



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

IRAMILSON MAIA DA SILVA FILHO

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO_2 PELO MÉTODO DE *SPRAY*
PIRÓLISE UTILIZANDO UM FORNO À GÁS NATURAL COM COMBUSTÃO
DE FILTRAÇÃO

FORTALEZA, 2012

IRAMILSON MAIA DA SILVA FILHO

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO_2 PELO MÉTODO DE SPAY PIRÓLISE
UTILIZANDO UM FORNO A GÁS NATURAL COM COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, com Área de Concentração em Sistemas de processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis como Requisito para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof. (a). Ana Fabiola Leite
Almeida – UFC

Co-Orientador: Prof: Francisco Nivaldo
Aguiar Freire – UFC

FORTALEZA.

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia-BPGE.

S58p Silva Filho, Iramilson Maia da.

Produção de filmes finos de SnO₂ pelo método de Spray pirólise utilizando um forno à gás natural com combustão de filtração/ Iramilson Maia da Silva Filho. – 2012

61 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, fortaleza, 2012.

Área de Concentração: Sistemas de processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis.

Orientação: Profa. Dra. Ana Fabiola Leite Almeida.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

1. Engenharia Mecânica. 2. Filmes finos – Propriedades ópticas. 3. Filmes finos – Propriedades elétricas. 4. Semicondutores – Dopagem. 5. Combustão em meios porosos. I Título.

CDD 620.1

IRAMILSON MAIA DA SILVA FILHO

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO_2 PELO MÉTODO DE *SPRAY* PIRÓLISE
UTILIZANDO UM FORNO A GÁS NATURAL COM COMBUSTÃO DE FILTRAÇÃO

Dissertação apresentada ao Mestrado em Engenharia Mecânica, com especialidade em Sistemas de processos, equipamentos e sistemas para energias renováveis, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. (a). Ana Fabiola Leite Almeida (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Co-Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha avó que sempre me apoiou nos meus estudos e me ensinou coisas que jamais apreenderia nos livros.

AGRADECIMENTOS.

Agradeço a Deus, por me guiar em toda essa empreitada, sendo ele a fonte de todo conhecimento.

A minha família pela paciência e apoio ao longo dessa jornada.

A minha orientadora, professora Dr^a Ana Fabíola Leite Almeida, pela inestimável orientação, incentivo e compreensão durante as dificuldades encontradas durante esses 2 anos de mestrado.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire pela disposição em ajudar em tudo que foi necessário nesse projeto.

Ao Professor Dr. William Magalhães Barcellos pela colaboração e importantes sugestões.

Ao Professor Francisco Julião e sua equipe do laboratório Lanesol por ceder seus equipamentos para utilização neste trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial ao aluno de graduação Pedro Rios, e o aluno de pós-graduação Patrick Vieira Saintrain pela ajuda nos experimentos e discussões realizados neste trabalho.

A Priscilla Noronha (minha noiva) pelo amor e companhia dedicados a minha pessoa todos os dias.

*“Um pouco de ciência nos afasta de Deus.
Muito nos aproxima.”*

Louis Pasteur

RESUMO

O dióxido de estanho (SnO_2) em forma de filme fino pode ser produzido com grande transparência à luz visível e boa condutividade elétrica. Os filmes finos de SnO_2 possuem muitas aplicações tecnológicas na indústria, principalmente em aparelhos eletrônicos que utilizam display de visualização, como em dispositivos em laboratórios de pesquisa. Uma das aplicações mais promissoras é a sua utilização como óxido condutor transparente em células solares fotovoltaicas. Devido as suas características de transparência ótica no espectro visível e baixa resistividade, os filmes finos de dióxidos de estanho são empregados como componente constituinte de células solares fotovoltaicas. A proposta deste trabalho é a utilização de um forno, que utiliza a tecnologia de Combustão em Meios Porosos para fabricação de filmes finos de dióxido de estanho sobre substratos de vidro, utilizando a técnica de *spray* pirólise. O forno utilizado nesse projeto possui uma câmara, onde os filmes de SnO_2 são sinterizados, e uma antecâmara, onde a solução precursora dos filmes é aplicada sobre substratos de vidro. Uma pistola *spray* foi adaptada ao forno, acoplada a antecâmara, para a aspersão da solução de estanho sobre substratos de vidro. Foi utilizada a técnica de dopagem dos filmes finos com flúor com o intuito de reduzir a resistência à corrente elétrica. Os filmes finos de SnO_2 foram caracterizados em relação a transmitância ótica ao espectro visível e em relação a resistência elétrica. Também foram realizadas medidas de difração de raios-X e microscopia de força atômica para a revelação e estudo da estrutura dos filmes de óxido de estanho.

Palavras Chaves: *spray* pirólise, filmes finos, dióxido de estanho, combustão em meios porosos

ABSTRACT

The tin dioxide (SnO_2) as thin film can be produce with high transparency to visible light and good electrical conductivity. The SnO_2 thin films have many technological applications in industry, mainly in electronic devices that use preview display, such as devices in research laboratories. One of the most promising applications is its use as a transparent conductive oxide in photovoltaic solar cells. Due to its transparency in the visible spectrum and low resistivity, the films of tin dioxide are used as a constituent component of photovoltaic solar cells. The present work aims to use a heat furnace, which uses combustion in porous media technology for the production of thin films of tin dioxide (SnO_2) on glass substrates, using the technique of spray pyrolysis. The furnace used has a chamber where the films of SnO_2 are sintered and a pre-chamber, where the precursor solution is applied films on glass substrates. Spray gun was adapted to furnace and coupled to the antechamber for the spraying of the solution of tin on glass substrates. The technique of doping thin films of Fluoride was used in order to reduce the resistance to electrical current. The thin films of SnO_2 was characterized by their optical transmittance spectrum and electrical resistance. The structure of films of tin oxide was study by x-ray diffraction and atomic force microscopy.

Keywords: *spray pyrolysis, thin films, tin dioxide, combustion in porous media.*

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Usinas de Solúcar, Servilha, Espanha.....	15
Figura 2 – Usina Solar Tauá, Ceará.....	16
Figura 3 - Esquema de uma Célula Solar Fotoeletroquímica.....	17
Figura 4 – Esquema de uma Célula Solar de Filmes Finos.....	17
Figura 5 – Esquema de um queimador volumétrico convencional.....	24
Figura 6 – Modelo atômico de Bohr para o átomo de silício.....	26
Figura 7 – Bandas de energia.....	27
Figura 8 – Bandas de Energia de um Semicondutor.....	28
Figura 9 – Dopagem com impureza doadora.....	29
Figura 10 – Dopagem com impurezas aceitadoras.....	30
Figura 11 - Estrutura Cristalina do SnO_2	31
Figura 12 - Esquema de medida de resistência elétrica de filmes finos pelo Método das quatro pontas.....	32
Figura 13 - Esquema de medida de resistência elétrica diretamente sobre a superfície do filme fino.....	33
Figura 14 - Variáveis para medida de resistência pelo método analítico.....	34

Figura 15 – Montagem experimental para obtenção de Transmitância, absorção e refletância ótica de filmes finos.....	35
Figura 16 - Difração de Raios – X.....	36
Figura 17 - Esquema de funcionamento do AFM.....	38
Figura 18 - Representação da curva de força, assim como das regiões de atuação de cada modo.....	39
Figura 19 – Esquema geral do forno utilizado no trabalho.....	40
Figura 20 – Queimador volumétrico utilizado no forno.....	41
Figura 21 – Antecâmara do Forno utilizado no projeto.....	41
Figura 22 - Sistema de <i>Spray</i> Pirólise acoplada ao forno.....	42
Figura 23 - Curvas de aquecimento do forno utilizado neste trabalho.....	45
Figura 24 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 1.....	47
Figura 25 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 2.....	48
Figura 26 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 3.....	48
Figura 27 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 4.....	49
Figura 28 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 5.....	49
Figura 29 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 6.....	50
Figura 30 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 7.....	50

Figura 31 - Transmitância Absorbância e Refletância Óptica da Amostra 8.....	51
Figura 32 - Interface Vidro – Filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$	52
Figura 33 - Análise da Secção transversal de um filme de SnO_2	52
Figura 34 - Visão topografia de um filme fino de SnO_2	53
Figura 35 – Difração de Raios-X, amostra.....	54
Figura 36 – Difração de Raios-X, amostra.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resistência Elétrica dos Filmes Finos De $\text{SnO}_2\text{:F}$ produzidos com concentração de reagentes A.....46

Tabela 2 – Resistência Elétrica dos Filmes Finos De $\text{SnO}_2\text{:F}$ produzidos com concentração de reagentes B.....46

LISTA DE SÍMBOLOS

CF - Combustão De Filtração

TTFT – Transistores de Filmes Finos Transparentes

E_g – Energia de “gap”.

AFM - Microscopia de Força Atômica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

SUMÁRIO

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO.....	15
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	20
2.1 - Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BOBLIOGRÁFICA.....	21
CAPÍTULO 4 - TECNOLOGIAS DE BASE.....	23
4.1– Combustão em Meios Porosos.....	23
4.3 - Técnica de Spray Pirólise.....	24
CAPÍTULO 5 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
5.1 - Semicondutores.....	26
5.1.1 – Bandas de Energia.....	27
5.1.2 – Dopagem.....	29
5.2 – Métodos de Caracterizações de Filmes Finos.....	32
5.2.1 – Resistividade Elétrica.....	32
5.2.2 – Transmitância, Absorbância e Refletância Óptica.....	35
5.2.3 – Difração de Raios X.....	36
5.2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	37
CAPÍTULO 6 – METODOLOGIA.....	40
6.1- Forno utilizado no projeto.....	40
6.2 - Sistema de <i>Spray</i> Pirólise.....	42
6.2.1 - Solução química precursora de SnO ₂	42
6.3 - Processo de aplicação da solução química (por <i>Spray</i> Pirólise) e sinterização dos filmes.....	43
6.4 – Medidas de Resistência Elétrica.....	43
6.5 – Medidas de Transmitância, Absorbância e refletância Óptica.....	44
6.6 – Medidas de AFM.....	44
6.7 – Medidas de Raios – X.....	44

CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCURSÕES.....	45
7.1 – Curvas de Aquecimento do Forno.....	45
7.2 – Resultados de Resistividade Elétrica.....	46
7.3 – Resultados de Transmitância óptica, absorbância e refletância.....	47
7.4 – Resultados de Microscopia de Força Atômica.....	51
7.5 – Resultados de Difração de Raios – X.....	53
 CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO.....	 55
 CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 56

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Atualmente é cada vez maior a escassez energética, levando à necessidade de se utilizar fontes renováveis de energia. A energia solar se mostra uma alternativa viável, sendo uma fonte energética inesgotável na solução do problema da energia no mundo. Existem basicamente dois tipos de sistemas de energia solar; os sistemas solar térmicos e os sistemas solar fotovoltaicos. Os sistemas solar térmicos geram energia elétrica baseando-se em princípios de trocas de calor. Normalmente um fluido aquecido pela radiação solar move uma turbina conectada a um gerador que produz energia elétrica. Algumas usinas estão em pleno funcionamento no mundo. A Figura 1 mostra uma imagem das três usinas da plataforma de Solúcar, Servilha, Espanha. A planta de Solúcar tem capacidade de geração de 250MW.

Figura 1 – Usinas de Solúcar, Servilha, Espanha.



Fonte: <http://energy.gov/articles/storing-power-sun>.

Na Figura 1 podemos observar os espelhos que refletem a luz para as torres que contêm o fluido capaz de mover a turbina conectada a um gerador de energia. Já os sistemas fotovoltaicos produzem energia elétrica a partir da liberação de elétrons oriundos da interação da luz com certos semicondutores constituintes da célula solar fotovoltaica. A Figura 2 mostra a usina fotovoltaica de Tauá, Ceará. A usina de Tauá utiliza painéis solares à base de silício.

Figura – Usina Solar Tauá, Ceará.



Fonte: <http://style.greenvana.com/2011/inaugurada-a-primeira-usina-solar-comercial-do-brasil/> .

Apesar de haver algumas usinas funcionando em escala comercial, que se pode dizer é que a fabricação das células fotovoltaicas de célula ainda é complicada e demanda muito tempo, onde se usa soluções tecnológicas caras e difíceis de aplicar. Muito se tem trabalhado para se aperfeiçoar as células solares fotovoltaicas, para isso, tem havido um esforço para se desenvolver tecnologia para melhorar os componentes integrantes das células e reduzir os seus custos de fabricação. Tudo isso com a finalidade de produzir este tipo de célula em escala industrial, com um preço mais acessível. Entre as células solares fotovoltaicas, além da convencional célula de silício, que possui tecnologia dominada e empregada em escala industrial, existem também as células solares fotoeletroquímicas e as células solares constituídas de filmes finos. A Figura 3 mostra um esquema de uma célula solar fotoeletroquímica. A célula solar fotoeletroquímica é constituída de um contato metálico traseiro, que é o contato elétrico negativo da célula, um fotoeletrodo semiconductor sensibilizado pela luz e um eletrólito normalmente líquido que trabalham em conjunto para produzirem a interação de cargas, e o contato semiconductor transparente frontal que é o contato elétrico positivo da célula (AGNALDO, 2005).

Figura 3 - Esquema de uma Célula Solar Fotoeletroquímica



Fonte: O próprio.

Já as células solares de filmes finos são constituídas de camadas de filmes finos semicondutores na seguinte configuração: contato metálico traseiro, que é o contato elétrico negativo da célula, uma junção p-n semicondutora que é sensibilizada pela luz e o contato semicondutor transparente frontal, que o contato elétrico positivo da célula. A Figura 4 mostra um esquema desse tipo de célula.

Figura 4 - Esquema de uma Célula Solar de Filmes Finos



Fonte: O próprio

Muito se tem trabalhado para otimizar os componentes das células solares fotovoltaicas, principalmente do contato semiconductor transparente frontal (MATEI GHIMBEU, 2007), esse tipo de contato deve possuir primordialmente alta transmissão ótica do espectro visível e alta condutividade elétrica. Um dos tipos de contato semiconductor transparente frontal que se tem usado é o filme fino de dióxido de estanho, o SnO_2 . Da literatura tem-se que o SnO_2 é um material semiconductor que na forma de filmes finos apresenta boa transmitância óptica no espectro da luz visível, boa condutividade elétrica, grande estabilidade em condições atmosféricas, alta reflexão à radiação infravermelha, possui boa aderência ao vidro (STJERNA, 1990), é quimicamente inerte, possui uma alta dureza mecânica e resiste a altas temperaturas (KIM, 2008), propriedades essas que tornam o uso de filmes finos de SnO_2 muito promissor para ser usado em células solares fotoeletroquímicas e células solares constituídas de filmes finos.

