

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Diego Aparecido Carvalho Albuquerque

**INVESTIGAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DA INTERFACE DA  
HETEROJUNÇÃO  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$**

SOROCABA

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Diego Aparecido Carvalho Albuquerque

**INVESTIGAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DA INTERFACE DA  
HETEROJUNÇÃO SnO<sub>2</sub>/ZnO**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Eletrônicos e Fotônicos, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto.

SOROCABA

2019



Albuquerque, Diego Aparecido Carvalho

Investigação Morfológica E Elétrica Da Interface Da Heterojunção SnO<sub>2</sub>/ZnO / Diego Aparecido Carvalho Albuquerque, 2019.

73 f. : il.

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

Tese (Doutorado) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

ZnO, SnO<sub>2</sub>, camada transportadora de elétrons, célula fotovoltaica.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DIEGO APARECIDO CARVALHO ALBUQUERQUE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 29 dias do mês de abril do ano de 2019, às 00:00 horas, no(a) Anfiteatro da Unesp de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ do(a) Campus de Sorocaba / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS, Dr. MARCO AURÉLIO EUFLAUZINO MARIA do(a) Faculdade de Engenharia / FACENS, Dra. RITA DE CASSIA CIPRIANO RANGEL do(a) Instituto Federal de São Paulo, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de DIEGO APARECIDO CARVALHO ALBUQUERQUE, intitulada **INVESTIGAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DA INTERFACE DA HETEROJUNÇÃO ZnO:/SnOx**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

*Investigação morfológica e elétrica da heterojunção SnO<sub>2</sub>/ZnO*

*Jose Roberto R. Bortolito*  
Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

*Tersio*  
Prof. Dr. TERSIO GUILHERME DE SOUZA CRUZ

*Marco Aurélio*  
Dr. MARCO AURÉLIO EUFLAUZINO MARIA

*Rita de Cassia*  
Dra. RITA DE CASSIA CIPRIANO RANGEL

*Nilson*  
Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha vida e pela capacidade de realizar este trabalho, que me proporcionaram inúmeros momentos felizes;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais (POSMAT) e ao ICTS/UNESP, pela infraestrutura que permitiu o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto pelo apoio e pela amizade que será eternamente lembrada;

Aos Profs. Drs. Nilson Cristino da Cruz, Elidiane Cipriano Rangel, Steven Frederick Durrant e Maria Lúcia Pereira Antunes pelo apoio e incentivo durante todos esses anos;

Aos meus amigos por sempre estarem ao meu lado e por acreditarem em meu potencial dando-me a coragem e o apoio necessário para o desenvolvimento deste trabalho;

À minha esposa Josiane Godoy Albuquerque, pela paciência, apoio e incentivo;

À minha família.

D. A. C. ALBUQUERQUE – **INVESTIGAÇÃO MORFOLÓGICA E ELÉTRICA DA INTERFACE DA HETEROJUNÇÃO SnO<sub>2</sub>/ZnO**. 2019. 59f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2019.

## Resumo

O presente trabalho apresenta o estudo da interface de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>). Foram investigadas propriedades morfológicas e elétricas a respeito desta heterojunção. A deposição dos filmes foi realizada através da técnica de *magnetron sputtering RF*. A morfologia de superfície foi investigada e caracterizada através de técnicas de perfilometria e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. O objetivo central desta pesquisa consiste em avaliar a interação SnO<sub>2</sub>/ZnO, uma vez que esse composto possui potencial para aplicações em células fotovoltaicas. Nessas aplicações o SnO<sub>2</sub> atua como camada transportadora de elétrons, que apresenta como principal efeito o aumento no tempo de recombinação do par elétron-buraco, gerado quando a célula fotovoltaica é submetida à incidência luminosa. Para a investigação foram depositados filmes de SnO<sub>2</sub> com diferentes espessuras sobre ZnO. Além disso, foram estudadas as propriedades eletrônicas do ZnO para garantir que este se comporta no trabalho como um óxido transparente condutivo (TCO do inglês *Transparent Conductive Oxide*), o que possibilita sua aplicação nas células fotovoltaicas. O sistema produzido apresentou características que indicam ser um material promissor para as aplicações citadas.

