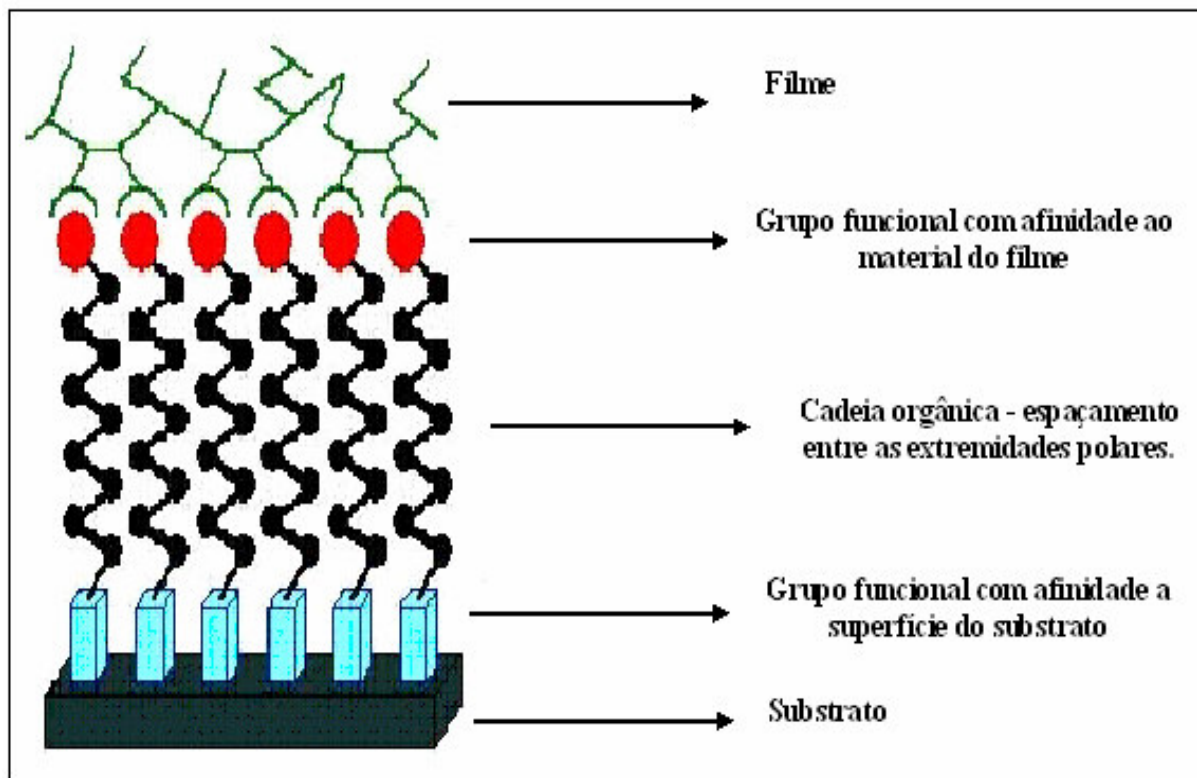


Figura 2.18: Representação esquemática da SAM's adsorvida sobre uma superfície (do substrato). Na outra extremidade das SAM's há deposição de outro filme.

As nucleações dos filmes de SAM também poderão ocorrer de acordo com as teorias existentes para os filmes de: Langmuir, Langmuir-Blodgett, feixe molecular orgânico, interações metal-sólido e gás-sólido, monocamadas alto-organizáveis. Para a nucleação de filmes de Langmuir⁽⁷⁰⁾, as moléculas anfifílicas são espalhadas em uma superfície líquida como água. O grupo hidrofílico (cabeça) é atraído pela superfície da água.

Os filmes de SAM's de Langmuir-Blodgett^(70,71) são preparados com a transferência de filmes de Langmuir pela imersão de um substrato apropriado à superfície filme/líquido⁽⁷⁴⁾. Várias camadas podem ser formadas através deste método mergulhando-se periodicamente o substrato. Monocamadas auto-organizáveis podem ser obtidas⁽⁷⁵⁾ pela imersão de um substrato em uma solução contendo SAM's, que serão atraídas através do grupo existente em sua extremidade (cabeça). Se esta atração não ocorrer espontaneamente, pode-se aplicar, como já dito, potencial ao substrato fazendo assim que as SAM's se depositem sobre ele. SAM's crescidas em sistemas de fase gasosa representa uma classe adicional de filmes finos orgânicos. Sob uma alta força de vácuo as moléculas são praticamente sugadas pelo substrato⁽⁷⁶⁾.

A deposição por feixe molecular (OMBD – *organic moléculas beam deposition*) ou epitaxia de feixe molecular orgânico (OMEB- *organic moléculas beam epitaxy*) é similar à técnica de evaporação por ultravácuo (UHV) para materiais inorgânicos. Por exemplo, moléculas de compostos orgânicos aromáticos são sistemas típicos OMBD⁽⁷⁶⁾. A figura 2.19 ilustra um resumo das técnicas citadas.

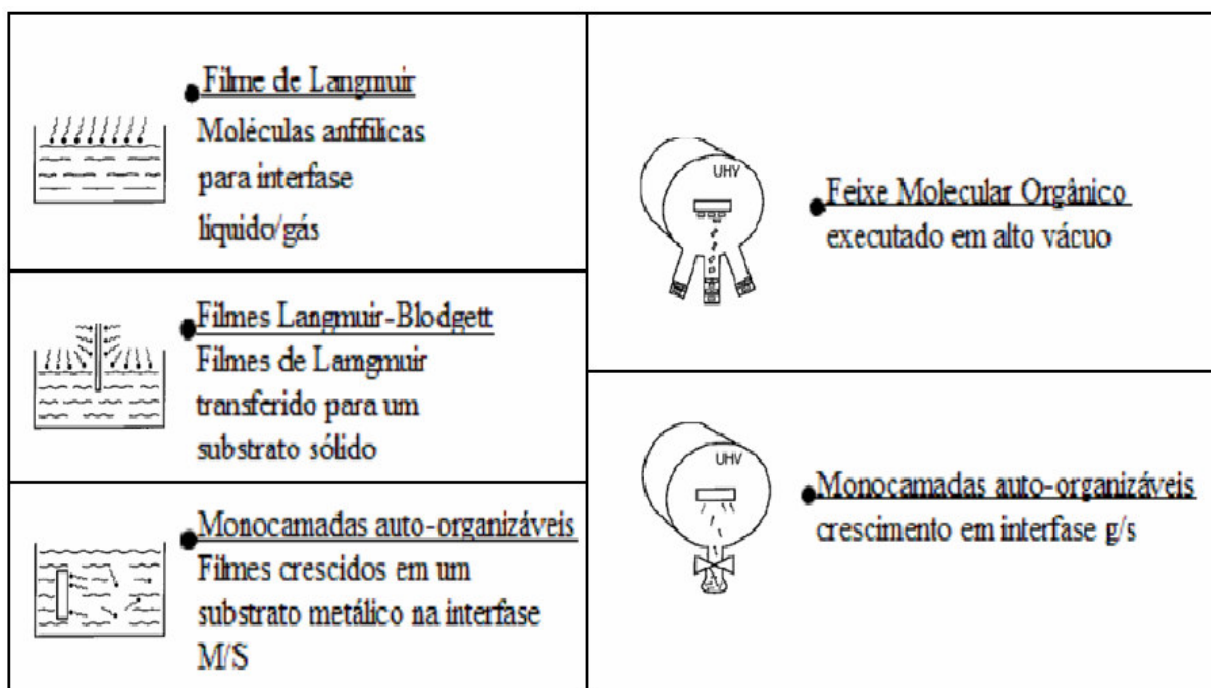


Figura 2.19: formas de nucleação dos filmes de SAM's. Adaptado da referência 70.

O substrato que receberá o filme de SAM também deve ser considerado, afinal o processo de absorção da SAM sobre o substrato ocorre por interação química (na maioria das vezes), tendo assim, que levar em conta, o estado e a qualidade da cristalinidade.

Um substrato como de vidro, um material amorfo, gera uma dificuldade máxima de deposição, porém se o vidro possuir condutividade (uma película de material semicondutor ou condutor) as moléculas de SAM's poderão ser atraídas e ocorrerão interações químicas fortes (como dipolo-dipolo, por exemplo) ou até mesmo reações químicas (entre os íons do material condutor reagindo com íons da extremidade das SAM's), ocorrendo a adsorção e formação do filme, ou seja, a agregação da SAM na superfície do substrato.

2.7 Células Fotovoltaicas

Células fotoelétricas ou fotovoltaicas⁽⁷⁷⁾ são dispositivos capazes de transformar a energia luminosa, proveniente do Sol ou de outra fonte de luz, em energia elétrica. Uma célula fotoelétrica pode funcionar como geradora de energia elétrica a partir da luz, ou como um sensor capaz de medir a intensidade luminosa.

Células geradoras de energia são chamadas também de "células solares" (por exemplo, a célula apresentada na figura 2.20), por se aproveitarem principalmente da luz solar para gerar energia elétrica. Atualmente, as células solares comerciais ainda apresentam uma baixa eficiência de conversão, da ordem de 16%. Existem células fotovoltaicas com eficiências de até 28%⁽⁷⁸⁾, fabricadas de arseneto de gálio, mas o seu alto custo limita a produção dessas células solares para o uso da indústria espacial.

Por não gerar nenhum tipo de resíduo, a célula solar é considerada uma forma de produção de energia limpa, sendo alvo de estudos em diversos institutos de pesquisa ao redor do mundo. A luz solar produz até 1000 Watts de energia por metro quadrado, o que representa um enorme potencial energético.

A primeira geração fotovoltaica consiste numa camada única e de grande superfície p-n diodo de junção, capaz de gerar energia elétrica utilizável a partir de fontes de luz com os comprimentos de onda da luz solar. Estas células são normalmente feitas utilizando placas de silício. A primeira geração de células constitui a tecnologia dominante na sua produção comercial, representando mais de 86% do mercado⁽⁷⁷⁾.

A segunda geração de materiais fotovoltaicos está baseada no uso de películas finas de depósitos de semicondutores. A vantagem de utilizar estas películas é a de se reduzir a quantidade de materiais necessários para produzi-las, bem como minimização de custos. Atualmente, existem diferentes tecnologias e materiais semicondutores em investigação ou em produção de massa, como o silício amorfo, silício policristalino ou micro-cristalino, telureto de cádmio e Cobre-Índio-Gálio-Selênio ("CIGS")⁽⁷⁸⁾. Tipicamente, as eficiências das células solares de películas são baixas quando comparadas com as de silício compacto, mas os custos de manufatura são também mais baixos, pelo que se pode atingir um preço mais reduzido por watt. Outra vantagem da reduzida massa é o menor suporte necessário quando se colocam os painéis nos telhados e permite arrumá-los e dispô-los em materiais flexíveis, como os têxteis.

A terceira geração fotovoltaica é muito diferente das duas anteriores, definida por utilizar semicondutores que dependam da junção p-n para separar partículas carregadas por

fotogestão. Estes novos dispositivos incluem células fotoeletroquímicas e células de nanocristais.



Figura 2.20: Exemplo de painel solar. Adaptado da referência 78.

O efeito fotovoltaico⁽⁷⁷⁾ foi descoberto pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel. Entretanto, só após 1883 que as primeiras células fotoelétricas foram construídas, por Charles Fritts, que cobriu o selênio semicondutor com uma camada extremamente fina de ouro de forma a formar junções.

Ao conjunto de células fotoelétricas chama-se placa fotovoltaica cujo uso hoje é bastante comum em lugares afastados da rede elétrica convencional. Existem placas de várias potências e tensões diferentes para os mais diversos usos. Em residências rurais algumas empresas concessionárias de distribuição de energia usam placas⁽⁷⁸⁾ de 75 W de pico e 12 V para guardar energia em baterias de 100 Ah. Este sistema fotovoltaico gera energia suficiente para iluminar uma residência com 3 lâmpadas de 9W e uma tomada para rádio ou TV de 6".

O termo "célula fotoelétrica" também é usado para componentes eletrônicos capazes de medir a intensidade luminosa^(77,78), traduzindo-a em uma corrente elétrica proporcional. Incluem-se nesta categoria os fotodiodos, fototransistores, LDRs (resistores dependentes de luz à base de sulfeto de cádmio), fotocélulas de selênio e outros. Uma aplicação típica destes sensores de luz é em fotômetros, usados para medir a iluminação de uma cena a ser fotografada.

2.7.1 Efeito Fotovoltaico

O efeito fotovoltaico dá-se em materiais denominados semicondutores que se caracterizam pela presença de bandas de energia onde é permitida a presença de elétrons (banda de valência) e de banda outra onde totalmente "vazia" (banda de condução). A figura 2.21 mostra o corte de uma célula fotovoltaica^(77,78).

O semicondutor mais usado é o silício. Seus átomos se caracterizam por possuírem quatro elétrons que se ligam aos vizinhos, formando uma rede cristalina. Ao adicionarem-se átomos com cinco elétrons de ligação, como o fósforo, por exemplo, haverá um elétron em excesso que não poderá ser emparelhado e que ficará fracamente ligado ao seu átomo de origem. Isto faz com que, com pouca energia térmica, este elétron se livre, indo para a banda de condução. Diz-se, assim, que o fósforo é um dopante doador de elétrons e denomina-se dopante n ou impureza n⁽⁷⁷⁾.

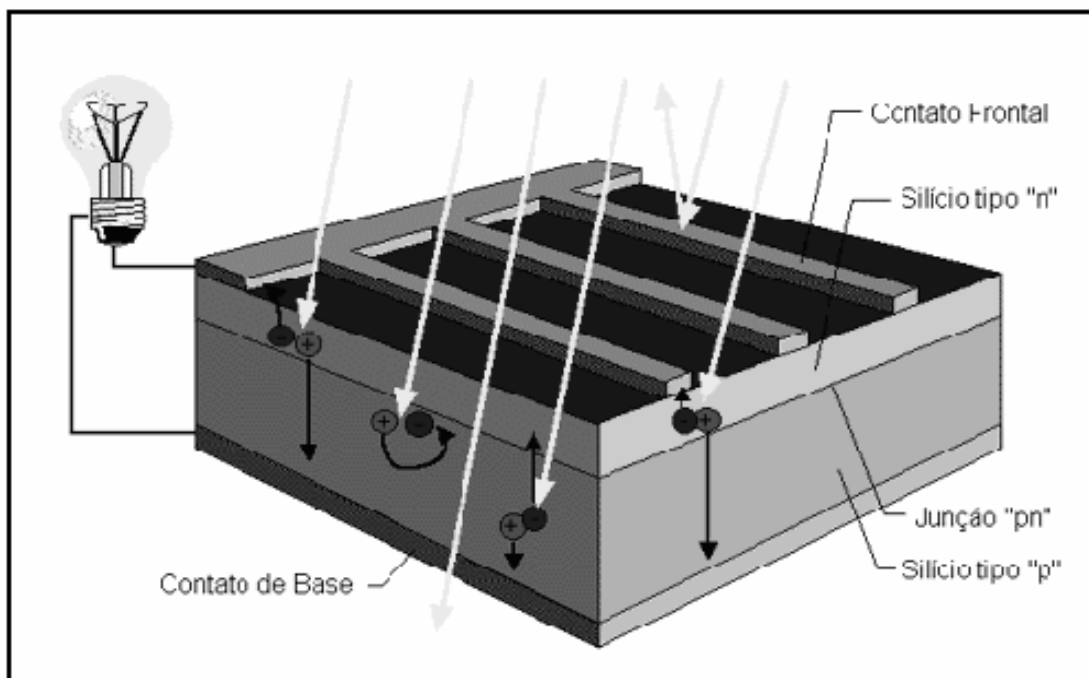


Figura 2.21: Corte transversal de uma célula fotovoltaica. Referência 77.

Se, por outro lado, introduzem-se átomos com apenas três elétrons de ligação, como é o caso do boro, haverá uma falta de um elétron para satisfazer as ligações com os átomos de silício da rede. Esta falta de elétron é denominada buraco ou lacuna, o qual permite que com pouca energia térmica, um elétron de um sítio vizinho pode passar a esta posição, fazendo

com que o buraco se desloque. Diz-se, portanto, que o boro⁽⁷⁷⁾ é um aceitador de elétrons ou um dopante p.

Se, partindo de um silício puro, forem introduzidos átomos de boro em uma metade e de fósforo na outra, será formado o que se chama junção pn. O que ocorre nesta junção é que elétrons livres do lado n passam ao lado p onde encontram os buracos que os capturam; isto faz com que haja um acúmulo de elétrons no lado p, tornando-o negativamente carregado e uma redução de elétrons do lado n, que o torna eletricamente positivo. Estas cargas aprisionadas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado p; este processo alcança um equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de barrar os elétrons livres remanescentes no lado n.

Se uma junção pn for exposta a fótons com energia maior que o *gap*, ocorrerá a geração de pares de elétron-lacuna; se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de Efeito Fotovoltaico. Se as duas extremidades do "pedaço" de silício forem conectadas por um fio, haverá uma circulação de elétrons. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas⁽⁷⁷⁾.

2.7.2 Tipos de Células

As células fotovoltaicas são fabricadas, na sua grande maioria, usando o silício (Si) e podendo ser constituídas de cristais monocristalinos, policristalinos ou de silício amorfo.

2.7.2.1 Silício Monocristalino

A célula de silício monocristalino é historicamente a mais usada e comercializada como conversor de energia solar em eletricidade e sua fabricação é um processo muito bem constituído. É obtida a partir de barras cilíndricas de silício monocristalino produzidas em fornos especiais, que são cortadas posteriormente em pastilhas quadradas finas (0,4-0,5 mm de espessura)⁽⁷⁷⁾.

A pureza do silício deve estar na faixa de 99,9999% para ser utilizado em células fotovoltaicas, sendo assim, seu processo de fabricação é bastante complexo e de alto custo

("processo Czochralski"). Até o momento, este tipo de célula é o que apresenta a maior eficiência. As fotocélulas comerciais obtidas com o processo descrito atingem uma eficiência de até 15% podendo chegar em 18% em células feitas em laboratórios⁽⁷⁸⁾.

É a tecnologia mais empregada no mercado atualmente, com uma participação de 95% do mercado de células fotoelétricas. Atualmente apresenta um rendimento de 15 a 21% em suas células; painéis solares feitos de células de silício cristalino tem rendimento de 13 a 17%⁽⁷⁷⁾.

2.7.2.2 Silício Policristalino

As células de silício policristalino são mais baratas que as de silício monocristalino por exigirem um processo de preparação das células menos rigoroso. A eficiência, no entanto, cai um pouco em comparação às células de silício monocristalino.

As técnicas de fabricação das duas células são similares, porém com menores rigores de controle. Tem-se alcançado eficiência máxima de 12,5% em escalas industriais⁽⁷⁸⁾.

2.7.2.3 Silício Amorfo

A diferença básica existente entre este tipo de célula e as demais de silício é o grau de desordem dos átomos na estrutura do Si amorfo. Algumas de suas vantagens são: seu processo de fabricação consome menos energia e é mais barato, o silício pode ser depositado em diversos substratos, absorve radiação na faixa do visível e podem ser produzidas células de maior área superficial pelo processo. Porém, sua eficiência de conversão é mais baixa, e a célula sofre um processo de degradação que diminui ainda mais a eficiência ao longo de sua vida útil. Estas células têm participação de cerca de 3,7% do mercado de células fotoelétricas⁽⁷⁸⁾, tem rendimento de cerca de 7%.

2.7.2.4 CIGS

A sigla CIGS foi criada como nome comercial para células de filme fino fabricadas com cobre, selênio, índio e gálio - Cu(In,Ga)Se_2 . Participação de 0,2% do mercado de células fotoelétricas e rendimento de 13%. Atualmente sofre problemas com o abastecimento de índio para sua produção, visto que 75% de todo o consumo do material no mundo se dá na fabricação de monitores de tela plana, como LCDs e monitores de plasma⁽⁷⁸⁾.

2.7.2.5 Arseneto de Gálio (GaAs)

Atualmente é a tecnologia mais eficiente empregada em células solares, com rendimento de 28%. Porém, seu custo de fabricação é extremamente alto^(77,78), tornando-se proibitivo para produção comercial, sendo usado apenas em painéis solares de satélites artificiais.

2.7.2.6 Telureto de Cádmiio (CdTe)

Participação de 1,1% do mercado de células fotoelétricas é uma tecnologia que emprega filmes finos de telureto de cádmio⁽⁷⁸⁾. Apresenta pouco apelo comercial devido à alta toxicidade do cádmio.

2.7.3 Eficiência de Células Solares

A eficiência de uma célula solar é a medida da conversão, em termos de quantidade, da energia solar em energia elétrica ou térmica. Para células solares de conversão fotovoltaica leva-se em consideração a potência da radiação (iluminação) em função da área da célula e sua potência de conversão da energia luminosa em energia elétrica^(79,80). Para se quantificar a eficiência utiliza-se o cálculo⁽⁸¹⁾ apresentado a seguir:

$$\eta = V_{OC} J_{SC} FF \times 100 / P \quad 2.3$$

Onde η é a eficiência, V_{OC} é o potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio E_{eq}), J_{SC} é a menor densidade de corrente apresentada pela célula (densidade de corrente no “escuro”), P é a potência luminosa e FF é um fator de conversão definido para cada sistema fotovoltaico por:

$$FF = V_m J_m / V_{OC} J_{SC} \quad 2.4$$

Onde V_m é o potencial máximo apresentado pela célula com iluminação e J_m é a densidade de corrente máxima fornecida pela célula com iluminação (chamado de “cotovelo”⁽⁸³⁾ da curva de carregamento fotovoltaico).

Através destes cálculos pode ser definida qual a capacidade de conversão de energia de um sistema fotovoltaico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desta pesquisa, desde a preparação das amostras às análises físicas e químicas de composição e eletroquímicas, os principais materiais e métodos utilizados estão apresentados nos itens a seguir.

3.1 Preparação dos Filmes Finos de SnO₂

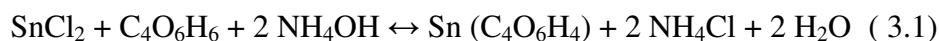
O material que compõe os filmes finos foi preparado via sol-gel. Após sua preparação e análise por difração de raios X para avaliar sua cristalinidade, o sol-gel foi depositado em substrato vítreo pela técnica dip-coating. A secagem dos filmes foi desenvolvida camada por camada em temperaturas moderadas e um tratamento final em mufla completou o processo. Moléculas auto-organizáveis (SAM's) foram adicionadas ao longo da preparação dos filmes a fim de se estudar modificações nas propriedades químicas e físicas do material.

3.1.1 Síntese do precursor tartarato de estanho II

Para a obtenção do precursor polimérico (tartarato de estanho II) foram utilizados os seguintes reagentes de grau analítico: SnCl₂.2H₂O (Merck); HCl; HOOC(CHOH)₂COOH (Reagen); NH₄OH (Merck) e CH₃CH₂OH (Merck).

Inicialmente preparou-se a solução de ácido tartárico 0,5 mol/L e em seguida adicionou-se a massa de SnCl₂.2H₂O a esta solução.

A solução resultante sob agitação magnética foi aquecida a 70 °C, adicionando-se então HCl concentrado até a completa dissolução. Em seguida, realizou-se a titulação com NH₄OH concentrado até a precipitação do organometálico em pH entre 2 e 3, segundo a equação 3.1.



Este precipitado foi removido da solução através de filtração a vácuo; sendo lavado com etanol e seco em estufa a 80 °C por 4 h. O material obtido foi analisado por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

3.1.2 Preparação do sol

Preparou-se uma solução aquosa saturada de tartarato de estanho II, a esta solução adicionou-se o mesmo volume de etanol absoluto. A seguir, realizou-se a dissolução com HCl concentrado em banho de gelo e agitação magnética constante.

Com o sol obtido realizou-se ensaio de viscosidade utilizando-se um viscosímetro de Ostwald 100 a 25 °C. Também foi realizada análise gravimétrica para verificação da porcentagem de sólido. Após as análises realizou-se a dopagem.

3.1.3 Dopagem do sol

A dopagem do sol foi realizada utilizando-se o cálculo da porcentagem em mol dos componentes. O dopante utilizado foi o $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) e as dopagens utilizadas foram 0,1% e 0,3% (em mol). Realizou-se a dissolução da massa previamente pesada do sal de nióbio no sol a 25 °C, deixando-se em agitação por 2 horas.

3.1.4 Tratamento da superfície dos substratos

O substrato utilizado foi de espécie vítrea com uma película de material condutor (Fluorine-Dopad Tin Oxide FTO-101-015, $11 \leq R \leq 15 \Omega$, marca FlexiTec) em uma de suas faces. Devido a esta película, o substrato foi limpo apenas em água pura e ultra-som por 10 minutos, pois o tratamento em soluções ácidas ou alcoólicas poderia degradar a camada condutora. Após a lavagem, seguiu tratamento de secagem em estufa.

3.1.5 Obtenção dos filmes

A obtenção do filme foi efetuada pelo processo “dip-coating”, como apresentado na figura 3.1.

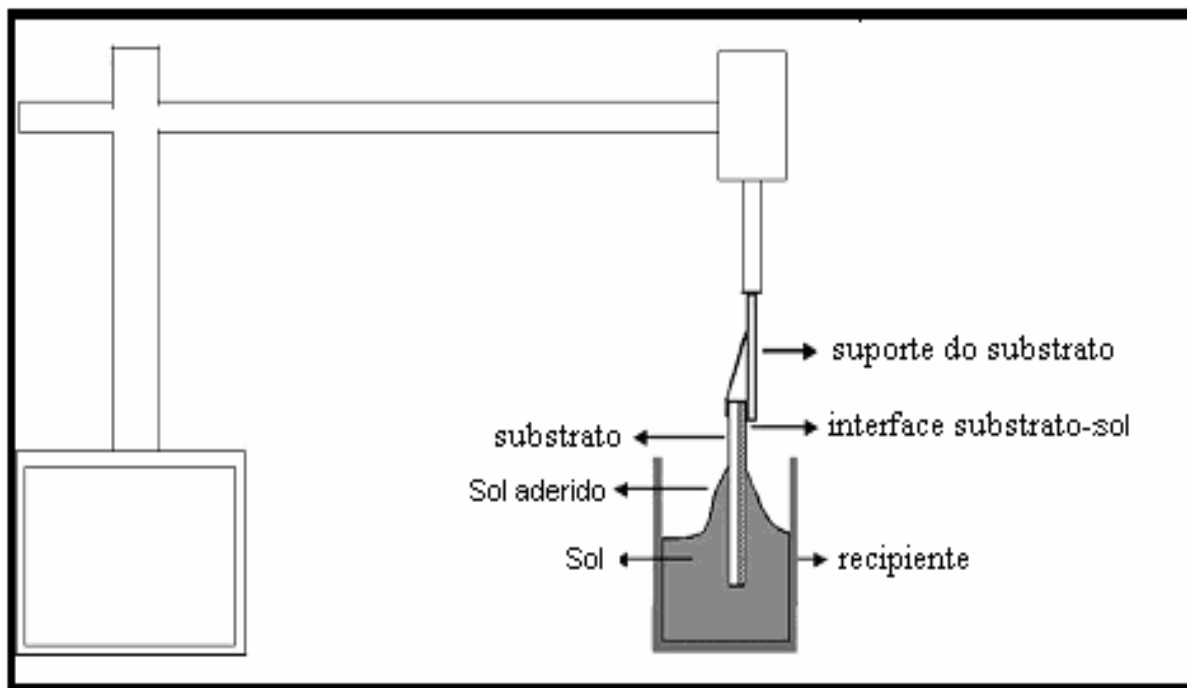


Figura 3.1: Desenho esquemático do processo de deposição pela técnica “dip-coating”. Adaptado da referência 68.

Esta técnica consiste na imersão de um substrato numa solução contendo o material a ser depositado dissolvido. Após o mergulho, o substrato com uma camada de filme líquido sobre a superfície foi retirado da solução, sendo de extrema importância à constância com que esse movimento é realizado ($10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$), a fim de se aproximar da homogeneidade de material na superfície do filme depositado. A espessura do filme foi controlada pelo número de imersões do substrato na solução (4 camadas). Após a deposição de cada camada do filme, foi realizada a secagem em estufa a uma temperatura de 110°C por 5 minutos e esta etapa foi realizada a cada nova camada depositada.

3.1.6 Calcinação dos Filmes

A calcinação dos filmes obtidos foi realizada em forno mufla em (modelo EDGCON 3P 1800) à temperatura de 470°C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 1° C.min⁻¹, com fluxo de ar.

3.2 Adição das SAM's aos Filmes Finos de SnO₂

As SAM's geraram um filme na superfície em que foram depositadas, semelhantemente ao sol-gel. Para este estudo foram utilizadas moléculas de SAM anfifílicas (parte da molécula é hidrofóbica e outra hidrofílica).

Os filmes de SAM's foram gerados a partir de uma metodologia semelhante a do método de filmes de Langmuir-Blodget⁽⁷¹⁾.

Foi preparada uma solução etanólica (etanol 98%) de SAM's com concentração de acordo com sua c.m.c., esta foi determinada por cálculos em função de sua composição e em relação às propriedades deste composto.

Como as SAM's não se aderem a superfícies amorfas ou inertes naturalmente, a natureza física do substrato é condutora. Desta forma, através da película condutora ocorreu a interação das SAM's com esta superfície, o que proporcionou a formação do filme de SAM.

A deposição das SAM's foi feita através da suspensão da amostra contendo ou não os filmes de dióxido de estanho. As amostras foram imersas e emergidas na solução contendo a SAM, sendo mantidas nela por um determinado tempo. O processo está representado na figura 3.2.

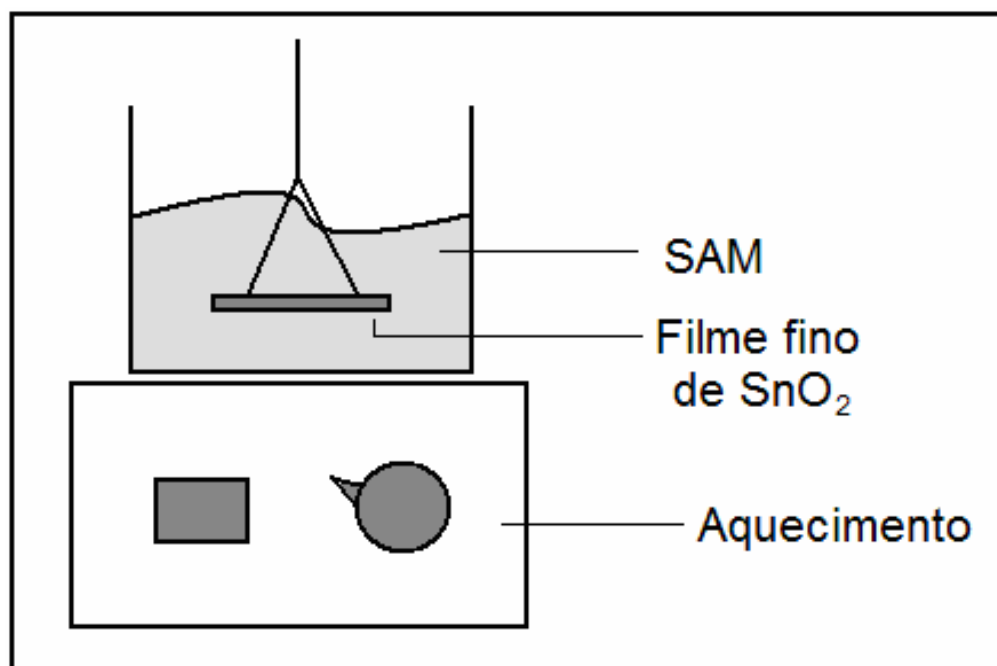


Figura 3.2: Representação dos banhos de agregação de SAM na superfície dos filmes finos de SnO_2 dopados ou não.

Após ser seguido este processo, as amostras foram secadas em forno estufa (Laboratório de Eletroquímica/UNICENTRO) a 80°C por 240 minutos apenas para a eliminação do álcool proveniente da solução.

3.3 Técnicas de Caracterização e Preparação do Sol-gel

3.3.1 Viscosidade

A viscosidade é um dos principais parâmetros que influênciam na obtenção de filmes homogêneos e com espessura controlada. Nesse ensaio foi determinada a viscosidade relativa da solução a 25°C , se utilizando um viscosímetro de Ostwald 100, mesma temperatura utilizada na deposição dos filmes.

No viscosímetro de Ostwald⁽⁸²⁾, observa-se o tempo (t) gasto para o líquido fluir, sob a influência da gravidade, através de um tubo capilar de raio (r) e comprimento (l), de um reservatório superior de volume definido (V) para um reservatório inferior. A viscosidade é determinada pela equação 3.1 de Poiseuille⁽³⁰⁾:

$$\eta = \frac{\pi r^4 gh}{8Vl} \rho t \quad (3.1)$$

Onde:

g = aceleração da gravidade;

h= diferença de altura das superfícies do líquido nos reservatórios;

ρ = densidade do líquido, e

η = coeficiente de viscosidade.

A viscosidade relativa de um líquido, obtida pelo método de Ostwald, é a razão entre a sua viscosidade absoluta e a da água à mesma temperatura⁽⁸³⁾. Para obtê-la, basta medir o tempo de escoamento do líquido em estudo e o de um mesmo volume de água em um viscosímetro, a uma dada temperatura. Como nos termos r, g, h, V, l da equação 3.1 são os mesmos para ambos os líquidos, a razão entre os coeficientes de viscosidade do líquido e da água, é dada pela equação 3.2:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (3.2)$$

Conhecendo-se, então, a viscosidade da água (η_2), calcula-se a viscosidade do líquido em estudo.

3.4 Técnicas de Caracterização Física dos Filmes Finos de SnO₂

Após a formação dos filmes de SnO₂.Nb₂O₅, com e sem a adição de SAM's em sua preparação, estes foram estudados pelas seguintes técnicas:

3.4.1 Difração de Raios X

A radiação X é uma espécie de radiação eletromagnética, que possui comprimento de onda da ordem de 10⁻¹⁰m. Ela é obtida a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que os acelera por uma diferença de potencial. Estes elétrons são, então, freados bruscamente, utilizando um anteparo, chamado de "alvo". Quando os elétrons acelerados são freados bruscamente, a radiação X é formada.

Na Química, a difração de raios X pode gerar informações valiosas sobre características da estrutura de um composto. Assim, é possível a partir do uso da difração de raios X obterem-se informações sobre a possível estrutura do composto e até mesmo determinar o tamanho médio dos cristais ou do cristal que o compõem. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados.

Para a determinação do tamanho médio do cristal de um material pode-se utilizar a equação 3.3⁽⁸⁴⁾:

$$T = (K\alpha) / (B \cos\theta) \quad (3.3)$$

A equação 3.3 é a equação de Scherrer⁽⁸⁴⁾, onde: B é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos) e K uma constante de proporcionalidade, uma função da forma geométrica da partícula. Para medidas da largura do pico a meia altura, K atinge valores⁽⁸⁴⁾ entre 0,84 e 0,89 dependendo da geometria. No caso de não se conhecer a geometria do cristalito, admite-se uma geometria esférica com valor de k igual a 0,9. Este método é geralmente usado para se medir partículas entre 20 e 500Å. Para partículas maiores, os picos são muito estreitos, sendo difícil reconhecê-los como picos de difração.

Para se analisar a difração, basta colocar um dispositivo capaz de captar os raios difratados e traçar o espalhamento, ou seja, o desenho da forma da rede cristalina ou estrutura que refletiu e difratou os raios X. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiação em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras.

É bastante comum, o material a ser analisado encontra-se na forma de pó (partículas finas orientadas ao acaso) que são expostas à radiação X monocromática. O grande número de partículas com orientações diferentes asseguram que a lei de Bragg seja satisfeita para alguns planos cristalográficos.

A Lei de Bragg⁽⁸⁵⁾ refere-se a equação 3.4.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (3.4)$$

Ela explica porque as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios X a certo ângulo de incidência Θ (teta). Na equação λ (lambda) é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente e d (delta) é a distância entre as camadas atômicas do cristal, ou seja, o espaçamento interplanar entre os planos que geram interferências construtivas. O índice hkl são os índices de Miller⁽⁸⁶⁾.

Na figura 3.3, tem-se uma representação de um difratômetro, onde T é a fonte de raio, XS é a amostra, C o detector e O, o eixo no qual a amostra e o detector giram⁽⁸⁷⁾.