Neste trabalho buscou-se preparar um equipamento para otimizar a produção de filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2), devido as suas propriedades e aplicações. Dopou-se também os filmes finos de SnO_2 com flúor por possuir sete elétrons na camada de valência, característica tal que pode reduzir significativamente a resistência elétrica dos filmes finos quando inserido em suas redes cristalinas. O projeto propõe a utilização de um forno à gás, que utiliza combustão de filtração (CF), para fabricação de filmes finos de SnO_2 . A CF é um tipo de combustão que ocorre nos interstícios de um meio poroso. Neste tipo de combustão a matriz porosa está enclausurada em uma câmara de combustão, envolta por um isolamento térmico. A síntese do filme será realizada utilizando-se a técnica de *spray* pirólise, que consiste em aplicar, com a ajuda de um spray, uma fina camada de uma solução precursora sobre um substrato de vidro previamente aquecido, onde o óxido de estanho é formado. O projeto do forno possui uma pistola de spray, acoplada a uma antecâmara, onde a solução precursora dos filmes de SnO_2 é aplicada a lamina de vidro. As lâminas então são inseridas na câmara de combustão onde os filmes finos são sinterizados. A fabricação de filmes finos de dióxido de estanho e sua otimização é de suma importância para a evolução das células solares fotoeletroquímicas e das células solares de filmes finos. A síntese desse tipo de filme fino, pelo método de *spray* pirólise, pode reduzir os custos da fabricação, por ser uma técnica simples de aplicar e de baixo custo (KIM,2008); da mesma forma, o uso de um forno que usa combustão de filtração, já

que é um tipo de combustão altamente eficiente, com baixos níveis de emissão e baixo nível de consumo de combustível.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo a utilização de um forno a gás natural utilizando combustão de filtração para a síntese de filmes finos de dióxido de estanho, pela a técnica de Spray Pirólise sobre substratos de vidro.

2.1 - Objetivos Específicos

1. Estudo das melhores condições de operação do forno (temperatura, fluxo dos comburentes);
2. Montagem de um sistema de *spray* pirólise adaptando uma pistola de *spray* ao forno;
3. Síntese de filmes de SnO_2 utilizando o forno de meios porosos adaptando o sistema de *spray* pirólise;
4. Dopagem dos filmes de SnO_2 com flúor afim de otimizar a condutividade elétrica;
5. Caracterização dos filmes finos de dióxido de estanho pelas técnicas de raios-X e microscopia de força atômica;
6. Caracterização dos filmes finos de SnO_2 quanto a sua transmitância, absorbância e refletância óptica no espectro visível e quanto a resistência elétrica.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos 50 anos, os filmes de óxidos condutores e transparentes têm sido extensivamente investigados principalmente pela sua potencialidade para utilização em aplicações tecnológicas relacionadas à dispositivos opto - eletrônicos (HICHOU, 2010).

Holland, em 1958 publicou a primeira aplicação de materiais condutores e transparentes, como elementos aquecedores de vidro, permitindo desembacá-los, e posteriormente inúmeras outras aplicações foram desenvolvidas (HOLLAND, 1958).

O efeito semicondutor foi descoberto em 1874 por Karl Ferdinand Braun em seus estudos com sulfetos metálicos (SZE, 2001). Atualmente, os semicondutores são de fundamental importância para a microeletrônica lógica, e elaboração de dispositivos cada vez mais avançados. Desde a década de 1980, quando as operadoras de telefonia instalaram os primeiros cabos com fibras ópticas, os sistemas de telecomunicações vêm ampliando aceleradamente o emprego dos semicondutores (GREENE, 1980; TANAKA, 1980). Hoje, devido ao rápido desenvolvimento do laser de semicondutor e fibras ópticas, o mundo conta com a interligação por redes ópticas para transmissão de voz (telefonia), imagens (TV a cabo), dados e qualquer tipo de informação que possa ser transmitido por ondas eletromagnéticas (SZE, 2001).

Filmes finos podem ser preparados por varas técnicas como deposição química a vapor (BÉLANGER, 1985. LUO, 1989. MARUYAMA, 1990.), deposição metalorgânica, sputtering, vaporização, sol-gel (V. GERALDO, 2003) e spray pirólise (ELANGO VAN, 2005. THANGARAJU 2002).

O SnO_2 , conhecido como cassiterita, é a forma mais comum em que se encontra o estanho (Sn) na natureza. Este material é um semicondutor natural do tipo-n, com um gap de energia largo, com aproximadamente 3.6 eV (GERALDO, 2003. STJERNA, 1992) e elevada temperatura de fusão ($>1930^\circ\text{C}$) (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1975).

O SnO_2 já foi amplamente estudado quanto a presença de matérias dopantes, principalmente por antimônio (Sb) (KIM, 2004), flúor (F) (HAITJEMA, 1989 A. E. RAKHSHAMI, 1998), zinco (Zn) (HCHIANG, 2005) e o índio (In) (JEDERTH, 2002. CHEN, 2004). Geralmente a dopagem é usada no intuito de diminuir a resistividade dos filmes, que pode passar de 10^{-3} para até $10^{-4}\Omega\text{ cm}$ ou ainda para aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho (GERALDO, 2003).

Dióxido de estanho (SnO_2) é um material semicondutor que pode ser obtido na forma de filmes finos e tem sido amplamente utilizado em dispositivos optoeletrônicos (TERRIER, 1997), sensores de gás (HELING, 1997. ZAKRZEWSKA, 2007), células solares e outros tipos de dispositivos, por apresentar características como alta transmitância óptica na região do UV Vis (acima de 80%) (DYER, 1969) e boa condutividade elétrica (RAY, 1998).

Entre os desenvolvimentos mais recentes no campo da eletrônica transparente, estão os transistores de filmes finos transparentes (TTFT). Apresentando transparência média maior que 80% para a porção visível do espectro eletromagnético. Esses dispositivos indicam a possibilidade de desenvolvimento de circuitos transparentes completos. O $\text{ZnO}_x (\text{SnO}_2)_{1-x}$ (CHIANG, 2005) é um exemplo de uma nova classe de materiais para TTFTs de alta performance.

CAPÍTULO 4 - TECNOLOGIAS DE BASE

4.1 – Combustão em Meios Porosos

A combustão usada pelo forno que se pretende utilizar para fabricação de filmes finos de SnO_2 é a chamada “Combustão em Meios Porosos”, também conhecida como “Combustão de Filtração” (CF). A combustão em meios porosos é um processo de combustão que ocorre nos interstícios de um meio poroso. A matriz porosa ocupa todo o espaço da câmara de combustão, resultando em mudanças significativas nos fenômenos de transferência de calor do sistema. O meio poroso retém quase todo o calor produzido pela reação. Assim, parte da energia produzida que seria liberada juntamente com os gases de exaustão de descarga é retida na câmara de combustão através do meio poroso. Logo, o meio poroso armazena o calor da reação e o recircula para a nova mistura que está chegando à zona de reação. Vantagens principais da combustão em regime permanente em meios porosos inertes podem ser descritas a seguir:

i. A superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso resulta em uma alta transferência de calor entre a fase gás e o meio poroso (situação de *quasi-equilíbrio* ou não-equilíbrio térmico) (CONTARIN, 2001. TRIMIS, 1997).

ii. Resfriamento da zona de reação (emissões de NO_x baixas);

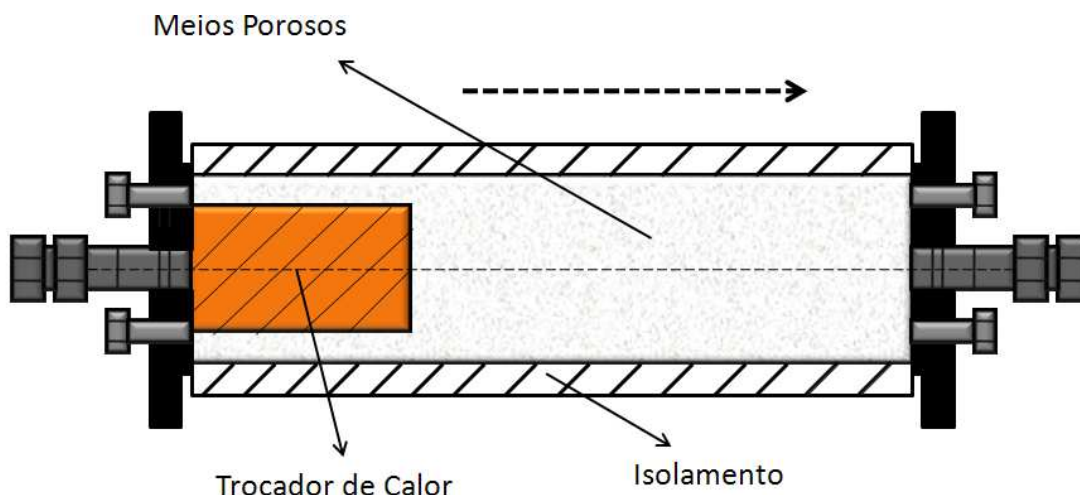
iii. A capacidade e condutividade térmica do meio poroso assegura um processo de combustão extremamente estável em função das variações da carga térmica e razões de equivalência pobres além dos limites de inflamabilidade do combustível.

iv. Os níveis ultrabaixos de reação de equivalência também resultam em emissões de monóxidos de carbono (CO) com índices impossíveis de serem obtidos com queimadores convencionais.

Estas e outras razões fazem com que a combustão de filtração seja altamente econômica e eficiente (BARCELLOS, 2007), podendo ser considerada como combustão limpa.

A Figura 5 mostra as partes que compõem um típico queimador volumétrico que utiliza queima em meios porosos:

Figura 5 - Esquema de um queimador volumétrico convencional.



Fonte: O próprio

O queimador possui trocadores de calor que são inseridos na matriz porosa com o fim de extrair calor da combustão que ocorre nos interstícios do meio poroso. Uma entrada dos gases de combustão, e uma saída dos gases de descarga, constituindo assim um equipamento bastante compacto. O dimensionamento deste tipo de queimador está caracterizado por poder atuar em uma ampla faixa de potência devido a sua estabilidade operacional a baixas razões de equivalência. Camadas de isolamento de fibra cerâmica envolvem a região onde ocorre a combustão (SOUZA, 2009).

4.2 - Técnica de Spray Pirólise.

A técnica de spray pirólise consiste basicamente em vaporizar uma solução química sobre um substrato previamente aquecido (FERREIRA, 2005). O crescimento de filmes finos utilizando técnicas convencionais na maioria dos casos leva muito tempo e o uso de caros equipamentos, o que dificulta sua produção em escala industrial, por isso a técnica de spray pirólise por ser de fácil aplicação possui a característica intrínseca de se produzir filmes finos de áreas diversas com certa facilidade e rapidez (FORNARO, 2001).

A técnica já vem sendo empregada em deposição de filmes finos de vários tipos de materiais (STUDENIKIN, 2002, BOUZIDI, 2002, HAO, 2001).

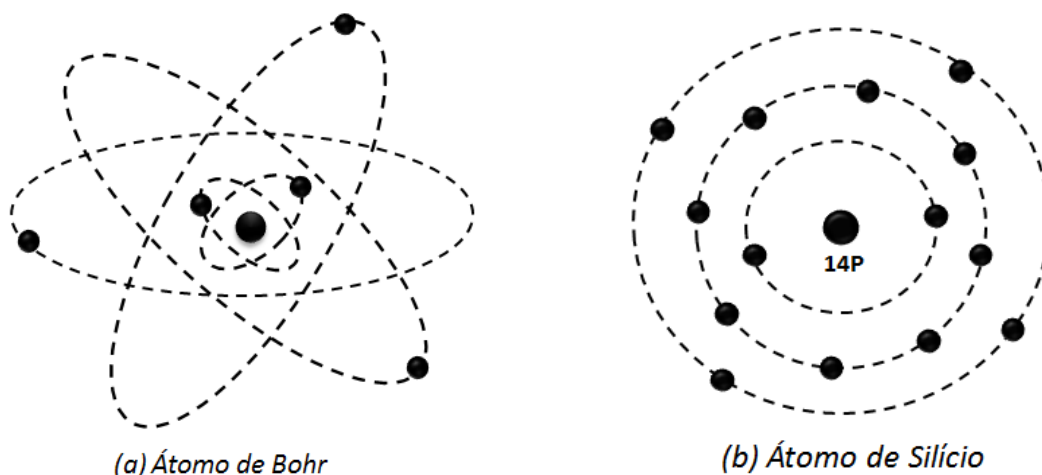
CAPÍTULO 5 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

5.1 - Semicondutores

Segundo o modelo atômico de Bohr, o núcleo de um átomo é rodeado por elétrons em órbitas. O núcleo possui uma carga positiva que atrai os elétrons, cujo a carga é negativa. Quando o elétron descreve uma órbita estável ao redor do núcleo, ele tem exatamente a velocidade certa para que a força centrípeta, que atua entre o elétron e o núcleo, equilibre a atração nuclear.

A Figura 6(a) abaixo mostra uma representação bidimensional do átomo de Bohr, onde mostra o núcleo positivo no centro do átomo e os elétrons em órbita ao redor do núcleo. Através da Figura 6(b) pode-se observar uma representação bidimensional do átomo de silício. O átomo isolado de silício possui 14 prótons no núcleo. Dois elétrons se encontram na primeira órbita, oito elétrons percorrem a segunda orbita e quatro deles pode-se encontrar na órbita externa, orbita de valência. Os 14 elétrons em rotação neutralizam a carga dos 14 prótons de modo que a certa distancia o átomo age como se fosse eletricamente neutro.

Figura 6 – Modelo atômico de Bohr para o átomo de silício.



Fonte: O próprio

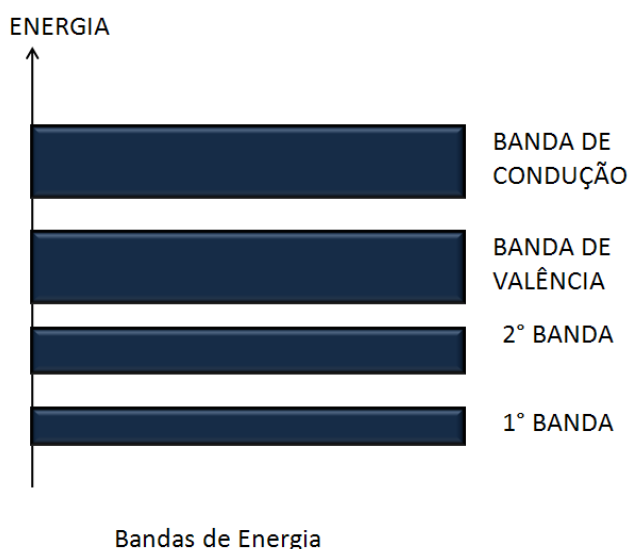
Um fator importante é o fato de a órbita externa conter quatro elétrons, por essa razão o silício é chamado *tetravalente* (“tetra” em grego quer dizer “quatro”). Consequentemente, o núcleo e os elétrons internos são considerados a estrutura interna do

átomo. A atenção sempre deve ser dada à órbita de valência; visto que é onde se desenvolve toda a ação nos semicondutores (VIEGAS, 2003).