**Palavras chave:** ZnO, SnO<sub>2</sub>, camada transportadora de elétrons, célula fotovoltaica.

D. A. C. ALBUQUERQUE – **MORPHOLOGICAL AND ELECTRICAL INVESTIGATION OF THE SnO<sub>2</sub>/ZnO HETEROJUNCTION INTERFACE**. 2019. 59p. Thesis (PhD in Science and Technology of Materials). The Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2019.

## **Abstract**

This work presents the analysis of the interface between thin films of zinc oxide (ZnO) and tin oxide (SnO<sub>2</sub>). Morphological and electrical properties were investigated regarding this heterojunction. The deposition of the films was performed using the RF magnetron sputtering technique. The surface morphology was investigated and characterized by profiling and Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun Techniques. The main objective of this research is to evaluate the SnO<sub>2</sub>/ZnO interaction, since this compound has potential for applications in photovoltaic cells. In these applications the SnO<sub>2</sub> acts as a electron transport layer presenting as a main effect the increase in the recombination time of the electron-hole pair, generated when the photovoltaic cell is submitted to incidence of light. For this investigation SnO<sub>2</sub> films of different thicknesses were deposited on a reference ZnO film. In addition, the electronic properties of ZnO were evaluated to ensure that it behaves as a transparent conducting oxide (TCO), which enables its application in photovoltaic cells. The system produced presented characteristics that suggests it is a promising material for the aforementioned applications.

**Keywords:** ZnO, SnO<sub>2</sub>, blocking layer, solar cell.



## Lista de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura típica de uma célula fotovoltaica de perovskita.....	4
Figura 1.2. - (a) Processos de recombinação do elétron excitado. (b) Estrutura de uma célula fotovoltaica de perovskita com ETL. (adaptado de Cameron 2001) <sup>10</sup> .....	5
Figura 2.1 - Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica <i>rocksalt</i> , (b) estrutura cúbica <i>zinc blende</i> e (c) estrutura wurtzita (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).....	9
Figura 2.2 - Estrutura Wurtzita do óxido de zinco. <sup>15</sup> .....	9
Figura 2.3 - Estrutura tetragonal do tipo rutilo do óxido de estanho. <sup>15</sup> .....	10
Figura 2.4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma célula fotovoltaica de perovskita (adaptado de ALBRECHT, S. et al. 2016). <sup>30</sup> .....	13
Figura 2.5 - Célula fotovoltaica de perovskita em (a) e níveis de energia em (b). (imagem adaptada de Liu et. al.) <sup>38</sup> .....	15
Figura 2.6 - Processo de transição eletrônica do elétron pela camada compacta. ...	16
Figura 3.1 - Mecanismo físico do processo de transferência de momento e ejeção de material por sputtering (adaptado de Seshan, K.). <sup>50</sup> .....	20
Figura 3.2 - Esquema de câmara para sputtering reativo. (adaptado de Seshan K.) <sup>7</sup> .....	22
Figura 3.3 - Esquema de funcionamento da técnica de sputtering reativo r.f.. <sup>53</sup> .....	23
Figura 3.4 - Magnetron Sputtering. (adaptado de Chaves, M, 2018) <sup>54</sup> .....	24
Figura 3.5 - Espectro Típico de UV-VIS. <sup>56</sup> .....	29

