



FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADOS COM FLÚOR PREPARADOS VIA DEPOSIÇÃO POR PIRÓLISE E RADIAÇÃO INFRATERMELHA PARA APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA

FLUORINE-DOPED TIN OXIDE FILMS PREPARED BY SPRAY PYROLYSIS AND INFRARED RADIATION FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATION

Francisco M. Lima^{1,2}, Vanja F. Nunes³, Matheus S. Teixeira^{1,3*}, Juliana S. do
Nascimento³, Daniel de C. Girão¹, Janaína S. Rocha¹, Ana F. L. Almeida³ e
Francisco N. A. Freire³.

1 - Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). Fortaleza, CE, Brasil.

2 – Centro Universitário Maurício de Nassau (UNINASSAU). Fortaleza, CE, Brasil.

3 - Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza, CE, Brasil.

matheusegundo@alu.ufc.br

RESUMO

Fornos mufla com resistências elétricas expostas são comumente utilizados em atividades de pesquisa, porém devido ao fato de terem seus elementos de aquecimento (resistências) expostos no interior da câmara a ser aquecida limita o uso deles a ambientes que não apresente agentes corrosivos. O uso de aquecimento por infravermelho no processamento e obtenção de materiais tem adquirido nos últimos anos crescente interesse por parte de diversas áreas do conhecimento como a química e a engenharia de materiais. Resistências cerâmicas infravermelhas têm sido fabricadas visando à aplicação na pesquisa e na indústria e tem-se mostrado de interesse dado a boa eficiência de aquecimento e proteção contra agentes corrosivos. O presente trabalho reporta o sistema de isolamento térmico, monitoração e controle de temperatura para o uso de energia infravermelha, feito a partir de um forno mufla resistivo convencional, capaz de efetuar síntese, usando técnica deposição por pirólise, de filmes de dióxido de estanho dopado com flúor sobre substrato. O produto apresenta transmitância aproximadamente 70 % (700nm-800nm) e resistividade de filme de 6-9 $\Omega/\square$. Isso indica material adequado para aplicação fotovoltaica.

Palavras-chave: fornos, infravermelho, dióxido de estanho, fotovoltaica.

ABSTRACT

Muffle furnaces with exposed electrical resistances are commonly used in research activities, however, due to the fact that their heating elements (resistances) are exposed inside the chamber to be heated, their use is limited to environments that do not contain corrosive agents. The use of infrared heating in the processing and obtaining of materials has acquired increasing interest in recent years from various areas of knowledge such as chemistry and materials engineering. Infrared ceramic resistors have been manufactured for application in research and industry and have shown interest due to their good heating efficiency and

protection against corrosive agents. The present work reports the thermal insulation, monitoring and temperature control system for the use of infrared energy. By system made from a infrared resistive muffle furnace and use of spray pyrolysis, it capable of carrying out synthesis of fluoride-doped tin dioxide films on substrate with transmittance about 70% (700nm-800nm) and film resistivity of 6-9 $\Omega/\square$. This indicates suitable material for photovoltaic application.

Keywords: *furnace, infrared, tin dioxide, photovoltaic.*

INTRODUÇÃO

Entre as técnicas de produção de materiais que usa a rota de aquecimento, há a técnica de *spray pyrolysis*. Ela é considerada técnica para a produção em larga escala e tem sido usada na produção de óxidos condutores transparentes (OCT's) baseados em filmes de dióxido de estanho dopado com flúor para aplicação fotovoltaica [1]. A variação das propriedades estrutural, eletrônica e elétrica em função da dopagem do dióxido de estanho dopado tem sido estudada [2].

No processo de aquecimento resistivo, a resistência elétrica age como uma força no sentido oposto ao deslocamento dos elétrons e energia é dissipada no elemento resistivo na forma de energia térmica. Diferentemente do aquecimento resistivo, o aquecimento por infravermelho é baseado na radiação infravermelha, a partir de uma fonte, que interage com a estrutura interna da amostra, aumentando assim a temperatura da amostra [3]. A energia infravermelha é a energia radiante que atravessa o espaço na forma de ondas eletromagnéticas. A maior parte da energia radiante ocorre ao redor de um comprimento de onda específico que depende da temperatura do corpo.