5.1.1 – Bandas de Energia

Quando um átomo de silício estiver isolado, a órbita de um elétron é controlada pelas cargas do átomo isolado. Porém, quando os átomos de silício combinam-se formando um cristal, a órbita de um elétron sofre a influência das cargas de vários átomos adjacentes. Como cada elétron tem uma posição diferente dentro do cristal, nenhum vê exatamente a mesma configuração de cargas vizinha. Por isso, a órbita de cada elétron é diferente. A Figura 5 mostra o que ocorre aos níveis de energia. Todos os elétrons que se encontram nas primeiras órbitas têm níveis de energia ligeiramente diferentes, por que nenhum vê exatamente a mesma carga envolvente. Como há bilhões de elétrons na primeira órbita, os níveis de energia ligeiramente diferentes formam uma nuvem ou uma banda. Analogamente, os bilhões de elétrons da segunda órbita, todos com energias ligeiramente diferentes, formam a segunda banda de energia, e todos os elétrons da terceira órbita a terceira banda (VIEGAS, 2003. PADILHA 2000).

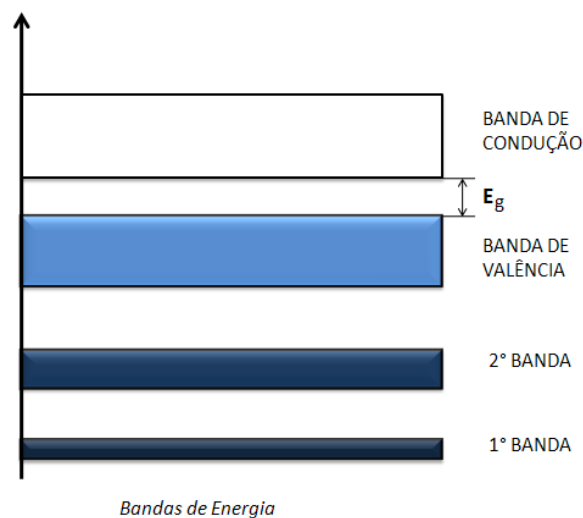
Figura 7 – Bandas de energia.



Fonte: O próprio

Na Figura 7 as bandas de energia são escuras. Esta será a forma adotada neste trabalho para representar bandas saturadas ou preenchidas, isto é, aquelas nas quais todas as órbitas disponíveis já estão ocupadas por elétrons. Por exemplo, a banda de valência está preenchida porque a órbita de valência de cada átomo possui oito elétrons. Em um semicondutor típico o esquema de bandas pode ser representado pela Figura 8 a seguir:

Figura 8 – Bandas de Energia de um Semicondutor.



Fonte: o próprio

Nos semicondutores em geral a diferença de energia E_g , chamada de energia de *gap*, entre o nível mais alto da última banda ocupada (a banda de valência) e o nível mais baixo da primeira banda desocupada (a banda de condução) é razoavelmente pequena, fazendo com que a agitação térmica faça com que elétrons da banda de valência vençam a energia de *gap* e passem para banda de condução. Nos condutores essa diferença de energia não existe. Nos isolantes a energia de *gap* é muito grande, impedindo com que os elétrons passem para banda de condução.

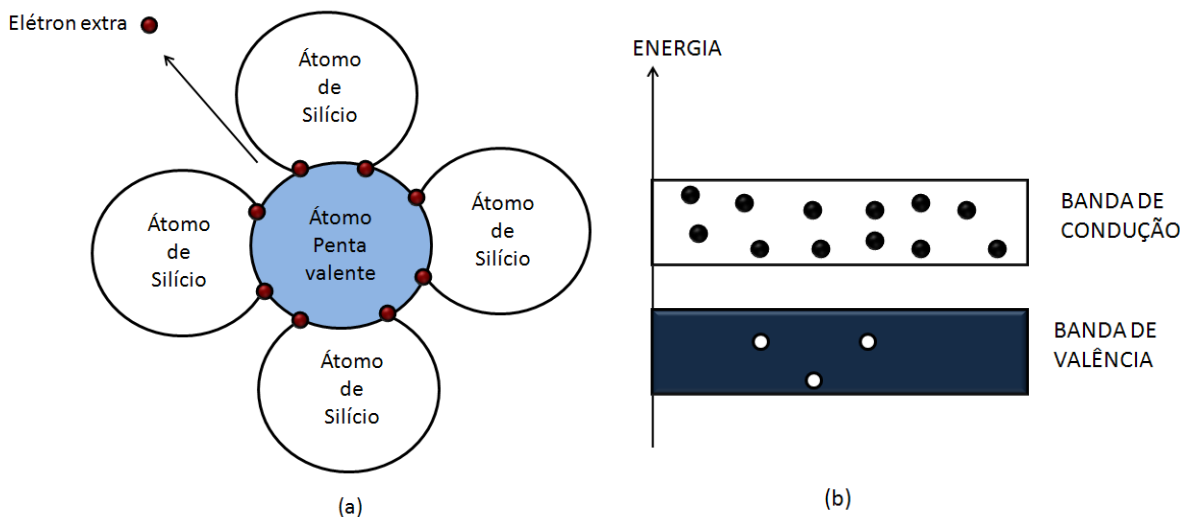
5.1.2 - Dopagem

Quando a energia externa eleva um elétron de valência para um nível mais alto (órbita maior), o elétron que sai deixa um vazio na órbita mais externa. Esse vazio é chamado de *lacuna*.

Semicondutor tipo-n

Uma forma de aumentar o número de elétrons na banda de valência é acrescentar átomos pentavalentes; estes átomos têm cinco elétrons na órbita de valência. Depois de acrescentar átomos pentavalentes a um cristal de silício puro, ainda haverá uma grande quantidade de átomos de silício. A Figura 9 (a) mostra um átomo pentavalente entre quatro vizinhos.

Figura 9 – Dopagem com impureza doadora.



Fonte: O próprio

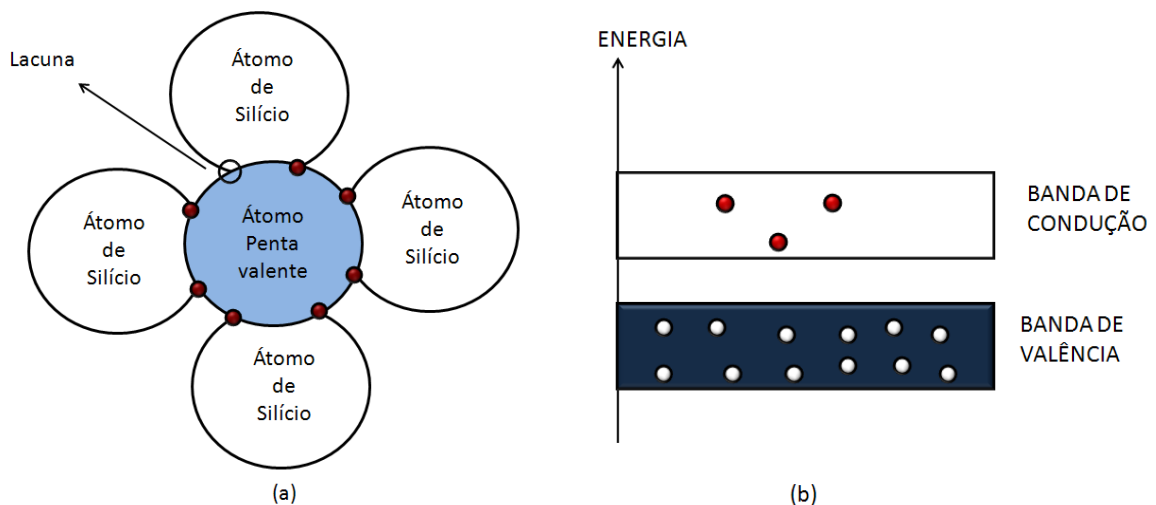
O átomo pentavalente tem inicialmente cinco elétrons na sua órbita de valência. Depois de formar ligações covalentes com os quatro vizinhos, este átomo central possui um elétron a mais. Como a órbita de valência não pode conter mais de oito elétrons, o elétron que não faz ligação precisa passar à uma órbita da banda de condução.

A Figura 9 (b) mostra as bandas de energia de um cristal que foi dopado com uma impureza pentavalente e que apresenta um grande número de elétrons da banda de condução produzido principalmente pela dopagem. Existem apenas algumas lacunas, criadas pela energia térmica dos átomos. Os elétrons são chamados de portadores *majoritários* e as lacunas de portadores *minoritários*. O silício dopado dessa forma é conhecido como um semicondutor tipo-n, onde o *n* significa negativo. Os átomos pentavalentes são chamados freqüentemente de *doadores* porque eles fornecem elétrons para a banda de condução. Exemplos de impurezas doadoras são o arsênio, o antimônio e o fósforo (VIEGAS, 2003. PADILHA 2000).

Semicondutor tipo-p

Para se obter lacunas adicionais, pode-se dopar um cristal com impurezas trivalentes (três elétrons na órbita mais externa). Depois de adicionada a impureza, pode-se verificar que cada átomo trivalente está cercado por quatro vizinhos como mostra a Figura 10(a). Como cada átomo trivalente traz com ele somente três elétrons na órbita de valência, apenas sete elétrons passarão para a órbita de valência. Em outras palavras, aparece uma lacuna em cada átomo trivalente. Controlando-se a quantidade de impureza adicionada, pode-se controlar o número de lacunas no cristal dopado.

Figura 10 – Dopagem com impurezas aceitadoras.

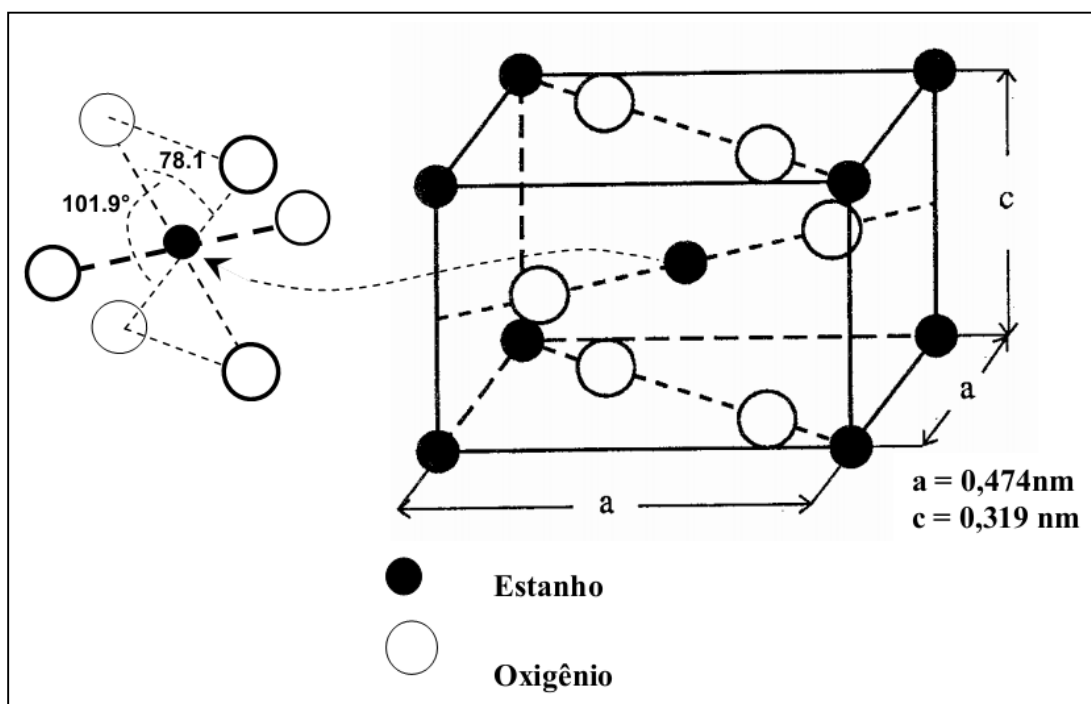


Fonte: O próprio

Um semiconductor dopado com uma impureza trivalente é conhecido como um semiconductor do tipo-p; a letra *p* significa positivo. Como mostra a Figura 8 (b), as lacunas de um semiconductor tipo-p excedem os elétrons da banda de condução. Por esta razão, as lacunas são os portadores majoritários num semiconductor tipo-p, enquanto os elétrons de banda de condução constituem os portadores minoritários. Os átomos trivalentes são também conhecidos como átomos *aceitadores* porque cada lacuna que eles fornecem pode aceitar um elétron durante a recombinação. Exemplos de impurezas aceitadoras são o alumínio, o boro e o gálio (MATOS, 2006).

A Figura 11 mostra a estrutura de octaedro do SnO_2 . Quatro das ligações Sn-O estão separadas a 0.205 nm enquanto as outras duas ligações são de 0.206 nm (WYCKOFF, 1963. ROBERTSON, 1979).

Figura 11 - Estrutura Cristalina do SnO_2 .



Fonte: Magalhães, 2006.

Os ângulos entre o átomo central de Sn e os quatro átomos de O que estão a 2,05 Å são 78.1° e 101,9° (WYCKOFF, 1963), como se vê na Figura 11.