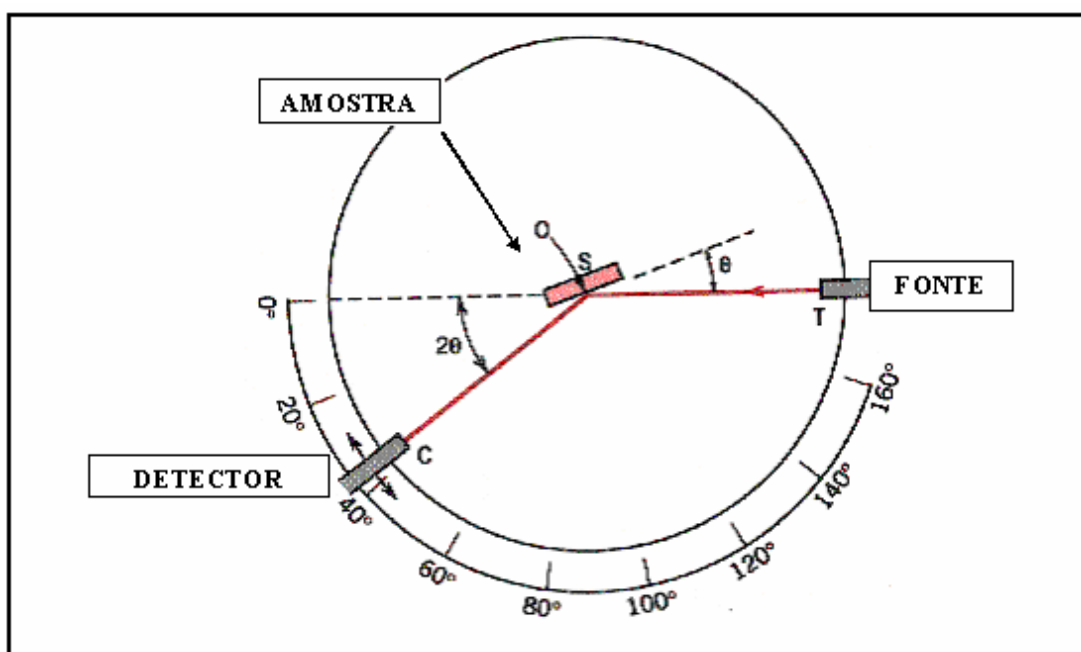


Figura 3.3: Esquema de um difratômetro. Adaptado da referência 87.

O composto ao ser analisado gera um espectro de difração, onde os picos formados identificam, através de seu formato e altura, qual a estrutura e qual a composição presente nesta amostra⁽⁸⁸⁾.

A técnica de difração de raios X foi utilizada na determinação do grau de cristalinidade do material. As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000 do LIMAC/UEPG, utilizando-se comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$ ($K_{\alpha}Cu$).

Para análise dos filmes foi utilizado o acessório para filmes, modelo THA-1101, com dispositivo para rotação de amostra na faixa de 1 a 60 rpm. Os ensaios foram realizados utilizando-se diferentes graus de inclinação (1° - 90°), a velocidade $2^{\circ}/\text{min}$ e fendas de $0,15$

mm, para se verificar a influência desses parâmetros nos difratogramas obtidos. A difração de raios X foi utilizada para analisar e avaliar a cristalinidade do material e o tamanho médio de cristalitos dos filmes obtidos.

3.4.2 Microscopia Óptica

Os microscópios são instrumentos projetados para produzir as imagens visuais ou fotográficas ampliadas dos objetos pequenos para ser vistos a olho nu. O microscópio deve realizar três tarefas: produzir uma imagem ampliada da espécie investigada, separar os detalhes na imagem e melhorar os detalhes visíveis ao olho humano ou à câmera.

A microscopia óptica é uma técnica para caracterização e inspeção de padrões em microeletrônica. Apesar de esta ser uma das mais antigas técnicas, o microscópio representa uma grande ajuda na verificação de microcircuitos, já que a visão humana tem suas limitações⁽⁸⁹⁾.

Em um microscópio óptico, uma luz radiante é emitida sobre a amostra em análise, a luz que é refletida da superfície do material passa por um sistema de lentes que ampliam o sinal e dispositivos que captam esta reflexão podendo se obter uma ampliação de até 2000 vezes da imagem que seria captada a olho nu. O aparelho utilizado nesta pesquisa foi o microscópio óptico Olympus BX41M do (GPEL/UNICENTRO).

3.4.3 Testes de Aderência

Esta técnica avaliou a resistência física dos filmes e a força de adesão às lâminas de vidro (substrato). A aderência será qualitativamente⁽³⁰⁾ verificada colando-se uma fita adesiva filamentosa ASTMB117 sobre a superfície do filme. Ao se remover a fita o filme deve permanecer sobre o substrato.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil para a análise microestrutural de materiais sólidos.

A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução⁽⁷⁶⁾, na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50 Å). Entretanto, não é apenas esta característica que faz do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

O MEV, representado na figura 3.4, consiste basicamente da coluna eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização.

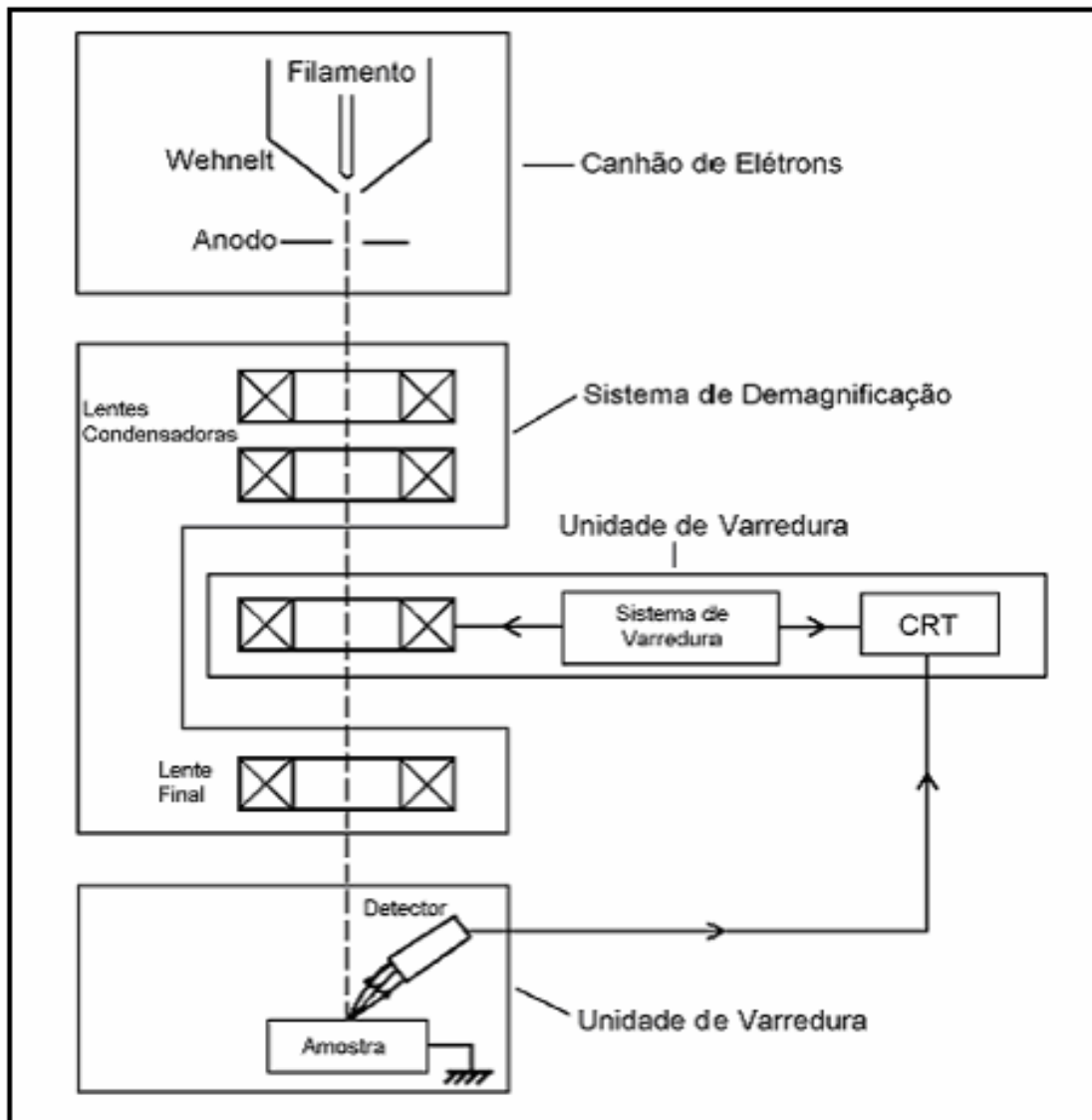


Figura 3.4: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Adaptado da referência 76.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região.

O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhes, em aumentos de até 300.000 vezes. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência ⁽⁸⁹⁾. A imagem eletrônica de varredura representa o mapeamento e a contagem ⁽⁷⁶⁾ de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado.

Através das imagens geradas obtidas pelo MEV, foi possível analisar a microestrutura, os defeitos superficiais como trincas e descolamentos. O equipamento utilizado foi Shimadzu SS 550 (LIMAC/UEPG). Foram analisadas micrografias da superfície e da seção transversal dos filmes. As amostras foram metalizadas com ouro.

Esse método pode ser aplicado na determinação da espessura de filmes finos com espessura abaixo de 1 μm ⁽⁹⁰⁾.

3.4.5 Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção ⁽⁹¹⁾ é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS destaca-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da zonação das gemas. O perfil químico determina a variação da composição da gema ao longo de uma linha preestabelecida, como, por exemplo, borda-núcleo/borda. O mapa químico quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons. Desta forma, este mapa pode representar a distribuição dos elementos cromóforos em determinadas gemas. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

3.4.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Radiação infravermelha é uma parte da radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é maior que o da luz visível ao olho do ser humano, porém menor que o das microondas. Conseqüentemente, tem menor freqüência que a da luz visível e maior que a das microondas. O vermelho é a cor de comprimento de onda⁽⁹²⁾ mais larga da luz visível, compreendida entre 700 nm e um milímetro. No espectro eletromagnético, os infravermelhos se subdividem em curtos (0,7-5 μm), médios (5-30 μm) e largos (30-1000 μm). Este tipo de radiação, quando interage com moléculas, produz alteração no comportamento vibracional e rotacional da mesma e com esta perturbação poderemos obter informações sobre a geometria molecular.

O equipamento que mede as alterações nas vibrações e rotações das moléculas denomina-se espectrômetro de infravermelho sendo composto basicamente de uma fonte de radiação, espelhos, cela de amostra e detector. Algumas sofisticações instrumentais dividem os espectrômetros no infravermelho, tais como: aparelhos com monofeixe, duplo feixe, transformada de Fourier ou laser.

Na figura 3.5 estão representados, dentro da faixa do infravermelho, os grupos mais comuns observados em relação ao comprimento de onda.

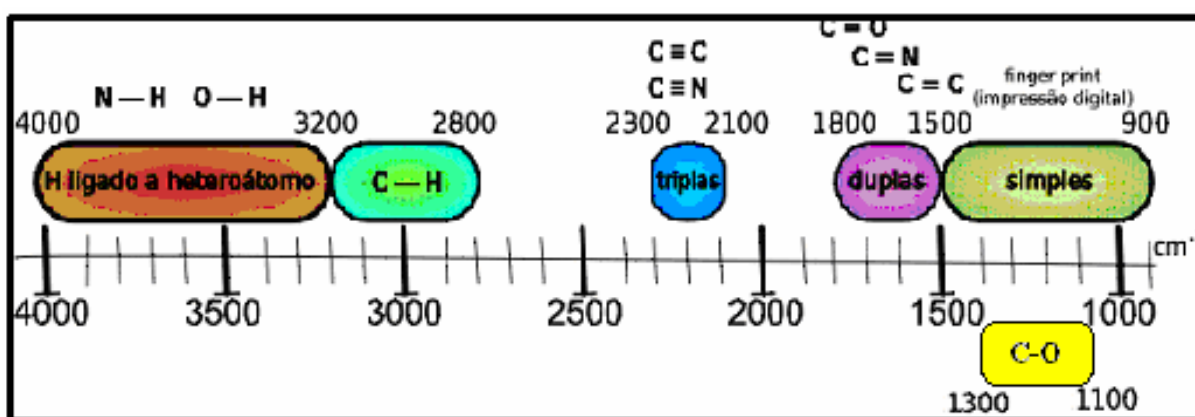


Figura 3.5: Espectro de infravermelho, grupos e seus comprimentos de onda. Referência 92.

As fontes de radiação devem apresentar comportamento próximo ao do corpo negro⁽¹³⁷⁾. Comumente utiliza-se filamento de tungstênio, carvão de silício, liga de níquel-cromo, lâmpadas de mercúrio e, mais recentemente, lasers. Algumas dessas fontes operam mais eficientemente em determinadas faixas do espectro infravermelho. Utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, foi possível identificar picos

correspondentes aos estiramentos e deformações angulares do tartarato de estanho (II) sintetizado para a utilização na preparação dos filmes de dióxido de estanho. As atribuições das bandas presentes do espectro de absorção na região do infravermelho do precursor sintetizado estão listadas na Tabela 3.1. Os modos de estiramento e as deformações angulares do grupo OH da parte orgânica dos complexos estão presentes na região de 3340 e 1600 cm^{-1} , respectivamente^(35,93). A banda na região de 1525 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do grupamento COO^- . Na região entre 1431 e 1422 cm^{-1} , as bandas são atribuídas aos estiramentos simétricos do grupo COO^- e, em 1380 a 1370 cm^{-1} , são atribuídas à deformação do grupo COH. O estiramento da ligação C-C localiza-se na região de 900 a 860 cm^{-1} . Os modos de estiramento e deformação angulares do grupamento O-Sn-O situam-se em 640-620 e 340-310 cm^{-1} , respectivamente^(35,93).

Tabela 3.1: Atribuições das bandas no espectro de absorção na região do infravermelho do tartarato de estanho (II). Referência 35.

Atribuições	λ / cm^{-1}
d O-Sn-O	310-340
n Sn-O	620-640
n C-C	860-900
d COH	1380-1370
$n_s \text{COO}^-$	1431-1422
$n_{as} \text{COO}^-$	1525
n/d OH	3340-1600

A análise resultou em um espectro de absorção, no qual, foram apresentadas as bandas e suas multiplicidades em determinados comprimentos de onda no espectro do infravermelho, que indicaram quais os grupos funcionais orgânicos estavam na amostra. O aparelho utilizado foi o Thermo Nicolet modelo IR200 com Transformada de Fourier (FT-IR) (Laboratório de Análises em Espectroscopia/UNICENTRO).

3.5 Caracterização Eletroquímica dos Filmes Finos de SnO_2

Para estudar e avaliar as propriedades eletroquímicas dos filmes finos de dióxido de estanho dopados ou puros e com ou sem a adição de SAM em sua estrutura foi montado um

sistema definido como DSSC. As DSSC (dye sensitized solar cells)^(94,95) são sistemas de células solares sensibilizados por uma espécie de corante, neste caso, a solução eletrolítica utilizada no sistema fará o papel de sensibilizador.

3.5.1 Medidas de Potencial de Circuito Aberto (Eca)

Esta medida é de suma importância para aplicação de técnicas eletroquímicas, pois a medida de Eca estabelece o critério inicial do potencial de pseudo-equilíbrio, muitas vezes designado de E_{eq} ou E_{corr} . O E_{eq} obtido nas medidas de Eca em função do tempo a partir do potencial de equilíbrio entre o filme gerado no eletrodo e o meio estudado, avalia se o filme tem comportamento anódico, catódico ou é inerte.

A partir deste potencial de pseudo-equilíbrio é possível se promover sobretensão anódica e catódica e se estudar eletrocineticamente o filme gerado.

A medida do potencial de pseudo-equilíbrio é feita a partir de uma cela eletroquímica simples, se empregando um eletrodo de trabalho (E_w), onde está contido o material a ser estudado, um de referência (Ref), um voltímetro no qual o potencial gerado pela cela será medido e um meio, ou seja, um eletrólito. Um esquema simplificado de uma cela deste tipo é mostrado na figura 3.6.

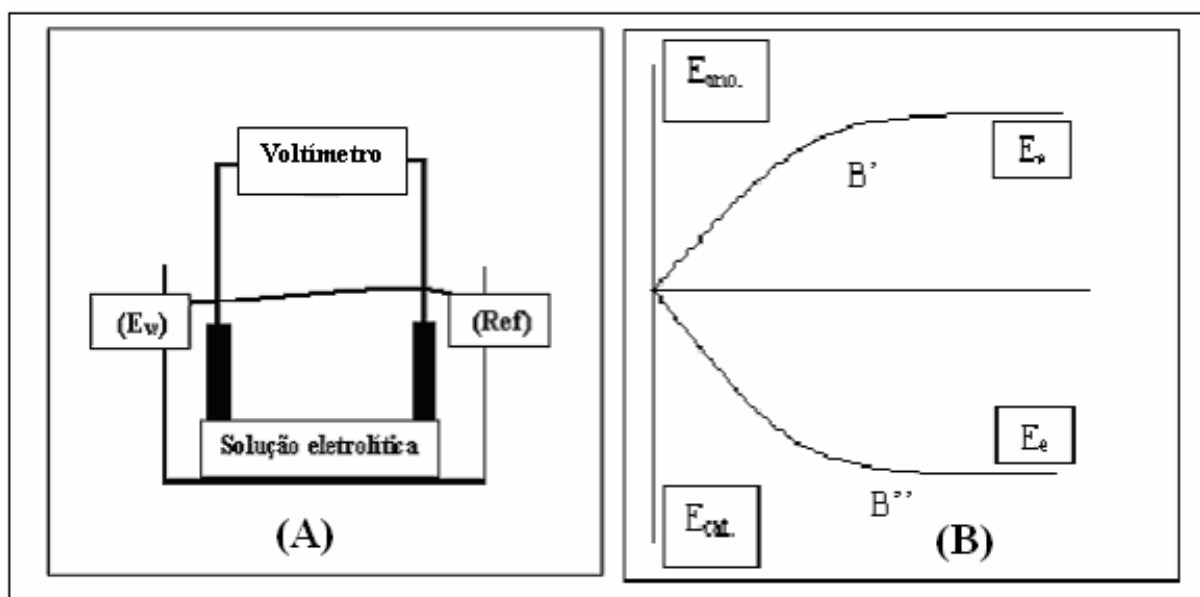


Figura 3.6: (A) esquematização de medida de Eca com dois eletrodos; (B). Curva representativa de curvas de Eca, obtendo: B' - E_{eq} anódico e B'' - E_{eq} catódico.

Para o desenvolvimento desta técnica montou-se uma cela eletroquímica de 2 eletrodos, o de trabalho foi o filme fino à base de SnO_2 e, como contra-eletródo foi utilizado um eletrodo de platina metálico. A solução eletrolítica que foi utilizada era à base de iodo. A montagem da cela se deu pela ligação dos eletrodos a um potenciômetro.

A solução eletrolítica será preparada através dos materiais e concentrações em 10 mL de metoxipropionitrila:

- 0,5 M de t-butilpiridina;
- 0,6 M de iodeto de tetrabutilamnio;
- 0,1 M de I_2 .

Nesta solução o par redox do iodo fez o movimento de cargas (através de seus íons).

O potenciômetro foi ligado e em seu visor foi apresentadas medidas de potencial. A cada 5 minutos se fez a leitura do potencial no potenciômetro aguardando sua estabilização. Quando após 30 minutos o potencial lido não variou mais que 2 mV, estava sendo informado que se alcançou o potencial de equilíbrio na cela, podendo assim encerrar a medida.

Potencial de circuito aberto (E_{ca}) promoveu a obtenção do potencial de pseudo-equilíbrio (E_{eq}) a partir do qual se poderá estudar eletrocineticamente o filme.

3.5.2 Fotocronoamperometria

É uma técnica de medida de intensidade de luz por área incidente⁽⁸¹⁾, no caso que foi exposto, no eletrodo de trabalho. Ao se aplicar certa intensidade de luz no eletrodo, por exemplo, 100 mW.cm^{-2} , esta pôde fazer com que o eletrodo que está ligado a um potenciostato registrasse aumento ou diminuição da medida de corrente em função do tempo de exposição à luz tendo como referência o padrão sem a luz.

Os resultados foram ser expressos em curvas de densidade de corrente (j) em função do tempo (t) e, se analisar o tempo necessário para se obter a carga máxima, ou seja, a j máxima, o tempo de descarga até $j \approx 0$, em um potencial fixo, seja ele o potencial de equilíbrio (E_{eq}) ou diferente, como pode ser visto na figura 3.7.

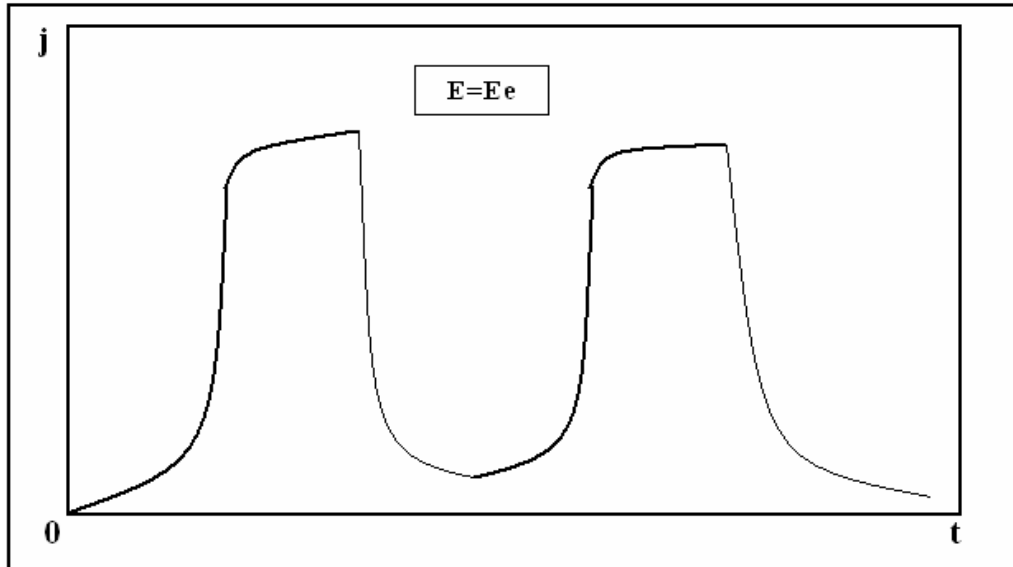


Figura 3.7: ilustração de carga e descarga de um eletrodo a exposição de “X” $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A partir desta técnica pode-se avaliar se um material é fotossensível, podendo ser posteriormente usado como um eletrodo fotovoltaico e até mesmo como uma célula solar, que produz energia (corrente elétrica) a partir da absorção de luz solar, por exemplo. Normalmente estas medidas são feitas com lâmpadas de Xe-Hg, que reproduzem com maior eficiência o espectro de luz solar, ou seja, radiação com comprimento de onda entre 0,3 a $0,4\mu\text{m}$.

Para o desenvolvimento desta técnica foi utilizado a mesma cela eletroquímica um sistema montado como demonstrado na figura 3.8.

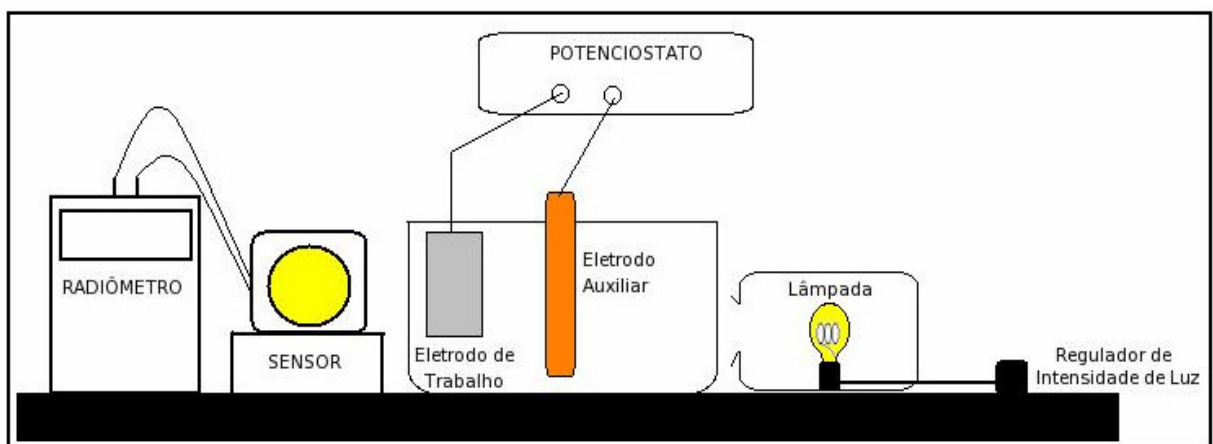


Figura 3.8: Esquema para montagem de sistema para medidas de radiometria.

Como observado na figura 3.8 a cela foi conectada a um potenciostato o qual fez a leitura de carga e descarga de corrente da cela. À sua frente foi colocada uma lâmpada de Xe-

Hg que reproduziu radiação aproximada a da luz solar. Atrás da cela foi posicionado o sensor do radiômetro.

A lâmpada foi ligada e pôde-se observar no potenciostato se houve variação no valor da corrente lida no mostrador do aparelho, através de ciclos claro-escuro, com a lâmpada sendo ligada e desligada.

Se o material dos filmes for fotossensível, ou seja, se o material for fotovoltaico (por ter a propriedade de converter radiação solar em energia elétrica) a corrente terá seu valor acrescido com a radiação da lâmpada, que ao ser desligada fará com que haja queda na corrente lida no potenciostato. Com este resultado, se fará um gráfico de corrente em função do tempo, no qual será possível observar a carga máxima que a cela atinge seu tempo de carregamento e descarregamento. Caso nenhuma variação de corrente seja registrada, indicará que o material não tem propriedades fotovoltaicas.

3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal. Uma vez que a perturbação no sistema sob investigação é de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional⁽⁹⁶⁾.

Na EIE surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado).

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema. Assim, a partir das medidas da impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos como transporte de carga (incluindo estimativa de velocidade de

transferência), condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros. A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica apresentada na figura 3.9.

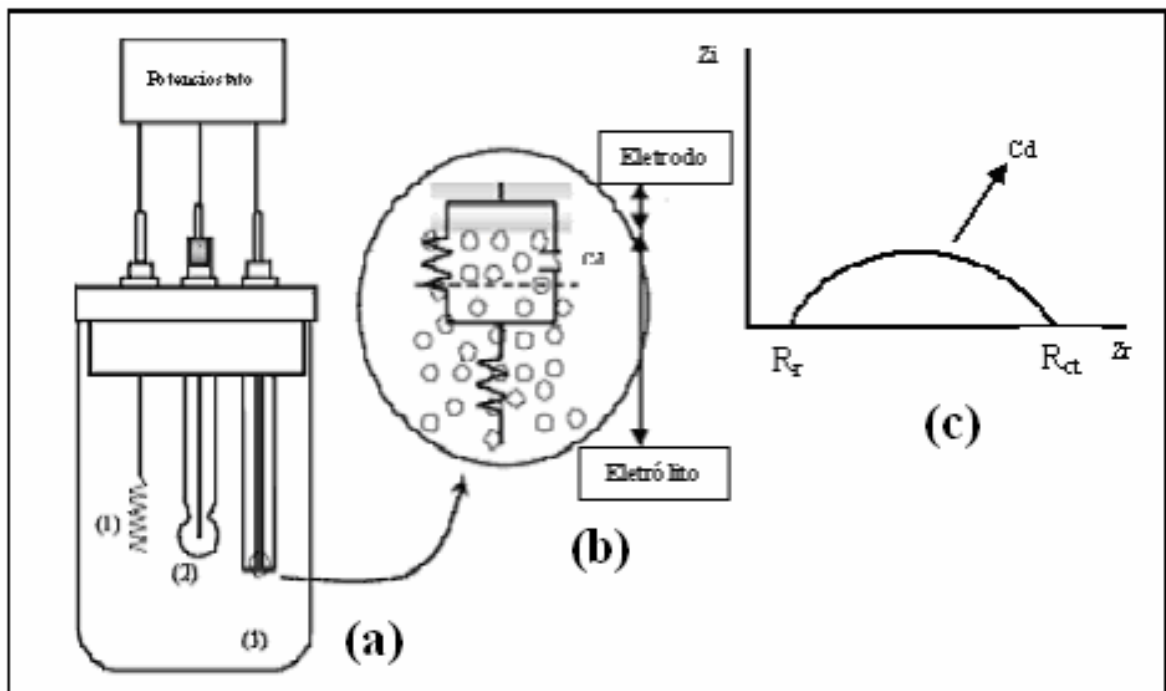


Figura 3.9: (a) Célula eletroquímica típica de três eletrodos para uso em EIE: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência, (3) eletrodo de trabalho. (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interferência eletrodo/eletrólito. (c) diagrama de EIE do circuito (b). Adaptado da referência 97.

Uma equivalência típica entre um circuito equivalente e um sistema eletroquímico é apresentada na Figura 3.9 b. O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas, modelo de Helmholtz⁽⁹⁷⁾, e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilita uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor (R_{ct}) e um capacitor (C_d), devido à contribuição dos processos faradáicos e capacitivos. Uma vez que a corrente que passa na interface eletrodo/solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência R_w . Por outro lado, a introdução de elementos capacitivos em um circuito promove uma defasagem entre a corrente e o potencial. Desta forma, uma representação comum para a impedância em sistemas compostos por

resistores e capacitores é através de um diagrama de fatores no qual a impedância apresenta uma componente real (resistiva) e imaginária (capacitiva).

A impedância eletroquímica pode ser feita de modo potenciostático ou galvanostático, sendo que o potenciostático é da seguinte forma:

- 1º: estabelece-se o potencial de equilíbrio e a partir dele se escolhe uma $\eta+$ ou $\eta-$ para aplicar no eletrodo, normalmente uma $\Delta\eta$ onde a curva de polarização potenciostática (E vs j) apresenta linearidade, como apresentado na figura 3.10.

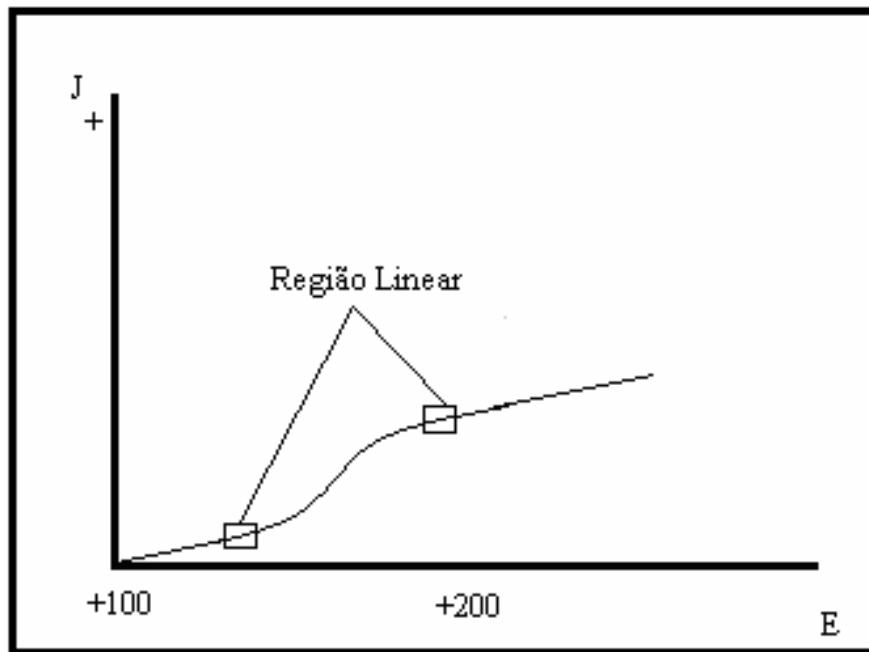


Figura 3.10: Curva representativa de polarização potenciostática na região anódica.

- 2º: Após a escolha de η a ser aplicado, escolhe a perturbação do potencial, por exemplo, E_{pert} (potencial de perturbação) de $\pm 1\text{mV}$ com uma η (sobretensão) de $+50\text{mV}$ em um E_{eq} de $+100\text{mV}$, o potencial será perturbado entre $+149$ a $+151$, ou seja, senoidalmente, como apresentado na figura 3.11.

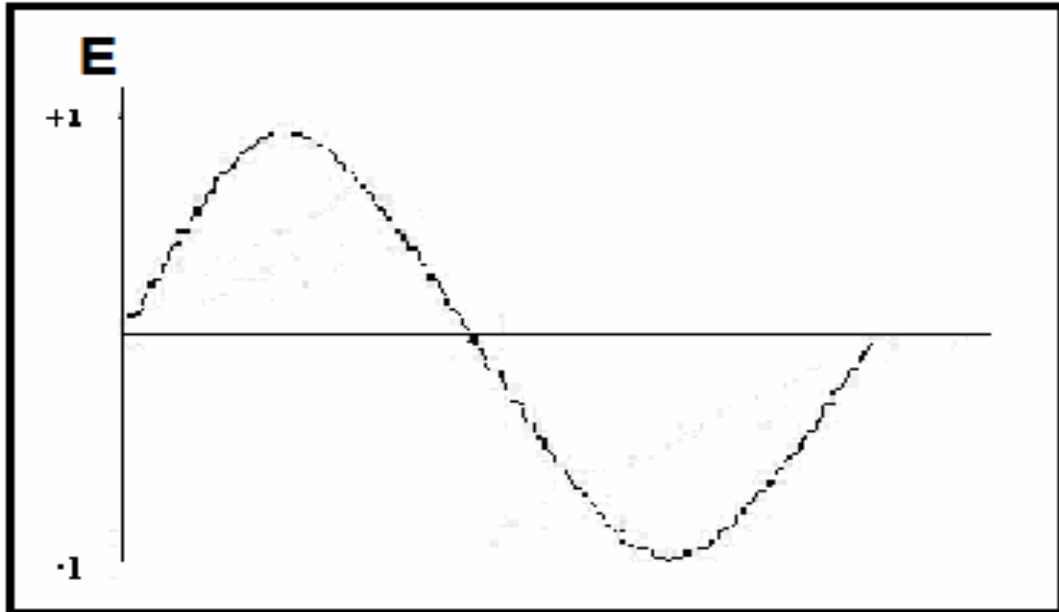


Figura 3.11: Perturbação senoidal do potencial E.

A corrente será perturbada senoidalmente na mesma frequência que o potencial, figura 3.12.

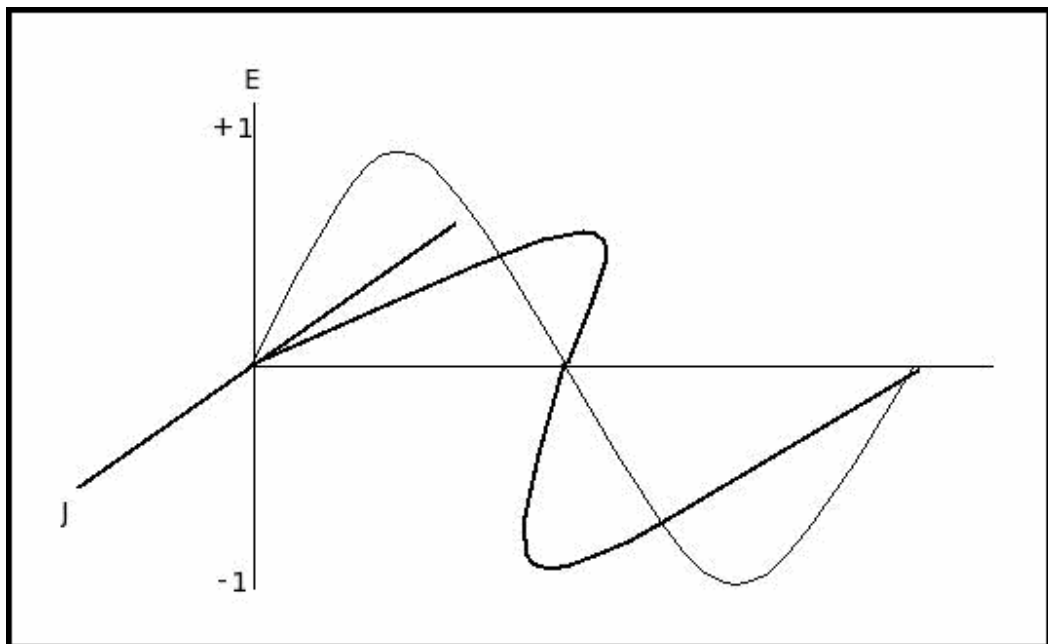


Figura 3.12: Representação da perturbação do potencial (E) e da densidade de corrente (j).