O aquecimento por infravermelho envolve a exposição do material à radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda entre a região visível e as micro-ondas, em que o material é aquecido pela absorção de energia infravermelha [3-5]. O aquecimento da amostra, feito tanto no interior quanto no seu exterior, por meio dos fenômenos térmicos da radiação e da convecção, eleva taxa de calor comparado ao aquecimento convencional.

O aquecimento por infravermelho é uma transmissão de calor por radiação que produz determinada vibração nas ligações intra e intermoleculares dos componentes das amostras que se traduz no incremento da temperatura, permitindo um rápido processo de aquecimento. A energia infravermelha provê a transferência de calor sem contato entre a fonte de calor e o material de trabalho.

A energia infravermelha pode ser refletida ou pode ser transmitida. Na maioria das aplicações a energia que é refletida ou transmitida não aquece a área de trabalho diretamente e pode ser perdida completamente do processo. O sistema de isolamento térmico permite que a energia não absorvida pelo material seja usada para aquecimento, pelos fenômenos de condução e convecção.

Entre as técnicas de produção de materiais na forma de filmes, há técnicas tais, como deposição química a vapor, evaporação reativa, *magnetron sputting*, sol-gel, precipitação controlada e *spray pyrolysis* [6-11]. A técnica de *spray pyrolysis* é simples que pode ser usada para a produção de materiais para produção de eletricidade fotovoltaica [1]. Neste contexto, este trabalho visa à combinação de um sistema de aquecimento por infravermelho e deposição via pirólise (*spray pyrolysis*) para produção de filmes de dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Há caracterizações elétrica, óptica e estrutural para avaliar o potencial do produto para aplicação fotovoltaica.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de isolamento térmico, monitoração e controle de temperatura para o uso de energia infravermelha consistem de adaptações efetuadas em um forno mufla resistivo e uso de uma resistência cerâmica infravermelha. O forno mufla resistivo é do modelo EDG F-1800 e a resistência cerâmica é do modelo HIGHER 220V/ 500W, disponíveis no mercado. As adaptações consistem em: a) substituição das duas resistências originais do forno que estavam danificadas por uma única resistência cerâmica infravermelha, b) conectar os fios condutores da resistência no circuito eletrônico do forno de forma a fazer o forno funcionar com apenas uma resistência, c) colocar tijolos refratários como suporte para dispor a resistência na posição horizontal e de forma a permitir retirar e colocar o material na câmara, d) fechar com lã de rocha os orifícios usados para conectar as resistências ao circuito eletrônico do forno.

A preparação de vidros condutores de dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) neste trabalho é feita pela técnica *spray pyrolysis*. A solução química precursora ou solução “spray” consiste em: a) 1,65g de fluoreto de amônio (NH_4F) dissolvido a temperatura ambiente em 25 mL de água deionizada, b) 10g de cloreto de estanho II dihidratado ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 25 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e aquecimento à temperatura de 150°C por 30 minutos com agitação constante em um agitador magnético com rotação 4.

O vidro condutor é obtido através de *spray pyrolysis* da solução precursora ácido clorídrico-água contendo cloreto de estanho II dihidratado ($\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fluoreto de amônio (NH_4F) e substrato (vidro) aquecido a 600°C . O aquecimento do substrato é feito no forno mufla com resistência cerâmica infravermelha. Volume de 50 mL da solução precursora é aspergida sobre o substrato aquecido com o auxílio de aerógrafo de mistura interna conectado a um compressor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As resistências cerâmicas infravermelha são projetadas para operar com temperaturas inferiores a 700°C , este tipo de resistência proporciona aquecimento por radiação infravermelha de ondas médias e longas. Seu elemento de aquecimento (resistivo) é encapsulado em um corpo cerâmico e após receber uma camada de esmalte a resistência adquire proteção contra ataques químicos e umidade externa. Nos fornos resistivos convencionais os elementos de aquecimento são expostos ou semi-expostos, sem proteção contra ataques químicos e umidade externa. Com o uso da resistência cerâmica infravermelha do material dentro do forno ocorre tanto por energia infravermelha quanto pelos fenômenos de convecção e condução.