Dopar o SnO_2 é uma técnica muito utilizada, principalmente para que haja um aumento da condutividade dos filmes finos. Devido à similaridade entre os raios iônicos do

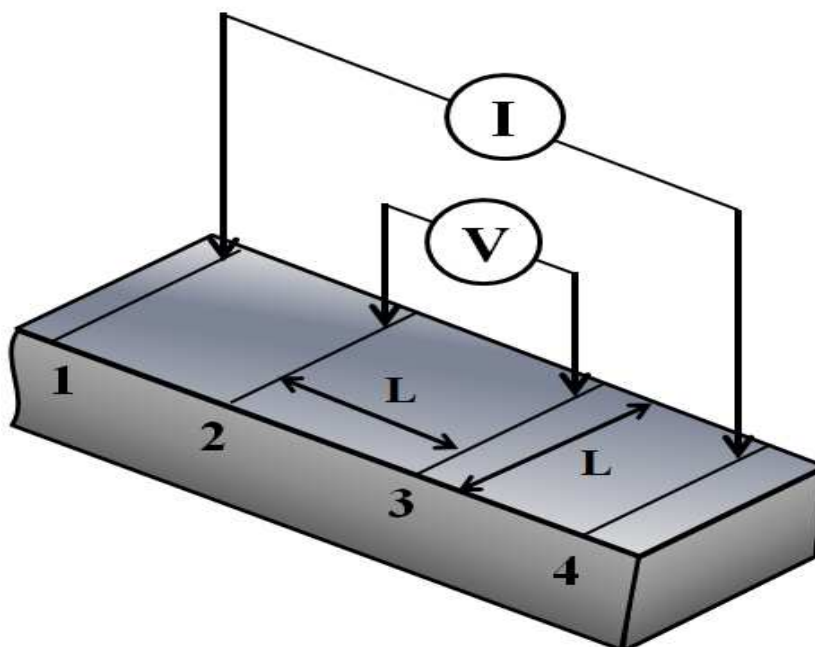
F^- e do O_2^- ($F^- = 0,117$ nm e $O_2^- = 0,122$ nm), o flúor pode substituir o oxigênio no SnO_2 para agir como doador no $SnO_x:F$ (VINCENT, 1972). Existe também similaridade entre os raios iônicos do Sn^{4+} e Sb^{5+} ($Sn^{4+} = 0,071$ nm e $Sb^{5+} = 0,065$ nm), portanto o Sb^{5+} substitui o Sn^{4+} e também age como doador na forma do $SnO_x:Sb$ (MULLA,1971).

5.2 – Métodos de Caracterizações de Filmes Finos.

5.2.1 – Resistividade Elétrica

Existem varias maneiras de se calcular a resistência elétrica de filmes finos. Uma das técnicas mais importantes é a chamada técnica das quatro pontas. Nessa técnica a resistência do filme é determinada utilizando quatro terminais metálicos e paralelos entre si colocados sobre o filme fino à mesma distância um do outro, como mostra a Figura 12.

Figura 12 - Esquema de medida de resistência elétrica de filmes finos pelo Método das quatro pontas



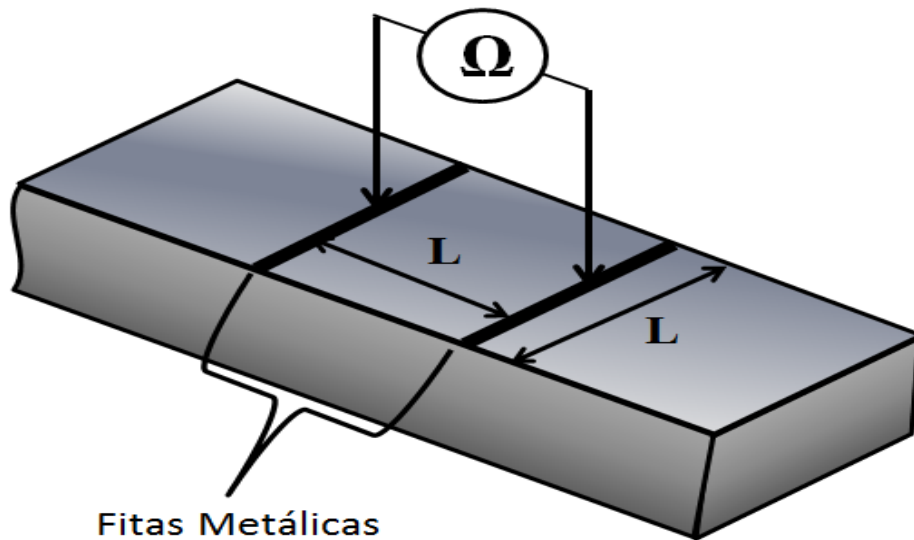
Fonte: O próprio

A diferença de potencial entre os contatos internos (2 e 3) é medida com uma corrente elétrica constante aplicada entre os contatos externos (1 e 4). A distância entre os contatos internos é igual a (L), que coincide com a largura do filme. Então a resistência é determinada pela lei de Ohm,

$$R = \frac{V}{i} \quad (5.1)$$

Outra maneira muito usada na medida de resistência elétrica de filmes finos é medir diretamente a resistência por quadrado de área dos filmes. A Figura 13 mostra um esquema de como fazer a montagem experimental para medida. É colocado duas fitas metálicas sobre a superfície do filme que se quer medir formando um quadrado, daí se mede a resistência de superfície diretamente com um multímetro.

Figura 13 - Esquema de medida de resistência elétrica diretamente sobre a superfície do filme fino.



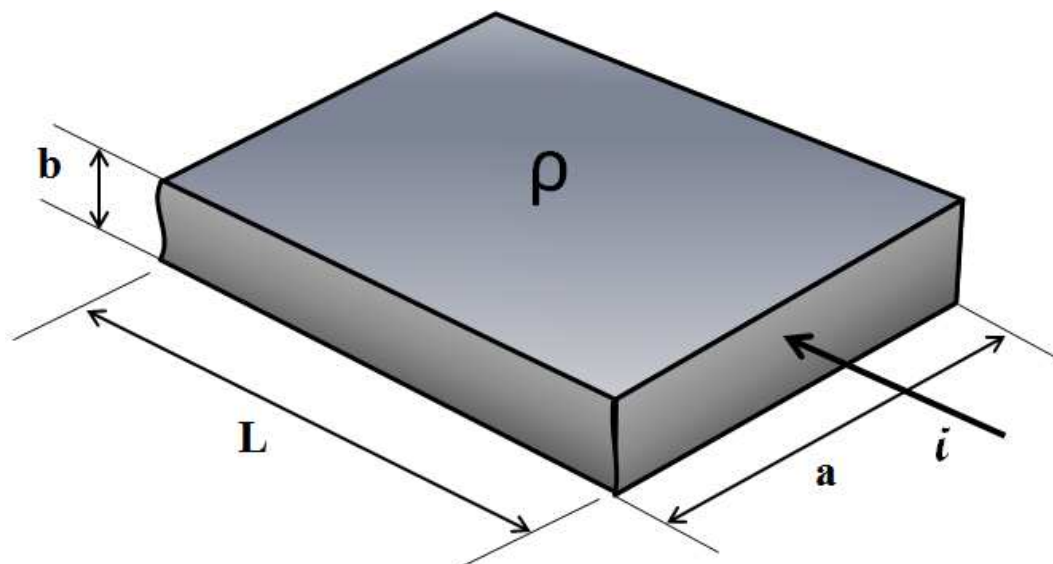
Fonte: O próprio

Outro método muito utilizado na medida de resistência elétrica de filmes finos é o método analítico. A Figura 14 mostra um esquema em que se enfatizam as variáveis necessárias para o cálculo da resistência.

O método analítico para cálculo de resistência elétrica utiliza-se da segunda Lei de Ohm. Conhecendo-se a resistividade do material que compões o filme fino ρ , o seu comprimento L e a área de secção transversal $a \cdot b$ pode-se calcular a resistência elétrica do filme fino usando a equação:

$$R = \rho \frac{L}{a \cdot b} \quad (5.2)$$

Figura 14 - Variáveis para medida de resistência pelo método analítico.



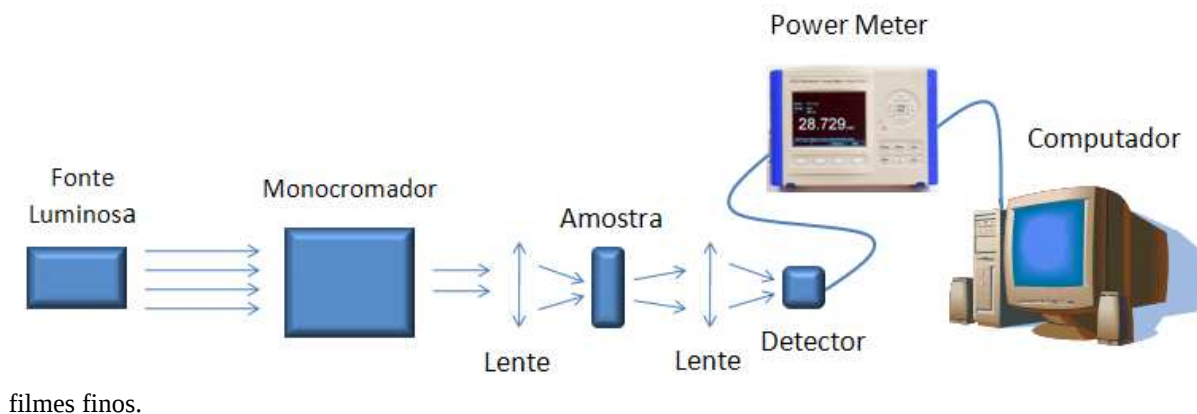
Fonte: O próprio.

As resistências elétricas de filmes finos geralmente são medidas na unidade de $\Omega/\square$ (ohms por quadrado de área) que é a resistência de superfície do filme fino, essa resistência normalmente é chamada de resistência elétrica de folha.

5.2.2 – Transmitância, Absorbância e Refletância Óptica.

A Figura 15 mostra o esquema experimental para obtenção de Transmitância, absorbância e refletância óptica de filmes finos de SnO₂:F:

Figura 15 – Montagem experimental para obtenção de Transmitância, absorbância e refletância óptica de



Fonte: O próprio

A luz emitida pela fonte luminosa incide nas grades de refração do monocromador. O monocromador refrata a luz incidente e permite com que saia somente determinada frequência específica. A luz ao sair do monocromador atravessa a amostra que está sendo analisada. A luz transmitida pela amostra é captada pelo detector piezoelétrico que envia sinais elétricos ao “Power Meter” que por sua vez envia os dados ao computador que os registra. Nesse experimento faz-se passar pela amostra todo espectro visível e constrói-se um gráfico das grandezas físicas desejadas.

A transmitância óptica é determinada pela razão entre a luz incidente na amostra pela luz transmitida pela amostra, ou seja:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.3)$$

Onde I é a luz incidente na amostra e I_0 é a luz transmitida pela amostra.

A absorvância pode ser calculada pelo logaritmo na base 10 da transmitância óptica (LENZ G, 1997), ou seja:

$$A = - \log_{10} T \quad (5.4)$$

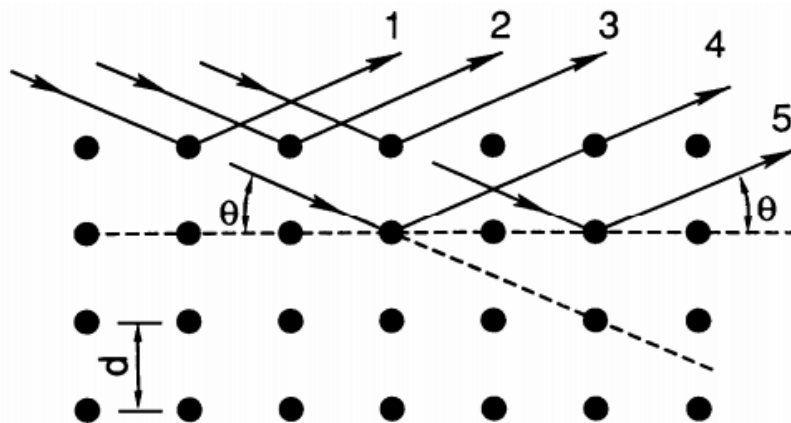
Respeitando a conservação de energia, pode-se encontrar a porcentagem de radiação refletida pela amostra aplicando a relação abaixo:

$$T + A + R = 1 \quad (5.5)$$

5.2.3 – Difração de Raios X.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A Figura 16 mostra um esquema da difração de raios – x.

Figura 16 – Difração de Raios – X



Fonte: O próprio

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei

de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (A) \quad (5.6)$$

onde:

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

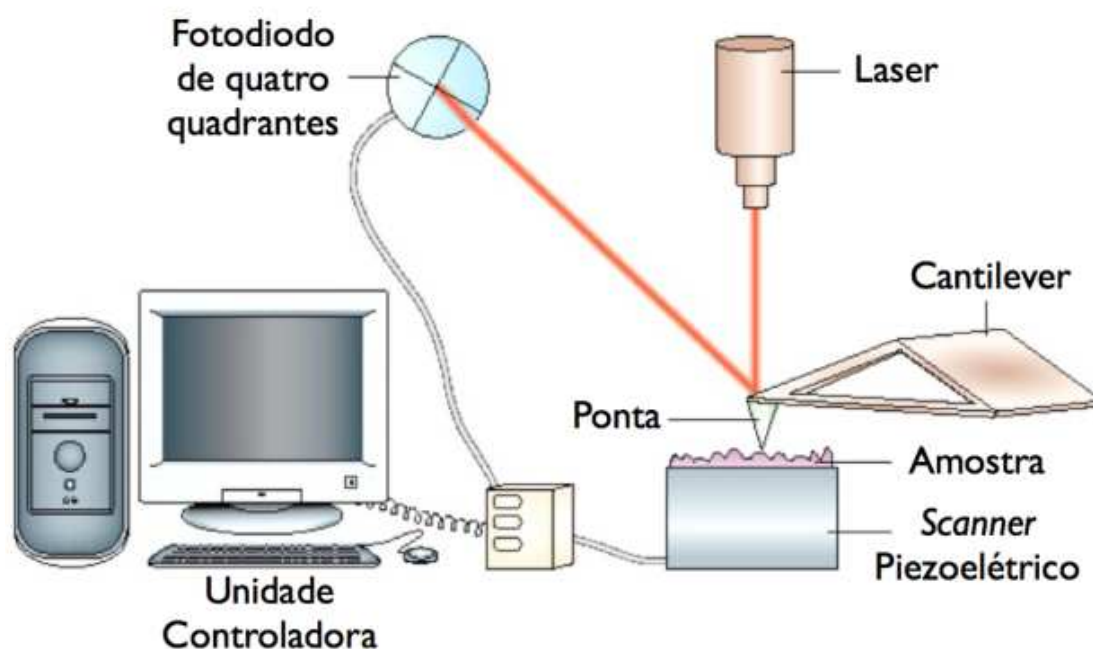
θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (A. P. F. ALBERS, 2002).

5.2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM).