O resultado das medidas foi registrado na faixa de frequência estudada, por exemplo, de 6 kHz a 1 mHz, resultando em um diagrama de impedância eletroquímica, que pode ser feito em relação ao substrato sem o filme depositado e com o filme. O diagrama de EIE foi representado na forma Nyquist, como na figura 3.13.

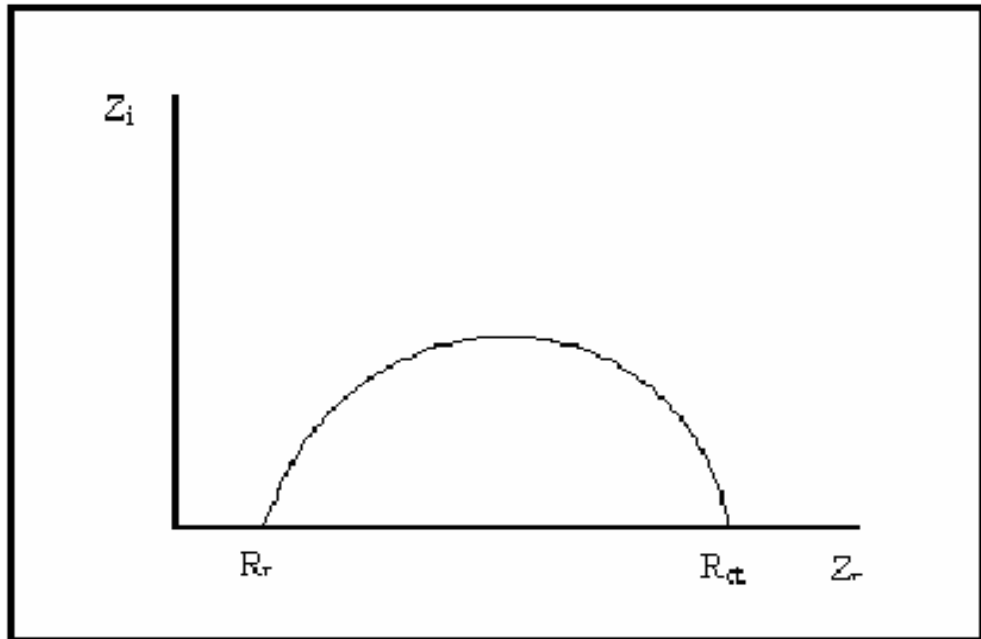


Figura 3.13: Diagrama de Nyquist representativo de EIE.

Se o filme era condutor a R_{ct} pode reduzir em relação a R_{ct} do eletrodo sem o filme e se o filme era resistivo ele pode apresentar R_{ct} maior ou infinita. Este efeito pode ser visto nos diagramas de Nyquist da figura 3.14.

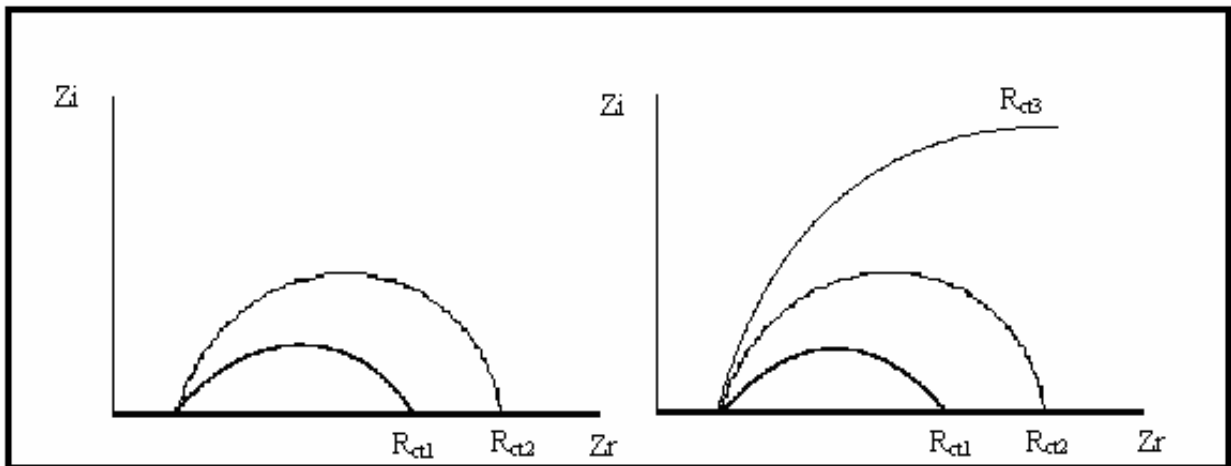


Figura 3.14: Diagrama de Impedância de: (A) Filme condutor ($R_{ct2} < R_{ct1}$) e (B) Filme resistivo ($R_{ct3} (\infty) > R_{ct2} > R_{ct1}$).

Com a mesma cela de dois eletrodos e solução com o par redox de iodo, os eletrodos foram conectados a um potenciostato acoplado a um freqüencímetro para efetuar estas medidas.

Com ajuste de potencial de equilíbrio, a partir do obtido nas medidas de potencial de circuito aberto e uma perturbação de corrente de 1mA.

Os resultados obtidos através desta técnica, como já dito, foram tratados na forma de diagramas de Nyquist, os quais responderam se os filmes produzidos eram condutores ou resistivos. Por esta técnica também foi possível avaliar as variações em termos de dopagem e adição de SAM's, avaliando qual dos materiais é mais condutor ou mais resistivo.

As medidas de EIS foram realizadas para cada amostra sobre seu potencial de equilíbrio E_{eq} . A faixa de varredura de frequência empregada foi de 0,01Hz a 60000 Hz e a perturbação de potencial imposta ao sistema foi de $\pm 5mV$.

Nas medidas de EIS teve-se o cuidado de fixar a posição dos eletrodos, de modo que a distância e a posição entre eles fossem a mesma em todos os experimentos. Este procedimento tem por objetivo, tornar constantes os efeitos de queda ôhmica^(97,98).

O aparelho utilizado foi o potenciostato da MARCA GAMRY modelo PCI-G300 e um analisador de frequência PCI-EIS300 (Grupo de Pesquisa em Eletroquímica-GPEL/UNICENTRO).

3.5.4 Medidas de Capacitância da dupla camada elétrica

A partir das medidas de impedância eletroquímica pôde ser calculada a capacitância da dupla camada elétrica, muitas vezes designada de C ou C_d , através da equação 3.5⁽⁹⁹⁾:

$$C = \frac{1}{Z_i \cdot f \cdot 2\pi} \quad (3.5)$$

Na qual C é a capacitância da dupla camada elétrica, Z_i é a impedância imaginária obtida pela espectroscopia de impedância eletroquímica e f é a frequência de perturbação do sistema.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o desenvolvimento deste trabalho foram preparadas amostras de filmes de SnO_2 puros e dopados, com Nb_2O_5 nas concentrações molares de 0,1 e 0,3%, com 4 camadas, com a agregação de SAM antes ou após a formação dos filmes e sem agregação.

4.1 Caracterização do Tartarato de Estanho

Para caracterização do tartarato de estanho sintetizado foi utilizada a técnica difração de raios X (DRX) e espectrometria no infravermelho (IV).

Os resultados da análise de DRX estão apresentados na figura 4.1 na forma de difratograma, na qual se pode observar que a amostra em pó apresenta alta cristalinidade. Nota-se que o tartarato de estanho não apresenta grau significativo de impurezas ou presença de fases secundárias.

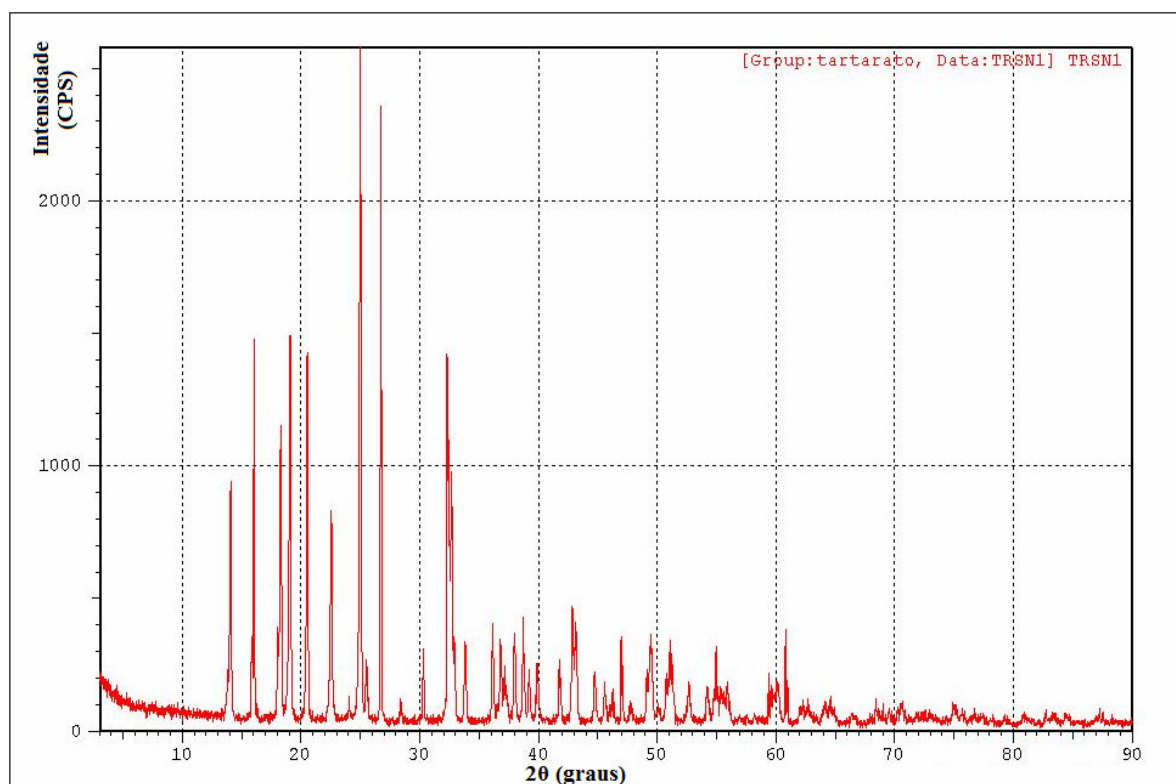


Figura 4.1: Difratograma de raios X de amostra de tartarato de estanho (II) sintetizado.

Também pode ser observado que a fase cristalina de tartarato de estanho II é confirmada por dados contidos na ficha de ICDD-PDF2 01-0529⁽⁵⁷⁾. Na ficha é apresentado o pico máximo característico da fase em $d=3,59 \text{ \AA}$ (100%) a $2\theta = 24,78^\circ$. O difratograma obtido na amostra assemelha-se aos de outros estudos descritos na literatura⁽⁵⁷⁾, como pode ser visto na figura 4.2.

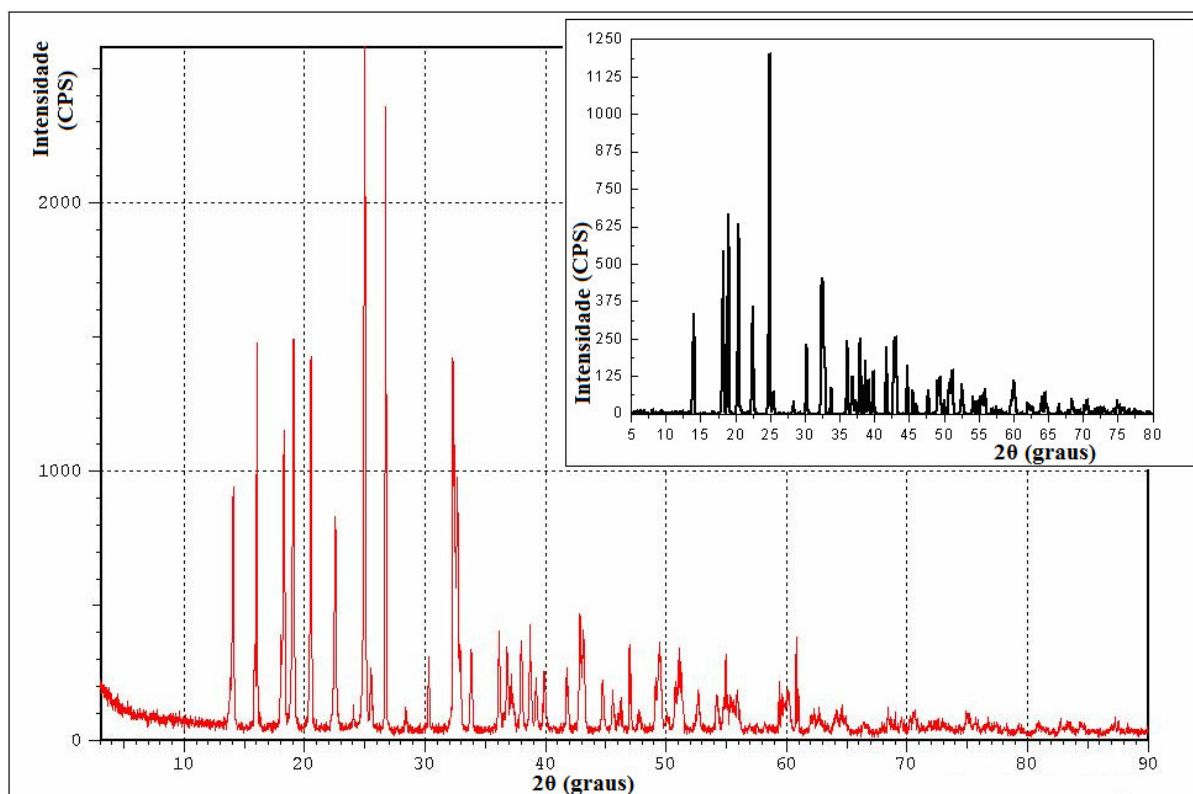


Figura 4.2: comparação entre difratogramas de raios X de amostras de tartarato de estanho. Amostra em estudo (vermelho), amostra retirada de referência⁽³⁰⁾ (em preto).

As análises por IV estão apresentadas nas figuras 4.3 a 4.7, nas quais estão presentes as ampliações das regiões das bandas características presentes na absorção na região do infravermelho do precursor sintetizado.

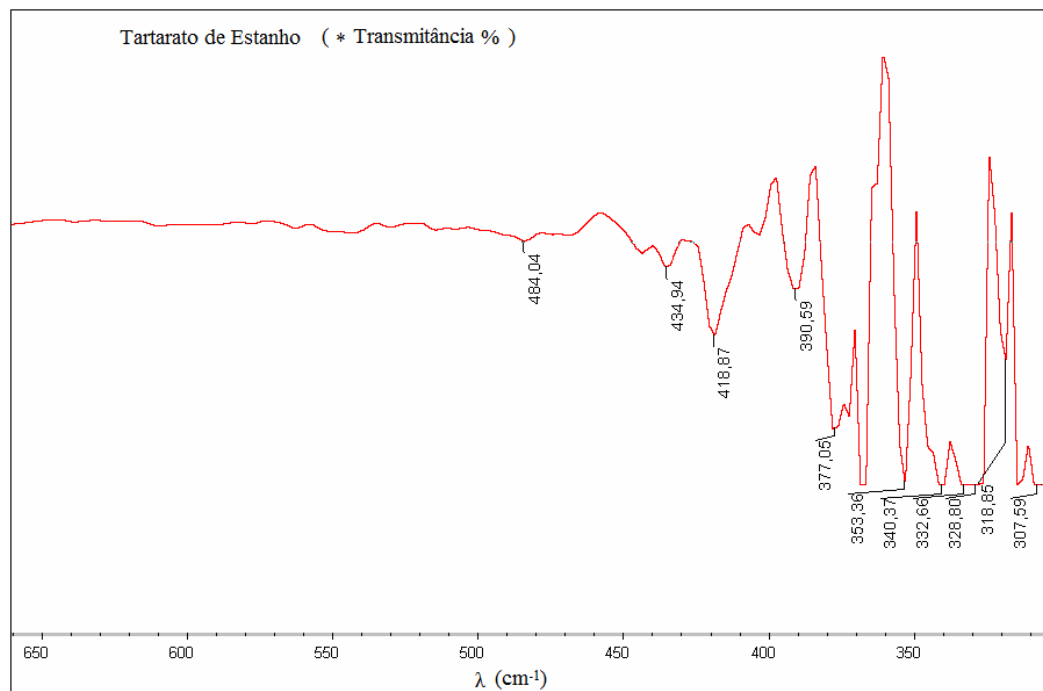


Figura 4.3: Espectro de IV região de 300 a 650 cm^{-1} .

Através das análises dos espectros observa-se que na figura 4.3 as bandas de deformações angulares do grupamento O-Sn-O ($340\text{-}310\text{ cm}^{-1}$).

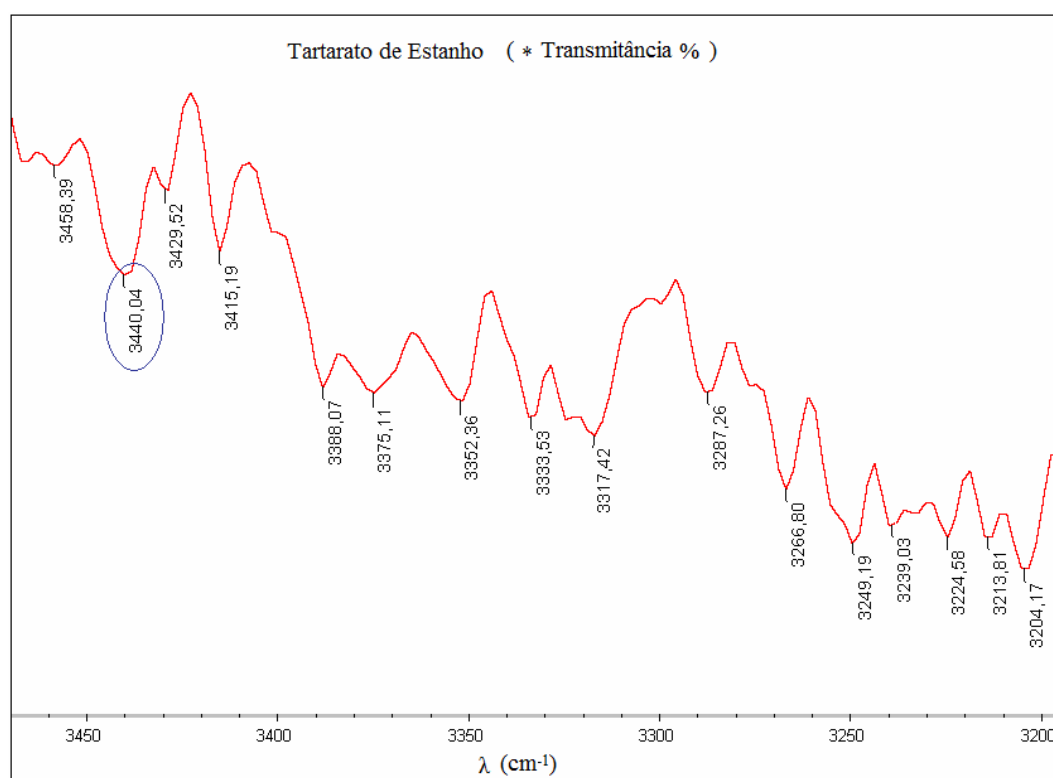


Figura 4.4: Espectro de IV região de 3450 a 3200.

Na figura 4.4 tem-se a banda referente a estiramento do grupo OH da parte orgânica dos complexos (3340 cm^{-1}), seguindo os espectros, em 4.5 é observado a banda referente às deformações angulares do grupo OH da parte orgânica dos complexos (aproximadamente 1600 cm^{-1}).

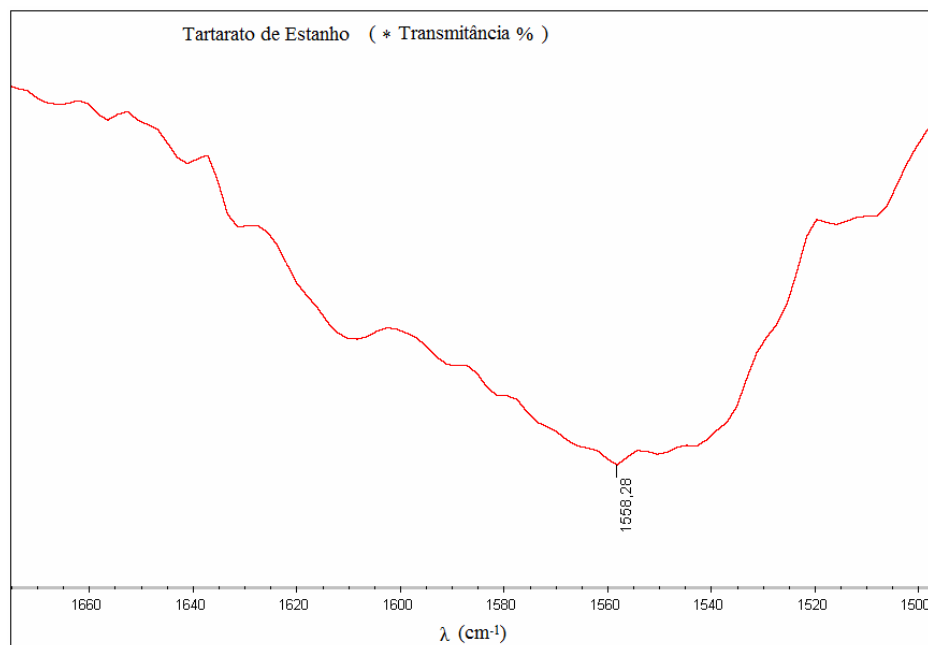


Figura 4.5: Espectro de IV região de 1660 a 1500.

Na figura 4.6 está presente à banda em (aproximadamente 1377 cm^{-1}), atribuída a de deformação do grupo COH.

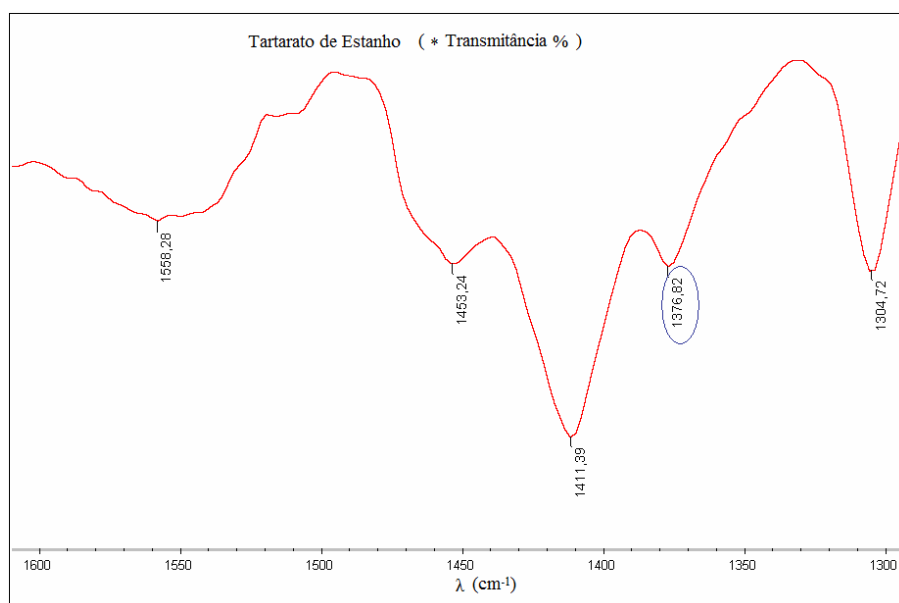


Figura 4.6: Espectro de IV região de 1600 a 1300 cm^{-1} .

Por fim, a figura 4.7 apresenta a faixa espectral referente ao estiramento da ligação C-C na região de 900 a 860 cm^{-1} (banda em destaque em aproximadamente 881 cm^{-1}).

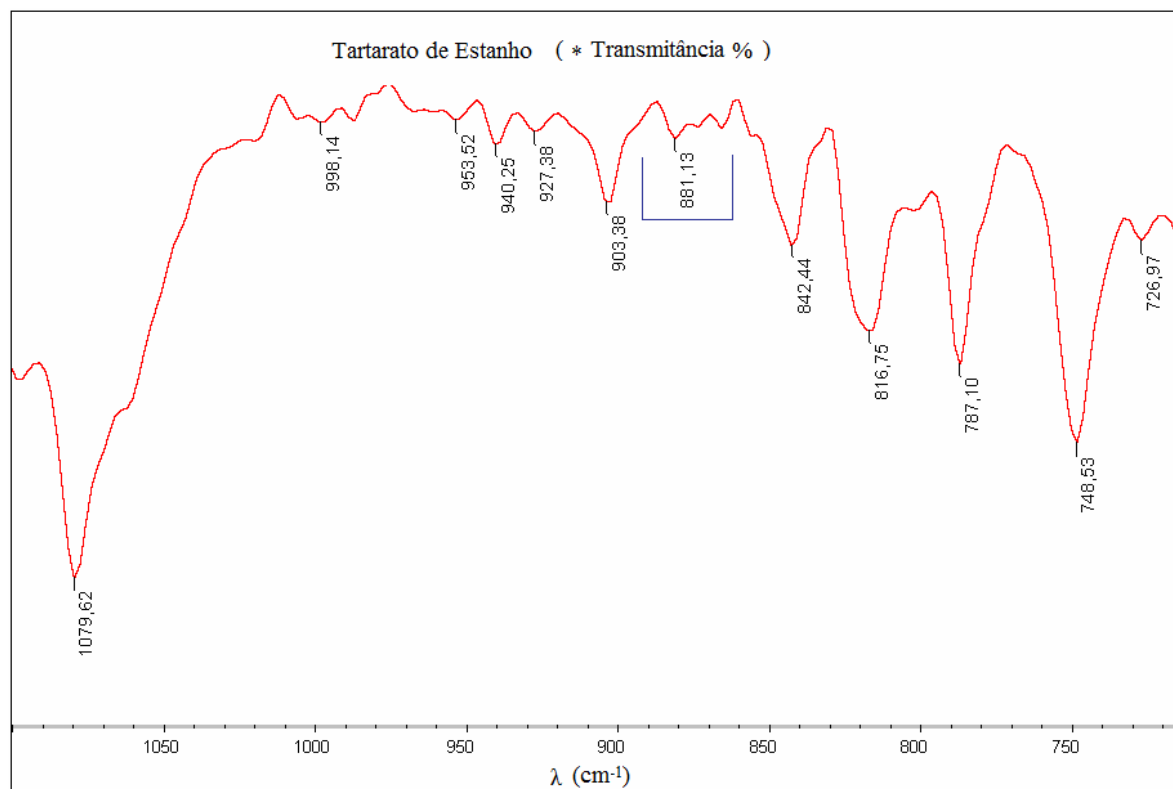


Figura 4.7: Espectro de IV região de 1100 a 740 cm^{-1} .

4.2 Caracterização do Sol-gel e Dopagem

O sol, preparado pelo método sol-gel modificado, foi analisado em função de sua viscosidade, apresentando viscosidade relativa inicial correspondente a 1,8 cP, medida logo após sua preparação. Durante a armazenagem do sol, observou-se o aumento da viscosidade, como relatado em trabalhos sobre este assunto⁽⁵⁷⁾, após 250 dias da preparação a viscosidade relativa chegou a 2,8 cP a 25 °C. Na literatura⁽³⁰⁾ têm-se relatos de sol-gel com esta composição com viscosidade de 3,0 cP, porém, como o sol preparado apresentou estabilização na viscosidade abaixo do valor estudado e maior tempo de envelhecimento, foi empregado na preparação dos filmes. Na figura 4.8 está apresentada a variação crescente da viscosidade do sol-gel em função do tempo de envelhecimento.

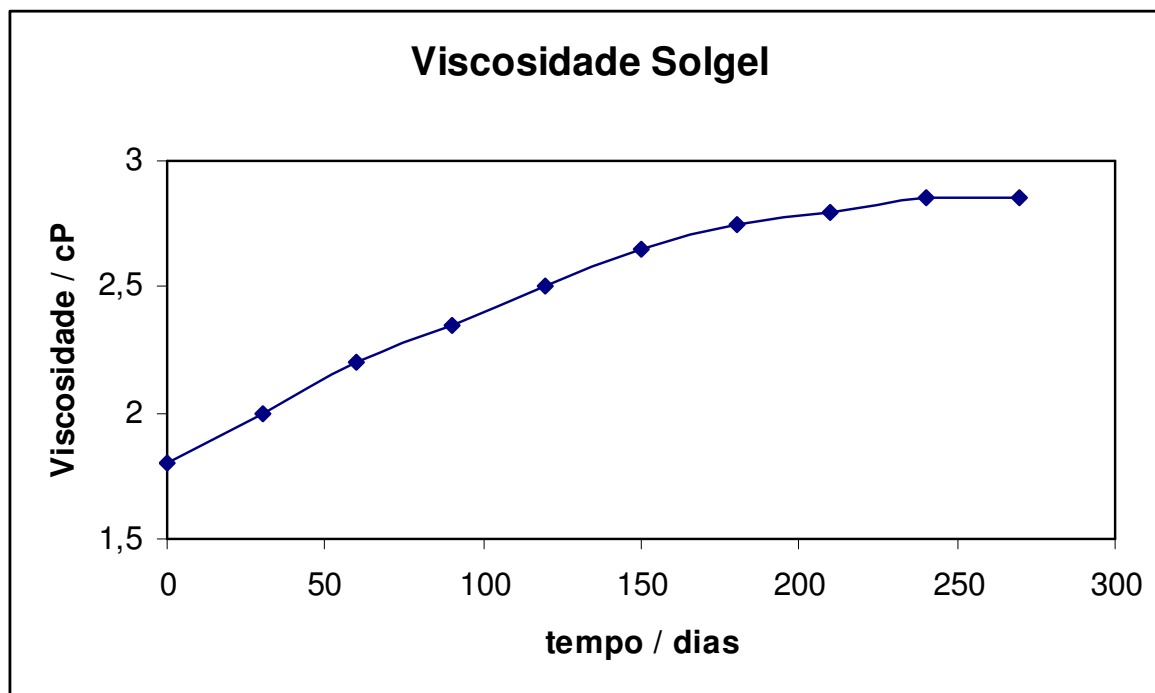


Figura 4.8: Variação da viscosidade do sol-gel de tartarato de estanho em relação ao tempo de envelhecimento.

Após o sol ter alcançado a viscosidade apresentada, a dopagem do sol-gel foi desenvolvida nas porcentagens de 0,1 e 0,3% em função dos mols de estanho contidos no sol. Esta determinação foi feita através da secagem em forno estufa a 100 °C por 50 h para reduzir o efeito de unidade no peso da amostra de precursor. Após a secagem fizeram-se os cálculos em função dos reagentes empregados em sua preparação.

4.3 Caracterização dos Filmes de SnO₂ Dopados e não Dopados

Os filmes de SnO₂ dopados e não dopados foram preparados pela metodologia já apresentada e foram analisados em função de sua estrutura e composição por microscopia óptica (M.O.), microscopia eletrônica de varredura (MEV), sistema de energia dispersiva (EDS) e espectrometria de infravermelho (IV).

As Figuras 4.9 a 4.14, a seguir, apresentam as micrografias obtidas por M.O. dos filmes de SnO₂ puros e dopados.

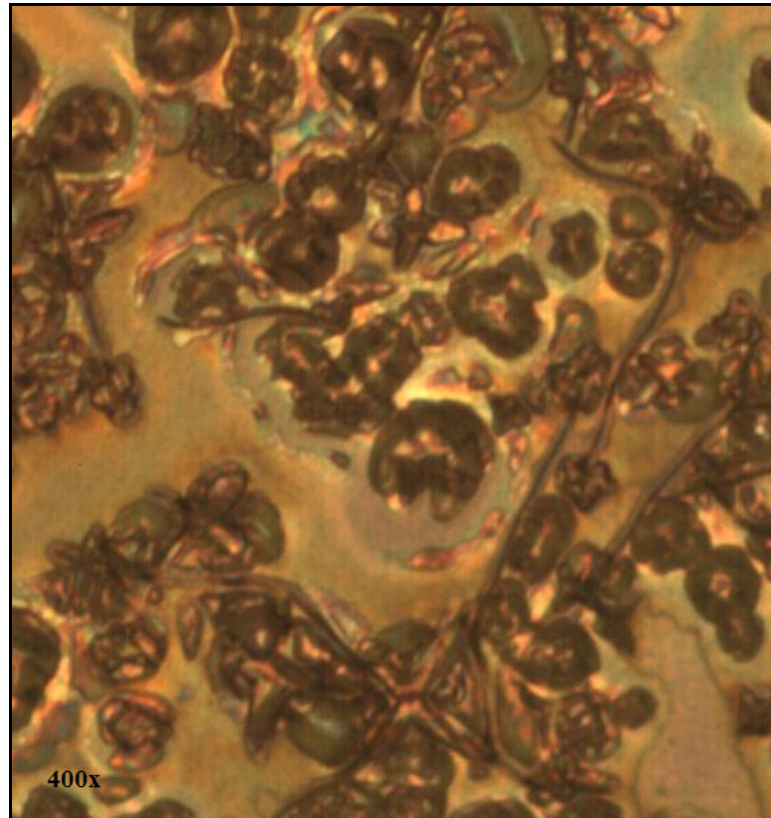


Figura 4.9: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂ puro (centro do eletrodo), ampliação de 400x.

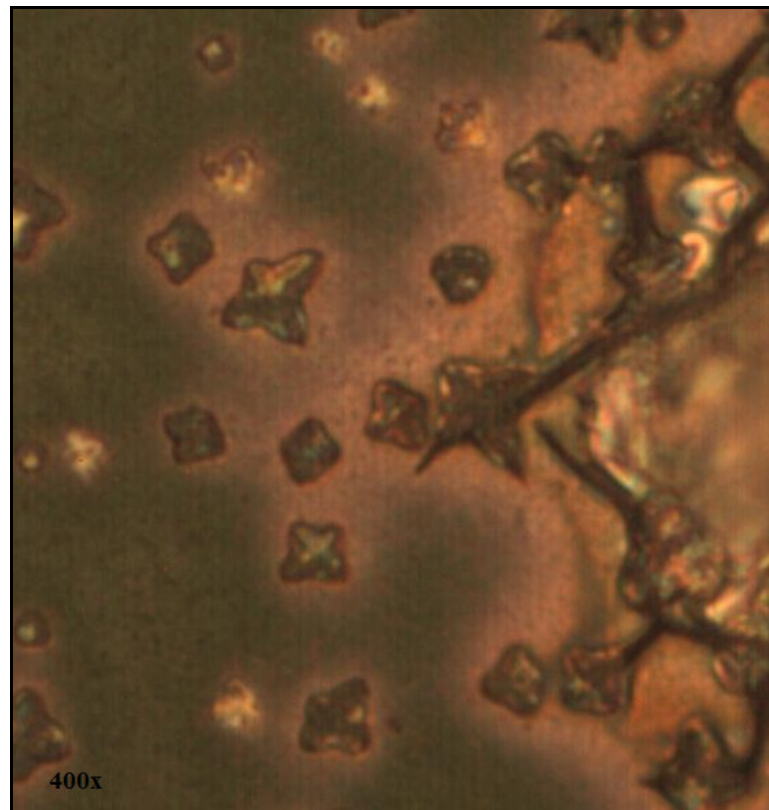


Figura 4.10: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂ puro (borda do eletrodo), ampliação de 400x.

Comparando as imagens das figuras 4.9 e 4.10, nota-se diferença na homogeneidade do filme depositado sobre o vidro, tendo uma baixa concentração do material na borda do substrato, provavelmente decorrente do processo de emersão do sol-gel com o precursor. Também se observa alta incidência de defeitos superficiais.

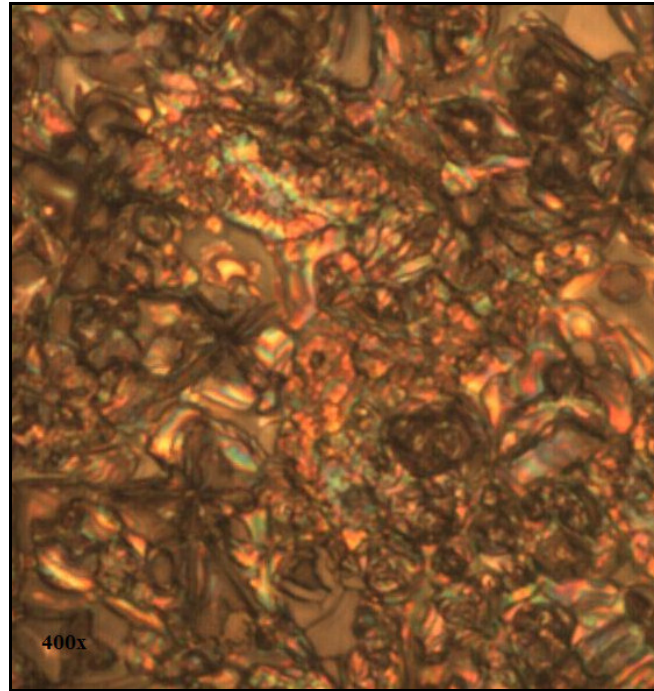


Figura 4.11: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%) (centro do eletrodo), ampliação de 400x.