Figura 3.6 - Arranjo experimental do método de quatro pontas. (adaptado de Chaves, M, 2014) <sup>54</sup> .....	31
Figura 4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra A (Filme de ZnO depositado sobre vidro) com magnificação de 50.000x	37
Figura 4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra E (Filme de SnO <sub>2</sub> /ZnO depositado por 30 min) com magnificação de 50.000x .....	37
Figura 4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra F (Filme de SnO <sub>2</sub> /ZnO depositado por 60 min) com magnificação de 50.000x .....	38
Figura 4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra G (Filme de SnO <sub>2</sub> /ZnO depositado por 90 min) com magnificação de 50.000x .....	38
Figura 4.5 - Diagrama do Modelo de Zonas de Sputtering proposto por Anders, 2010. <sup>59</sup> .....	40
Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra G Vista superior (Filme de SnO <sub>2</sub> /ZnO depositado por 90 min) com magnificação de 50.000x.....	42
Figura 4.7 – (a) Resultado de MEV-EDS indicando a estequiometria de SnO <sub>2</sub> dos filmes produzidos neste trabalho. (b) imagem da amostra apresentando a região de transição do ZnO e SnO <sub>2</sub> . .....	43
Figura 4.8 - Medidas de transmitância obtidas por UV-VIS das amostras A, E, F e G. ....	44
Figura 4.9 - Medidas de reflectância obtidas por UV-VIS das amostras A, E, F e G.	45

Figura 4.10 - Medidas de UV-VIS das amostras E e B. ....	46
Figura 4.11 - GAP óptico obtido para as amostras de A a D.....	48
Figura 4.12 - Disposição das sondas sobre as amostras para medidas de IxV. ....	52
Figura 4.13 - Diagramas I x V para as amostras (a) A, (b) E, (c) F e (d) G. ....	52

# Sumário

1 – CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	
1.1 - Motivação .....	1
1.2 - Relevâncias .....	6
1.3 - Objetivos.....	7
2 – CAPÍTULO 2 – REVISÃO TEÓRICA	
2.1 – Propriedades do óxido de zinco.....	8
2.2 – Propriedades do óxido de estanho (SnO <sub>2</sub> ) .....	10
2.3 – Células Fotovoltaicas e a utilização do SnO <sub>2</sub> como ETL.....	11
3 – CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	
3.1 – Sistema de Deposição dos Filmes Finos – Magnetron Sputtering (RF).....	18
3.2 – Deposição dos Filmes.....	24
3.2.1 – Preparo dos substratos para deposição .....	25
3.3 – Técnicas de Caracterização .....	26
3.4 – Espectroscopia UV-VIS-NIR .....	27
3.4.1 – Espectroscopia UV-Visível em filmes finos .....	28
3.5 – Perfilômetria.....	30
3.6 – Medidas Elétricas.....	30
3.6.1 – Medida da Resistividade dos filmes através do método de quatro pontas .....	31
3.6.2 – Espectroscopia de Impedância Elétrica .....	32

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 – Deposição das Amostras .....	33
4.1.1 – Espessura e taxa de deposição .....	35
4.2 – Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
4.3 – Medidas Ópticas de UV – Visível (UV-VIS) .....	44
4.3.1 – GAP Óptico .....	46
4.3.2 – Parâmetros ópticos dos filmes finos .....	49
4.4 – Medidas Elétricas.....	50
4.5 – Sugestões para trabalhos futuros .....	54
5 – CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS.....	57

# 1

## INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1 - Motivação

Compreender os mecanismos e fenômenos presentes no nível fundamental dos materiais impulsiona a produção de novos dispositivos tecnológicos. Os resultados obtidos com os avanços na área de nanociência e nanotecnologia apresentam-se bastante promissores. Uma das formas de investigar as propriedades de materiais na nanoescala consiste em estudá-los quando estes se encontram na forma de filmes finos. Filmes finos são materiais com espessuras abaixo de um micrômetro, amplamente investigados pela comunidade científica, na área de materiais, em diversas aplicações. São aplicados em diversas formas de tecnologia, sendo produzidos com espessuras que variam de uma monocamada atômica até valores próximos a um micrometro.<sup>1</sup> Essa faixa de espessura possibilita obter diferentes propriedades para os materiais comparadas às que possuem quando se encontram em escala macrométrica. Dentre diversos aspectos de interesse do potencial de aplicação de filmes finos destaca-se o controle sobre a estequiometria, a

espessura, a pequena quantidade de matéria prima consumida e o controle sobre as propriedades optoeletrônicas dos filmes produzidos. Os métodos atuais para obtenção de filmes finos envolvem mecanismos químicos, eletrolíticos e a vácuo.