O AFM (*Atomic Force Microscope*) foi desenvolvido a partir de uma modificação no STM (*Scanning Tunneling Microscope*) em 1986 por Binnig, Quate e Gerber (BINNIG, 1986). Desde então a microscopia de força atômica surgiu como uma ferramenta útil para o estudo das interações superficiais por meio das curvas de força. Foi observado que a ponta do STM exercia forças sobre a superfície da amostra da ordem das forças interatômicas. É usando as forças entre a ponta e a amostra que o AFM traça o mapa da superfície. A Figura 17 mostra um esquema básico do funcionamento do AFM.

Figura 17 - Esquema de funcionamento do AFM (Schematic representation of the components of an atomic force microscope (AFM)).



Fonte: Disponível em [http://www.geobacter.org/images/jpg/AFM diagram.jpg](http://www.geobacter.org/images/jpg/AFM%20diagram.jpg).

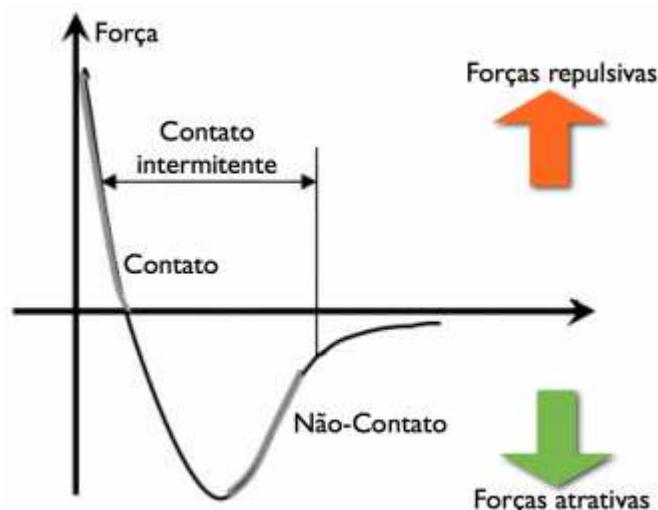
Os elementos sensores do AFM são o cantilever e a sonda que fica presa na ponta do mesmo. A espectroscopia de força consiste em medir a resposta de força de um sistema ao sofrer a aplicação de uma força externa por meio de uma sonda, processo o qual chamamos de indentação. A sonda presa à extremidade do cantilever é comprimida sobre a amostra até que a força aplicada pelo cantilever chega a um valor limite, previamente estabelecido, o “setpoint”. A resposta de interação entre a sonda e a amostra é medida pelo aparelho, através da deflexão do cantilever causada por essa interação. Para medir a deflexão um sistema ótico é usado, com um laser e um fotodetector que determinam o quanto o cantilever defletiu durante a varredura.

O elemento fundamental na análise dos resultados do AFM é a curva de força. Quando observamos uma curva de força, abaixo da linha de força nula, a força é de atração. E acima, a força é de repulsão. Esse tipo de força é proveniente do potencial de interação entre dois ou mais átomos, podendo ser do tipo Lenard-Jones (equação) ou qualquer outro potencial de interação entre átomos, com uma dependência desse tipo em r . As forças intermoleculares podem ser classificadas em três categorias: forças de origem

puramente eletrostática, que inclui as forças coulombianas entre cargas, dipolos permanentes ou quadrupolos; forças de polarização, que surgem devido a momentos dipolares induzidos nos átomos e na moléculas por campos elétricos de cargas vizinhas ou dipolos permanentes; e forças de natureza quântica.

AFM opera em modos distintos, fornecendo grande variedade de opções para a construção de imagens de diferentes tipos de amostras, gerando diferentes tipos de informações. Quando a sonda do AFM atua na região atrativa, temos o modo não-contato, forças de longo alcance é que estarão interagindo, como forças de Van Der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético. A operação na região repulsiva é chamada de modo contato, onde a sonda mantém a menor distância possível da amostra, na faixa das distâncias interatômicas. Há também o modo contato intermitente ou *tapping mode*, similar ao modo não contato, mas nesse caso, o cantilever é posto a vibrar próximo a sua frequência de ressonância tocando levemente a amostra. A Figura 18 mostra a faixa de atuação de cada modo no gráfico da curva de força.

Figura 18 - Representação da curva de força, assim como das regiões de atuação de cada modo.



Fonte: Disponível em [http://www.geobacter.org/images/jpg/AFM diagram.jpg](http://www.geobacter.org/images/jpg/AFM%20diagram.jpg).

CAPÍTULO 6 - METODOLOGIA

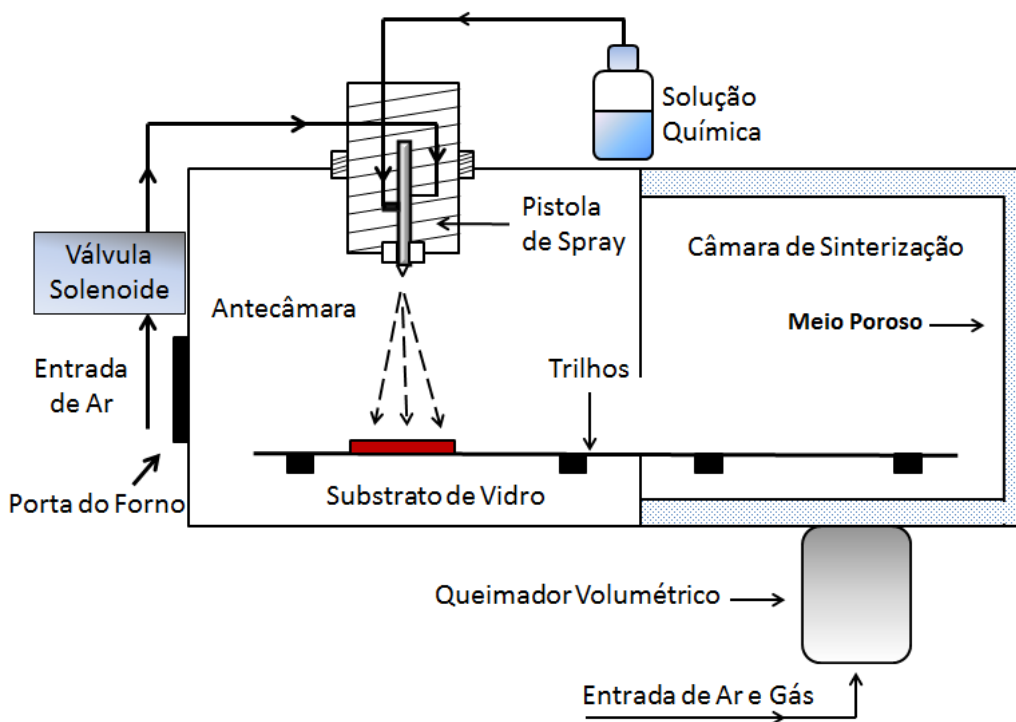
Neste capítulo apresenta-se uma descrição física do forno para preparação dos filmes de SnO_2 , suas características e modo de operação, além de descrever a preparação da solução precursora dos filmes, a aplicação da solução precursora nos substratos de vidro e a sinterização dos filmes de dióxido de estanho.

6.1- Forno utilizado no projeto.

O forno utilizado no projeto é um forno a gás natural que utiliza a tecnologia de combustão em meios porosos. O gás natural é um combustível econômico comparado a outros combustíveis, sua queima gera uma grande quantidade de energia, proporciona maior eficiência na queima e sua combustão é facilmente regulável.

A Figura 19 mostra um esquema geral da estrutura do forno.

Figura 18 – Esquema geral do forno utilizado no trabalho.



Fonte: O próprio.

O forno possui um queimador volumétrico conectado a um cilindro de gás natural e a um compressor de ar que fornece oxigênio necessário para a combustão. A Figura 20 mostra a imagem do queimador volumétrico juntamente com as conexões de ar e gás.

Figura 20 – Queimador volumétrico utilizado no forno



Fonte: O próprio

O forno possui uma câmara onde os filmes finos de SnO_2 são sinterizados e uma antecâmara onde a solução precursora dos filmes de óxido de estanho é aplicada sobre os substratos de vidro. A Figura 21 mostra uma imagem da antecâmara:

Figura 21 – Antecâmara do Forno utilizado no projeto

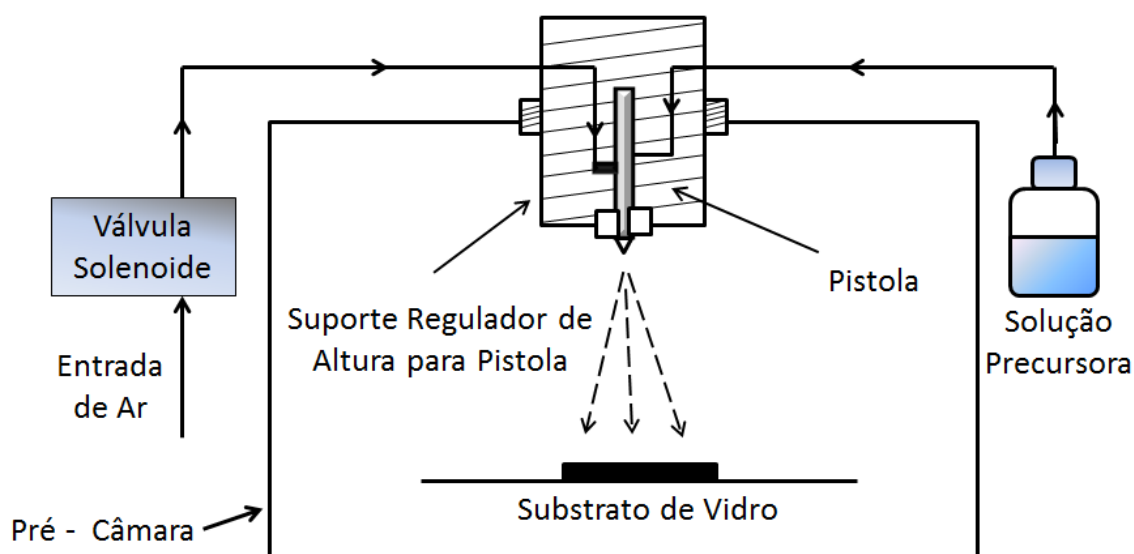


Fonte: O próprio

6.2 - Sistema de *Spray Pirólise*.

O sistema de spray pirólise foi acoplado a câmara de sinterização dos filmes finos adaptando uma pistola de spray para a aplicação da solução de estanho aos substratos de vidro segundo o esquema mostrado na Figura 22:

Figura 21 - Sistema de Spray Pirólise acoplada ao forno.



Fonte: O próprio

O sistema de spray pirólise possui uma pistola atomizadora com bico regulador de feixe. A pistola está conectada a uma entrada de ar e uma entrada da solução precursora dos filmes finos de SnO_2 . A entrada de ar é controlada pelo lado externo do forno por uma válvula solenoide conectado ao sistema de entrada de ar.

6.2.1 - Solução química precursora de SnO_2 .

A formação do óxido de estanho ocorre de acordo com a reação de hidrólise abaixo:



No caso de se usar SnCl_4 em lugar de SnCl_2 a reação será:



O $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é diluído em uma quantidade pré-determinada de HCl e em seguida é levado ao aquecimento à temperatura de 80°C por aproximadamente 25 minutos.

Com o fim de aumentar a condutividade elétrica os filmes de dióxido de estanho foram dopados com flúor; pela adição de fluoreto de amônia (NH_4F) em etanol absoluto e levados à agitação até que fiquem totalmente transparentes. Em seguida adiciona-se a solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à solução de NH_4F .

6.3 - Processo de aplicação da solução química (por *spray* pirólise) e sinterização dos filmes.

Os substratos utilizados para produção dos filmes finos de SnO_2 foram lâminas de laboratório. Coloca-se os substratos de vidro no forno e aquece-se lentamente até uma temperatura previamente determinada. Em seguida, deixa-se os substratos de vidro no forno por cerca de 10 minutos para que haja equilíbrio térmico. Após o equilíbrio térmico, retira-se o substrato da câmara de combustão para que seja feita a primeira aplicação da solução com o *spray*. Em seguida, coloca-se novamente os substratos no forno para que se restabeleça o equilíbrio térmico. Usa-se uma pistola de *spray* conectada a um compressor de ar para a aplicação da solução química. Repete-se este procedimento em um total de doze aplicações em todos os filmes. A partir de doze aplicações começa a haver um prejuízo na transmitância óptica dos filmes finos. Após as aplicações, deixam-se os filmes no forno durante um tempo determinado para que aja a sinterização dos mesmos.

6.4 – Medidas de Resistência Elétrica.

As medidas de resistividade elétricas foram realizadas pelo método de medida direta da resistência de folha, colocando-se sobre as amostras duas fitas metálicas

formando um quadrado de área e medindo-se a resistência diretamente com um ohmímetro.

6.5 – Medidas de Transmitância, Absorbância e refletância Óptica

Os equipamentos utilizados nas medidas de transmitância, absorbância e refletância foram a Fonte luminosa Oriel Apex Monochromator Illuminator com lâmpada de xenon de 150 W, o monocromador Oriel Cornestone 130 1\8 m Monochromator, o Newport Chopper Controller Model 75170, o potenciostato PG – 3901 Ohmmeter e o amplificador de sinal Princeton Applied Research Model 116. A montagem experimental foi realizada de acordo com a seção 5.2.2 deste trabalho.

6.6 – Medidas de AFM

O aparelho utilizado para as medidas de AFM foi o Nanoscope IIIa da Digital Instruments, trabalhando no “tapping mode” ou modo contato, modo em que o cantilever é posto a vibrar próximo a sua frequência de ressonância tocando levemente a amostra. Foi obtida uma imagem para determinação da espessura média das amostras e uma imagem topográfica típica dos filmes finos de SnO₂.