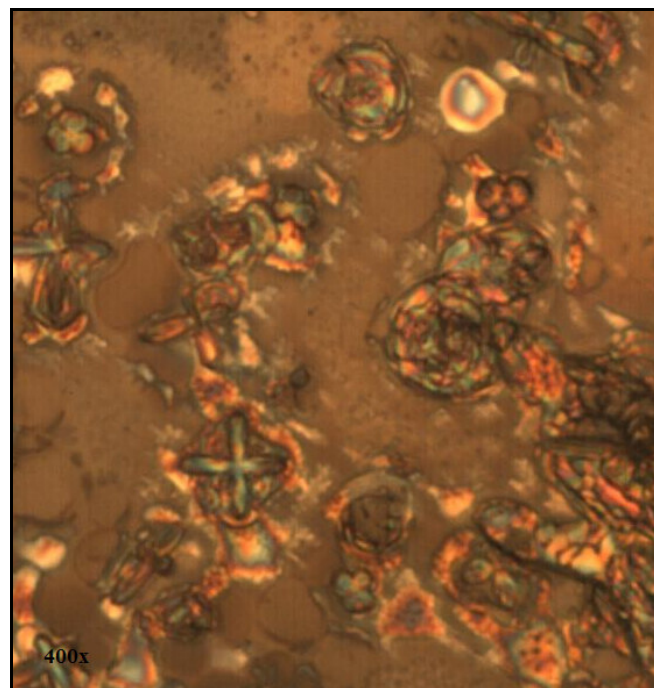


Figura 4.12: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%) (borda do eletrodo), ampliação de 400x.

Nas figuras 4.11 e 4.12, a observação foi semelhante a da amostra referente às figuras 4.9 e 4.10, com as mesmas conclusões sobre a homogeneidade e a incidência de defeitos. O mesmo pode ser dito quanto as figuras 4.13 e 4.14 referentes a amostra de filme de SnO_2 : Nb_2O_5 (0,3%) a seguir.

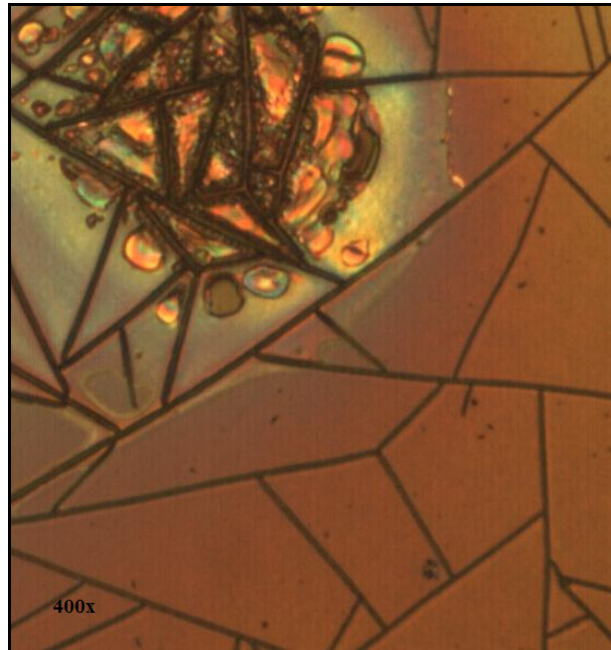


Figura 4.13: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO_2 : Nb_2O_5 (0,3%) (centro do eletrodo), ampliação de 400x.

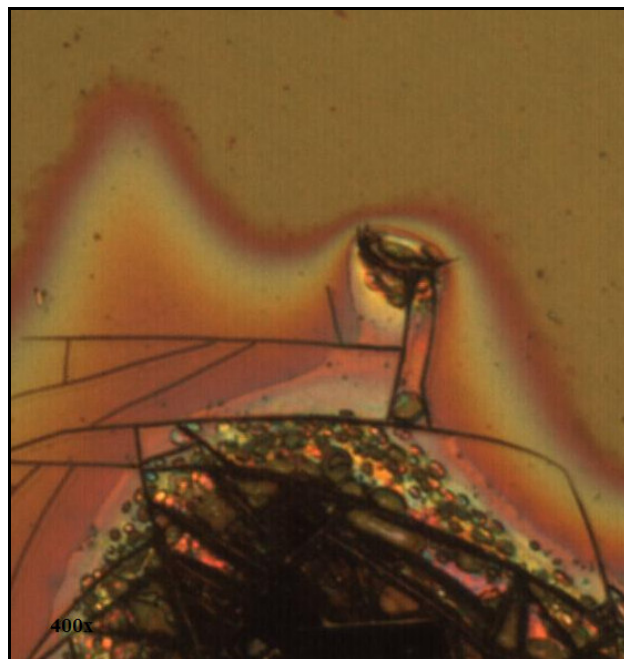


Figura 4.14: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO_2 : Nb_2O_5 (0,3%) (borda do eletrodo) ampliação de 400x.

Analisando de forma geral as micrografias ópticas apresentada nas figuras 4.9 a 4.14, verifica-se que os filmes depositados sobre os substratos de vidro, apresentam baixa homogeneidade entre centro e borda do eletrodo e alta incidência de defeitos como fissuras, bem como uma dedução de bolhas ou cavidades pelo fato da variação de cor nas imagens geradas. Este tipo de defeito pode ser decorrente de tensão mecânica, tanto de expansão como de compressão do substrato e do próprio filme em seu tratamento de secagem e proveniente de um efeito de borda. Estes defeitos também podem se decorrentes da presença de sujidades aderidas na superfície do substrato que não foram removidas no processo de limpeza por ultra-som, da velocidade de imersão e emersão do substrato no sol-gel, pela presença de tensão do ar na superfície do substrato/tensão superficial do sol.

As análises por MEV estão apresentadas pelas micrografias nas figuras 4.15 a 4.17.

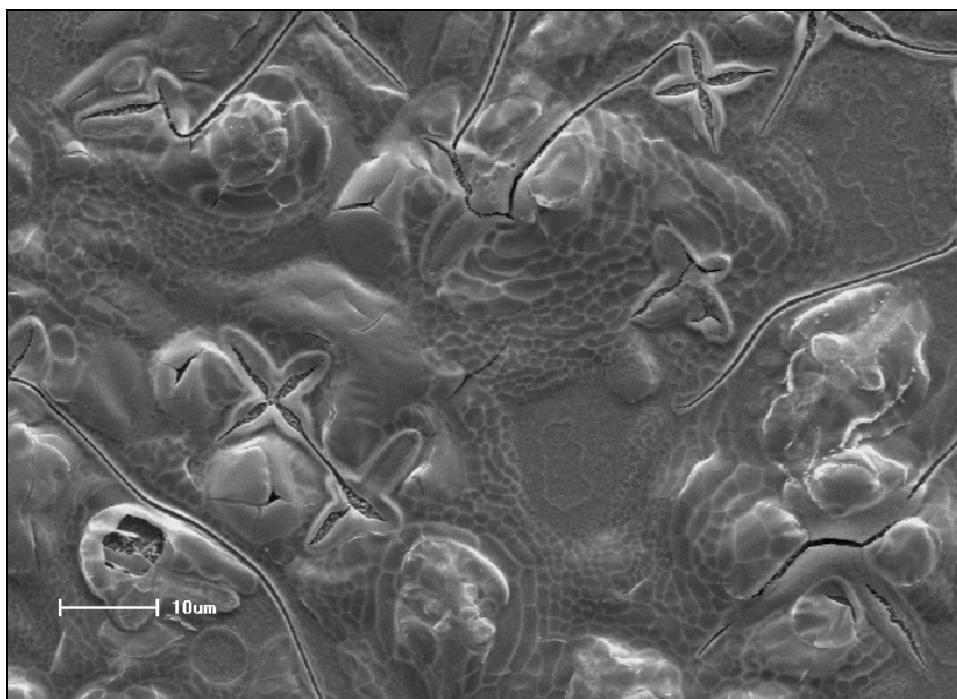


Figura 4.15: Micrografia gerada por MEV de amostra de filme de SnO₂ puro.

Observa-se na micrografia da figura 4.15 trincas e bolhas consideradas como defeitos no filme de SnO₂ puro. Estes defeitos já dão indícios da impossibilidade de utilização deste material em algumas, se não todas as suas aplicações.

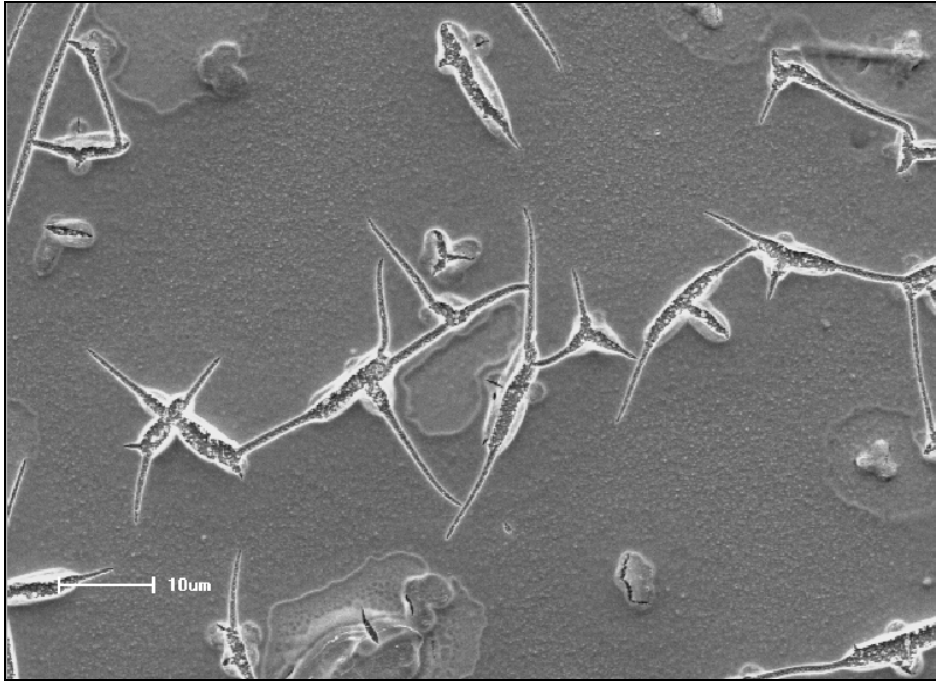


Figura 4.16: Micrografia gerada por MEV de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%).

Na figura 4.16 nota-se uma grande diferença nas rupturas, aqui chamadas de defeitos superficiais, em relação a micrografia da figura 4.15, pois tem-se uma menor incidência de bolhas, podendo-se dizer o mesmo quanto às fissuras, que aqui se apresentam mais espessas.

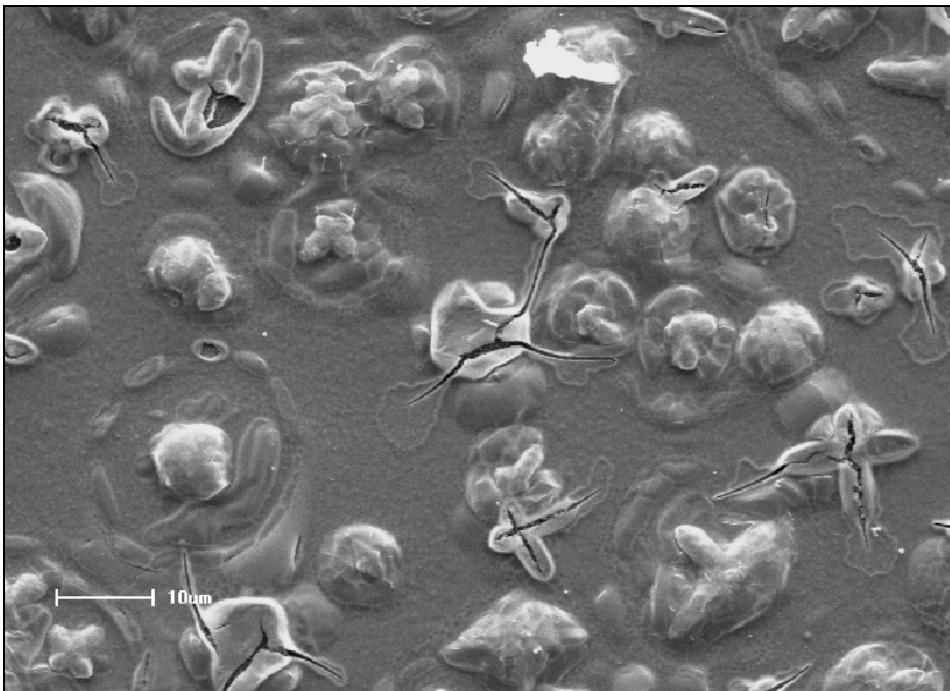


Figura 4.17: Micrografia gerada por MEV de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,3%).

Os defeitos apresentados na figura 4.17 assemelham-se aos da figura 4.15 em função da existência de bolhas na superfície do filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%).

Analisando, em geral, as micrografias apresentadas nas figuras 4.15 a 4.17 confirmam os defeitos relatados através de microscopia óptica e ainda é possível observar a presença de elevações, como descolamentos e bolhas trincadas, na superfície dos filmes, reafirmando a possível presença de sujidades e ar aderido na superfície do substrato vítreo. Nota-se também a semelhança dos defeitos entre as amostras de SnO_2 puro e $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%), nas quais são destacadas elevações. Já na amostra $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) este tipo de defeito é reduzido e são mais evidentes trincas ao longo do filme.

Pelas secções transversais dos filmes, utilizando análises via MEV, também foi possível estudar a espessura dos filmes, estes resultados estão presentes na tabela 2.1

Tabela 4.1: Espessuras por MEV dos filmes de SnO_2 puro e dopados.

Filmes	Espessura (nm)
SnO_2	433
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%)	395
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%)	380

Os valores apresentados na tabela 4.1 mostram que os filmes obtidos apresentam espessuras de ordem nanométrica, podendo assim ser considerados como filmes finos.

Os resultados das análises das amostras por EDS estão apresentados nas figuras 4.18 a 4.20, sendo possível observar que os filmes formados são de SnO_2 . Nota-se também uma pequena quantidade de nióbio no filme de amostra pura, tal efeito pode ser decorrente das fissuras e pela dopagem do substrato condutor ou um pico decorrente da deposição de ouro (pico na mesma posição de nióbio em EDS), já que as amostras receberam uma película deste elemento químico para auxiliar na análise.

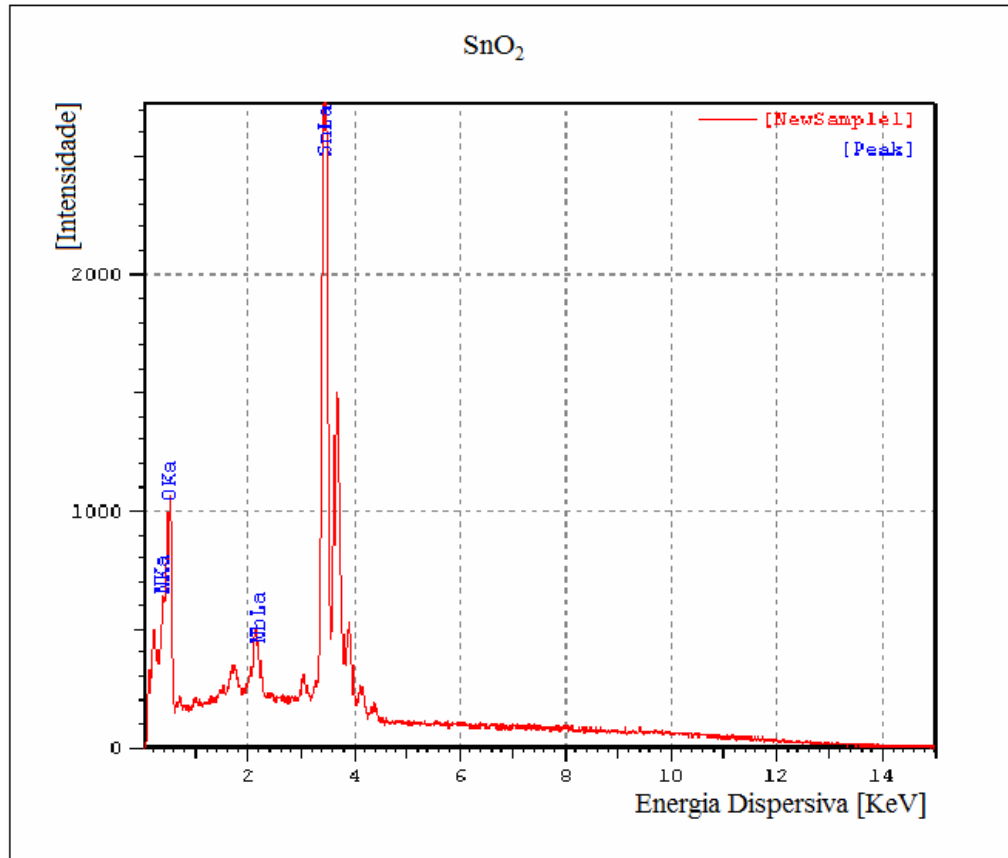


Figura 4.18: EDS de amostra de filme de SnO₂ puro.

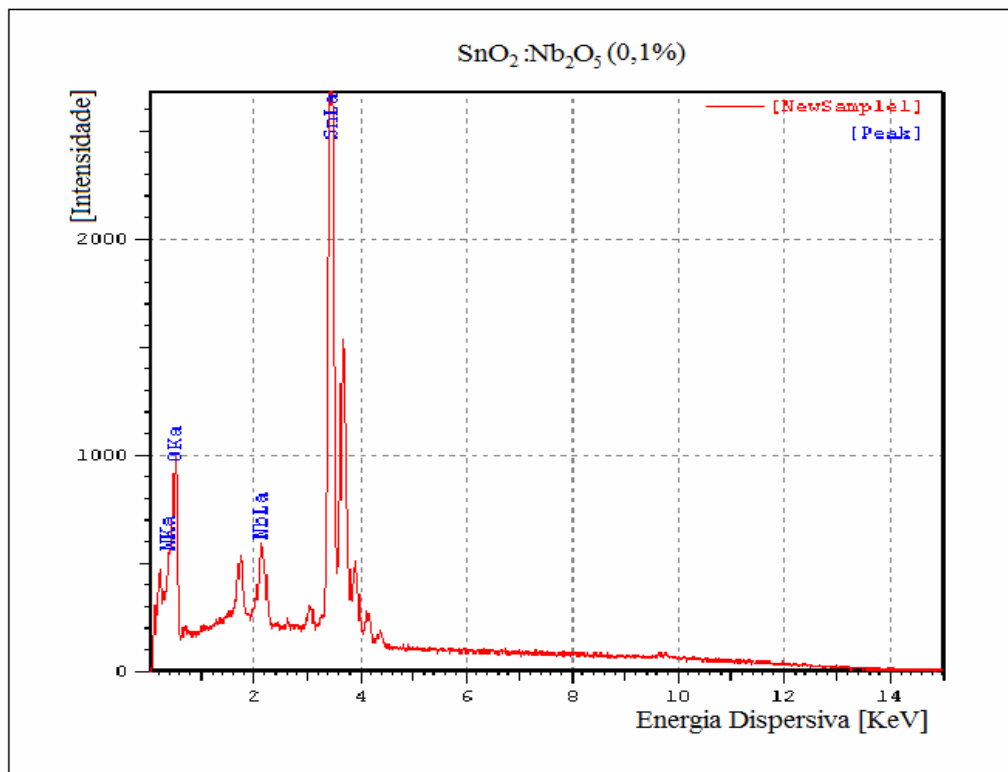


Figura 4.19: EDS de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%).

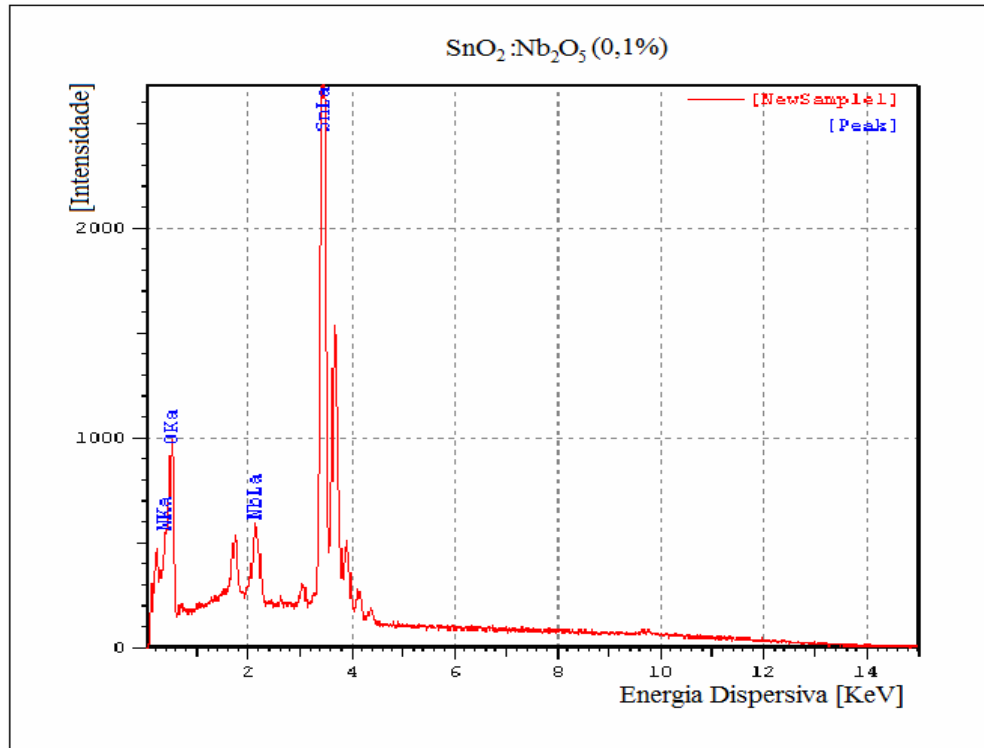


Figura 4.20: EDS de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%).

As análises a partir de IV estão apresentadas nos espectros das figuras 4.21 a 4.23. O estudo das amostras através de IV resultou, como esperado, em espectros com bandas evidentes na região de $640\text{-}620$ e $340\text{-}310\text{ cm}^{-1}$ referente a estiramento e deformação angulares do grupamento O-Sn-O^{-1} respectivamente e a ausência de bandas nas regiões de 1000 a 3500 cm^{-1} , que seriam decorrentes da parte orgânica do precursor dos filmes.

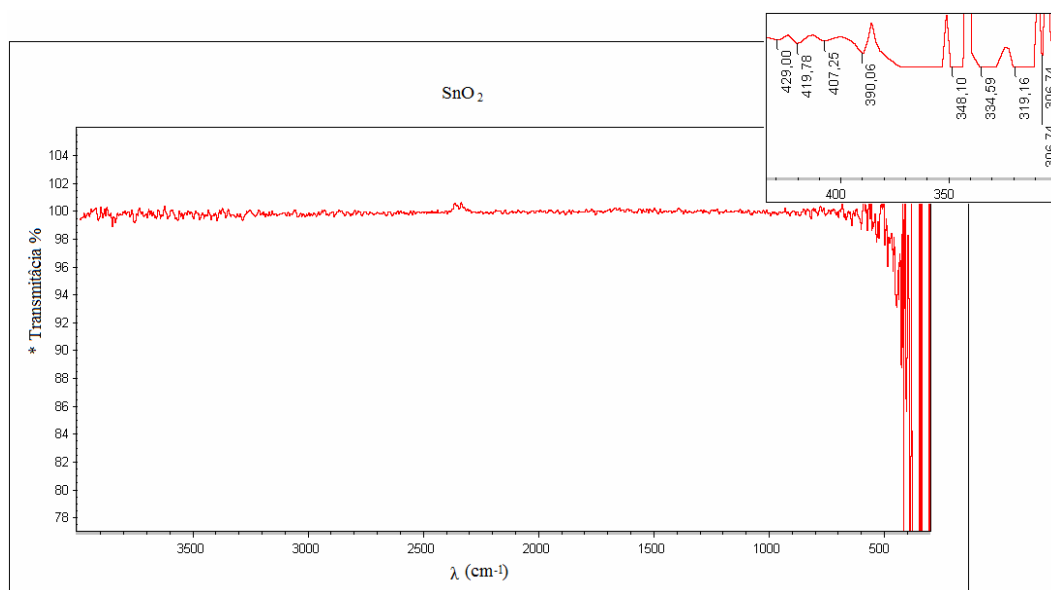


Figura 4.21: Espectro de IV referente à amostra de SnO_2 puro. Quadro menor: destaque para bandas entre 450 e 300 cm^{-1} .

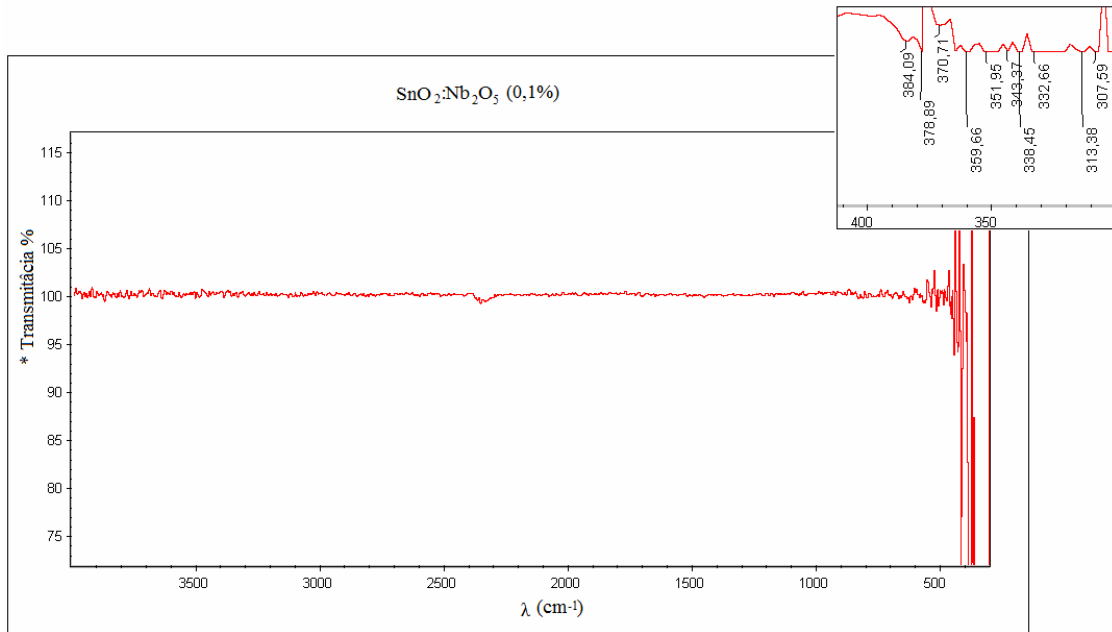


Figura 4.22: Espectro de IV referente à amostra de SnO₂:Nb₂O₅ (0,1%). Quadro menor: destaque para bandas entre 410 e 300 cm⁻¹.

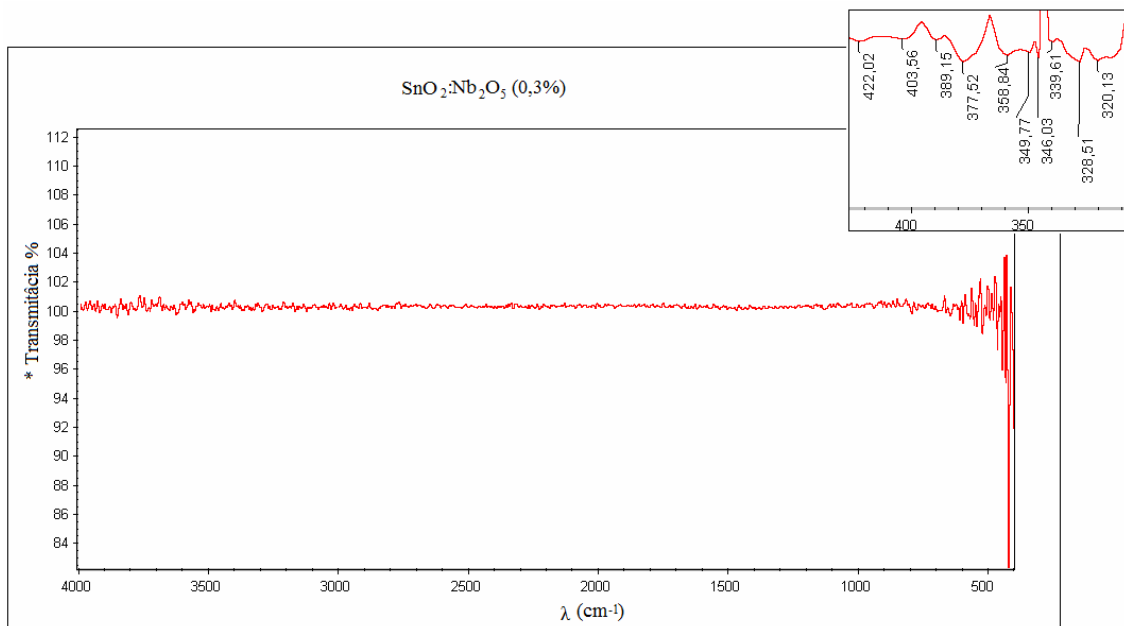


Figura 4.23: Espectro de IV referente à amostra de SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%). Quadro menor: destaque para bandas entre 420 e 300 cm⁻¹.

4.4 Tratamento com SAM

O tratamento dos filmes finos de SnO₂ puros e dopados foi desenvolvido com o procedimento já descrito no item materiais e métodos deste trabalho. Para avaliar a agregação da SAM na superfície dos filmes, sua influência na deposição e sua morfologia foram

realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS).

Os resultados das análises por MEV estão apresentados nas figuras 4.24 a 4.29.

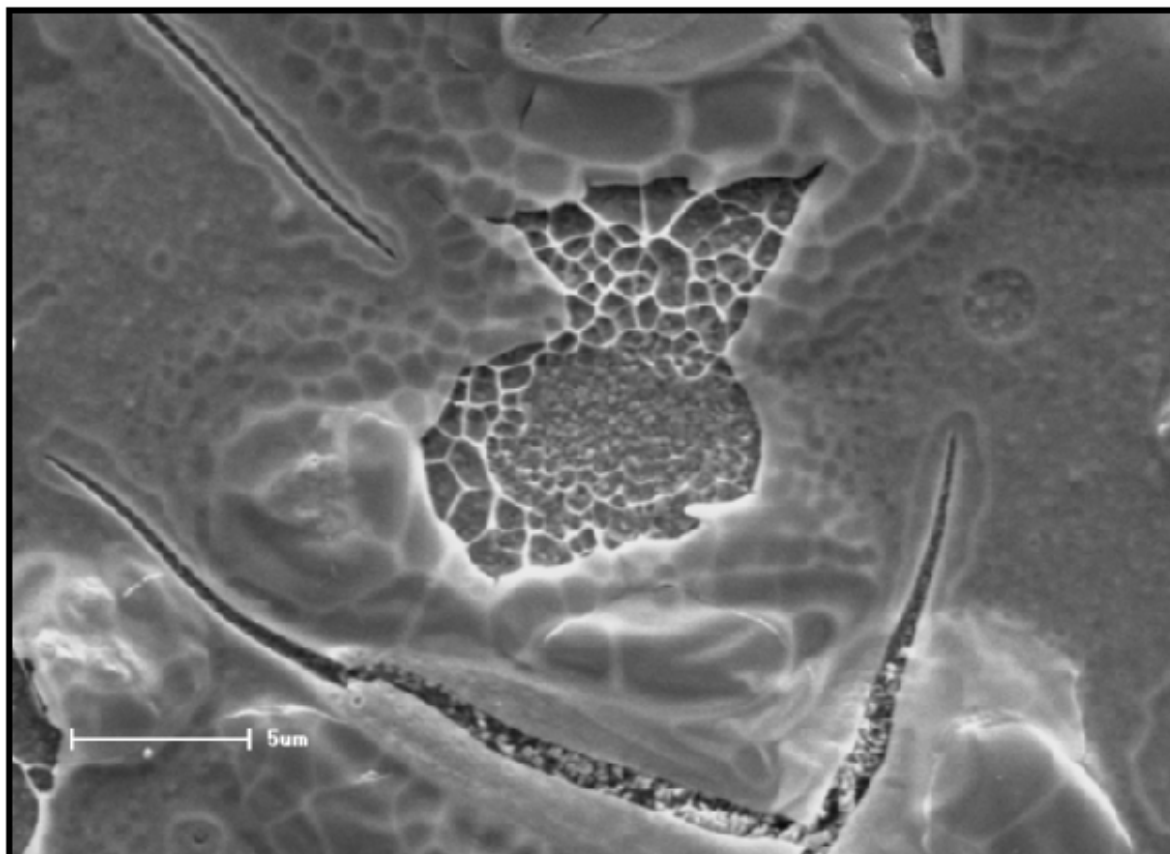


Figura 4.24: Micrografia gerada por MEV com agregação de SAM antes da deposição de filme de SnO_2 puro.

Na figura 4.24 pode-se notar a que a agregação de SAM antes da formação do filme não impediu o aparecimento de trincas, bolhas e cavidades abertas na superfície do material.

Estas mesmas considerações podem ser estendidas a micrografia da amostra de SnO_2 : Nb_2O_5 (0,1%) com a agregação de SAM antes da formação do filme, apresentada na figura 4.25 a seguir, onde também é possível observar trincas formadas em função das camadas do filme.

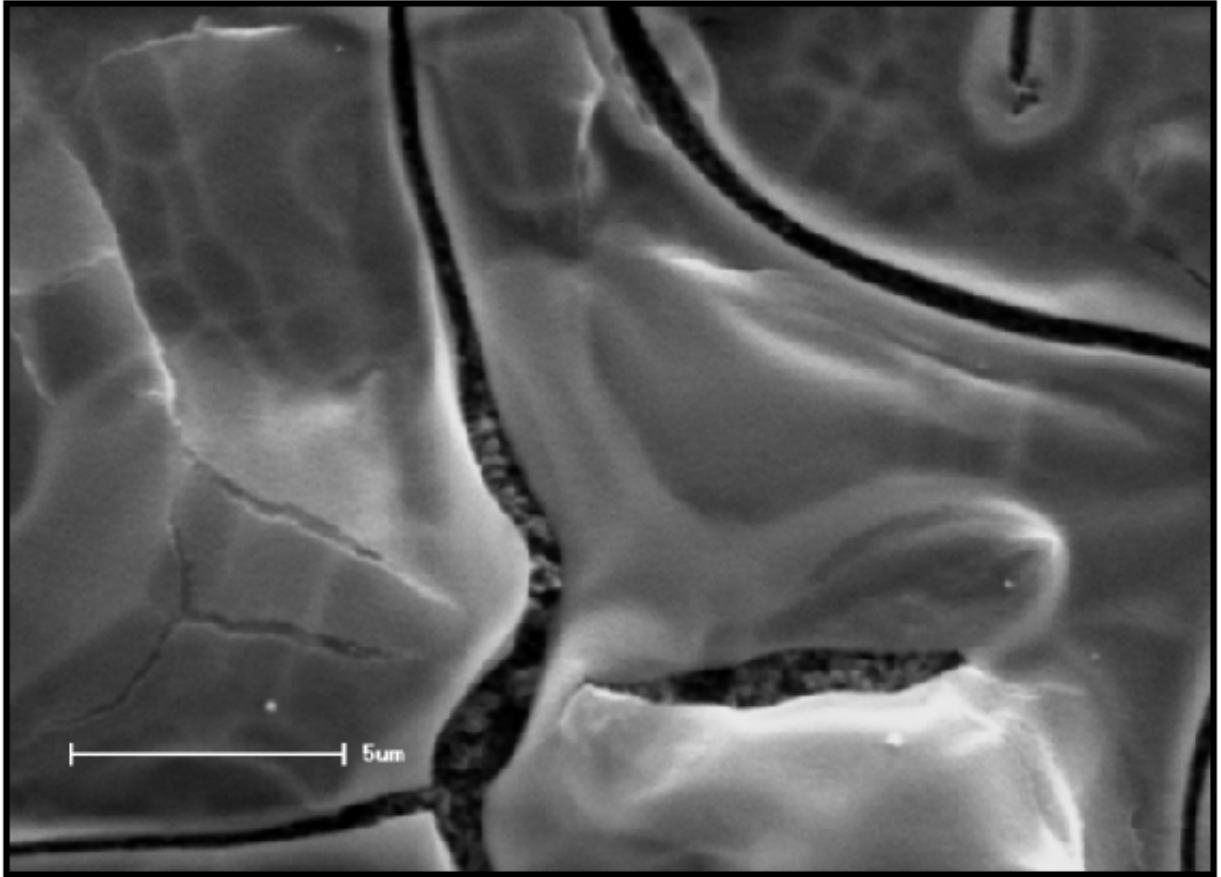


Figura 4.25: Micrografia gerada por MEV com agregação de SAM antes da deposição de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%).