A partir da medição da temperatura na câmara tem-se que a temperatura de 600°C é atingida usando a resistência infravermelha. A medição da temperatura feita pelo termopar tipo K do forno mostra valor igual ao do termopar tipo K externo conectado ao multímetro digital VA-18B da PC Link, leitura de temperatura, colocado na câmara, próximo ao substrato, pela parte traseira do forno por onde os fios das outras resistências passavam. Nos fornos infravermelhos a transferência de calor é direcionada diretamente aos materiais. Nos fornos de condução e convecção, o calor é transferido primeiro para o ar no interior do forno, que é então transferido para o material.

Com o uso do dispositivo mencionado anteriormente, vidros condutores de $\text{SnO}_2\text{:F}$ são obtidos usando-se infravermelho como fonte de energia, Fig. 1. Neste trabalho, todos os vidros condutores são preparados pelo método de *spray pyrolysis*. A técnica *spray pyrolysis* por ser uma técnica de baixo custo e fácil utilização apresenta potencial para aplicação tanto sobre substratos de área grande como em produção em larga escala. O uso do método de *spray*

pyrolysis tem sido reportado na preparação de filmes finos tais como, SnO₂:F [1,7], CeO₂ [9], In₂O₃:Sn [11].

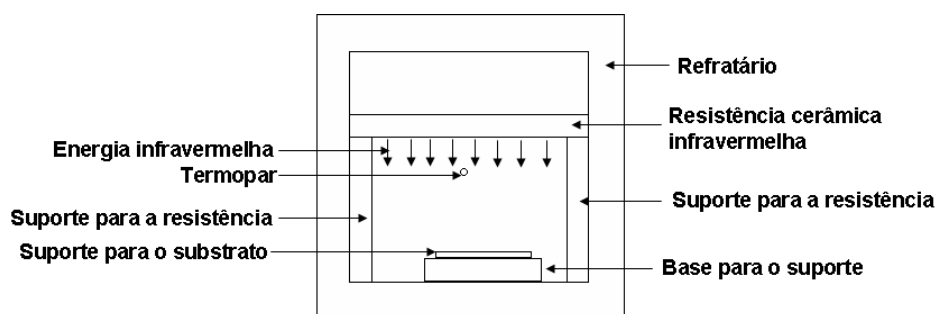


Fig. 1 - Estrutura do sistema de aquecimento usando infravermelho.

No processo de *spray pyrolysis*, o substrato aquecido fornece a energia térmica necessária para a decomposição térmica e subsequente recombinação das espécies, seguido por sinterização e recristalização do produto na forma de óxidos. Os demais produtos voláteis e o solvente escapam na fase vapor. O sistema de isolamento térmico do forno infravermelho permite que a energia não absorvida pelo material também seja usada para aquecimento, pelos fenômenos de condução e convecção. Como resultado, o material é aquecido tanto no interior quanto no seu exterior por meio dos fenômenos térmicos da radiação e da convecção, levando a uma alta taxa de calor comparado ao aquecimento convencional.

A indicação de formação de filmes finos condutores sobre substratos não condutores de maneira simples é determinada pela propriedade elétrica denominada resistividade de filme (R_{rf}), que é definida como sendo a razão entre resistividade elétrica do filme (ρ) e a espessura de filme (d). Ela é relacionada ao fenômeno de transporte de carga (elétrons) em filmes finos e pode ser estimada pelo uso do Método das Duas Pontas (MDP). Através do MDP é possível estimar a resistência de filme (R_{rf}) a partir da leitura da resistência elétrica (R) pelo multímetro e das dimensões do substrato que também correspondem às dimensões do filme. Em medidas efetuadas em filmes finos, a área é função da largura (b) e da espessura (d) do filme.