6.7 – Medidas de Raios - X

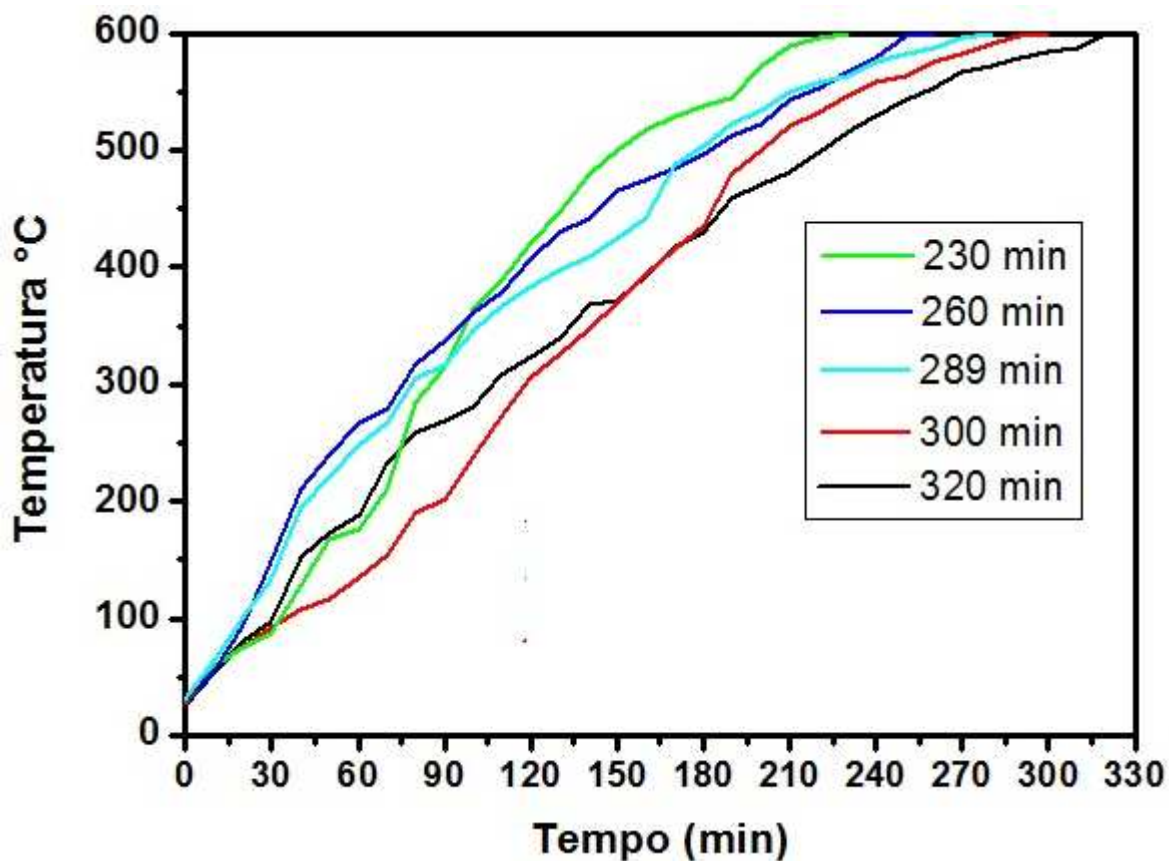
As medidas de raios – X foram realizadas variando o 2θ de 0 a 100 graus. O equipamento usado para as medidas de difração de raios-x foi o “Panalytical Modelo Xpert Pro MPD”, operando em 40kV x 40mA, com tubo de Co. As medidas de difração foram analisadas com a ajuda do software “Xpert HighScore Plus”. Os picos foram encontrados baseados na ficha cristalográfica 01-078-1063.

CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 – Curvas de Aquecimento do Forno

A Figura 23 mostra curvas de aquecimento do forno utilizado neste trabalho. Em todas as curvas usou-se uma determinada vazão da mistura ar combustível até que a temperatura do forno chega-se a 120°C, depois disso aplicou-se a vazão máxima suportada pelo forno.

Figura 23 - Curvas de aquecimento do forno utilizado neste trabalho.



Fonte: O próprio

A Figura 23 mostra que o forno a partir da temperatura ambiente, cerca de 30 °C, leva entre 230 e 320 minutos pra chegar a temperatura de sinterização dos filmes de SnO₂, 600° C.

7.2 – Resultados de Resistividade Elétrica.

A técnica para obtenção das resistências elétricas das amostras de filmes finos foi a técnica da medida direta da resistência elétrica de folha, com o auxílio de um ohmímetro comum. Oito filmes finos de dióxido de estanho foram obtidos cujas medidas de caracterização elétrica estão listadas a seguir:

Quatro filmes de SnO_2 foram feitos utilizando uma concentração **A (99,15% de SnCl_2 + 0,85 de $\text{NH}_4\text{:F}$)** de reagentes, os outros quatro com uma concentração **B (98,32% de SnCl_2 + 1,68% de $\text{NH}_4\text{:F}$)**. Testes de resistividade elétrica foram realizadas nos oito filmes e listadas na Tabela 1 e Tabela 2. Todas as resistências elétricas dos filmes são dadas na unidade de ohms por quadrado de área, ($\Omega/\square$).

Tabela 1 – Resistências Elétricas dos Filmes Finos De $\text{SnO}_2\text{:F}$ produzidos com concentração de reagentes **A**.

Amostras de Filmes de SnO_2	Resistência Elétrica
Amostra 1	20,3 $\text{k}\Omega/\square$
Amostra 2	26,7 $\text{k}\Omega/\square$
Amostra 3	33,2 $\text{k}\Omega/\square$
Amostra 4	33,3 $\text{k}\Omega/\square$

Tabela 2 – Resistência Elétricas dos Filmes Finos De $\text{SnO}_2\text{:F}$ produzidos com concentração de reagentes **B**.

Amostras de Filmes de SnO_2	Resistência Elétrica
Amostra 5	243 $\Omega/\square$
Amostra 6	281 $\Omega/\square$
Amostra 7	492 $\Omega/\square$
Amostra 8	494 $\Omega/\square$

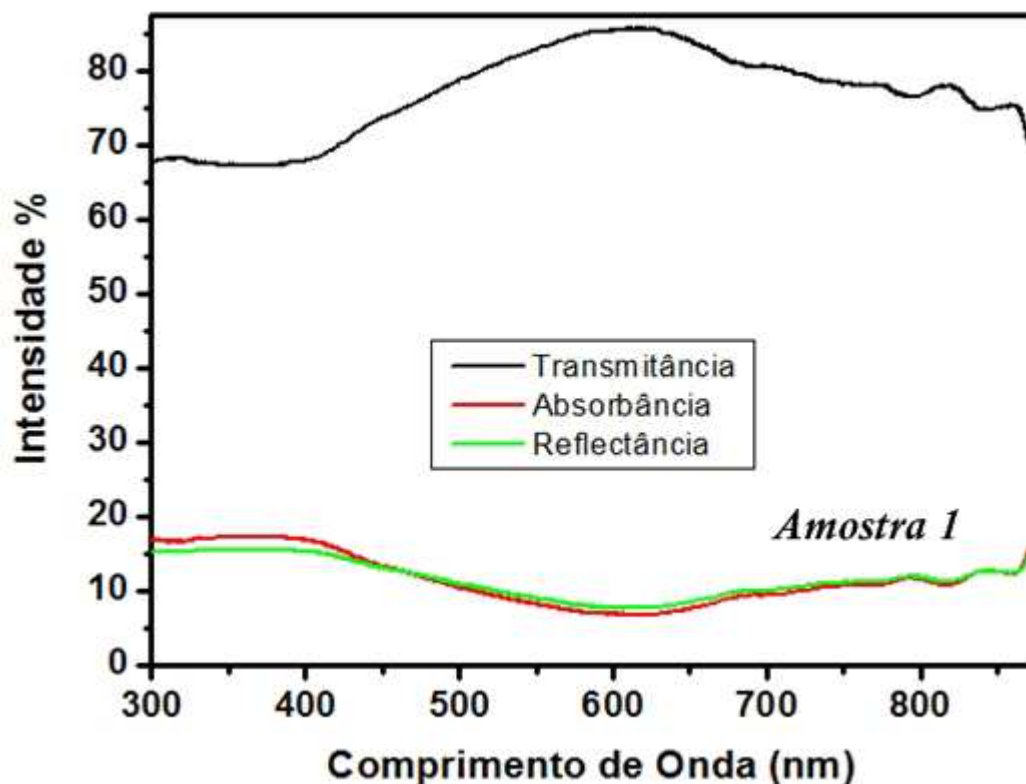
Os filmes fabricados com a concentração de reagentes **A** obtiveram uma resistência elétrica muito alta, entre 20,3 $\text{k}\Omega/\square$ e 33,3 $\text{k}\Omega/\square$, isso ocorreu devido a baixa concentração de flúor na composição dos filmes. Já nas amostras fabricadas com a concentração **B** de reagentes as resistências elétricas dos filmes finos diminuíram

consideravelmente, girando em torno de $243 \Omega/\square$ a $494\Omega/\square$, isso ocorreu devido ao aumento da concentração de flúor na composição dos filmes finos. As resistências elétricas dos filmes finos de SnO_2 ainda podem ser diminuídas modificando as concentrações dos reagentes e melhorando o sistema operacional do forno utilizado no projeto.

7.3 – Resultados de Transmitância óptica, absorbância e refletância.

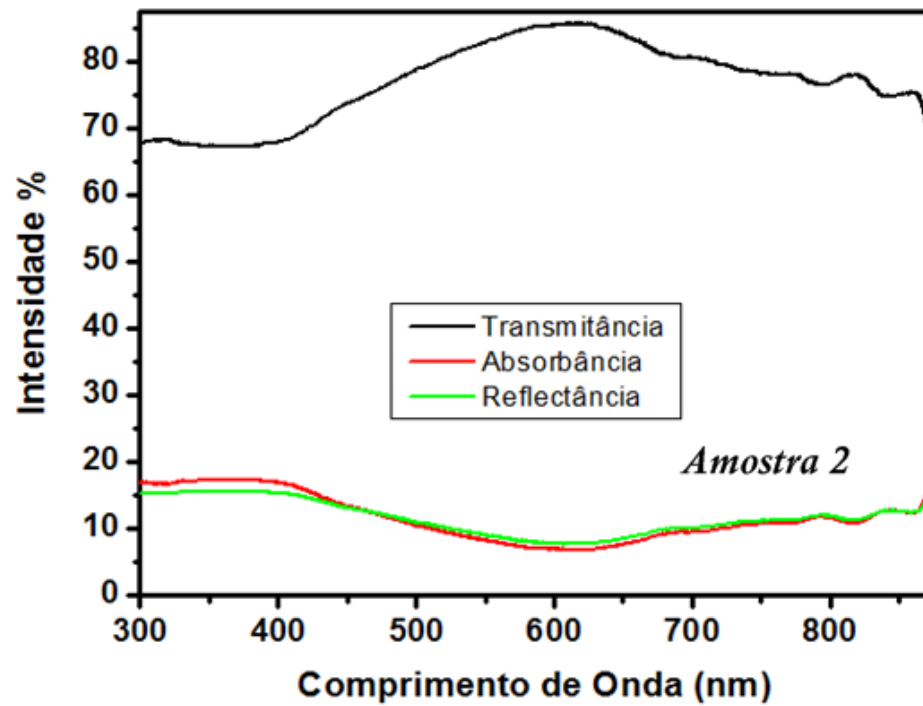
As Figuras 24 a 31 mostram os resultados dos testes de transmitância óptica, absorbância e refletância realizados nas oito amostras de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ produzidas neste trabalho. Os gráficos mostram que as transmitâncias ópticas de todos os filmes finos produzidos ficaram acima de 60% no espectro visível com alguns em torno de 80% de transmissão da luz. Da literatura esses resultados estão bem próximos ao que tem sido obtido por outros pesquisadores (MAGALHÃES, 2006) Já a absorbância e refletância dos filmes ficaram abaixo de 15% em todos os filmes mostrando que a maior parte da luz é transmitida através dos filmes finos.