Na figura 4.26 a seguir, da amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com agregação antes de sua formação, se observa os mesmos fenômenos descritos para as figuras 4.24 e 4.25 em relação as trincas em função das camadas do filme, fissuras e bolhas na superfície do material.

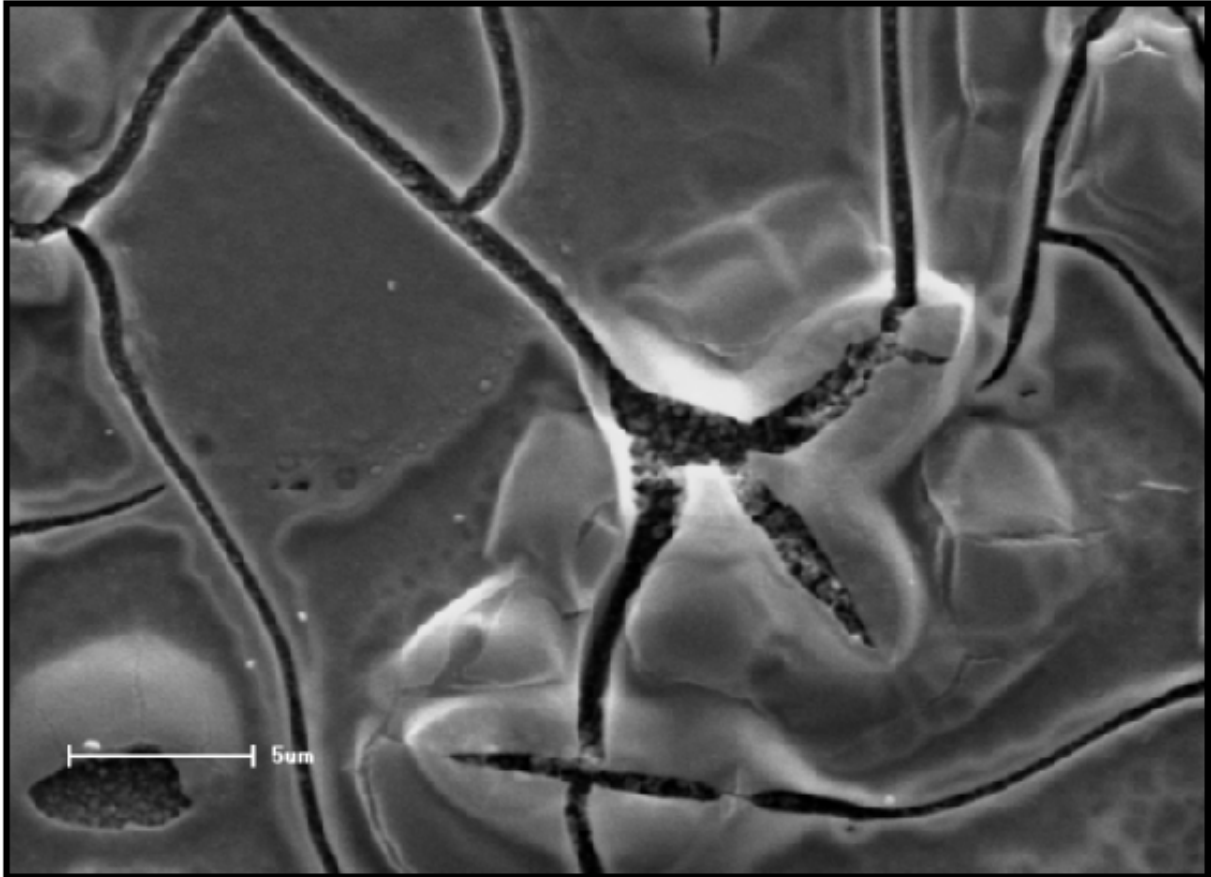


Figura 4.26: Micrografia gerada por MEV com agregação de SAM antes da deposição de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%).

Nas figuras 4.27 a 4.29 a seguir, têm-se comparativos entre a superfície de amostras de filmes com e sem dopagem e com e sem a agregação de SAM após a sua formação, para que se possa observar como ocorreu a agregação deste composto.

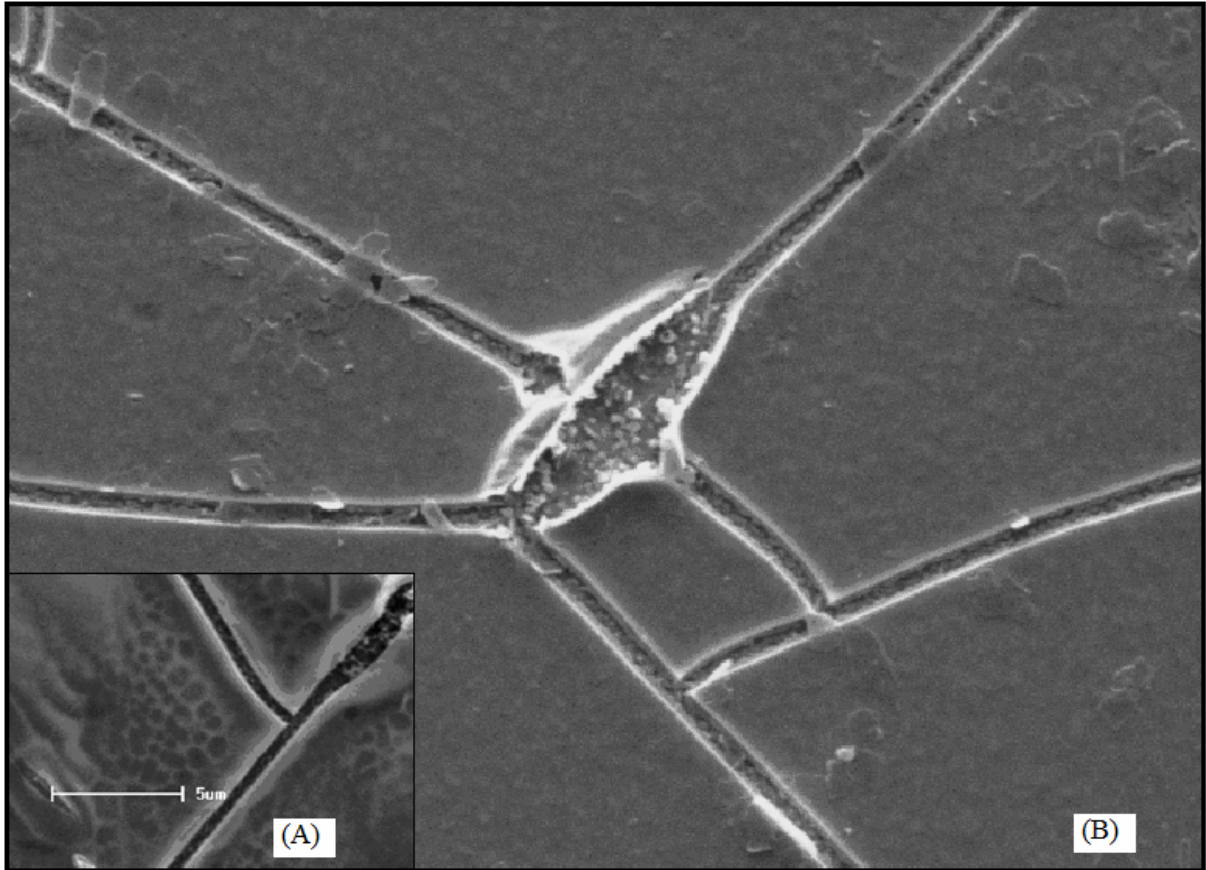


Figura 4.27: Micrografia gerada por MEV de filme de SnO₂ puro: (A) sem SAM; (B) com SAM.

Na figura 4.27 observa-se que é baixa a agregação da SAM na amostra de filme de SnO₂ puro. Já na figura 4.28 este efeito é contrário, como pode ser visto a seguir, com a superfície do filme de SnO₂ :Nb₂O₅ (0,1%) recoberta de SAM principalmente nas áreas de maior incidência de defeitos.

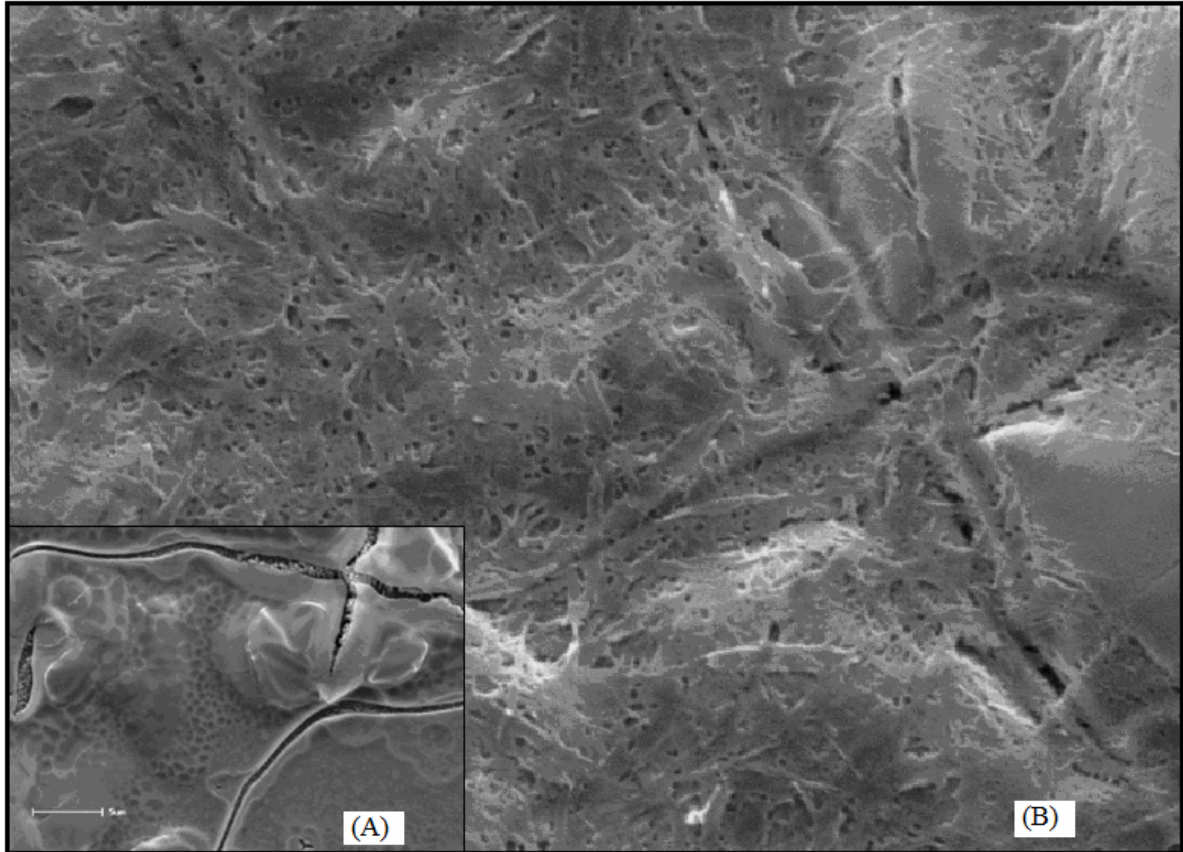


Figura 4.28: Micrografia gerada por MEV de filme de SnO₂:Nb₂O₅ (0,1%): (A) sem SAM; (B) com SAM.

Na figura 4.29 abaixo de um filme composto de SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%) com SAM agregada após sua formação, nota-se a formação de cristais na forma de agulhas provenientes de grupos funcionais existentes na SAM utilizada neste estudo.

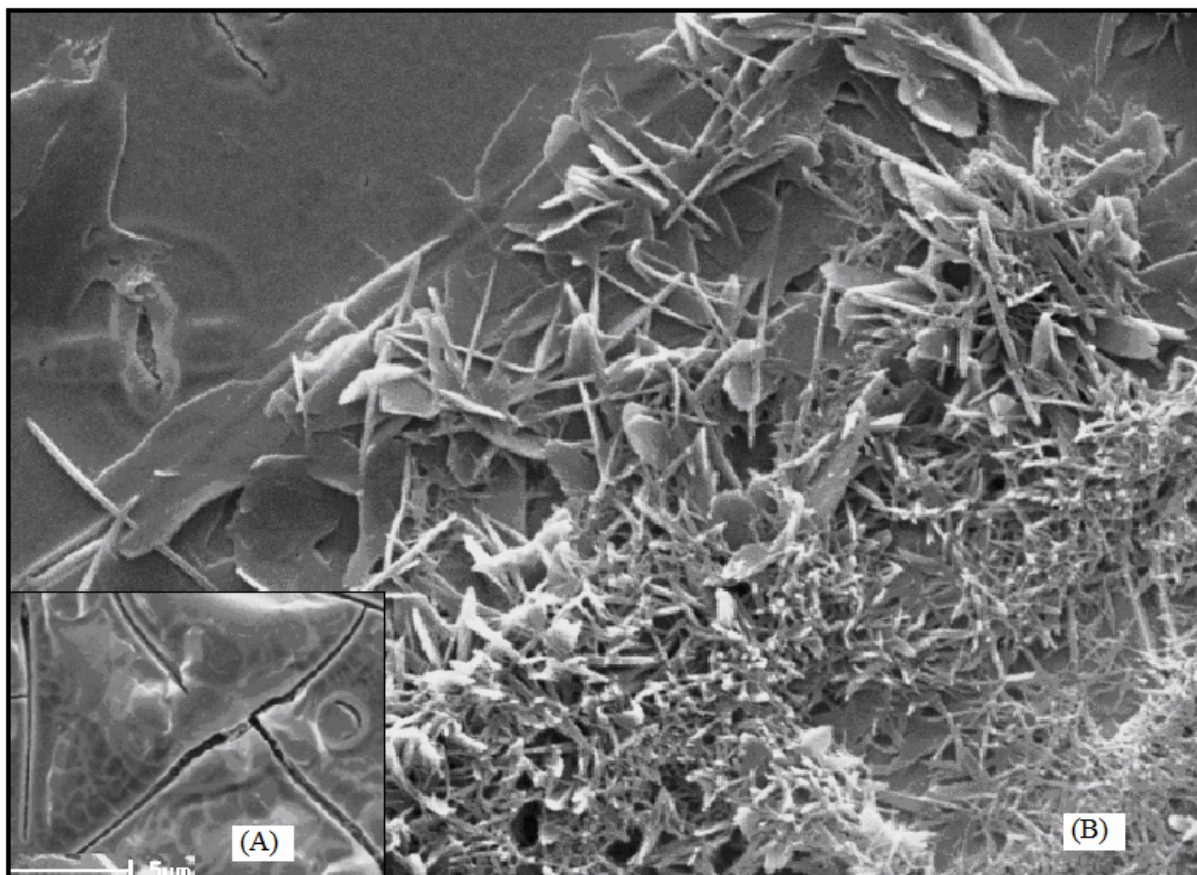


Figura 4.29: Micrografia gerada por MEV de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%): (A) sem SAM; (B) com SAM.

Observando de forma geral, as micrografias obtidas por MEV referentes à agregação de SAM antes da deposição dos filmes de SnO_2 dopados ou não (figuras 4.24 a 4.26), nota-se que não se tem diferenciação na morfologia de deposição e na redução dos defeitos superficiais quando comparadas às amostras sem a agregação da SAM. Já nas micrografias das figuras 4.27 a 4.29 nota-se que a SAM adere-se à superfície dos filmes, visto que, nos filmes puros a agregação é muito pequena, porém direcionada às regiões de fissuras, nas amostras dopadas em 0,1% de Nb_2O_5 tem-se agregação em quase toda a superfície do filme como uma camada de características amorfa e distribuição homogênea. Nos filmes dopados em 0,3% de Nb_2O_5 também há a agregação da SAM, porém a camada é composta por uma mistura de cristais na forma de agulhas e material amorfo, com distribuição heterogênea na superfície do filme. Este efeito pode ter sido provocado pela dopagem, já que as moléculas de SAM aderem-se preferencialmente em superfície eletronicamente ativas, respondendo à baixa concentração nas amostras de filmes puros e à alta em filmes com maior concentração de dopante. Em algumas amostras, em especial nos filmes dopados em 0,3% de Nb_2O_5 também foi possível observar que a SAM ocupou espaços abaixo da superfície dos filmes,

confirmando que as imagens semelhantes a bolhas e descolamentos têm esta conformação. Este efeito está apresentado na figura 4.30.

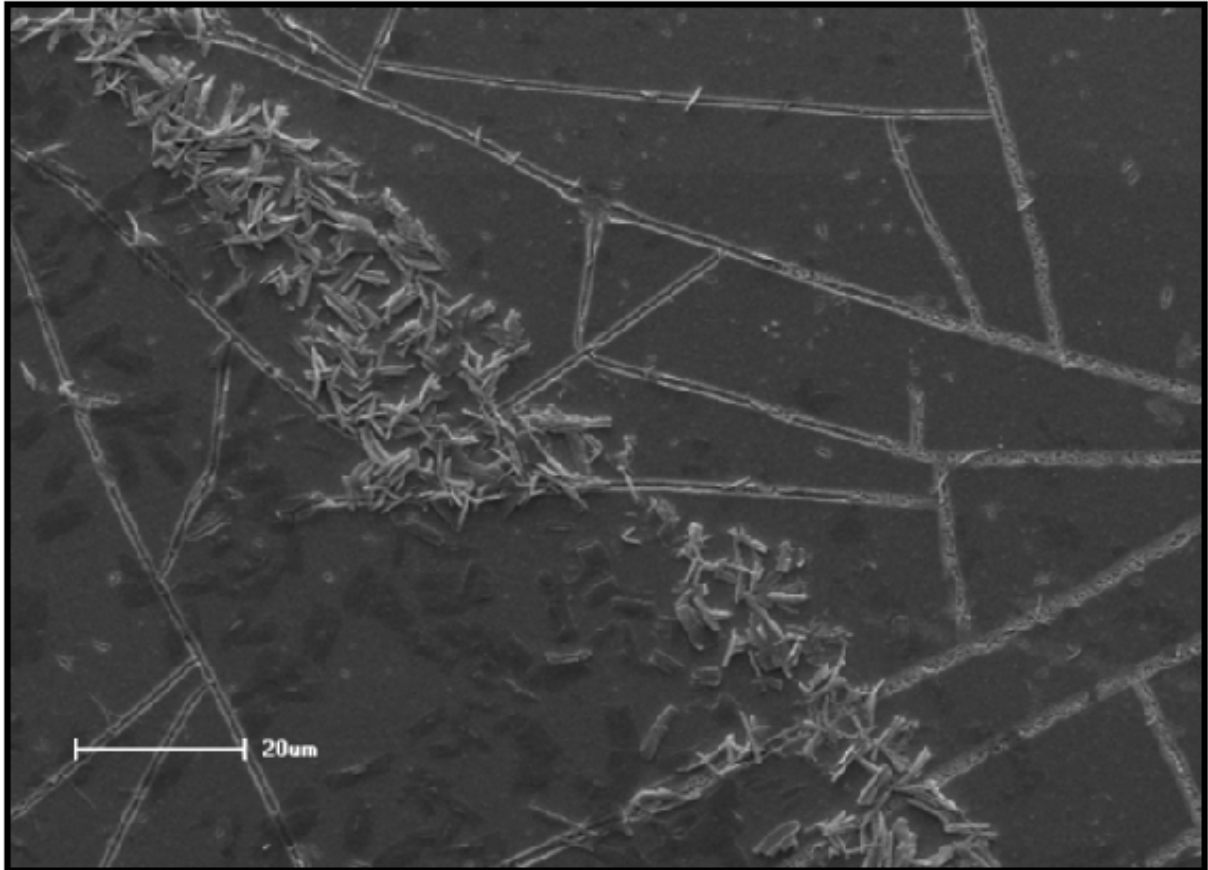


Figura 4.30: Micrografia gerada por MEV de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com a agregação de SAM.

Na figura 4.30 nota-se que a SAM ocupou espaços sob a superfície dos filmes esta observação é devido às manchas escuras de cristais na imagem.

A partir das análises por MEV também se estudou a espessura aproximada dos filmes, porém estes apresentavam variações consideráveis ao longo de sua estrutura com o tratamento com SAM. Os filmes que apresentaram menor variação são os que receberam a agregação de SAM antes de sua deposição. Os valores aproximados e suas variações estão apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Espessuras dos filmes de SnO₂ dopadas e não dopadas com Nb₂O₅ e com o tratamento com SAM antes ou após sua formação.

FILMES (amostras)	Espessura Aproximada (nm)
SAM + SnO₂	450 ± 10
SAM + SnO₂:Nb₂O₅ 0,1%	415 ± 10
SAM + SnO₂:Nb₂O₅ 0,3%	395 ± 10
SnO₂ + SAM	450 ± 10
SnO₂:Nb₂O₅ 0,1% + SAM	Indeterminada, > 30
SnO₂:Nb₂O₅ 0,3% + SAM	Indeterminada, > 100

Os valores apresentados na tabela 4.2, como já dito, são aproximados, mas são coerentes com os resultados obtidos nas micrografias geradas por MEV em relação à homogeneidade dos filmes em função da agregação da SAM, mesmo assim, têm-se filmes considerados finos, pois mesmo com a variação de espessura ao longo de sua superfície, esta não ultrapassa 1µm, condição para que uma película depositada em um substrato qualquer seja definida como filme fino já descrita na introdução deste trabalho.

As análises de EDS são apresentadas nas figuras 4.31 a 4.36, nas quais se pode observar que também uma pequena quantidade de nióbio no filme de amostra pura (como no filme sem o tratamento com SAM, figura 4.17), tal efeito pode ser decorrente das fissuras não corrigidas pela SAM e pela dopagem do substrato condutor e pelo tratamento da amostra com ouro para a análise como já descrito anteriormente.

As amostras das figuras 4.31 e 4.32 apresentaram os mesmos resultados das amostras que não receberam o tratamento com SAM antes ou após a formação do filme do SnO₂ dopados ou não, tendo como resultados apenas os picos de elementos químicos deste material.

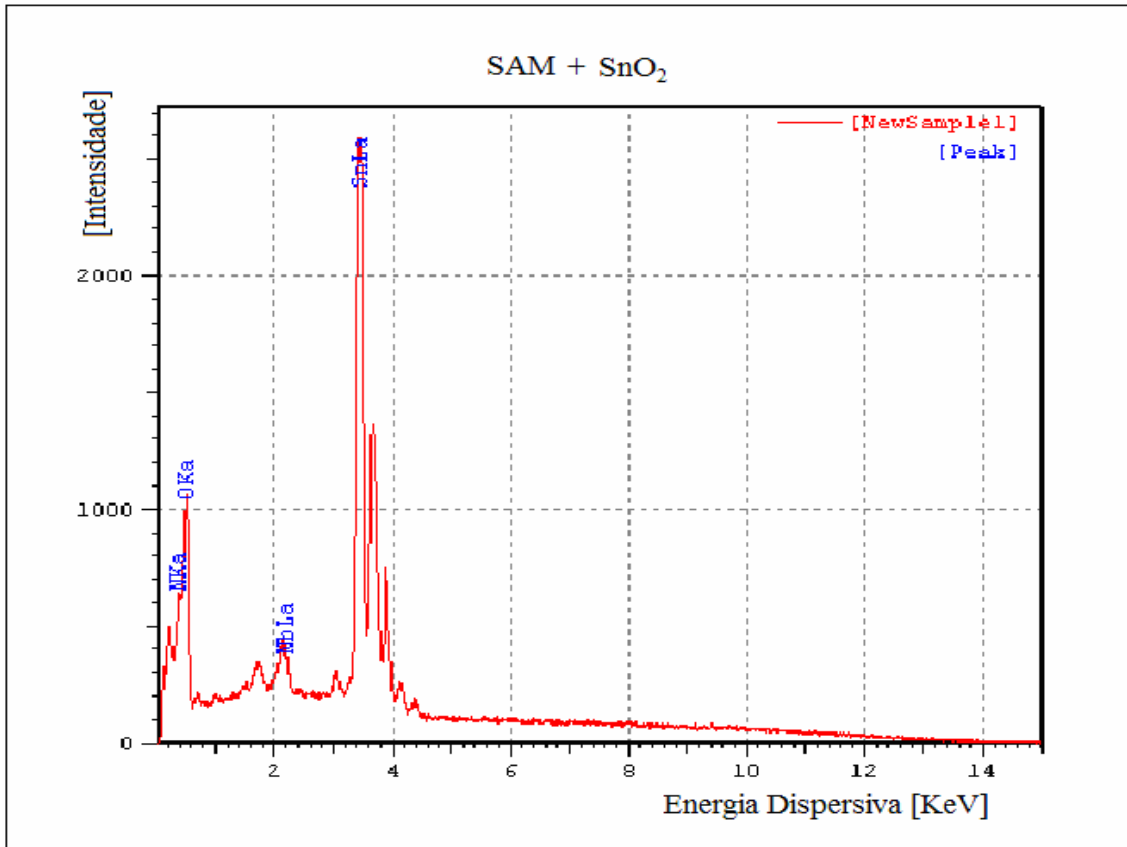


Figura 4.31: EDS de amostra de filme de SnO₂ puro com tratamento de SAM antes de sua deposição.

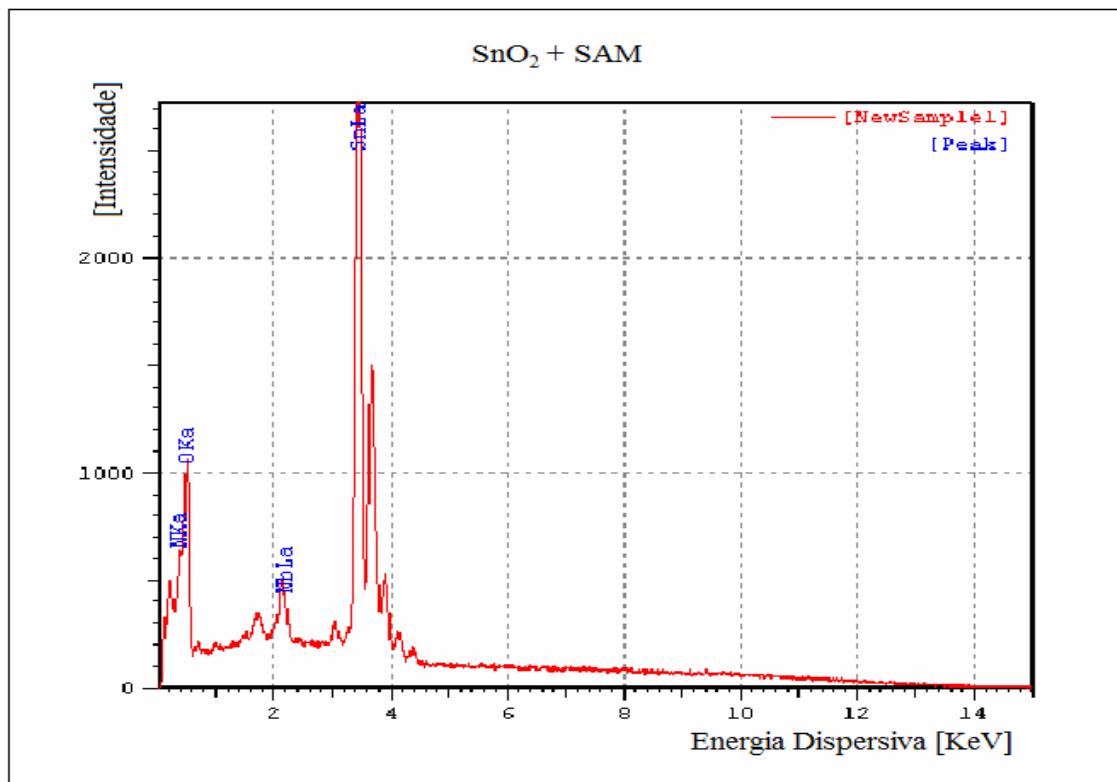


Figura 4.32: EDS de amostra de filme de SnO₂ puro com tratamento de SAM após sua deposição.

Nas figuras 4.33 e 4.34 pode-se observar a diferença do processo de adição antes e após a formação dos filmes, pela presença (figura 4.34) ou não (figura 4.33) de um pico em aproximada 2 KeV referente a grupos funcionais presentes na composição da SAM utilizada.

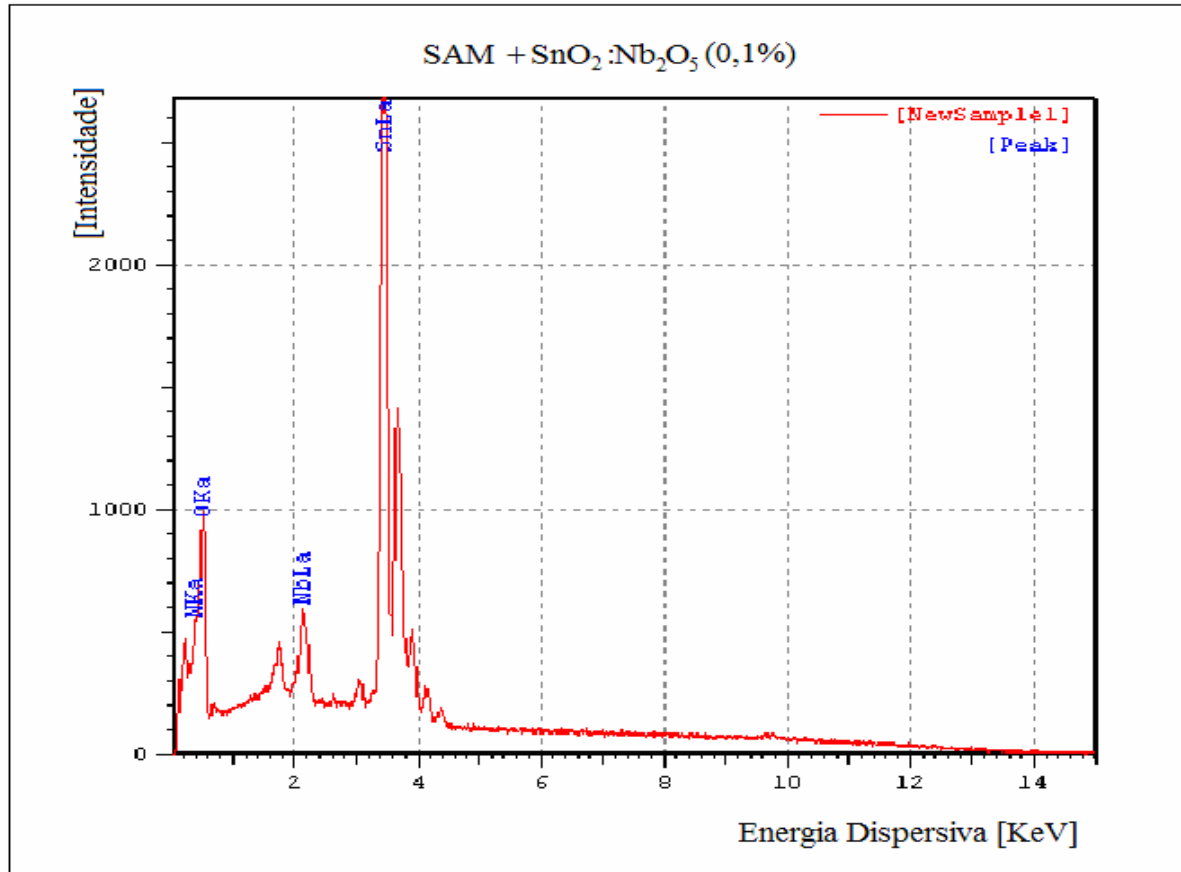


Figura 4.33: EDS de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%) com tratamento de SAM antes de sua deposição.

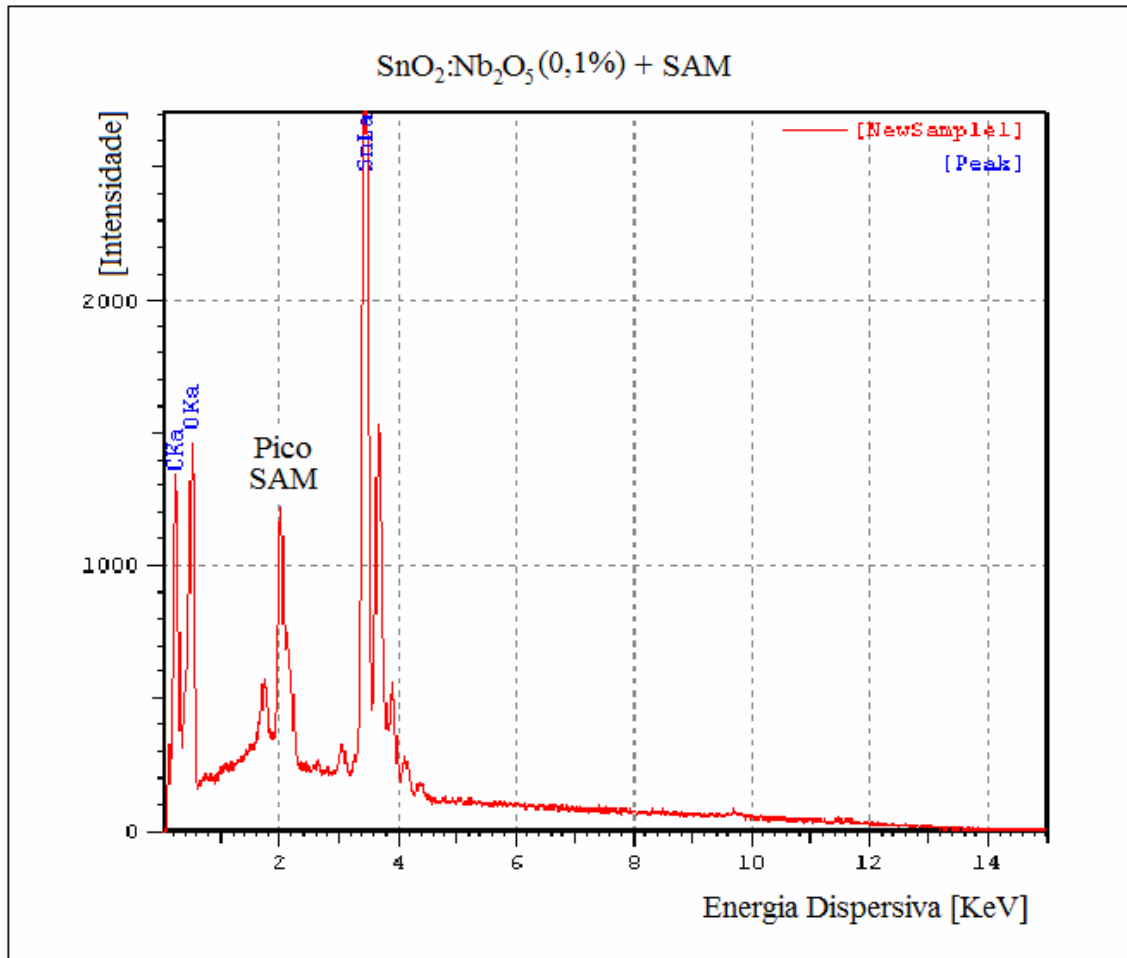


Figura 4.34: EDS de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%) com tratamento de SAM.

O mesmo relato descrito para as figuras 4.33 e 4.34 podem ser feitos para as imagens das figuras 4.35 e 4.36 referentes a amostras de filmes de SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%) com agregação de SAM antes e após sua formação, pelo aparecimento de pico em aproximadamente 2 KeV na amostra que recebeu o tratamento após a formação do filme (figura 4.36) referente a grupo funcional existente na composição da SAM utilizada.