A resistência elétrica (R) também pode ser dada em função da resistividade elétrica (ρ), área (A) e comprimento do material (L), a Equação (1) define matematicamente a resistência elétrica e a Equação (2) define resistência de filme (R_{rf}).

$$R = \frac{\rho * L}{A} \quad (1)$$

$$R_{rf} = \frac{\rho}{d} = R \left(\frac{b}{L} \right) \quad (2)$$

A partir de Equação (2) e usando MDP, as amostras de vidro condutor, isto é, filmes de SnO₂:F depositados sobre o vidro; com dimensões ($L \times b$) de 2,6 cm x 2,6 cm, apresentam resistência de filme (R_{rf}) variando entre 6 até 9 $\Omega/\square$. Filmes finos têm sido aplicados como eletrodos em células solares, detector de gás, refletor de calor e uma variedade de aparelhos eletro-ópticos [12-14]. Há eletrodos transparentes baseado em SnO₂:F feitos usando a técnica *spray pyrolysis* com resistências de filme de 1,75 até 30 $\Omega/\square$ [7]. Os eletrodos de filmes finos SnO₂:F são comumente empregados em células de Grätzel [12, 13].

A resistividade de folha ou resistência de filme (R_{rf}) e a transmitância (Fig. 2) caracterizam as propriedades elétrica e óptica dos filmes, respectivamente. Materiais condutores e transparentes para serem utilizados em células solares fotovoltaicas, além de apresentar valores de R_{rf} baixos, devem apresentar transmitância na região visível do espectro

solar. O motivo é que essa região do espectro solar é comumente usada para conversão da energia solar em energia elétrica. A Fig. 2 mostra o gráfico da transmitância do vidro sem e com o filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$, regiões ultravioleta, visível e infravermelha.

Pela análise do gráfico, Fig. 2, o revestimento superficial do vidro pelo filme de $\text{SnO}_2\text{:F}$, apesar de diminuir inicialmente a transmitância do vidro para baixos comprimentos de onda, porém a medida que os comprimentos de onda aumentam a transmitância aumenta. Para o intervalo 700nm-800nm a transmitância pode ser considerada aproximadamente 70%.

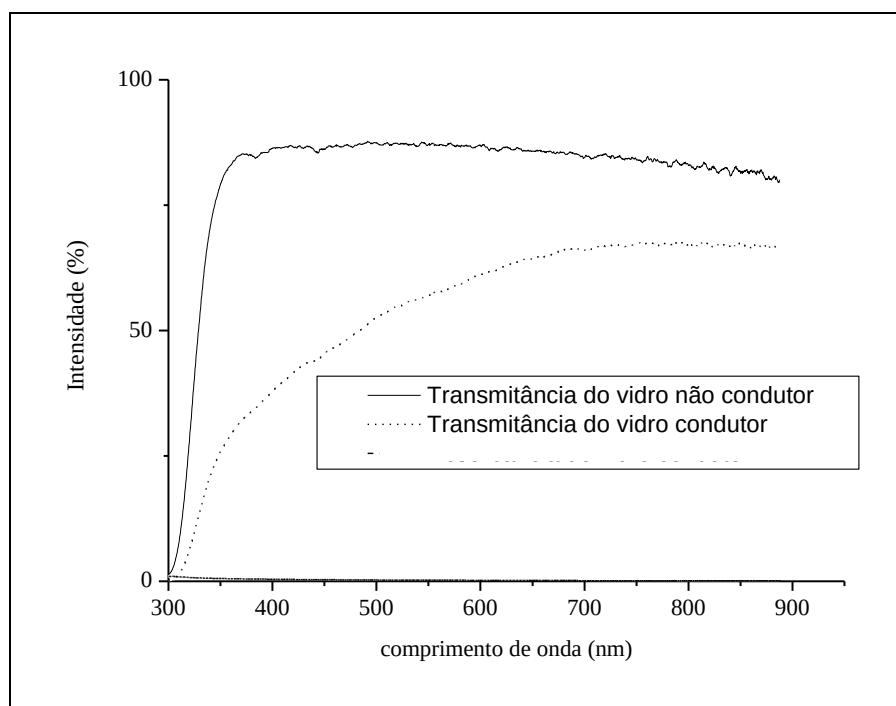


Fig. 2 - Transmitância.