Figura 24 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 1



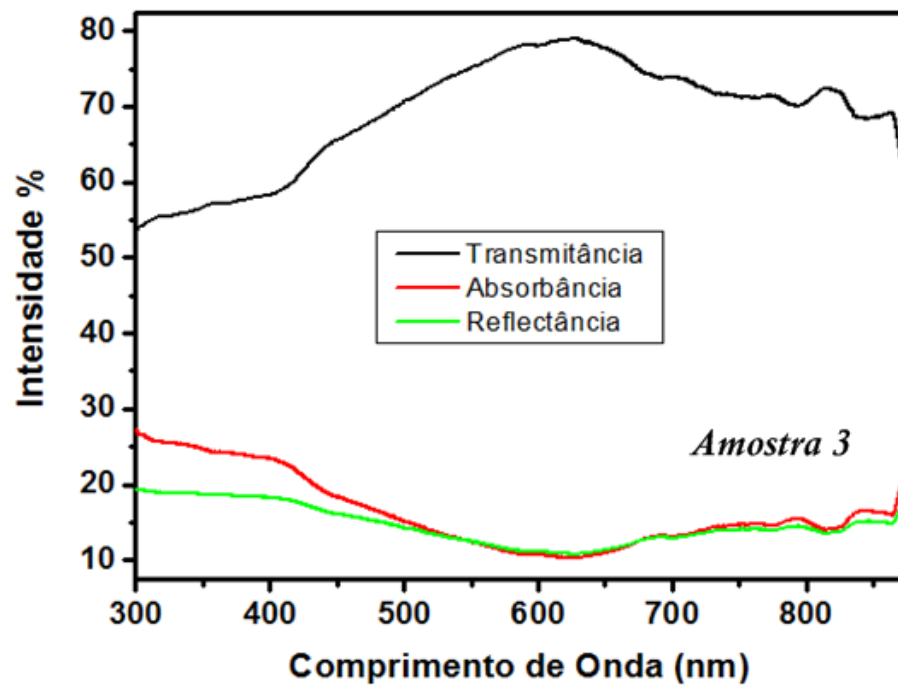
Fonte: O próprio

Figura 25 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 2



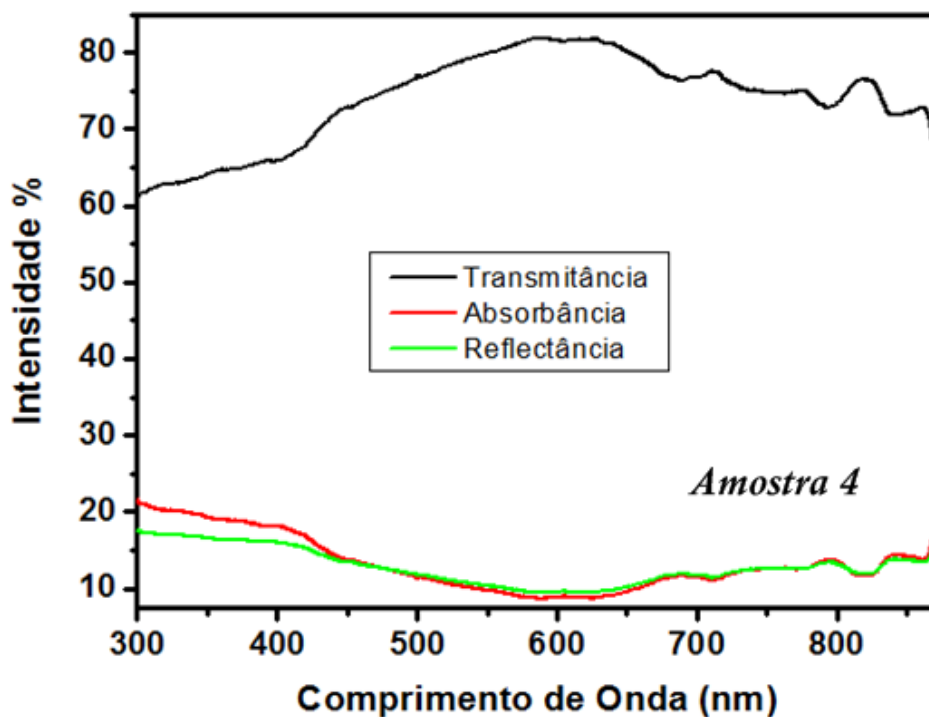
Fonte: O próprio

Figura 26 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 3



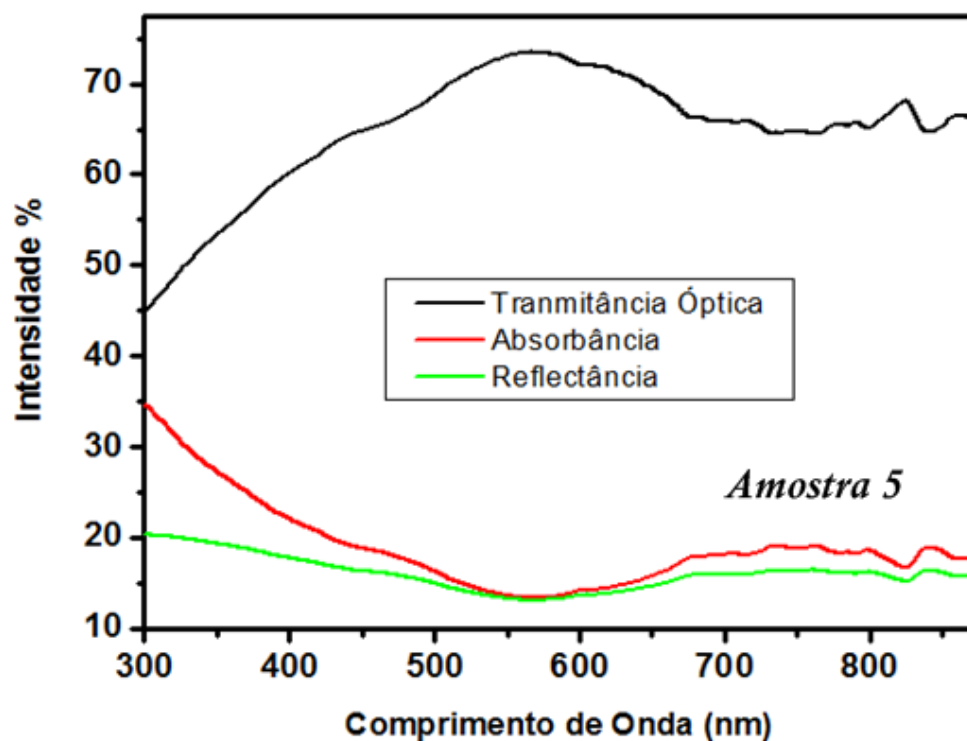
Fonte: O próprio

Figura 27- Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 4



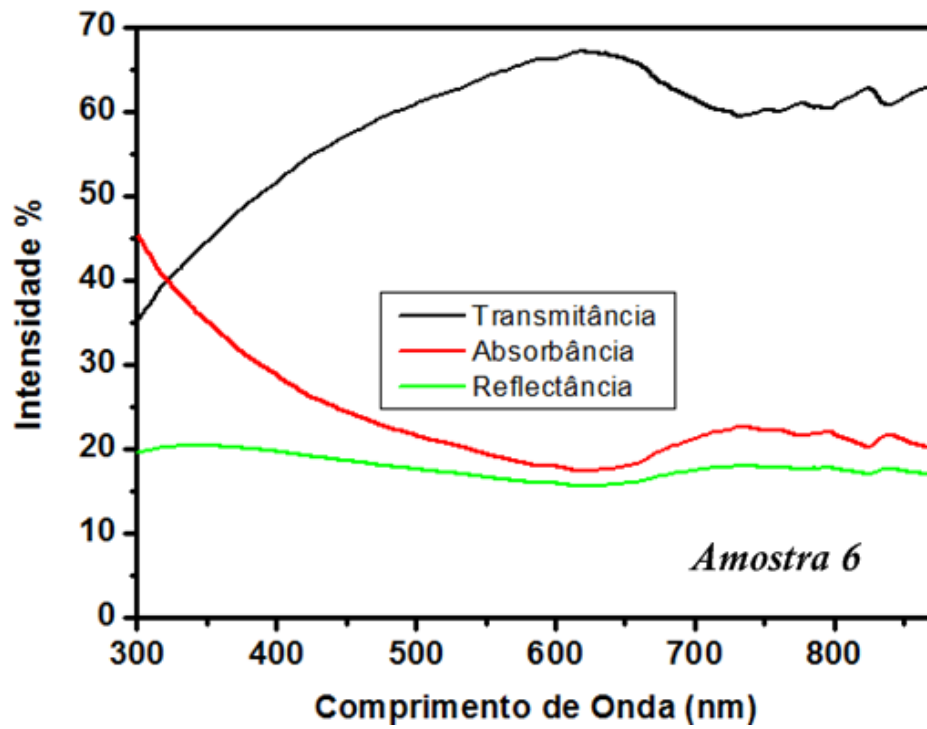
Fonte: O próprio

Figura 28 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 5



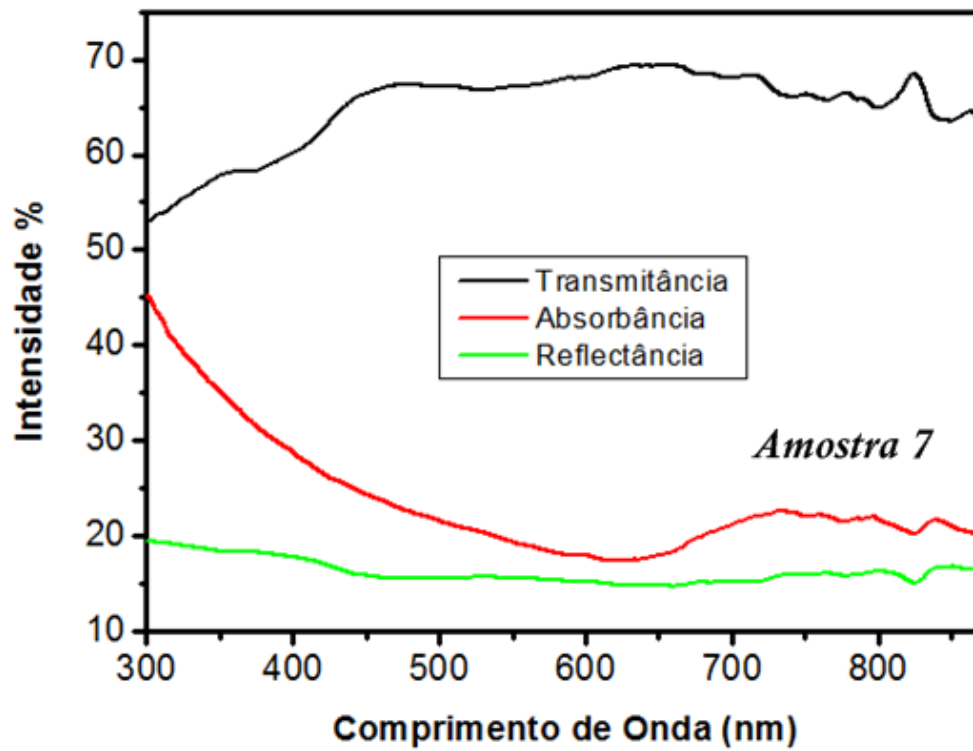
Fonte: O próprio

Figura 29 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 6



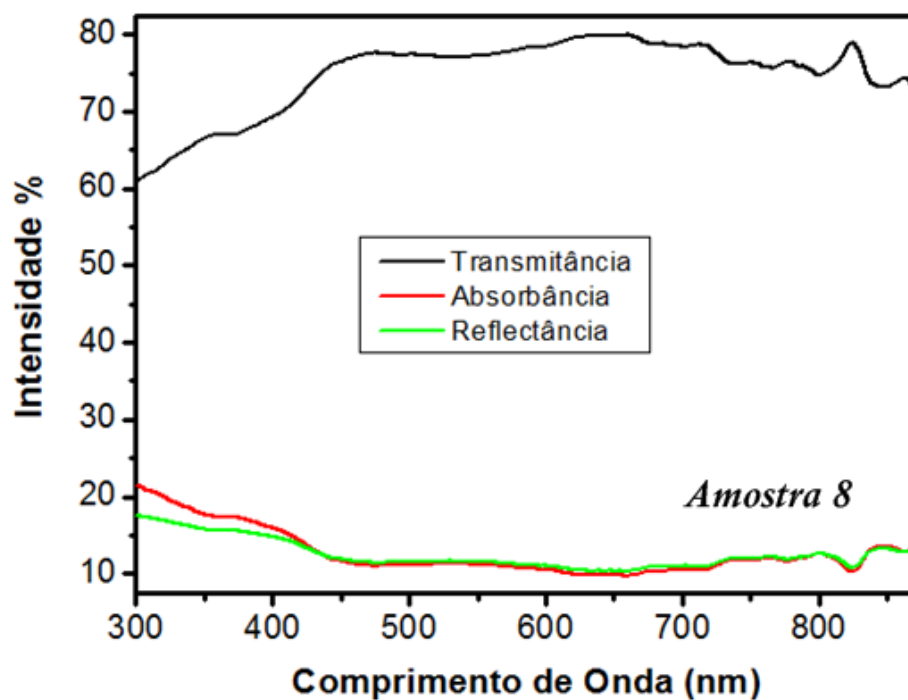
Fonte: O próprio

Figura 30 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 7



Fonte: O próprio

Figura 31 - Absorção, Reflexão e Transmissão da amostra 8



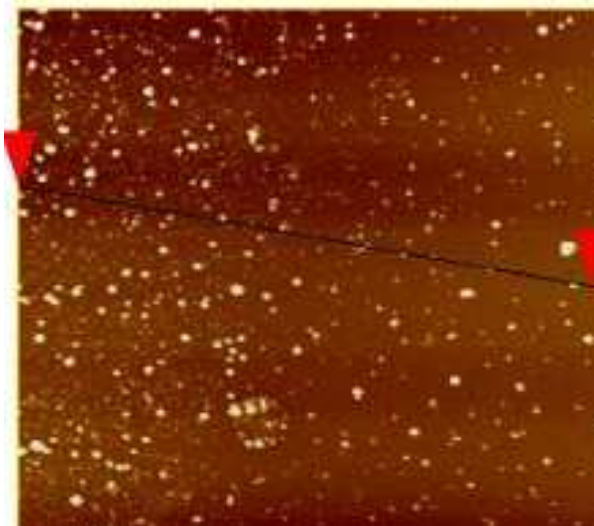
Fonte: O próprio

7.4 – Resultados de Microscopia de Força Atômica.

Imagens de microscopia de força atômica foram realizadas com o fim de determinar a espessura média dos filmes de SnO_2 . Escolheu-se a Amostra 5 para realização das imagens por apresentar a menor resistência elétrica por quadrado de área. A Figura 32 mostra uma visão superficial de uma interface vidro-filme fino de SnO_2 :F. A Figura 33

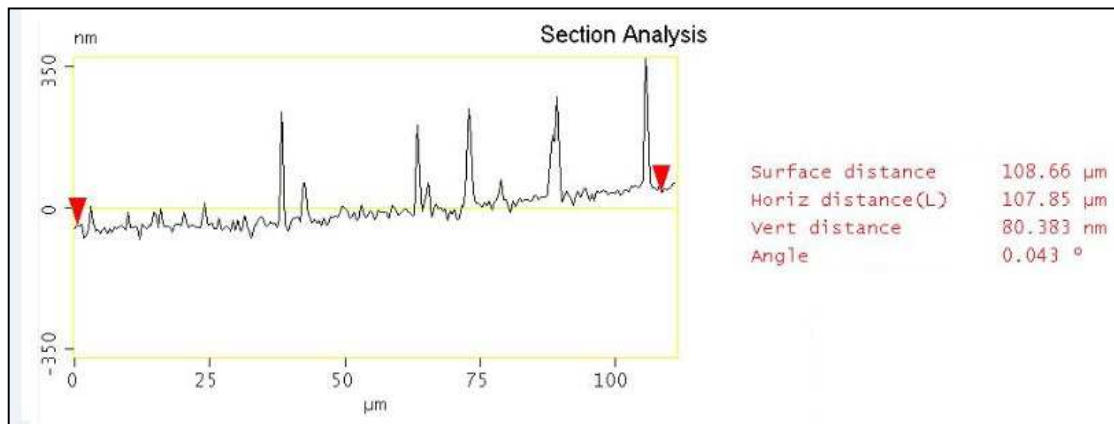
mostra uma análise da secção transversal do filme fino. Nela pode-se notar que a espessura media do filme produzido gira em torno de 80,383 nm.

Figura 32 - Interface Vidro – Filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$.