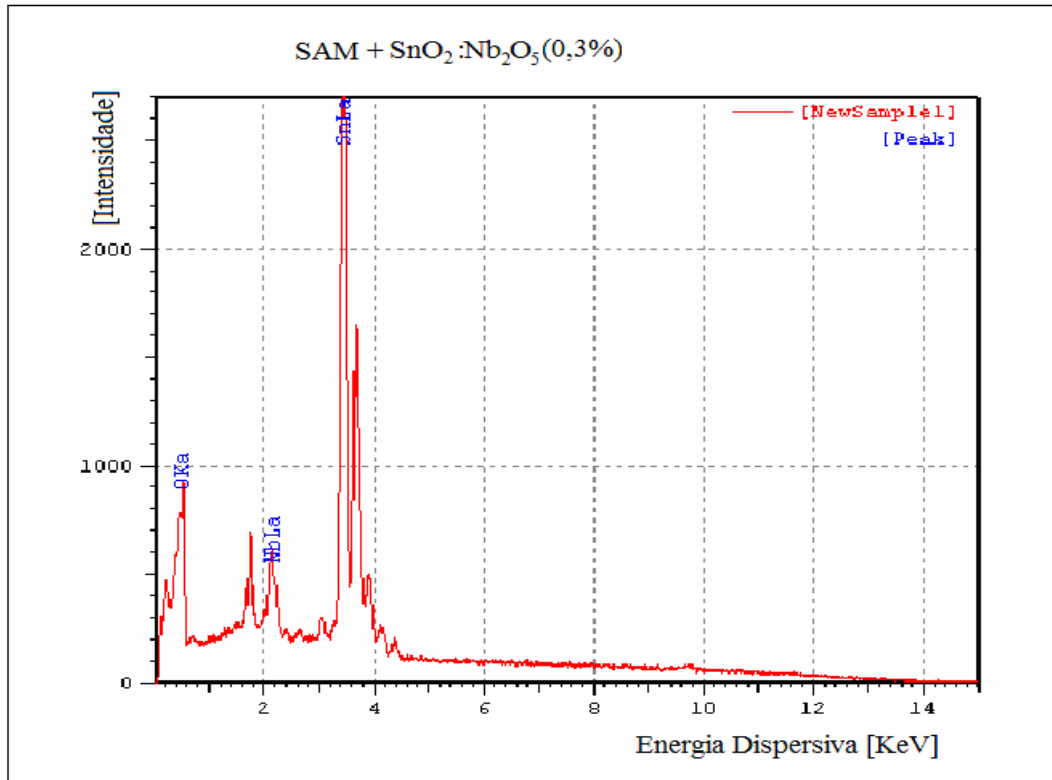


Figura 4.35: EDS de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,3%) com tratamento de SAM antes de sua deposição.

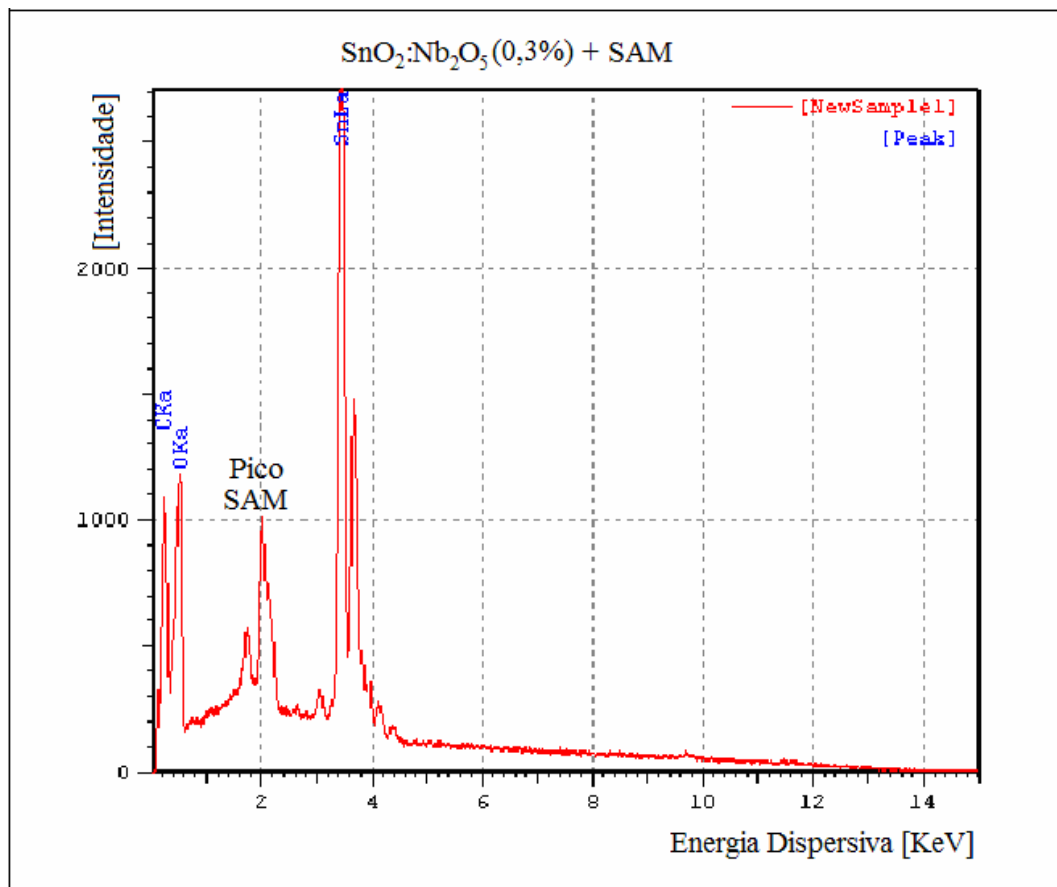


Figura 4.36: EDS de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,3%) com tratamento de SAM após sua deposição.

Observa-se pela análise comparativa entre todos os espectros de EDS que as amostras com agregação de SAM antes da formação de filmes de SnO₂ dopados ou não são muito semelhantes aos espectros das figuras 4.18 a 4.20 que não receberam o tratamento. Já as amostras com a agregação de SAM após a formação dos filmes (com exceção da amostra de filme puro, que como comentada nas análises por MEV não apresenta concentração significativa ou tampouco homogênea na superfície dos filmes) apresentam picos referentes a elementos existentes na SAM utilizada neste estudo. Também uma pequena quantidade de nióbio no filme de amostra pura (como no filme sem o tratamento com SAM, figura 4.17), tal efeito pode ser decorrente das fissuras não corrigidas pela SAM e pela dopagem do substrato condutor ou pela presença de ouro no tratamento das amostras, para o desenvolvimento das análises, explicada anteriormente.

4.5 Testes de Aderência

Os ensaios de aderência foram realizados para todos os tipos de amostras gerados neste estudo, ou seja, amostras de filmes puros ou dopados, com ou sem o tratamento com SAM. Estes testes foram avaliados através de microscopia óptica e estão apresentados nas figuras 4.37 a 4.45.

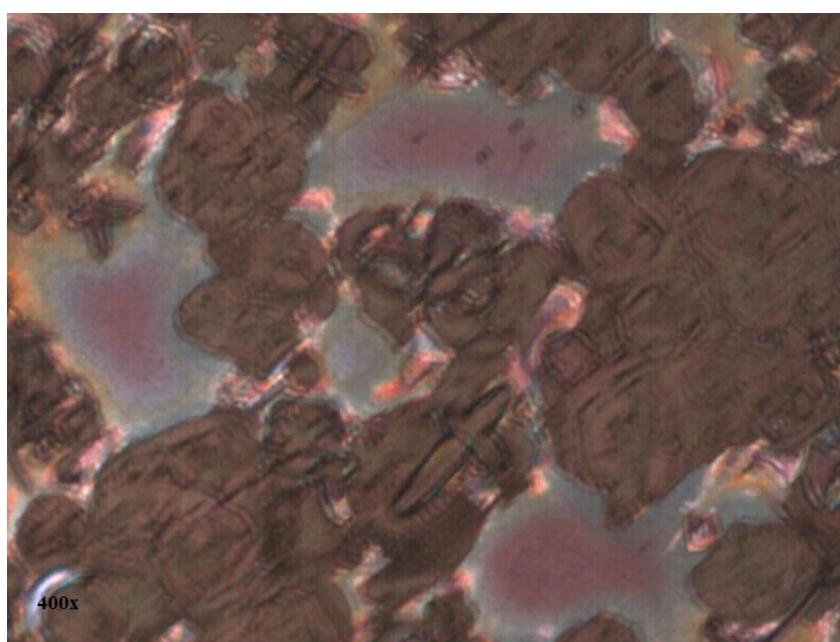


Figura 4.37: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂ puro. Ampliação de 400x.

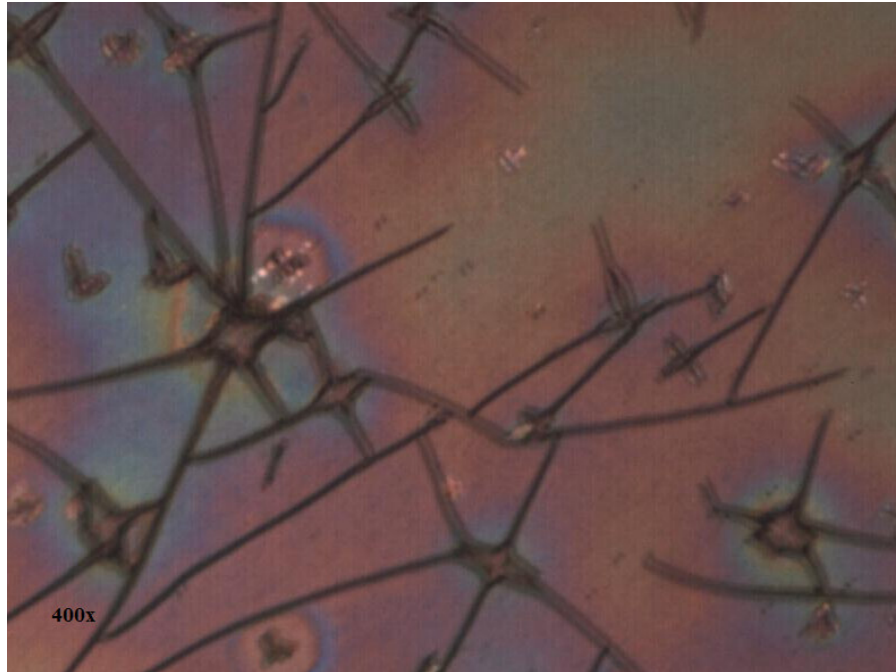


Figura 4.38: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,1%). Ampliação de 400x.

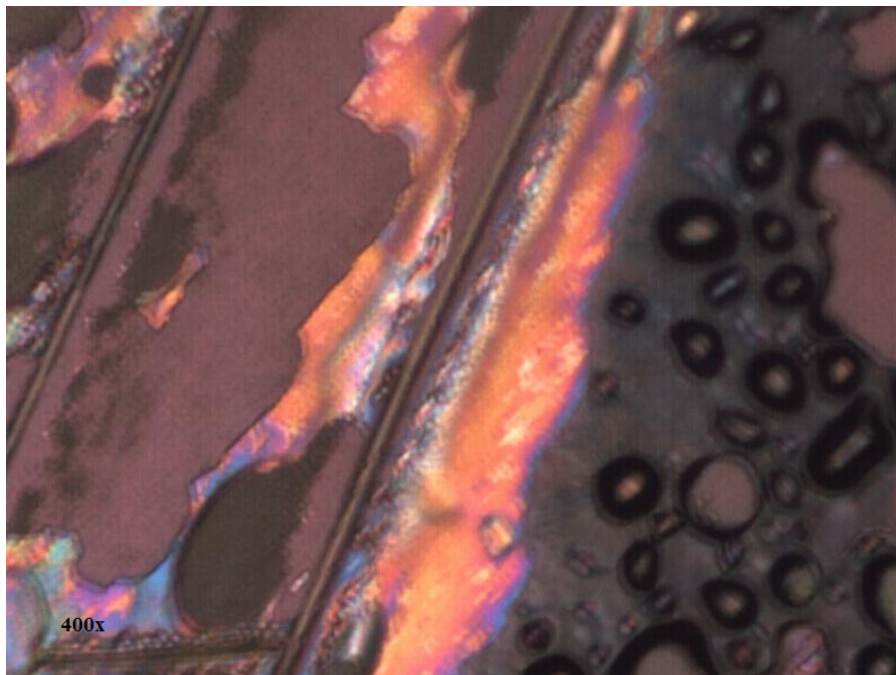


Figura 4.39: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂: Nb₂O₅ (0,3%). Ampliação de 400x.

Nas figuras 4.37, 4.38 e 4.39, de amostras de filmes de SnO₂ dopados ou não sem o tratamento com SAM nota-se que apenas a amostra de SnO₂:Nb₂O₅ (0,1%) possui aderência considerável ao substrato.

Este efeito muda quando a SAM é agregada ao material antes da formação dos filmes, como pode ser visto na figura 4.40 em relação a uma amostra de filme de SnO₂.

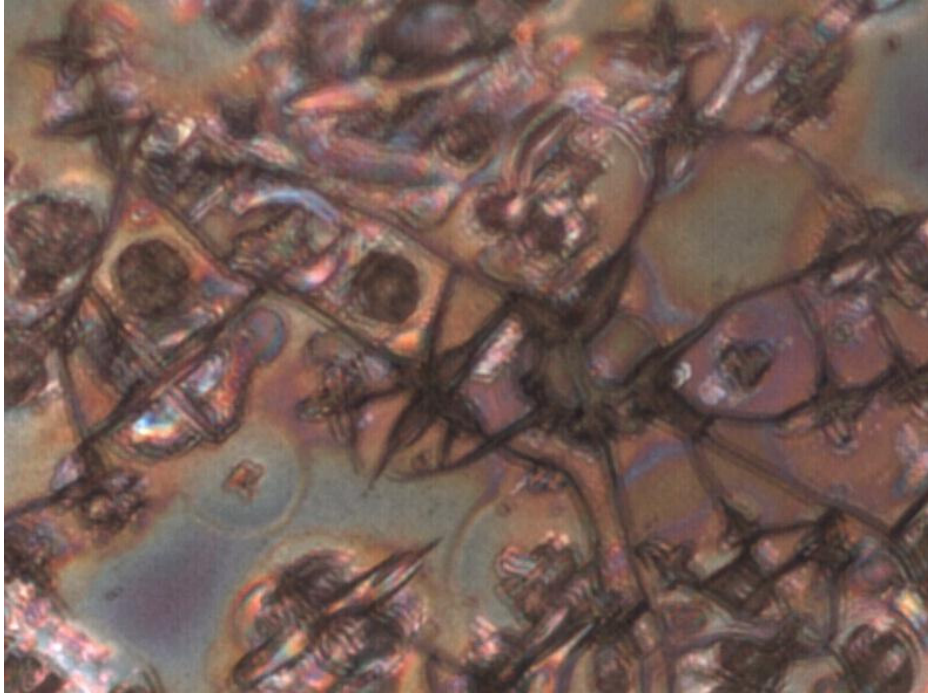


Figura 4.40: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂ puro com SAM antes da deposição do filme.
Ampliação de 400x.

A observação descrita para 4.40 novamente não é vista para amostras de SnO₂ com agregação de SAM após a sua formação, demonstrado na figura 4.41 a seguir.

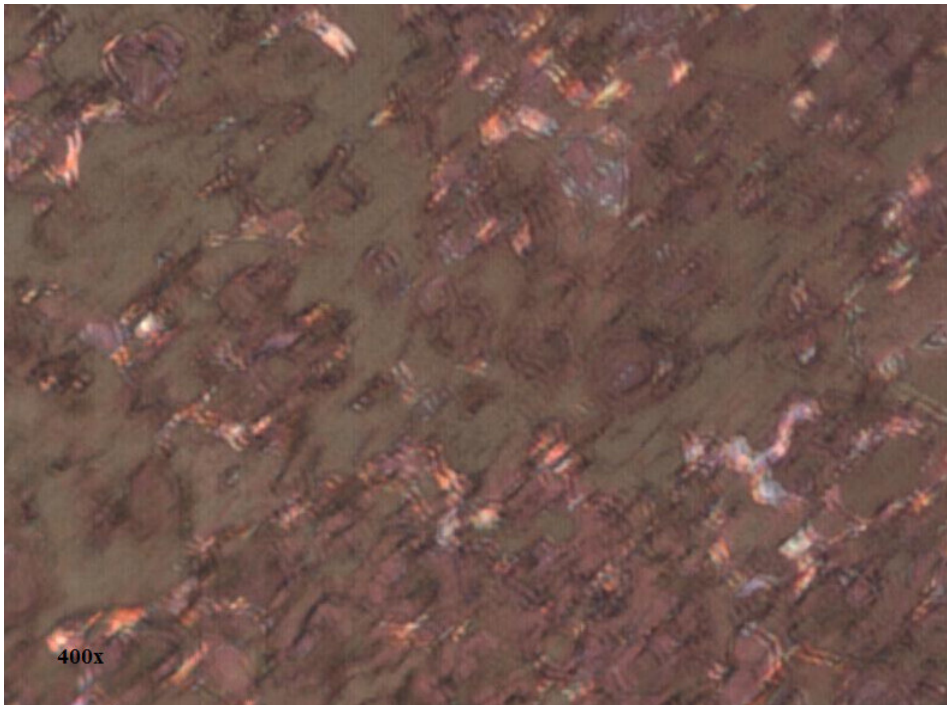


Figura 4.41: Micrografia óptica de amostra de filme de SnO₂ puro com SAM após deposição de filme.
Ampliação de 400x.

A mesma aderência relatada para amostras de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) sem a agregação de SAM são vistas para amostras que receberam o tratamento antes da formação dos filmes (figura 4.42).

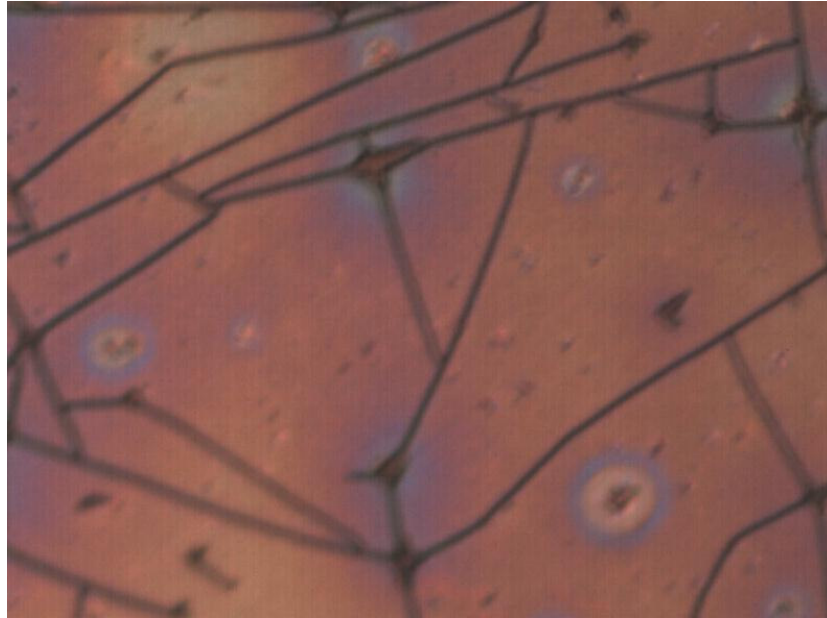


Figura 4.42: Micrografia óptica de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com SAM antes da deposição do filme. Ampliação de 400x.

Já para amostras de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com tratamento após sua formação há uma redução na aderência do material no substrato vítreo, visto na figura 4.43 a seguir.

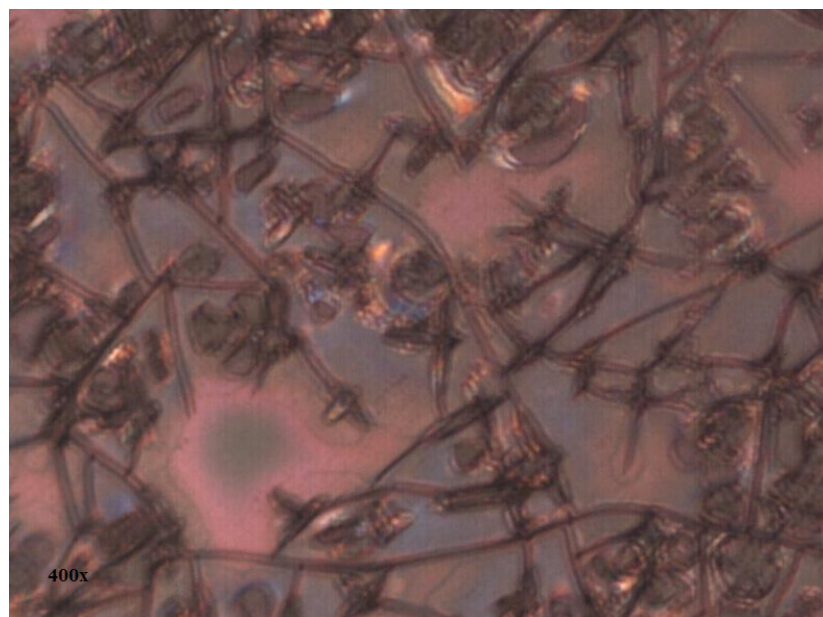


Figura 4.43: Micrografia óptica de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com SAM após a deposição do filme. Ampliação de 400x.

As amostras de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com a agregação de SAM antes e após sua formação (figuras 4.44 e 4.45 respectivamente) mostram novamente que a agregação antes da formação dos filmes amplia a aderência do material ao substrato e não auxilia nesta propriedade quando agregada após a formação dos filmes.

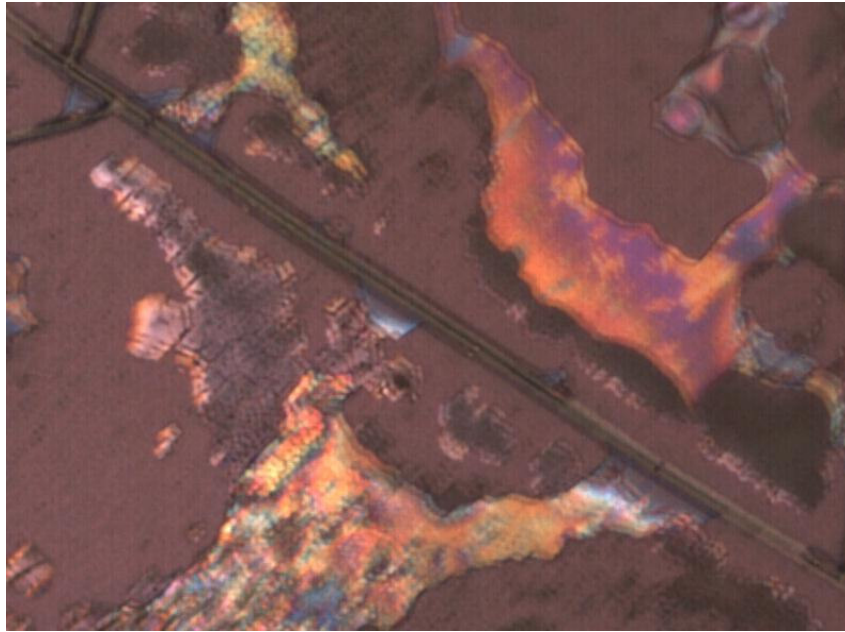


Figura 4.44: Micrografia óptica de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com SAM antes da deposição do filme. Ampliação de 400x.

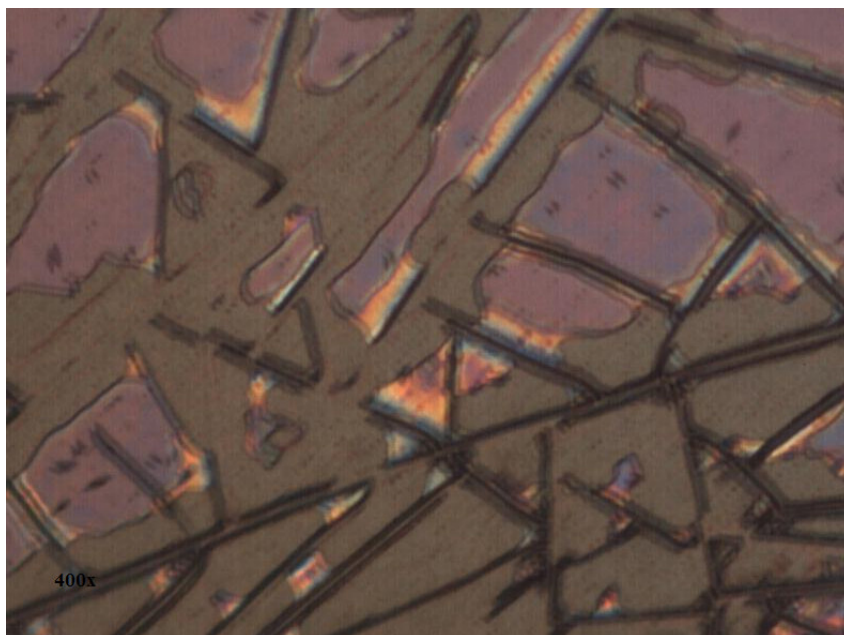


Figura 4.45: Micrografia óptica de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com SAM após a deposição do filme. Ampliação de 400x.

De forma geral, observado as Figuras 4.37 a 4.45, as regiões com coloração verde ou marrom são espaços nas amostras, nas quais, houve descolamento dos filmes. Partindo da análise destas imagens pode-se notar que os filmes puros de SnO_2 puros e dopados em 0,3% possuem baixa aderência ao substrato, mesmo após o tratamento com SAM, já nas amostras de filme que receberam o tratamento antes de sua deposição a aderência é ampliada, tendo descolamento dos filmes apenas nas regiões próximas as fissuras. Nos filmes dopados em 0,1% de Nb_2O_5 com a SAM, antes ou após sua formação, não houve grande modificação em sua superfície, o que comprova que estas amostras de filmes possuem uma maior aderência.

4.6 Caracterização eletroquímica dos filmes de SnO_2 , dopados e não dopados, com ou sem o tratamento com SAM.

4.6.1 Potencial de Circuito Aberto (Eca)

O potencial de circuito aberto (Eca) foi determinado em relação às amostras de filmes de SnO_2 dopados e não dopados, com e sem o tratamento com a SAM. Os resultados destas medidas estão apresentados nas figuras 4.46 a 4.54 compreendendo os gráficos de estabilização de potencial em circuito aberto.

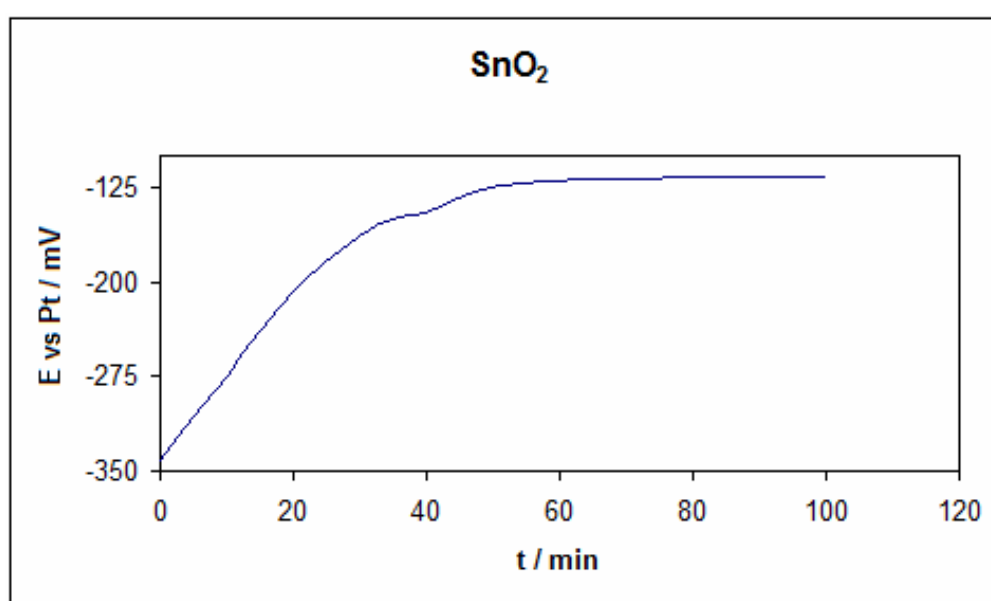


Figura 4.46: Estabilização de Eca para amostra de SnO_2 puro.

Na figura 4.46 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais anódicos.

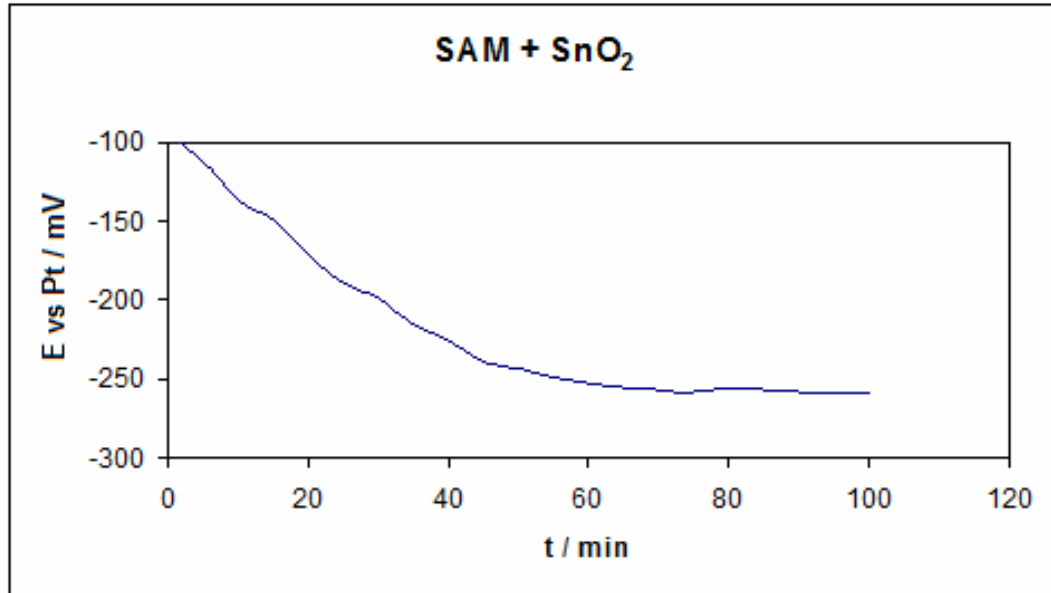


Figura 4.47: Estabilização de Eca para amostra de SnO₂ puro com SAM antes da deposição do filme.

Na figura 4.47 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais catódicos.

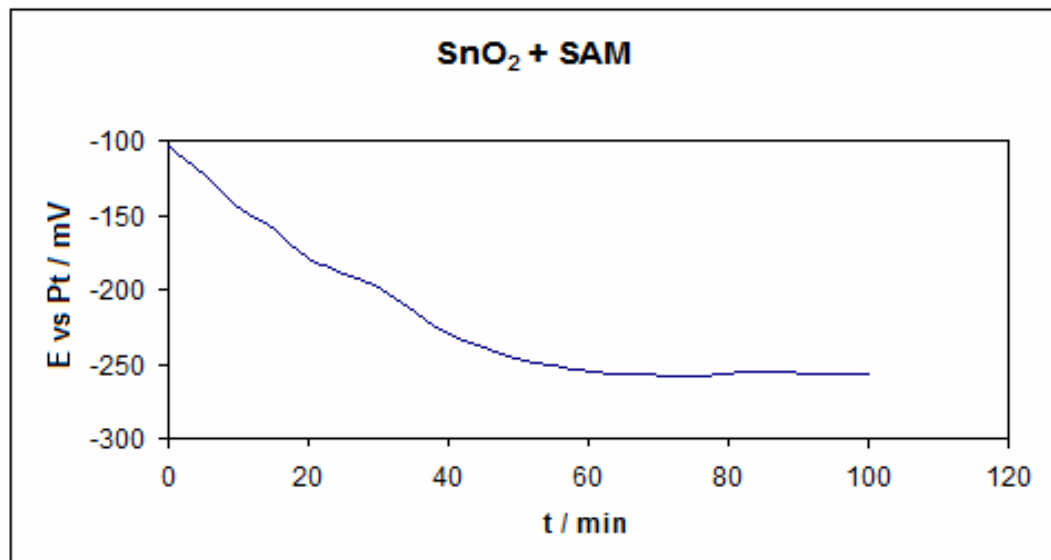


Figura 4.48: Estabilização de Eca para amostra de SnO₂ puro com SAM após a deposição do filme.

Na figura 4.48 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais catódicos.

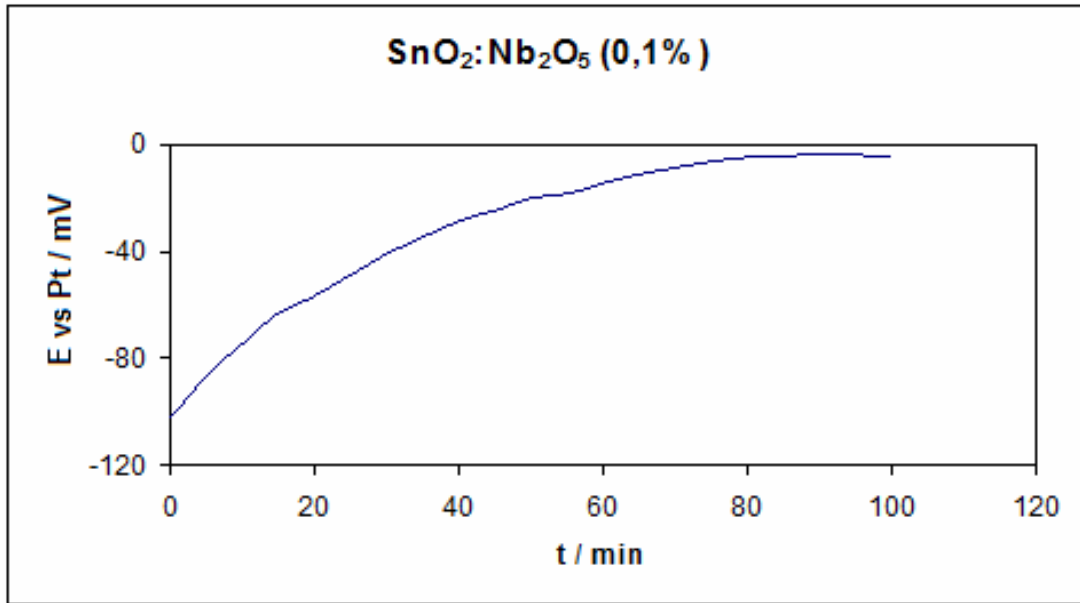


Figura 4.49: Estabilização de Eca para amostra de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%).

Na figura 4.49 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais anódicos.

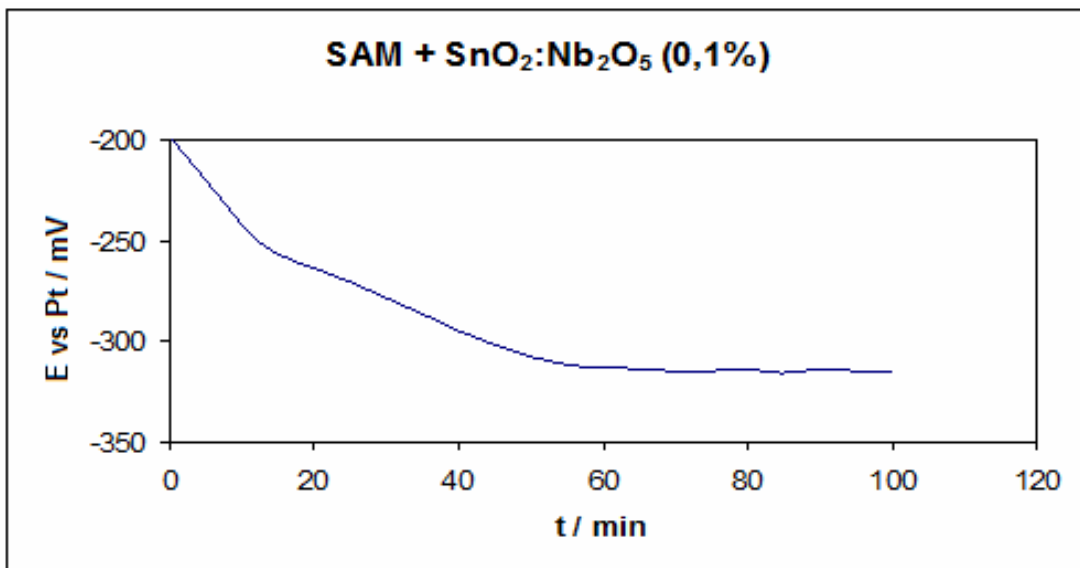


Figura 4.50: Estabilização de Eca para amostra de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com SAM antes da deposição do filme.

Na figura 4.50 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais catódicos.