No estudo de aplicação de vidros condutores em células fotovoltaicas, além das caracterizações elétricas e ópticas, a caracterização por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são técnicas que ajudam na análise do produto. DRX (Fig. 3) permite conhecer a estrutura cristalina dos filmes. A imagem de MEV (Fig. 4) permite conhecer o estado superficial do filme.

A menor intensidade de difração (picos menores) nos planos cristalográficos (101) e (200) comparada à intensidade do plano cristalográfico (110) indica que o flúor está ocupando vacâncias de oxigênio e o comportamento inverso está relacionado com a ocupação de flúor em posições intersticiais na rede em $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [14]. Pelo difratograma da Fig. 3 pode-se inferir que nos filmes de $\text{SnO}_2\text{:F}$ depositados por *spray pyrolysis* sobre vidro, apresentam flúor tanto ocupando vacâncias de oxigênio quanto posições intersticiais na rede. Há também orientações cristalográficas preferenciais nos planos (211) e (311).

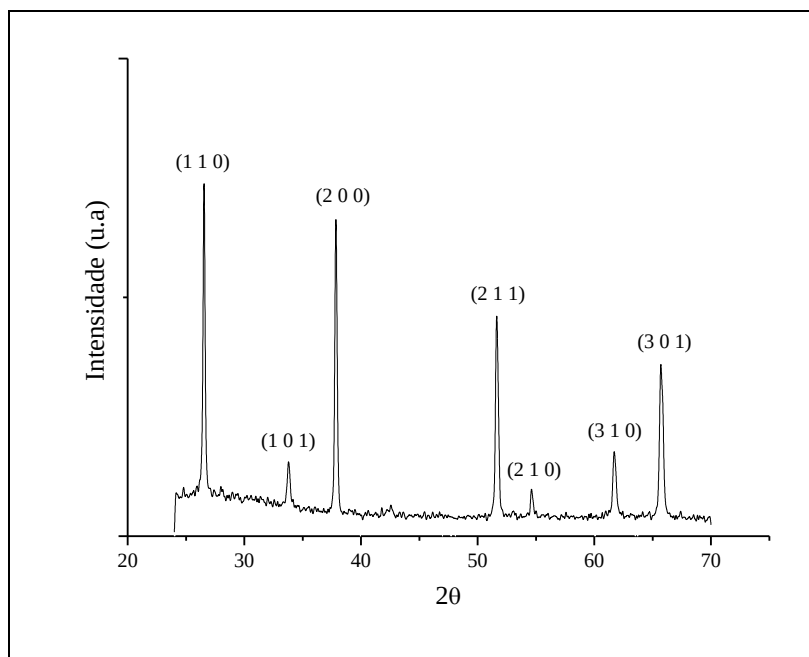


Fig. 3 - Difratoograma de DRX.

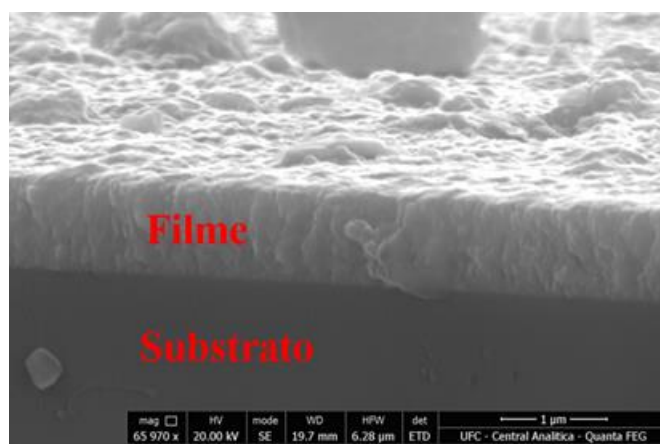


Fig. 4 - Imagem via MEV.