Fonte: O próprio

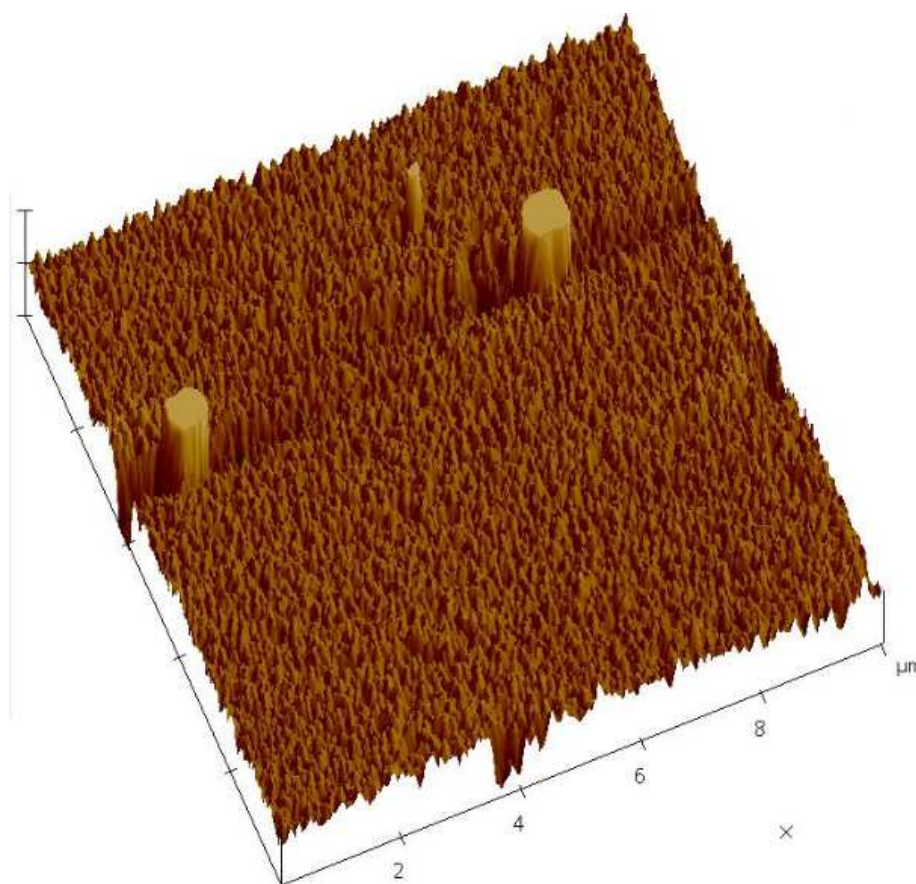
Figura 33 - Análise da Secção transversal do filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$, amostra 5.



Fonte: O próprio

A Figura 34 mostra uma visão topográfica da amostra analisada.

Figura 34 - Visão topografia do filme fino de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ (amostra 5)



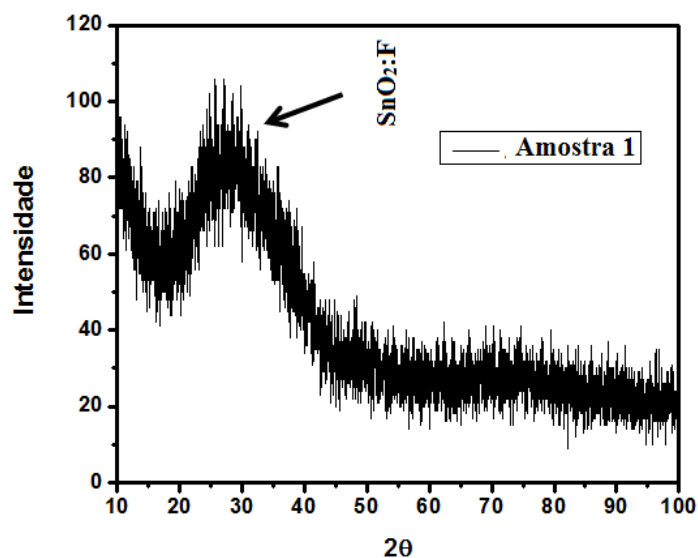
Fonte: O próprio

A imagem mostra que o filme possui regiões homogêneas com algumas falhas na superfície. Essas falhas prejudicam a condutividade do filme fino aumentando sua resistência à passagem da corrente elétrica.

7.5 – Resultados de Difração de Raios-x

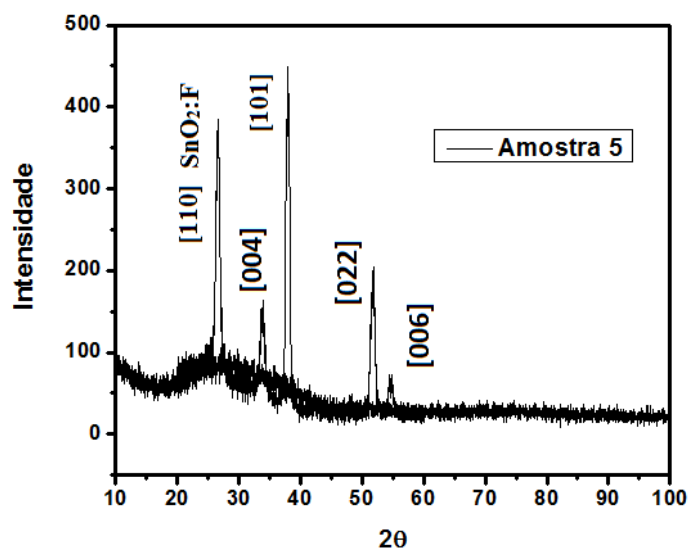
Testes de difração de raios-X foram realizados nos filmes finos de SnO_2 . Os testes foram feitos nas amostras de 1 a 4 obtidas com a concentração de reagentes **A** e nas amostra 5 a 8 obtidas a partir da concentração de reagentes **B**. As Figuras 35 e 36 mostram os resultados de raios-x das amostras 1 e 5. As amostras 1 e 5 foram escolhidas por apresentar melhores resultados em seus grupos.

Figura 35 – Difração de Raios-x, amostra 5.



Fonte: O próprio

Figura 36 – Difração de Raios-x, amostra 5.



Fonte: O próprio

As figuras 35 e 36 mostram picos característicos da formação do SnO₂. Da literatura, o pico da figura 35 é resultado da estrutura amorfa do filme de SnO₂ (Y. Caglar, 2007). Nas amostras de 1 a 4 obtidos a partir da concentração de reagentes A não houve a formação de estrutura cristalina. Já as amostras de 5 a 8, ocorreu um pico característico da estrutura cristalina dos filmes de SnO₂, como mostra a figura 36 (SENTANI, 2008, KI YOUNG KIM, 1999). Os outros picos são devido a impurezas nas amostras e devido o substrato de vidro.

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de dióxidos de estanho dopados com flúor pela técnica de spray pirólise, utilizando um forno que dispõe da tecnologia de combustão em meios porosos, adaptado para tal finalidade.

Foi possível determinar a melhor maneira de operação do forno para que o mesmo alcançasse a temperatura de sinterização dos filmes de forma mais eficientemente possível.

O sistema de spray pirólise montado no forno funcionou de forma eficiente, permitindo a deposição dos filmes finos de SnO_2

Os resultados de resistência elétrica mostraram a natureza semicondutora dos filmes finos produzidos neste trabalho. Os resultados de transmitância, absorbância e refletância mostraram a característica de boa transmissão da luz no espectro visível como se encontra na literatura.

Os resultados de raios-X mostraram a obtenção de filmes finos de SnO_2 com estrutura cristalina.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a superfície dos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ apresentaram boa homogeneidade com pequenas falhas que podem ser corrigidas em trabalhos futuros.

A elaboração de uma rota de obtenção de filmes finos de SnO_2 utilizando a tecnologia de combustão em meios porosos foi desenvolvida, necessitando de ajustes futuros

CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNALDO, J.B.V. BASTOS, J.C. CRESSONI, G.M. VISWANATHAN, “TiO₂ dye sensitized solar cells”, 2005.

ALBERS, F. G. MELCHIADES, R. MACHADO, J. B. BALDO, A. O. BOSCHI. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction, S. José dos Campos, SP, 2002.

BOUZIDI, N. BERRAMDANE, A. NAKRELA, C. MATHIEU, B. KHELITA, R. DESFEUX, A. DA COSTA, Materials Science and Engineering, B95, 141, 2002.

BINNIG, QUATE, C. F. GERBER, C. Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., v.56, n. 9, p. 930-933, 1986.

CONTARIN, F., “Porous medium reciprocal flow burner with heat extraction”, Thesis submitted for partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, 2001.

BÉLANGER, J. P. DODELET, B. A. LOMBOS, J. I. DICKSON, J. ELECTROCEM. Soc. 132 (1985) 1398

CAGLAR, S. ILICAN, AND M. CAGLAR, Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO₂ thin films. The European Physical journal B, Eskisehir, Turkey, 2007.

CHEN, Y. LIOU, T. J. WU AND J. Y. CHEN, Appl. Phys. Lett. Vol. 85, No. 10, September 2004.

CHIANG, J. F. WAGER, R. L. HOFFMAN, J. JEONG, D. A. KESZLEG, Appl. Phys. Lett. 86, 013503 2005.

DYER, J. R. “Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos”. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1969.

ELANGO VAN, E.; SHIVASHANKAR, S.A.; RAMAMURTHI, K. “Studies on Structural and electrical properties of sprayed SnO₂: Sb films.” Journal of Crystal Growth, v.276, n. 1-2, p.215-21, 2005.

EDERTH, A. HULTAKER, P. HESZLER, G. A. NIKLASSON, C. G. GRA NQVIST, A. VAN DOORN, C. VAN HAAG, M. J. JONGERIUS, D. BURGARD, SMART MATER. STRUCT. 11 (2002) 675-678 62.

FANTINI, I. TORRIANI, Thin Solid Films 138, 255 ,1986.

FERREIRA, ERNANDAO SILVA. Filmes finos de Brometo de Tálcio (TlBr) produzidos por spray pyrolysis. Dissertação de Mestrado. Ribeirão Preto, 2005.

FORNARO, L. MUSSIO, L. YERMAN, S. MA, A. BURGER, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 458, 406, 2001.

LENZ G., Métodos Fotométricos. Biofísica, 1997.

GERALDO, L. V. DE ANDRADE SCALVI, E. A. DE MORAIS, C. V. SANTILLI, S. H. PULCINELLI, Materials Research, Vol. 6, No. 4, 451-456, 2003.

GREENE K. H., KREUTEL R.W., “Fiber optic transmission of wideband analog signals”, IEEE International Communications and Energy Conference, p.358361, 1980.

HAITJEMA, J. J. PH. ELLICH AND C.J. HOOGENDOORN, Solar Energy Materials 18, 283-297 1989.

HELING A. et al., Gas identification by modulating temperatures of SnO₂ based thick film sensors. Sensors and Actuators B: Chemical, V.58, p.4551, 1997.

HOLLAND, L., “Vacuum Deposition of Thin Films”, New York, Wiley, 492 1958.

HAO, S. A. STUDENIKIN, M. COCIVERA, Journal of Applied Physics, 90, No 10, 2001.

KIM AND A. PIQUÉ, Appl. Phys. Lett. 84, 218 2004.

KIM, G.P. KUSHTO, R.C.Y. AUYEUNG, A. PIQUÉ, “Optimization of F-doped SnO₂ electrodes for organic photovoltaic devices”, Appl Phys A 2008 93: 521–526 DOI 10.1007/s00339-008-4756-z

KI YOUNG KIM, Preparation of nanosize SnO₂ particles in an aerosol reactor by pyrolysis of tetra-n-butyl tin. Journal Of Materials Science **34**, Suwon City, Korea, 1999.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series III/17f, 1975.

LUO, Z. TAN, Journal de Physique C5, 773, 1989.

MAGALHÃES, ÉVERTON CARLOS S., Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor. Dissertação, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2006.

MATOS. F. “Modelamento computacional do comportamento de células fotovoltaicas baseado nas propriedades físicas dos materiais”, 2006, 125f., dissertação de mestrado – Mestrado em engenharia elétrica, Pós-Graduação em Engenharia Elétrica – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

MATEI GHIMBEU, R.C. VAN LANDSCHOOT, J. SCHOONMAN , M. LUMBRERAS, “Preparation and characterization of SnO₂ and Cu-doped SnO₂ thin films using electrostatic spray deposition (ESD)”, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 207–213

MARUYAMA, K. TOBATA, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4282

MULLA, H. S. SONI, V. J. RAO AND A. P. B. SINHA, J. Mater. Sci., 21, 1280-1288, 1986.

PADILHA A., “Materiais de engenharia microestruturas e propriedades.” Curitiba – PR, Hermus livraria, distribuidora e editora s.a., pag. 11-19, 2000.

RAKHSHAMI, Y. MAKDISI, AND H. A. RAMAZANIYAN, J. Appl. Phys. 83 (2), 1998

ROBERTSON, J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 4767-4776, 1979.

STJERNA, Electrical and Optical Properties of Doped Tin Oxide Films, Tese de Doutorado, Department of Physics, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Gotemburgo-Suécia, 1992.

STUDENIKIN, Nikolay Golego Michael Cocivera, Journal of Applied Physics, 84, No 4, (1998)

SENTANI, FRANCIANI CASSIA, Preparação e caracterização de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ pelo processo Sol Gel. Dissertação, 85fl. São Paulo, 2008.

SOUZA. L., “Estudo teórico-experimental de uma caldeira de queimado poroso recíproco aplicada ao biogás”, 2009, 176f., dissertação de mestrado – Mestrado em Engenharia mecânica, Pós – Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE COMPONENTS OF AN ATOMIC FORCE MICROSCOPE (AFM). Disponível em <http://www.geobacter.org/images/jpg/AFMdiagram.jpg>. Acesso em 23/02/2012 às 17h46minh.

SZE S.M., “Semiconductor devices physics and technology”, Ed.2, Editora John Wiley & Sons, Hoboken, 2001.

TANAKA T. P., MAEDA M., TANAKA M., “Optimization of fiber optic data way systems, Proceeding” – IEEE International Symposium on Circuits and Systems, V.3, p.931, 934, 1980.

TERRIER C. et al, “Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the solgel method”. Journal of Sol-Gel Science and Technology, V.10, n.1, p.7581, 1997.

THANGARAJU, B. “Structural and electrical studies on highly conduction spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ precursor”, Thin Solid Films. V.402.n.1-2.p.71-78. 2002.

TRIMIS, D.; DURST, F.; PICKENÄCKER, O.; PICKENÄCKER, K., “Porous Medium Combustor versus Combustion Systems with Free Flames”, ISSHTEEC '97, Guangzhou, China, (1997). pp. 339-345.

VIEGAS, C., “Dosimetria *in vivo* com uso de detectores semicondutores e termoluminescentes aplicada ao tratamento de câncer de cabeça e pescoço”, 2003, 70 pag., dissertação (mestrado em ciências) – Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

WILLIAM M. BARCELLOS, LUÍS CARLOS O. SOUZA, JOÃO J. HILUY FILHO, ÉLTON L. Q. BANANEIRA, ISAAC H. V.BESERRA, “Combustão do gás natural em protótipo de caldeira não-convencional de queimador poroso”, 4º PDPETRO, Campinas, SP, 21-24 de Outubro de 2007.

WYCKOFF, Crystal Structures 2nd edition 1 Wiley, London, 1963.

RAY S.C., KARANJAI M. K., DASGUPTA D., Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip coating technique. Surface and Coatings Technology, V.102, n.1, p.7380, 1998.

ZAKRZEWSKA K., RADECKA M., TiO₂ – “SnO₂ system for gas sensing — Photodegradation of organic contaminants”. Thin Solid Films, V.515, n.23, p.8332 8338, 2007.