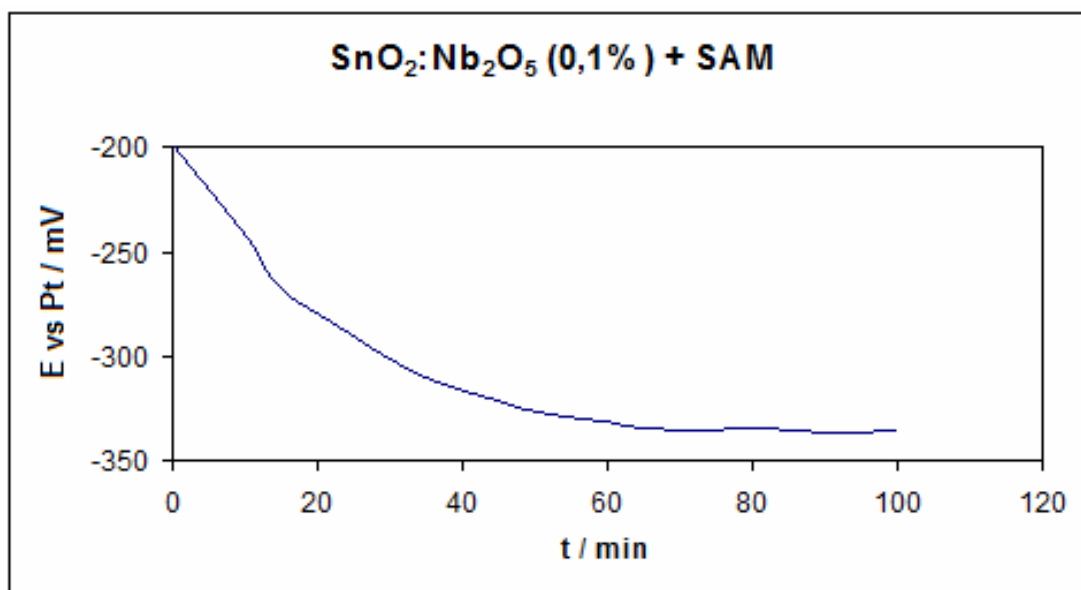


Figura 4.51: Estabilização de Eca para amostra de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com SAM após a deposição do filme.

Na figura 4.51 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais catódicos.

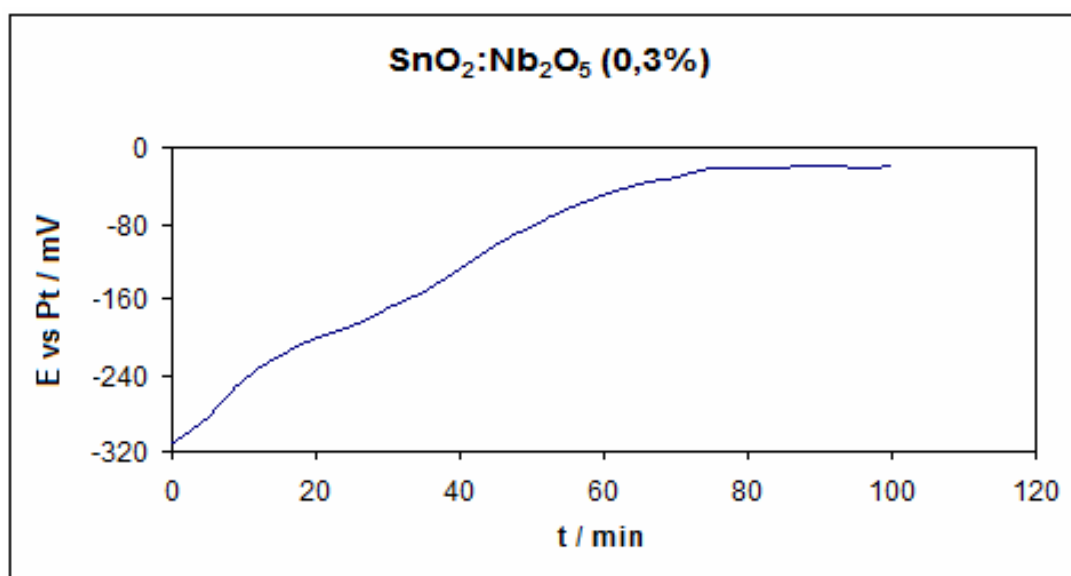


Figura 4.52: Estabilização de Eca para amostra de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%).

Na figura 4.52 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais anódicos.

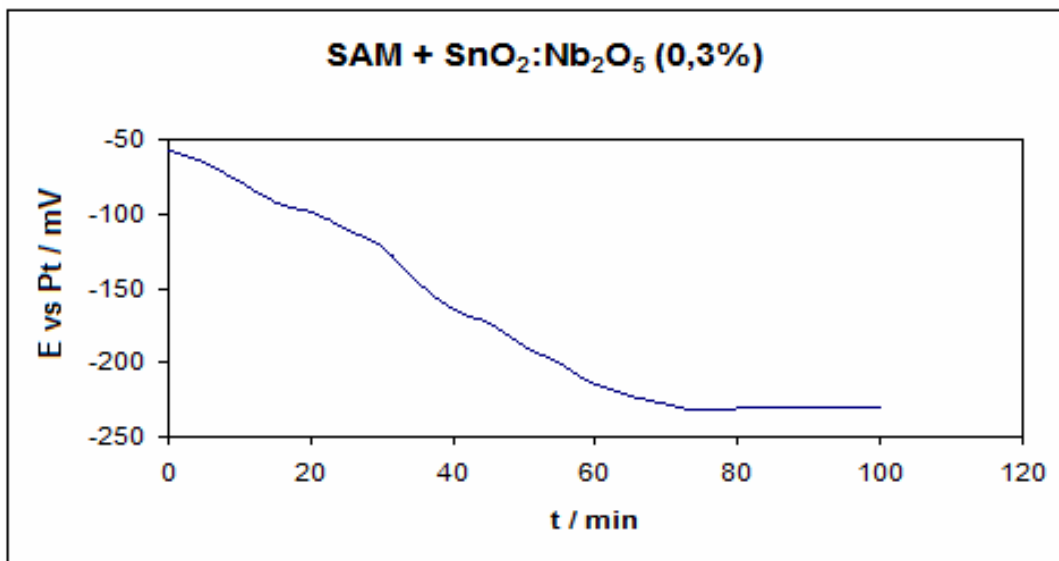


Figura 4.53: Estabilização de Eca para amostra de SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%) com SAM antes da deposição do filme.

Na figura 4.53 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais catódicos.

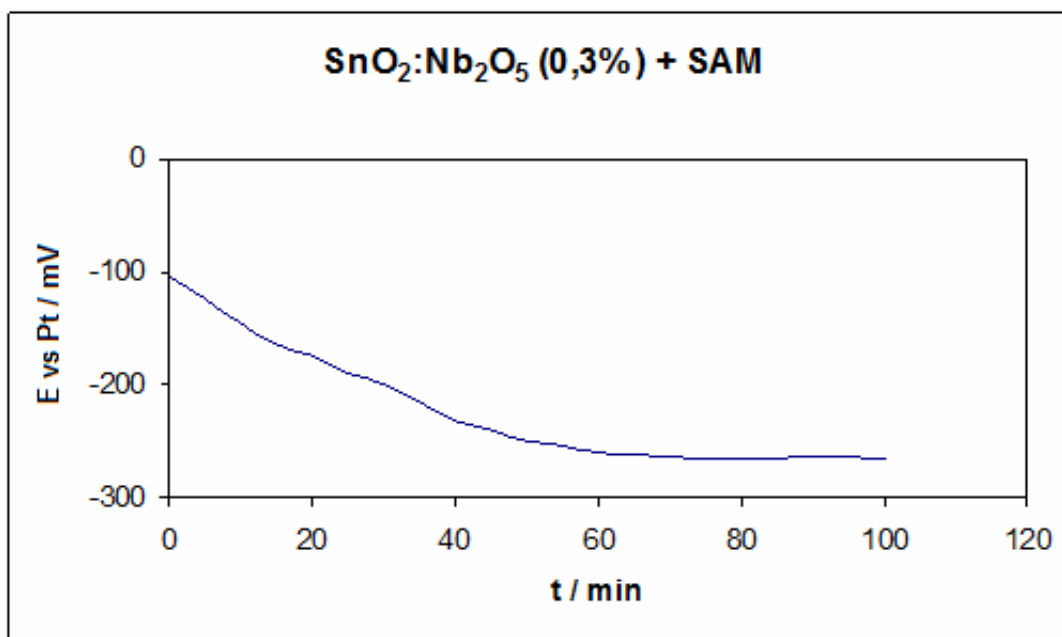


Figura 4.54: Estabilização de Eca para amostra de SnO₂:Nb₂O₅ (0,3%) com SAM após a deposição.

Na figura 4.54 observa-se que a amostra tem seu potencial de pseudo-equilíbrio tendendo a potenciais mais catódicos.

Analisando-se as figuras 4.46 a 4.54 e tomando-se como base a estabilização do potencial de circuito aberto, os potenciais de pseudo-equilíbrio (E_{eq}) são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Potenciais de pseudo-equilíbrio (E_{eq}) das amostras de filmes de SnO_2 dopadas e não dopadas com Nb_2O_5 e com o tratamento com SAM ou não.

AMOSTRA	E_{eq} (mV) vs Eletrodo de Pt
SnO_2	$-123,0 \pm 0,1$
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1%	$-5,0 \pm 0,3$
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3%	$-20,0 \pm 0,2$
(antes) SAM + SnO_2	$-258,0 \pm 0,1$
(antes) SAM + $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1%	$-315 \pm 0,3$
(antes) SAM + $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3%	$-231 \pm 0,2$
SnO_2 + SAM (após)	$-256,0 \pm 0,1$
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1% + SAM (após)	$-335 \pm 0,4$
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3% + SAM (após)	$-265 \pm 0,3$

Os valores de E_{eq} apresentados na tabela 4.3 e as medidas de E_{ca} dos gráficos presentes nas figuras 4.46 a 4.54 mostram que todas as amostras têm potenciais de equilíbrio catódico. Nota-se também nas referidas figuras que as amostras sem a SAM tendem para potenciais mais anódicos, enquanto as amostras com SAM tendem a potenciais mais catódicos. Esses resultados geram os primeiros indícios de que a SAM agregada torna o material mais condutor.

A determinação do potencial de pseudo-equilíbrio das amostras possibilitou o desenvolvimento das demais técnicas eletroquímicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.

4.6.2 Fotocronoamperometria

Como já descrito neste trabalho, no item material e métodos, a fotocronoamperometria descreve em suas medidas características fotovoltáicas de um material em função de uma fonte de iluminação. Nas figuras 4.55 a 4.60 estão apresentados os resultados obtidos neste estudo através da utilização desta técnica. Para estas análises utilizou-se a fonte de iluminação de 100 mW de potência luminosa e aguardou-se a estabilização dos

valores de densidade de corrente (J) sem iluminação (I) para submeter o sistema a fonte luminosa, novamente aguardando-se a estabilização.

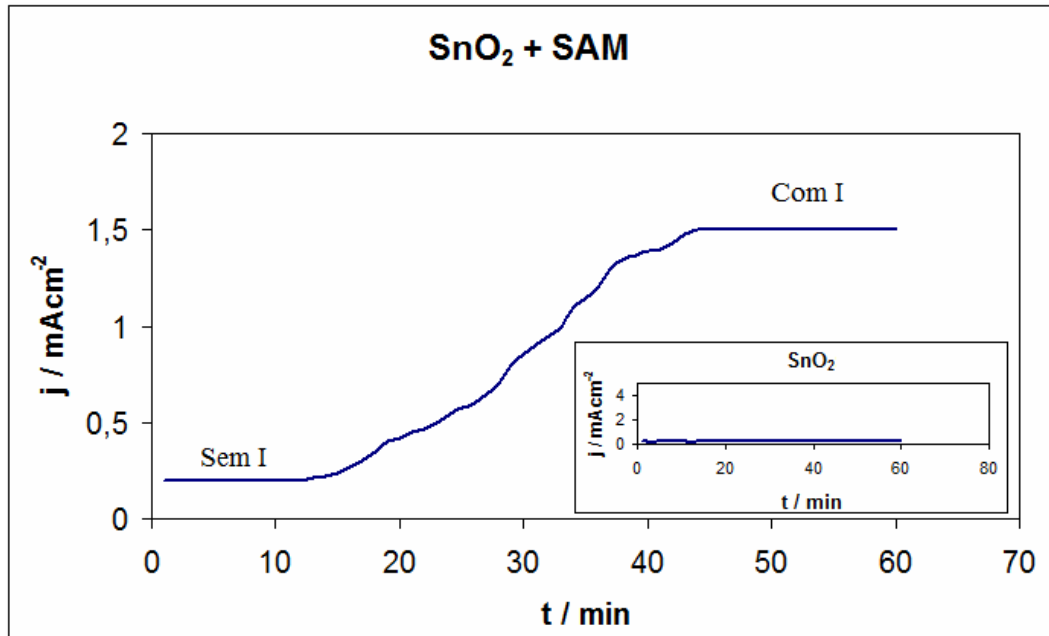


Figura 4.55: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO_2 com tratamento com SAM (quadro maior) e sem o tratamento (quadro menor) com e sem iluminação (I).

Na figura 4.55 comparando os filmes puros (SnO_2 sem dopagem) com e sem SAM após sua formação fica evidente que a agregação de SAM influenciou na fotocondutividade do material. Já nas amostras de filmes puros que receberam o tratamento antes de sua formação (figura 4.56) tal fenômeno não é observado e também não se observa indícios de propriedades fotovoltaicas no material.

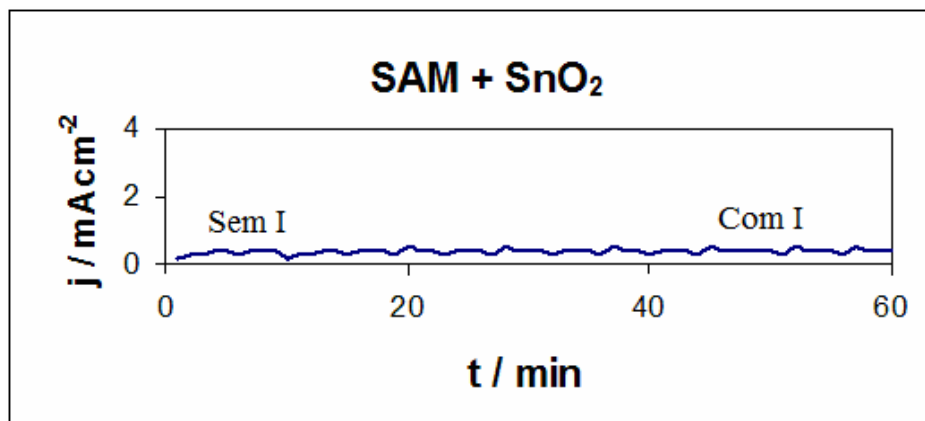


Figura 4.56: Fotocronoamperograma de amostra de filme de SnO_2 com SAM antes da deposição do filme com e sem iluminação (I).

Os mesmos efeitos são observados para as amostras de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) da figura 4.57 comparando os filmes com e sem SAM após sua formação, também evidenciando que a agregação de SAM influencia na fotocondutividade mas que quando o tratamento é feito antes da formação (figura 4.58) não se observa propriedades fotovoltaicas no material.

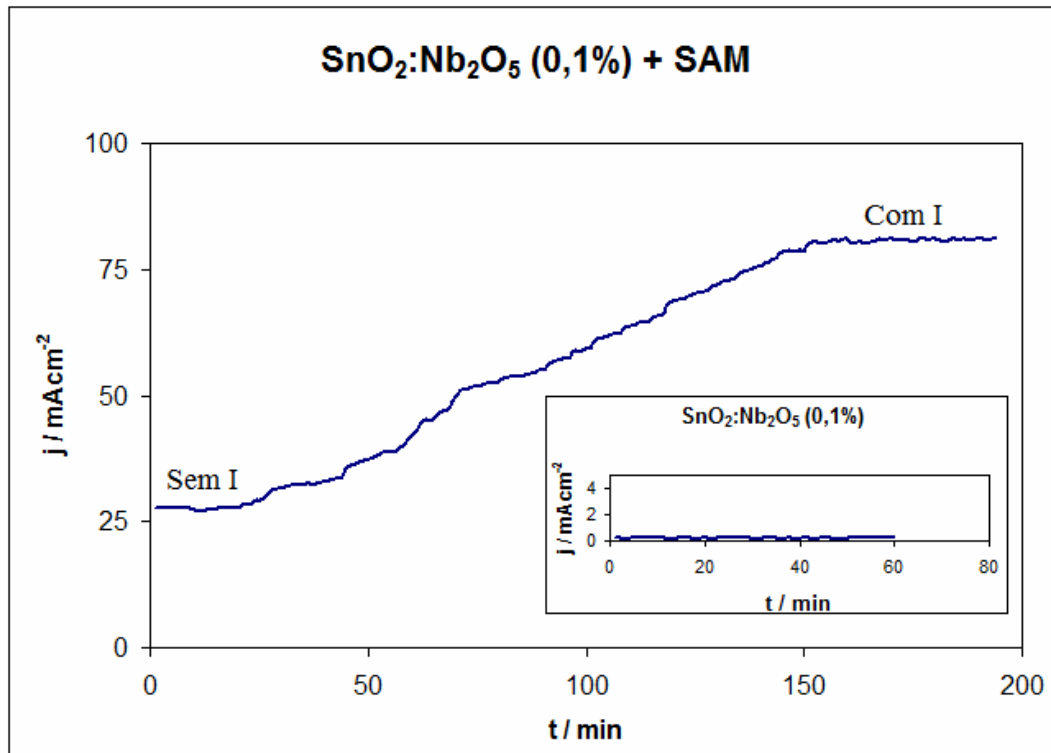


Figura 4.57: Fotocronoamperograma de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com tratamento com SAM (quadro maior) e sem o tratamento (quadro menor) com e sem iluminação (I).

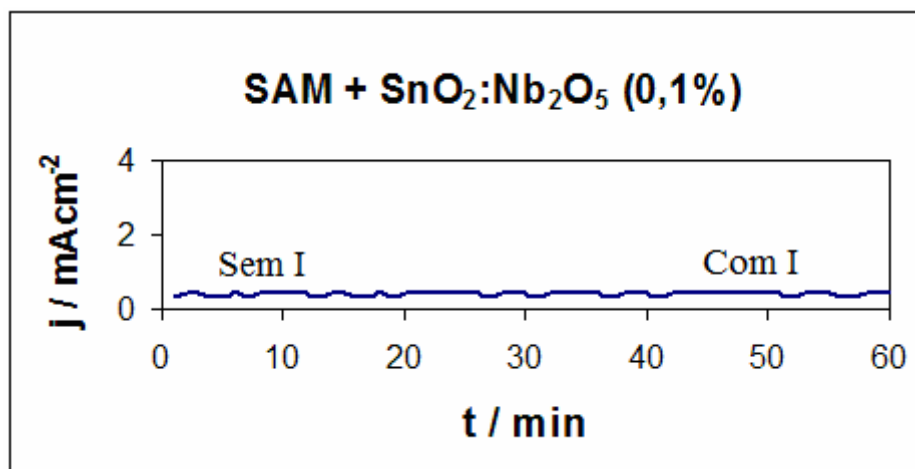


Figura 4.58: Fotocronoamperograma de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com SAM antes da deposição do filme com e sem iluminação (I).

Para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) sem a agregação de SAM ou com sua agregação antes ou após a formação deste filme apresentadas nas figuras 4.59 e 4.60 também é observado que a agregação de SAM influencia na fotocondutividade (figura 4.59) mas que quando o tratamento antes da formação (figura 4.60) não auxilia quanto a propriedades fotovoltaicas no material.

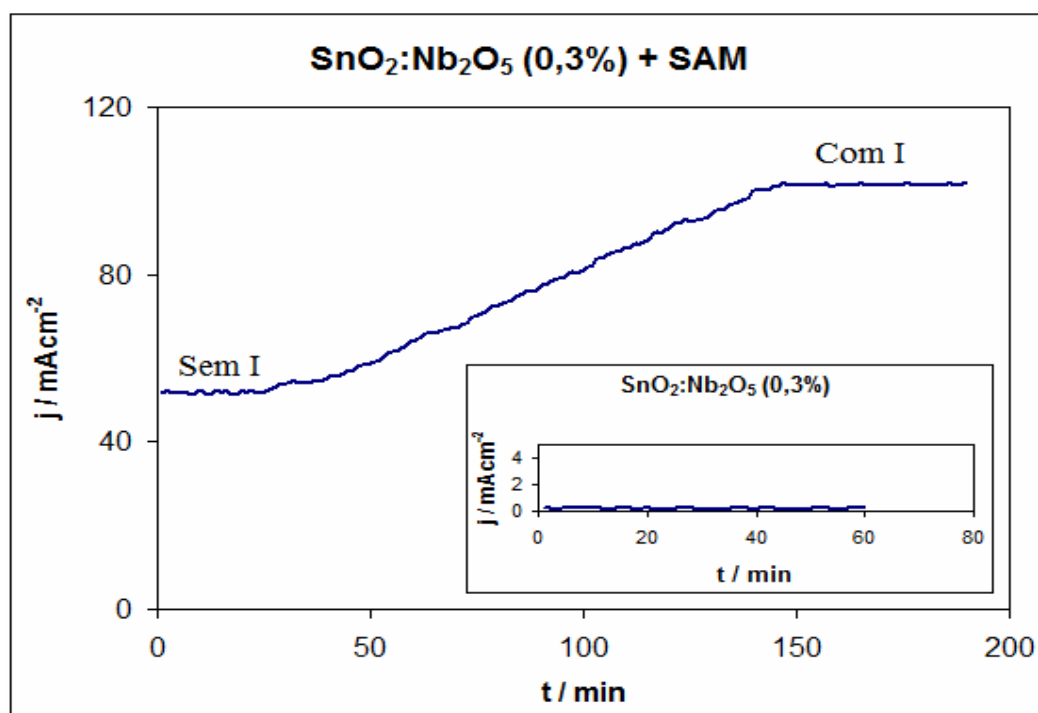


Figura 4.59: Fotocronoamperograma de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com tratamento com SAM (quadro maior) e sem o tratamento (quadro menor) com e sem iluminação (I).

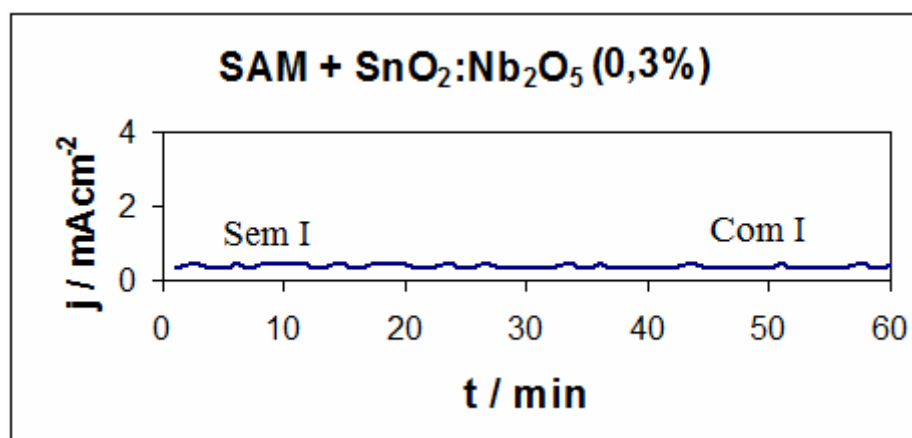


Figura 4.60: Fotocronoamperograma de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com SAM antes da deposição do filme com e sem iluminação (I).

Analisando os fotocronoamperogramas das figuras 4.55 a 4.60 pode-se observar que a agregação de SAM nos filmes de SnO₂ dopados e não dopados com Nb₂O₅ possibilitam a passagem de corrente elétrica (situação sem iluminação) e auxiliam o material a desenvolver suas propriedades fotovoltaicas (situação sob fonte de iluminação). Já, o material que não recebeu a agregação de SAM, não apresentou mudanças de comportamento elétrico na presença ou ausência de iluminação, isso pode ser decorrente das fissuras presentes nas amostras que impossibilitam a transferência de carga. Também é possível confirmar que a SAM sendo agregada antes da formação dos filmes não auxilia no melhoramento de deposição, ocasionando assim os mesmos defeitos dos filmes sem o tratamento e o mesmo comportamento elétrico e fotovoltaico.

Fica evidente pela análise das figuras 4.55, 4.57 e 4.59 que a concentração de dopante influencia na capacidade de carregamento, já que o SnO₂ é um semicondutor de gap elevado (3,6 eV aproximadamente) como descrito na bibliografia revisada neste trabalho.

As análises de fotocronoamperometria, dos filmes com e sem SAM's foram feitas utilizando-se um potenciostato, um radiômetro e contra eletrodo de platina (Pt). O eletrólito foi preparado em 10 mL de metoxipropionitrila contendo 0,5 mol.L de terc-butilpiridina, 0,6 mol.L⁻¹ de iodeto de tetrabutilamônio, 0,1 mol.L⁻¹ de I₂ e 0,1 mol.L⁻¹ de LiI, como descrito em materiais e métodos deste trabalho. Por ter caráter fotovoltaico e utilizar um eletrólito fotossensível, pode-se definir a célula eletroquímica preparada para a medida como uma célula solar sensibilizada por corante (dye sensitized solar cells – DSSC).

Os valores de capacidade de carga das amostras estudadas são apresentados na tabela 4.4, onde se têm os valores de J_{oc} e J_{sc} que são chamados de densidade de corrente em potencial de pseudo-equilíbrio (circuito aberto) e densidade de corrente máxima no sistema, respectivamente.

Tabela 4.4: Valores de densidade de corrente (j) das amostras de filmes de SnO_2 dopadas e não dopadas com Nb_2O_5 e com o tratamento com SAM ou não, nas condições: sem e com iluminação.

AMOSTRA	$J_{oc} / \text{mAcm}^{-2}$ (sem I)	$J_{sc} / \text{mAcm}^{-2}$ (com I)
SnO_2	0,2	0,2
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1%	0,2	0,2
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3%	0,2	0,2
SAM + SnO_2	0,3	0,4
SAM + $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1%	0,3	0,4
SAM + $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3%	0,4	0,4
SnO_2 + SAM	0,1	1,5
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1% + SAM	23,1	81,2
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3% + SAM	56,2	102,1

4.6.3 Cálculos de Eficiência

A partir dos valores relatados na tabela 4.4 foi possível determinar a eficiência de carga, com auxílio das equações 2.3 e 2.4 e são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de eficiência (η) das amostras de filmes de SnO_2 dopadas e não dopadas com Nb_2O_5 e com o tratamento com SAM ou não, nas condições: sem e com iluminação.

AMOSTRA	η (%)
SnO_2	0
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1%	0
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3%	0
SAM + SnO_2	0
SAM + $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1%	0
SAM + $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3%	0
SnO_2 + SAM	0,0023
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,1% + SAM	6,6
$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,3% + SAM	10,43

Os valores nulos apresentados pelas amostras sem a adição de SAM e com sua adição antes da deposição dos filmes dopados e não dopados mostram que os filmes com

defeitos superficiais não são condutores nem tão pouco materiais fotovoltaicos, já os que receberam a adição de SAM após sua deposição mostram respostas à iluminação, destacando-se as amostras dopadas. Este efeito decorre da redução do *gap* do SnO₂ puro pela adição do Nb₂O₅ como impureza, sendo claro que com concentração maior (0,3%) a possibilidade de condução e carregamento aumenta, e pela correção da SAM na superfície dos filmes formando uma espécie de contato elétrico e possibilitando o carregamento.

Partindo dos resultados apresentados na tabela 4.5 associados às análises das microscopias 4.24 a 4.30, ressalta-se a eficiência do processo de correção dos defeitos ou no melhoramento da morfologia de deposição dos filmes finos de SnO₂, dopados ou não dopados.

4.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os resultados obtidos a partir dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica são apresentados nas figuras 4.61 a 4.65.

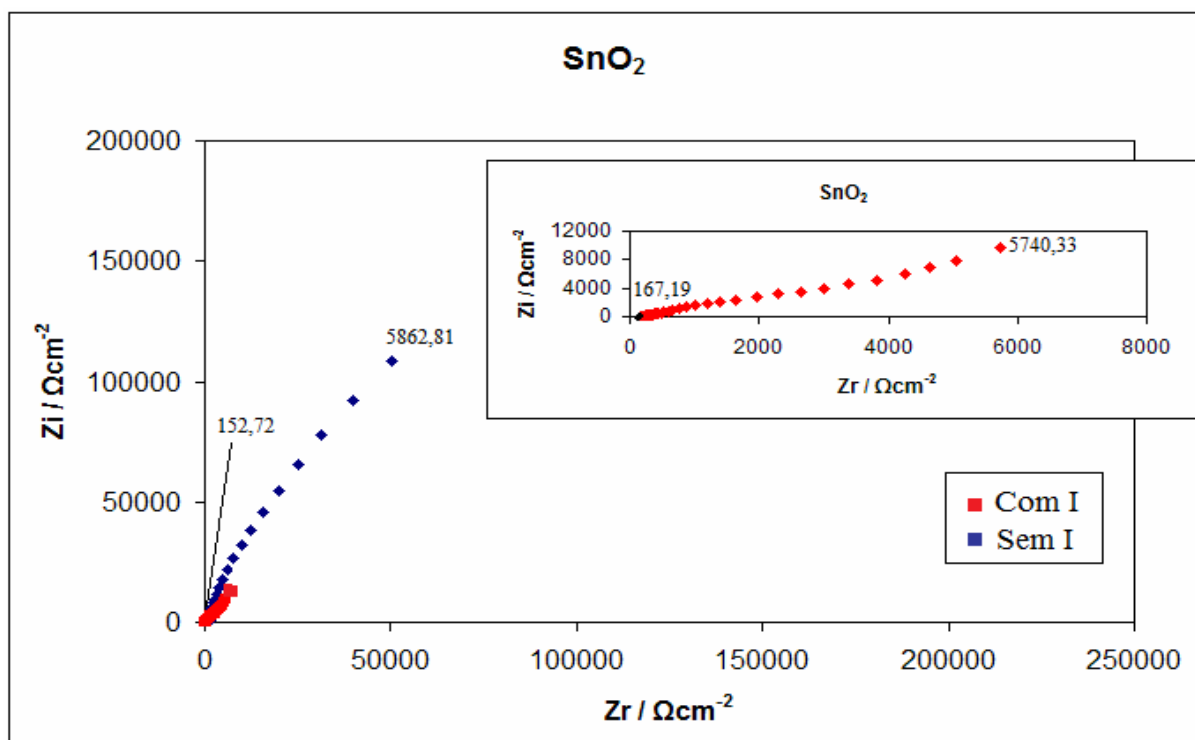


Figura 4.61: Diagramas de EIE de amostra de filme de SnO₂ com e sem iluminação (I).

Os diagramas de impedância eletroquímica da figuras 4.61 mostram que a R_{tc} tende ao infinito para o filme de SnO_2 , com e sem iluminação (I), sugerindo elevada resistência muito provavelmente devido aos defeitos do filme (ruptura, trincas, etc.).

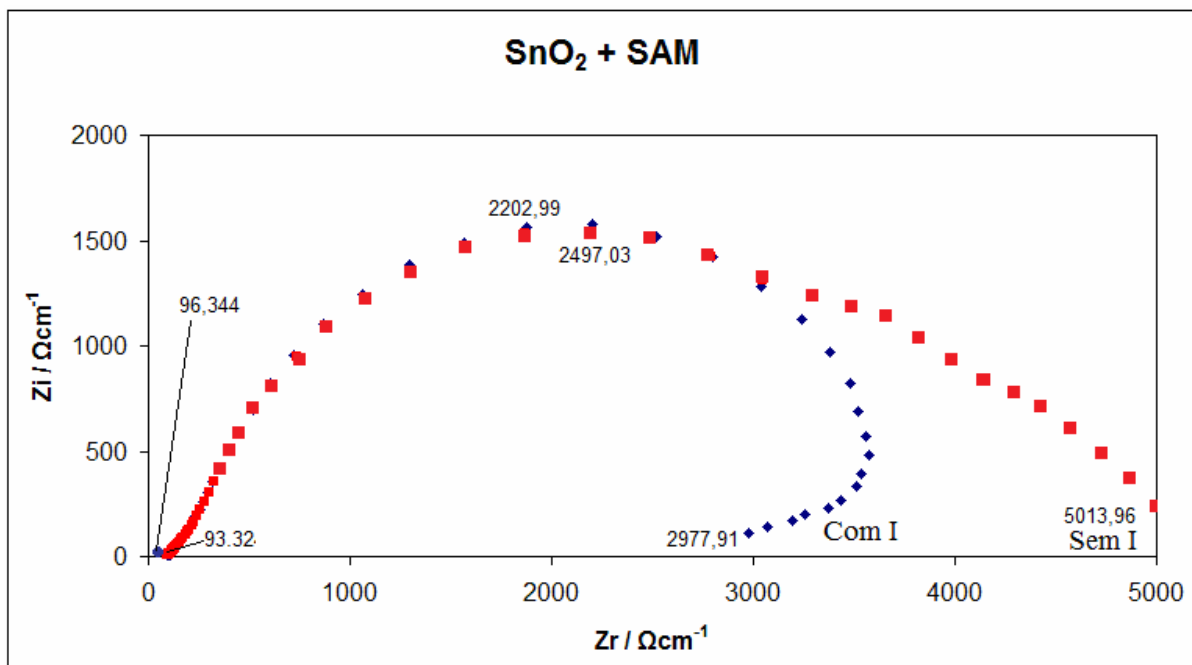


Figura 4.62: Diagramas de EIE de amostra de filme de SnO_2 com tratamento com SAM com e sem iluminação (I).

Os diagramas de impedância eletroquímica da figuras 4.62 mostram que a R_{tc} tende há um valor de aproximadamente $5000 \Omega\text{cm}^{-1}$ para o filme de $\text{SnO}_2 + \text{SAM}$, sem iluminação (I) e de aproximadamente $3000 \Omega\text{cm}^{-1}$ para o filme iluminado, sugerindo que a minimização da resistência muito provavelmente seja devido à correção dos defeitos do filme (ruptura, trincas, etc.) e pela condutividade emitida pela luz transmitida.

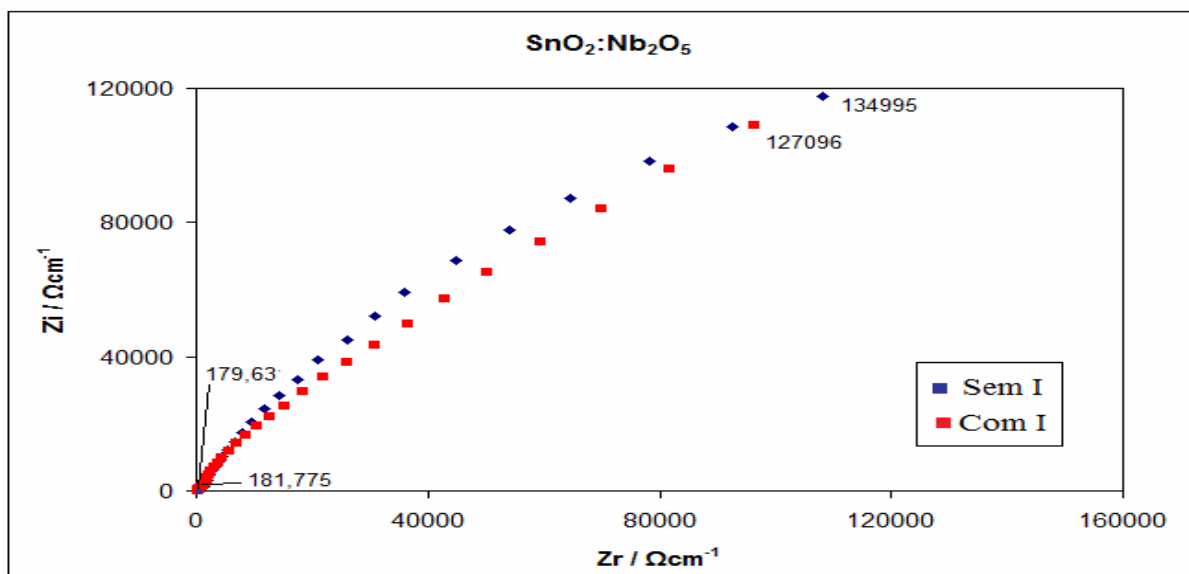


Figura 4.63: Diagramas de EIE de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com e sem iluminação (I).

Os diagramas de impedância eletroquímica da figuras 4.63 mostram que a R_{tc} tende ao infinito para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1 %), com e sem iluminação (I), sugerindo elevada resistência muito provavelmente devido aos defeitos do filme (ruptura, trincas, etc.).