Os valores de transmitância e de resistência de filme apresentados pelos vidros condutores produzidos neste trabalho apresentam condições de aplicabilidade destes vidros em células fotovoltaicas. Maiores valores de transmitância e menores valores de resistência de filme têm potencialidade de serem alcançados com estudos futuros visando o melhoramento das condições de operação. O emprego da solução precursora adotada neste trabalho e o uso da técnica *spray pyrolysis* com o aquecimento do substrato por radiação infravermelho, apresenta potencialidade para fabricação de vidros condutores bons e de custo baixo.

CONCLUSÕES

As análises por transmitância nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, bem como resistência de folha (R_{rf}) revelam a boa qualidade óptica e elétrica dos filmes finos de $\text{SnO}_2:\text{F}$. Os resultados obtidos pela interação calor/infravermelho/material, mostra que o uso da tecnologia de radiação infravermelha como fonte de energia para síntese e processamento de filmes finos apresenta potencial relevante. Isso mostra que é viável a continuação e o estudo de

outros materiais por esta técnica, bem como o desenvolvimento de equipamentos similares que se preste a obtenção de outros materiais.

O uso do forno infravermelho possibilita a utilização de infravermelho na preparação de filmes finos e o estudo do uso da energia infravermelha na síntese e processamento de materiais não suscetíveis ao infravermelho. Este fato amplia o número os materiais e substâncias que podem ser sintetizadas e processadas usando radiação infravermelha como fonte de energia.

REFERÊNCIAS

- [1] PINHEIRO, X.L.; VILANOVA, L.; MESQUITA, D.; MONTEIRO, M.; ERIKSSON, J.A.M; BARBOSA, J.R.S.; MATOS, C.; OLIVEIRA, A.J.N.; OLIVEIRA,K.; CAPITÃO, J.; LOREIRO, E.; FERNANDES, P.A.; MENDES, A.; SALOMÉ, P.M.P.Design of experiments optimization of fluorine-doped tin oxide films prepared by spray pyrolysis for photovoltaic applications. *Ceram. Int.*,v. 49, n. 8, 2023.
- [2] MONDACA, F.; CALDERÓN, F.A.; CONEJEROS, S.; MTZ-ENRIQUEZ, A.I. The Structural, electronic, and electrical properties of phosphorus-doped SnO₂ transparent conducting oxide has been investigated. *Computational Materials Science*, v. 216, n. 5, 2023.
- [3] MENDONÇA, L. V. Termografia por Infravermelhos: Inspeção de Betão. *Revista Engenharia & Vida*, v. 1, n.16, 2005.
- [4] MANEA, S.; ILHA, K.; ROCCO, J. A. F. F. Termografia infravermelha: aplicações e defesa. *Revista UNIFA*, v. 20, n. 23, 2008.
- [5] MICHA, D. N.; PENELLO, G. M.; KAWABATA, R. M. S.; CAMAROTTI, T.; TORRELLY, G.; SOUZA, P. L. Enxergando no escuro: a física do invisível. *Física na Escola*, v. 12, n. 2, 2011.
- [6] GORDON, R.G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. *MRS Bulletin*, v.25, 2000.
- [7] ELANGO VAN, E.; RAMAMURTHI, K. Optoelectronic properties of spray SnO₂:F thin films for window materials in solar cells. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 5, n. 1, 2003.
- [8] FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. *Cerâmica*, v. 55, 2009.
- [9] CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; PAOLI, M. A. *Química Nova*, v. 28, n. 2, 2005.
- [10] SOUZA, J.; PAES Jr., H. R. Filmes finos de CeO₂ depositados por spray pirólise. *Revista Matéria*, v. 12, 2007.
- [11] RIVEROS, R.; ROMERO, E.; GORDILHO, G. Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO₂:F and In₂O₃:Sn thin films deposited by spray pyrolysis. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 3B, 2006.
- [12] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.4, n. 2, 2003.
- [13] PETER, L. M .The Grätzel cell: where next? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 15, 2011.
- [14] CANESTRARO, C. D. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos : estudo de camadas ativas e eletrodos. 2010, 192p. (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Paraná.