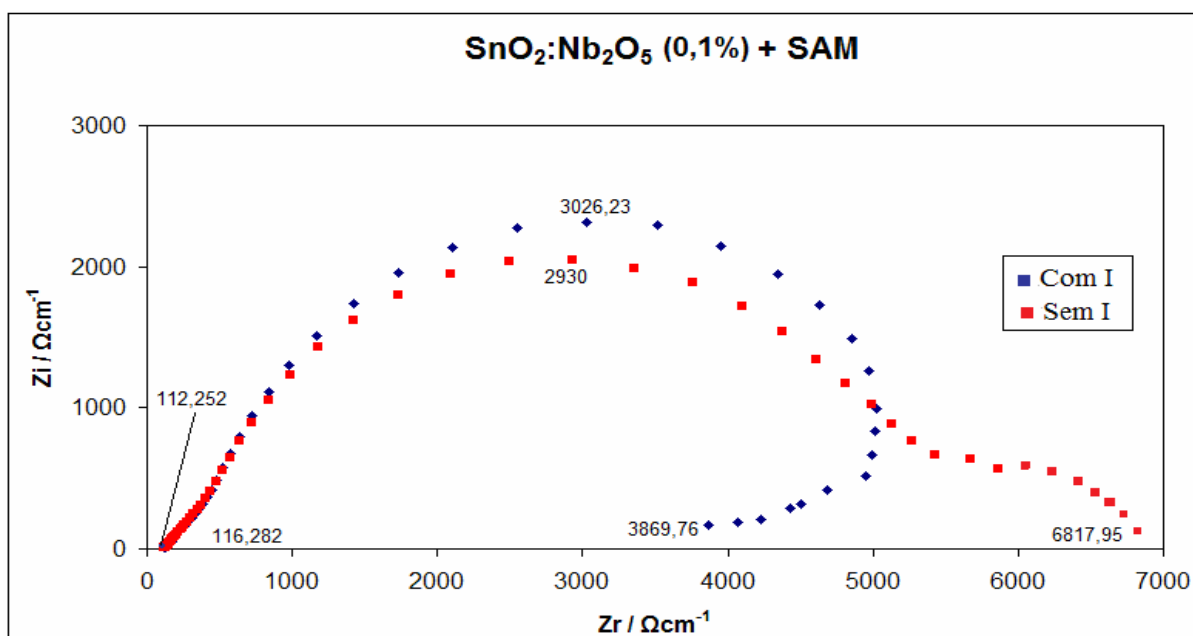


Figura 4.64: Diagramas de EIE de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1%) com tratamento com SAM com e sem iluminação (I).

Os diagramas de impedância eletroquímica da figuras 4.64 mostram que a R_{tc} tende há um valor de aproximadamente $7000 \Omega\text{cm}^{-1}$ para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1 %) + SAM,

sem iluminação (I) e de aproximadamente $4000 \Omega\text{cm}^{-1}$ para o filme iluminado, sugerindo que a minimização da resistência muito provavelmente seja devido à correção dos defeitos do filme (ruptura, trincas, etc.) e pela condutividade emitida pela luz transmitida.

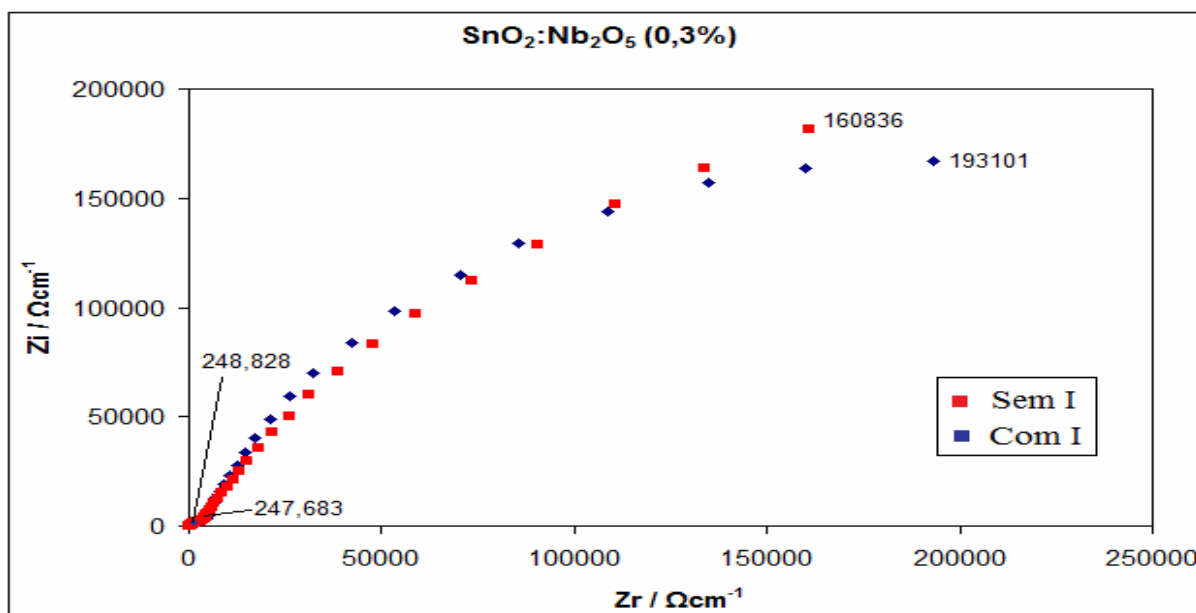


Figura 4.65: Diagramas de EIE de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com e sem iluminação (I).

Os diagramas de impedância eletroquímica da figuras 4.65 mostram que a R_{tc} tende ao infinito para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3 %), com e sem iluminação (I), sugerindo elevada resistência muito provavelmente devido aos defeitos do filme (ruptura, trincas, etc.).

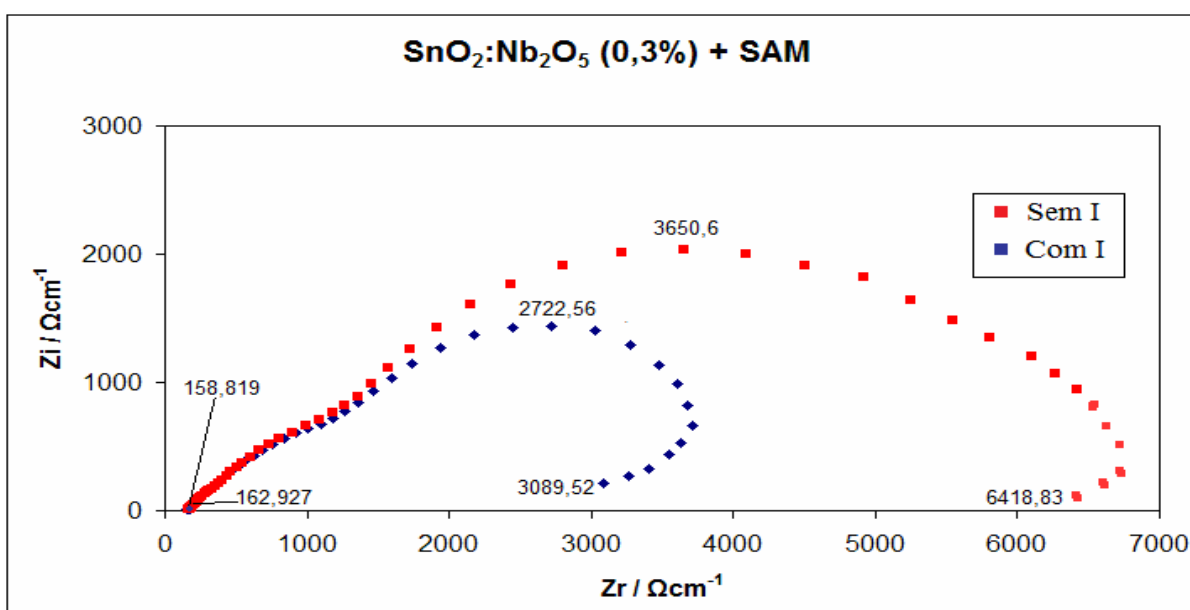


Figura 4.66: Diagramas de EIE de amostra de filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3%) com tratamento com SAM com e sem iluminação (I).

Os diagramas de impedância eletroquímica da figuras 4.66 mostram que a R_{tc} tende há um valor de aproximadamente $7000 \Omega\text{cm}^{-1}$ para o filme de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,3 %) + SAM, sem iluminação (I) e de aproximadamente $3000 \Omega\text{cm}^{-1}$ para o filme iluminado, sugerindo que a minimização da resistência muito provavelmente seja devido à correção dos defeitos do filme (ruptura, trincas, etc.) e pela condutividade emitida pela luz transmitida. Outro importante relato sobre este filme contendo 0,3 % de Nb_2O_5 iluminado (I) é a menor resistência observado em relação ao filme $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (0,1 %) iluminado (I), figura 4.64, da ordem de $1000 \Omega\text{cm}^{-1}$, sugerindo que o filme com maior teor de Nb_2O_5 é mais fotossensível, justificando a maior eficiência relatada na tabela 4.5.

4.6.5 Capacitância Eletroquímica (CE)

Partindo dos dados obtidos nas medidas de EIE, pode ser calculada com auxílio da equação 3.5 a capacitância das amostras de filmes estudadas. Estas medidas estão apresentadas na forma de diagramas de capacitância nas figuras 4.67 a 4.68, nos quais faz a comparação das capacitâncias apresentadas pelos filmes gerados sob I e sem I de potencia de 100mW.

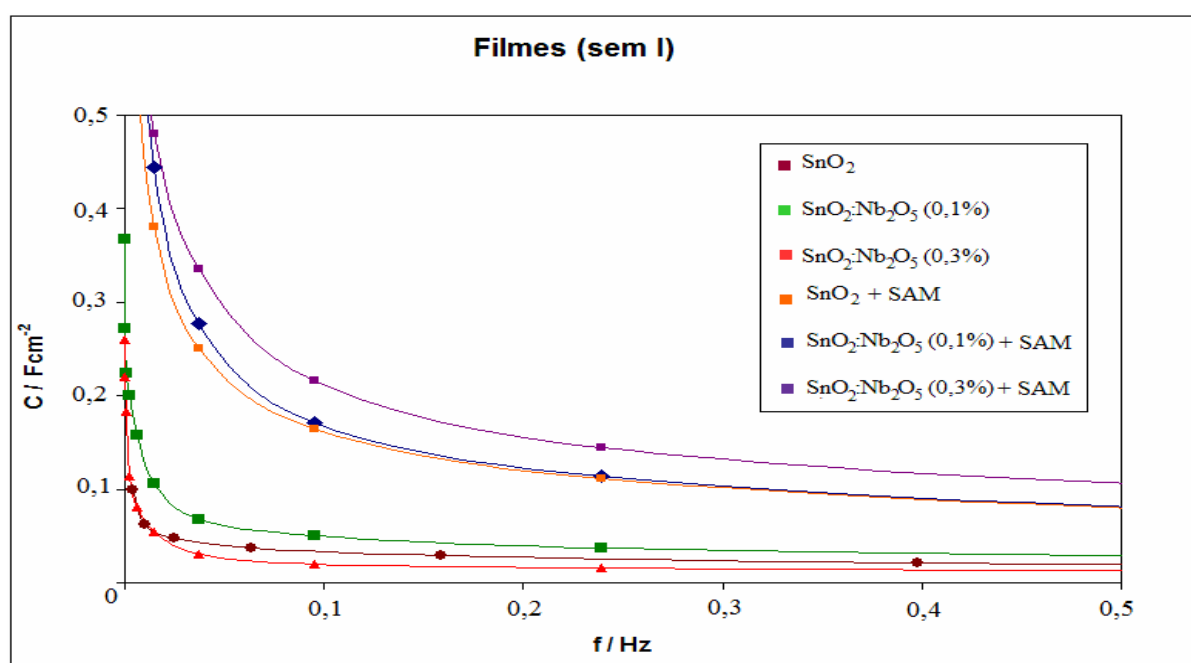


Figura 4.67: Diagrama de Capacitância Eletroquímica das amostras de filmes com e sem a agregação de SAM e sem iluminação (I).

Nota-se nos diagramas da figura 4.67 que os filmes com adição de SAM e sem iluminação (I), tem a capacitância da dupla camada elétrica gerada ampliada entre a superfície dos filmes e a interface com a solução eletrolítica, provavelmente devido à correção dos filmes da auto-organização da SAM em sua superfície permitindo se gerar uma dupla camada elétrica com maior acúmulo de carga.

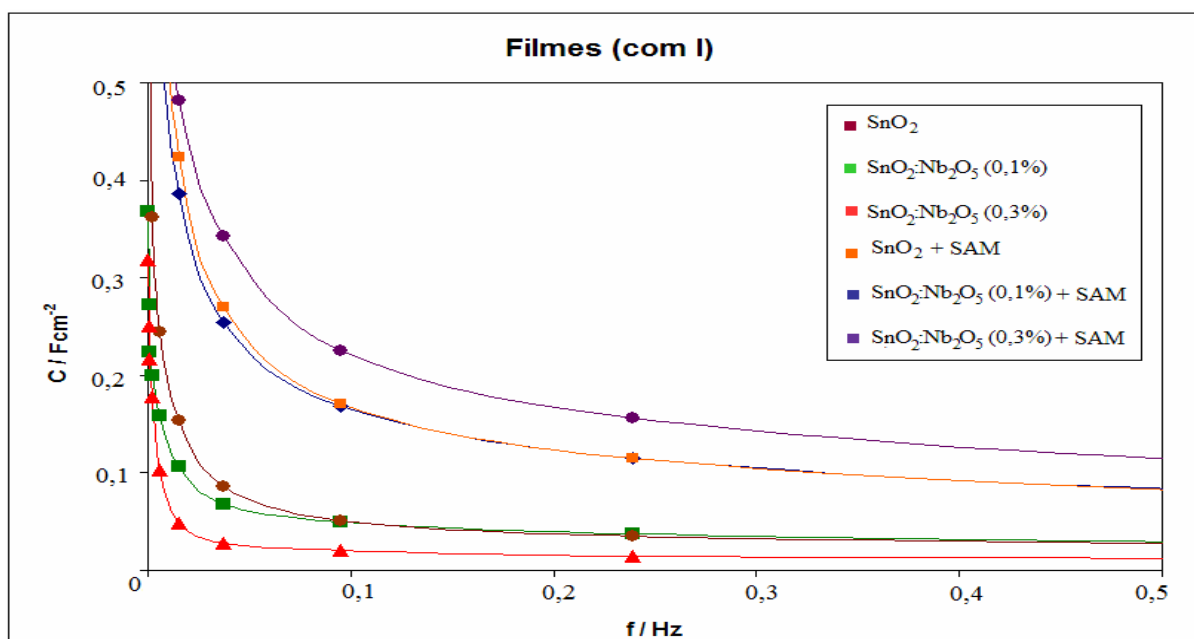


Figura 4.68: Diagrama de Capacitância Eletroquímica das amostras de filmes com e sem a agregação de SAM e com iluminação (I).

Nota-se nos diagramas da figura 4.68 se observou o mesmo relato da figura 4.67 mostrando que a técnica de EIE não foi suficientemente sensível para se averiguar um possível aumento do acúmulo de carga na dupla camada elétrica dos filmes estudados.

5. CONCLUSÕES

- (1) Os métodos de geração filmes finos utilizados experimentalmente neste trabalho, mostraram que os filmes gerados são heterogêneos e apresentam fissuras ou rupturas do filme levando a eficiência nula no caso de utilização em meio fotossensível;
- (2) A eficiência fotossensível dos filmes estudados aumentou na seguinte seqüência:
 $\text{SnO}_2 + \text{SAM} < \text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 (0,1\%) + \text{SAM} < \text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 (0,3\%) + \text{SAM}$;
- (3) A análise por meio de microscopia eletrônica de varredura mostrou que a SAM gera um filme com maior incidência nas regiões de rupturas (de maior energia) em forma de agulhas e muitas vezes misto, agulhas e cogumelos, como relatado para o filme: **$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 (0,3\%) + \text{SAM}$** ;
- (4) A espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que a adição de SAM aos filmes finos estudados minimiza a R_{tc} , minimizando a resistência do mesmo. O filme de **$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 (x\%) + \text{SAM}$** apresentou menor R_{tc} , sendo que o contendo 0,3 % Nb_2O_5 é aproximadamente $1000 \Omega\text{cm}^{-1}$ menor do que o 0,1 % Nb_2O_5 ;
- (5) Os filmes finos contendo SAM mostraram que ao serem imersos na solução eletrolítica, ampliaram a capacitância da dupla camada elétrica devido provavelmente ao acúmulo de carga entre a superfície dos filmes;
- (6) O uso de SAM nos filmes finos de **$\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5 (x\%)$** corrige as rupturas do mesmo levando a fotosensibilidade do filme fino.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OKUYA, M.; NAKADE, K.; KANEKO, K. Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar. Cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 70, p. 425–435, 2002.
2. GERALDO, V.; SCALVI, L.V.A.; MORAIS, E.A.; SANTILLI, C.V.; MIRANDA, P.B.; PEREIRA, T.J. Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol–gel SnO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p.2825–2828, mar. 2005.
3. MIHAIU, S.; MARTA, L.; ZAHARESCU, M. SnO₂ and CeO₂-doped SnO₂ materials obtained by sol–gel alkoxide route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 551–555, jun. 2005.
4. DUKE, C. B. S., Substrate Surfaces and Thin-Film Nucleation. In: OHRING, M. **Material Science of Thin Films: Deposition & Structure**. 2º ed. Londres: Academic Press, 2002. p. 357-360.
5. GUTIERREZ, C.; SALVADOR, P. New semiconducting oxide photoanodes for water splitting in a photo electrochemical cell electrochemistry of n-type NiTiO. **J. Electrouwl. Chem.**, v. 134, p.325-334, nov. 1982.
6. GUGLIELMI, M., MENEGAZZO, E., PAOLIZZI, M., GASPARRO, G., GANZ, D., PUTZ, J. *ET AL.*, Sol–gel deposited Sb-doped tin oxide films. **J. Sol–Gel Sci. Technol.**, v. 13, p. 679–683, 1998.
7. GORLEY, P.M.; KHOMYAK, V.V.; BILICHUK, S.V.; ORLETSKY, I.G.; HORLEY, P.P.; GRECHKO, V.O. SnO₂ films: formation, electrical and optical properties. **Materials Science and Engineering**, v. B 118, p.160–163, 2005.

8. SHAMALA, K.S., MURTHY.LCS., NARASHIMRHA RAO. K. Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. **Materials Science**, v. 27, n°. 3, p.295-301, 2004.
9. MANDAL, K. C.; BASU, S.; BOSE, D. N. Correlation of Fermi Level Shift with Photovoltages at Ruthenium-Modified CdTe Surfaces. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 71, p.559-561, 1987.
10. FÁVERI, C.; VIOMAR, A.; SCREMIN, F.;ANTUNES, S. R.M.; ANTUNES, A. C.; BORGES, C. P. F.; RODRIGUES, P. R. P. **Defeitos de Filmes Finos de SnO₂:Nb₂O₅ Corrigidos por SAM e Fotossensibilizados por Iodo**. XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQ Sul), Ponta Grossa, nov. 2007.
11. GORE, G., Mechanical Proprieties of Thin Films. In: OHRING, M. **Material Science of Thin Films: Deposition & Struture**. 2° ed. Londres: Academic Press, 2002. p. 723-727.
12. PARIA M. K.; BASU, S.; PAUL, A. Enhanced sintering of tin dioxide with additives under isothermal condiction. **Trans. Indian Ceram. Soc.**, v. 42, p.90-95, 1983.
13. TRAVERSA, E. Design of ceramic materials for chemical sensors with novel properties. **J. Am. Ceram. Soc.** v.78,, p.2625-2632, 1995.
14. SCHIERBAUM, K. D., WEIMAR, U., GÖPEL, W. Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂. **Sensors and Actuators B**, v. 7, p. 709-716, 1992.
15. XU, C; TAMAKI, J.; MIURA; YAMAZOE, N. Studies on nanocrystalline material. **J. Eletrochem. Soc. Jpn.** V.58, p.1143-1150, 1990.

16. BANDRY, P., RODRIGUES, A. C. M., AEGERTER, M. A. AND BULHOES, L. O. Dip-coated $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ films as transparent counter-electrode for transmissive electrochromic device. **J. Non-Cryst. Solids**, v.121, p. 319– 322, 2000.
17. KARUPPUCHAMY, S.; YOSHIDA, T.; SUGIURA, T.; MINOURA, H. Self-assembly of ZnO/riboflavin 59-phosphate thin films by one-step electrodeposition and its characterization. **Thin Solid Films**, v. 397, p.63–69, 2001.
18. FERREIRA, E. S., **Filmes Finos de Brometo de Tálcio (TlBr) Produzidos por Spray Pyrolysis**. 2005, 89 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP, Ribeirão Preto,2005.
19. HEMPDEN-SMITH, M. J.; KODAS, T. T.; LUDVIKSON, A. **Chemical of Advanced Materials: An Overview**. Wiley: VCH, 1998. 143 p.
20. GOCZYCA, T. B.; GOROWITZ, B., **VSLI Eletronic Microstruture Science**. v.8. Londres: Academic Press, 1984. 69 p.
21. OLIVEIRA, A. M. R.; ZARBIN, A. J. G., Um Procedimento Simples e Barato para a Construção de um Equipamento “Dip-Coating” para Deposição de Filmes em Laboratório. **Química Nova**, v. 28, N.1, p. 141-144. Jan/Fev, 2005.
22. SHINDE, P.S.; DESHMUKHB, H.P.; MUJAWAR, S.H.; INAMDAR, A.I.; PATIL, P.S. Spray deposited titanium oxide thin films as passive counter electrodes. **Electrochimica Acta**, v.52, p.3114–3120, out. 2005.

23. KARUPPUCHAMY, S.; IWASAKI, M.; MINOURA, H. Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p.2924–2929, jun. 2006.
24. GERALDO, V.; BRIOIS, V.; SCALVI, L.V.A.; SANTILLI, C.V. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol–gel. **Journal of the European Ceramic Society**, ARTICLE IN PRESS, 2007.
25. RIZZATO, A. P. **Vidros a base de fluoretos de metais pesados e de borossilicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZnO₂**, 93 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de Araraquara – Unesp, Araraquara, 1999.
26. MORAIS, E. A., **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**, 113 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2002.
27. MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R., Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese de Crescimento de Nanocristais e Nanofitas. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, N. 6. p. 855-862, Nov/Dez, 2003.
28. KITIYANAN, A.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; PAVASUPREE, S.; YOSHIKAWA, S. The preparation and characterization of nanostructured TiO₂–ZrO₂ mixed oxide electrode for efficient dye sensitized solar cells. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p.1044–1048, 2005.
29. HENCH, L. L.; WEST, J. K., The Sol-Gel Process. **American Chemical Society**, V. 90, p. 33-72, 1990.

30. ANTONIACOMI, E., **Otimização da metodologia para obtenção de filmes finos de SnO₂ através do método sol-gel modificado**, 2005, 124 p. (Dissertação) – Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Ponta Grossa, 2005.
31. BRINKER, C.J., HURD, A.J. Fundamentals of Sol-Gel “dip-coating”. **Sol-Gel Science and Technology**. p 157-171.
32. ALFAYA, A.A.S., KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, 25, no. 5 p. 835-841, 2002.
33. CARVALHO, C.L., GUEDES, I. Spectroscopic characterization of BPSCCO thin films grown by “dip-coating” technique. **Physica**, C390, p. 239-242, 2003.
34. DAL SANTOS, M.A, ANTUNES, A.C., RIBEIRO, C., BORGES, C.P.F., ANTUNES, S.R.M., ZARA, A.J., PIANARO, S.A.. Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process. **Materials Letters**, 57 p. 4378-4381, 2003.
35. ANTUNES, A.C., ANTUNES, S.R.M., PIANARO, S.A., LONGO, E., VARELA, J.A., SANTOS, R.D. Preparação de dióxido de estanho via decomposição de organometálicos. **Publicatio – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharia**, 6 (1), 91-101, 2000. J.C. Manifacier, Thin Solid Films 90 (1982) 297.
36. AEGERTER, M. A., AVELLANDA, C. O., PAWLICKA, A. AND ATIK, M., Electrochromism in materials prepared by the sol-gel process. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 8, p.(1-3), 689-696, 1997.
37. MIHAIU, S., POSTOLE, G., CARATA, C., CALDARARU, M., CRISAN, D., DRAGAN, N. AND ZAHARESCU, M., The structure properties correlation in the Ce-doped SnO₂ materials obtained by different synthesis routes. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 963-967, 2004.

38. NAKATA, S.; OJIMA, N., Detection of a sample gas in the presence of an interferant gas based on a nonlinear response. **Sens. Actuators**, v. B56, p.79–84, 2005.
39. BUTTA, N., CINQUENGRANI, L., MUGNO, E., TAGLIENTE, A. AND PIZZINI, S., A family of tin oxide-based sensors with improved selectivity to methane. **Sens. Actuators**, v. B6, 253–256, 1992.
40. TETERYCZ, H.; LICZNERSKI, B.W.; NITSCH, K.; WISNIEWSKI, K.; GOLONKA, L. J. Anomalous behavior of new thick film gas sensitive composition. **Sens. Actuators B**, v. B47, (1–3), p. 153–157, 2005.
41. FANG, G.; LIU, Z.; LIU, C.; YAO, K. L. Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of CeO₂–SnO₂ sol–gel thin films. **Sens. Actuators**, v. B66(1–3), p.46–48, 2005.
42. FENG, M.; GOODENOUGH, J. B. A superior oxide–ion electrolyte. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. T31, p.663–674, 1994.
43. SANON, G., RUP, R.; MANSINGH, A. Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films. **Physical. Rev. B**, v. 44, p.5672–5680, 2005.
44. M. RUSSAK, J. REICHMAN, AND J. DECARLO, in “**Extended Abstracts, Electrochemical Society Meeting**,” v. 81-2, p. 488, 1981.
45. DAL SANTO, M., **Preparação e caracterização de filmes de SnO₂ em substratos de vidro e de alumina**, 2004, 167 p. (Dissertação) – Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Ponta Grossa, 2004.

46. BESSO, M.M. **Tin salts of citric and method of preparation**, U.S. Pat. N. 3213120, 1967.
47. PHANI, A.R., MANORAMA,S., RAO, V.J. Preparation, characterization and electrical properties of SnO₂ based liquid petroleum gas sensor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 101-108, 1999.
48. QUARANTA, F.; RELLA, R. Sol-Gel tin oxide thin films activated with Pd, Pt and Os and their application for monitoring air pollutants. In: XIII Euroensors European Conference on Solid-State Transducers, 13th, 12-15, 1999. **(Bio) Chemical**, p.89-92, 1999
49. ANTUNES, A. C.; et. al., Filmes de Dióxido de Estanho Obtidos a Partir de Precursores Poliméricos. In: XI Encontro de Química da Região Sul, 2003, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS. **Livro de Resumos**. Pallotti, 2003. FQ 38 p.
50. OHRING, M. A Review of Materials Science. In: **Material Science of Thin Films: Deposition & Structure**. 2^o ed. Londres: Academic Press, 2002. p. 2-5, 21-24.
51. ULMAN, A., **An Introduction to Ultrathin Organic Films: Fron Langmuir-Brodgett to Self-Assembly**, Boston: Academic Press, 1991. p. 118.
52. Ray, S. C., Karanjai, M. K. and Dasgupta, D., Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surf. Coat. Technol.**, v. **102**, p.73–80, 1998.
53. Y. RAMPRAKASH, J. N. ROY, S. BASU, AND D. N. BOSE, in “Proceedings, Solar World Congress (S.V. Szokolay, Ed.). Pergamon, Elmsford, NY, 1983.

54. BOLDISH, S., WHITE, W. B. Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals. **American Mineralogist**, v.83, p.865-871,1998.
55. SHAMALA, K. S., MURTHY, L.C.S., RAO, K. N., Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. **Bull. Mater. Sci.** vol.27 jun 2004 p 295-301.
56. RAKHSHANI, A.E., MAKDISI, Y, RAMAZANIYAN, H. A. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. **J. appl. Phys.** , v. 83, n.2, p. 1049-1057, 15 jan 1998.
57. GIRTAN, S., FOLCHER, G. Structural and optical properties of indium oxide thin films prepared by an ultrasonic spray CVD process. **Surface and Coatings Technology** , v. 172, p. 242–250, 2003.
58. TYAGY, P.; VEDESHWAR, A.G. Grain size dependent optical band gap of CdI₂ films. **Bull. Mater. Sci.** , v.24 , n.3 , p.297-300, june 2001.
59. POELMAN, D., SMET, P. F. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 36 , p. 1850-1857, 2003.
60. M. RUSSAK, J. REICHMAN, AND J. DECARLO, in “Extended Abstracts, Electrochemical Society Meeting,” Vol. 81-2, No. 488 (1981).
61. KOLOLUOMA, T. AND RANTALA, J. T., Effect of argon plasma treatment conductivity of sol–gel fabricated Sb-doped SnO₂ thin films. *Electron Lett.*, 2000, **36**, 172–173.

62. ZHANG, T.; JUNDA, H.; HONG, L. Modification of tin dioxide thin films by ion implantation. **Applied Surface Science**, v. 161, p.459–464, 2000.
63. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 47 th edition, **The Chemical Ruber Co.**, 1966-1967.
64. WEBER, I.T., LEITE, E.R., LONGO, E., VARELA, J.A. Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO₂ nanoestruturado: influencia da microestrutura no desempenho do sensor. **Cerâmica**, 46, 299, p.156-159, 2000.
65. CHOI, S.D., LEE, D.D. Sensing characteristics of K, Ca, Mg impregnated SnO₂ sensors. **Sensors and Actuators**, B 77, p. 335-338, 2001.
66. DIÉGUEZ, A., ALAY, J.L., VILÀ, A., CABOT, A., ROMANO-RODRÍGUEZ, A., *et al.* Influence on the gás sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of SnO₂ sol-gel nanocrystals. **Euroensors XIII**. p. 109-112, 1999.
67. GERALDO, V., PEREIRA, T.J., RAVARO, L.P., SCALVI, L.V.A. Interferência do substrato nas propriedades físicas de filmes finos de SnO₂. **Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Junho/Julho 2004.
68. WANG, S.; WANG, W.; HU, Q.; QIAN, Y. Surface modification of tin oxide ultrafine particle thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 1235–1241, 2000.
69. N. FAUCHEUX, R. SCHWEISS, K. LÜTZOW, C. WERNER, T. GROTH. Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. **Biomaterials**, v.25, p.2721-2730, 2004.

70. SHHREIBER, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. **Progress in Surface Science**, Alemanha, V. 65, p. 151-156. 2000.
71. MICHL, J.; FOX, M. A. Biographical Memoirs: Michael J. S. Dewar, National Academy of Sciences. Disponível em: <www.nap.edu/readingroom/books>. Acesso em: 27, jan/2007.
72. WASSERMAN, S. R.; TAO, Y. T.; WHITESIDES, G. M. Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates. *Langmuir*, v.5, p.1074-1087, 1997.
73. NAZEERUDDIN, M.K.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M.; WÖHRLE, D. **Phthalocyanines**, v. 3, 230 p., 1999.
74. RUBINSTEIN, I.; SABATANI, E.; MAOZ, R.;SAGIV, J. Organized Monolayers on Gold Electrodes, in *Electrochemical Sensors for Biomedical Applications*, C.K.N. Li (Ed.), The Electrochemical Society 1986: 175.
75. HUANG, C.; HUANG, H.; NGUYEN, T.; HSU, C. Self-assembly monolayer of anatase titanium oxide from solution process on indium tin oxide glass substrate for polymer photovoltaic cells. **Thin Solid Films** , v.515, p.6493–6496, 2007.
76. REED, S. J. B., **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**, New York: Cambridge University Press. 1996. 201 p.
77. **ENERGIA Solar – Princípios e Aplicações**. Disponível em:<<http://www.cresesb.cepel.br/tutorial/solar/apstenergiasolar.htm>> Acesso em 18 out. 2007.

78. Células Fotovoltaicas. Disponível em: <
http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_fotoel%C3%A9trica>. Acesso em: 20, mar.
2008.
79. NAHASS, M. M.; ZEYADA, M.; RAHMAN, K. F.; DARWISH, A. A. A. Fabrication and characterization of 4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline/p-silicon hybrid organic-inorganic solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p.1120–1126, 2007.
80. RAJESH, K. R.; VARGHESE, S.; MENON, S. C. Determination of electrical and solar cell parameters of FTO/CuPc/AlSchottky devices. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 556–560, 2007.
81. DAMODARA DAS, V.; SHANKAR, D. R. Fabrication and characterization of photoelectrochemical (PEC) solar cells based on 0.1% indium-doped CdSe_{0.7}Te_{0.3} thin-film electrode. **Surface and Coatings Technology**, v. 146–147, p. 498–501, 2001.
82. WILHELM, T.; BERENGUIER, B.; AGGOUR, M.; KANIS, M.; LEWERENZ, M. J. Efficient CuInS₂ (CIS) solar cells by photoelectrochemical conditioning. **C. R. Chimie**, v. 9, p. 294–300, 2006.
83. MORAZZONI, F., CANEVALI, C., CHIODINI, N., MARIC., RUFFO, R. Nanostructured Pt- doped tin oxide films: Sol-Gel preparation, spectroscopic and electrical characterization. **Chem. Mater.** v. 13, p. 4355-4361, 2001.
84. PEREZ, J., **Estudos Fundamentais e Aplicações Sobre a Reação de Redução de Oxigênio em Platina**, 1997. 93 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 1997.

85. ATKINS, P. Líquidos e Sólidos. In: **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001. p. 337-338.
86. **Cristais Geminados**. Disponível em: <<http://www.tele.ed.nom.br/rx/twin14.html>>. Acesso em: 25, jan. 2007.
87. **Difração de Raios X: Monocristais**. Disponível em:<<http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php>>. Acesso em: 10, dez. 2006.
88. HO, H. W.; LIU, H. C.; CHEN, H.C.; YEN, K. S. Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p.7100–7106, 2007.
89. **Introduction Optical Microscopy**. Disponível em: <<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/>>. Introduction to Optical Microscopy, Digital Imaging, and Photomicrography>. Acesso em: 18, jan/2007.
90. CHAABOUNI, F., ABAAB, M., REZIG, B. Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by rf magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering**. B109, p. 236-240, 2004.
91. **DUARTE, L. C.; et.al**, Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências, **Pesquisas em Geociências**, V.2, N. 30, p. 3-15.
92. YASSIN, A., **Caracterização Físicoquímica de Misturas Biodiesel-Diesel**, 2005, 43 p. Monografia (Especialização) – Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, 2006.

93. BRINKER, C.J., HURD, A.J. Fundamentals of Sol-Gel “dip-coating”. **Sol-Gel Science and Technology**. p 157-171,1994.
94. YANG, L.; ZHANG, Z.; FANG, S.; GAO, X.; Obata, M. Influence of the preparation conditions of TiO₂ electrodes on the performance of solid-state dye-sensitized solar cells with CuI as a hole collector. **Solar Energy**, v. 81, p.717–722, 2007.
95. XIA, J.; MASAKI, N.; JIANG, N.; YANAGIDA, S. Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, p.120–127, 2007.
96. CHAGAS, F.; et. al., **Ensaio Cíclicos de Corrosão**. Disponível em: < www.ifosolda.com.br/nucleo/downloads/pu.pdf>. Acesso em: 12, jan. 2007.
97. BARD, A. J. e FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, New York: Wiley, 1980. p. 520.
98. MACDONALD, J.R. – “Impedance Spectroscopy; Emphasizing Solid Materials and Systems” – Wiley Interscience publications, 1987.
99. SILVA, D. K. “**Comportamento eletroquímico das interfaces cobre- H₂SO₄ na ausência e presença de triazóis, surfactantese misturas composto triazólico-surfactante**”. 2006, 140f. Dissertação (Mestrado em Físicoquímica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2006.

ANEXO I

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- (1) Estudar a variação de Nb_2O_5 desde 0,1 a 1 % para se averiguar o máximo de eficiência fotoamperométrica do filme fino de SnO_2 ;
- (2) Estudar a variação de outros aditivos para se averiguar o máximo de eficiência fotoamperométrica do filme fino de SnO_2 com e sem SAM;
- (3) Estudar a influência do tempo de imersão no SAM na correção de filmes finos e sua eficiência fotoamperométrica;
- (4) Executar os mesmos testes em filmes comerciais fotovoltaicos e analisar a eficiência fotoamperométrica e a resistência ao intemperismo;
- (5) Testar outras técnicas de aderência do SAM nos filmes finos e analisar estatisticamente a eficiência fotoamperométrica;
- (6) Estudar de filmes finos em substrato diferente do vítreo condutor;
- (7) Gerar filmes finos derivados de co-produtos de biocombustíveis e analisar com e sem SAM a fotossensibilidade dos mesmos.