Em particular, filmes finos produzidos com óxidos de metais de transição têm despertado grande interesse no meio científico. Esses nanomateriais possuem propriedades físicas e químicas que são responsáveis pela produção de novos dispositivos tecnológicos como baterias de lítio<sup>2</sup>, micro-baterias<sup>3</sup>, supercapacitores<sup>4</sup>, sensores de gás<sup>5</sup> e células fotovoltaicas<sup>6</sup>. Devido a atual situação energética global e baseado em estimativas realizadas em estudos anteriores, a busca por novas fontes de energia são imprescindíveis.<sup>7</sup> O estudo sobre as propriedades optoeletrônicas de nanomateriais, que podem ser aplicados em células fotovoltaicas, visa contribuir para a melhoria da eficiência das células existentes no mercado e redução de custo das atuais células.

As células fotovoltaicas possuem em sua estrutura uma junção  $p-n$  (Figura 1.1) que é responsável pelo seu funcionamento, denominada camada ativa. O material tipo  $n$  possui uma grande densidade de portadores de carga negativa (elétrons livres), enquanto o material tipo  $p$  possui portadores de carga positiva (buracos). Na interface dos materiais ocorre um efeito de recombinação dos elétrons e buracos, promovendo que elétrons migrem para o material tipo  $p$  ao mesmo tempo que buracos migram para o material tipo  $n$ , gerando assim um equilíbrio no sistema impedindo o fluxo natural de cargas. Devido a possuímos uma junção  $p-n$ , a região  $p$  possui uma densidade de portadores positivas enquanto que a região  $n$  possui uma grande densidade de cargas negativas. Portanto naturalmente existe uma diferença de potencial na região da junção  $p-n$ . Nessa região forma-se um campo elétrico. Quando a junção é exposta à radiação solar, fótons com energia de valor maior que do *band gap* do material são

capazes de excitar os portadores de carga e devido ao campo elétrico intrínseco da junção p-n ocorre a separação das cargas.

Para o aproveitamento do par elétron-buraco gerado pela incidência luminosa, a junção *p-n* possui em suas extremidades dois eletrodos capazes de conduzir os portadores de carga, para o circuito de interesse, gerando assim uma corrente elétrica. Contudo, para que a luz incidente seja capaz de chegar à junção *p-n* o eletrodo por onde ela incide na célula fotovoltaica deve ser transparente ao mesmo tempo que deve ser condutivo. Tais propriedades são obtidas quando trabalhamos com alguns óxidos de metais de transição na forma de filmes finos, como o óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês *Fluorine doped Tin Oxide*), o óxido de estanho dopado com índio (ITO do inglês *Indium doped Tin Oxide*) e o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO do inglês *Aluminum doped Zinc Oxide*). Como os filmes aqui descritos são finos, costumam ser depositados sobre substratos (como vidro por exemplo) para garantir sustentação mecânica. Materiais que apresentam alta transmitância na região do visível e baixa resistividade elétrica são classificados como materiais TCO (do inglês *Transparent Conducting Oxide*)<sup>8</sup>.

As células fotovoltaicas são classificadas atualmente em três grupos, os quais diferem essencialmente pelos materiais e tecnologias utilizadas em sua produção:

- Células fotovoltaicas de primeira geração: utilizam materiais na forma de lâminas e apresentam, atualmente, eficiência entre 10~26%, sendo utilizado, com maior eficiência, silício cristalino em sua construção, o que faz com que apresente elevado custo de produção;
- Células fotovoltaicas de segunda geração: utilizam materiais na forma de filmes finos, sendo produzidas utilizando diferentes tipos de compostos como silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe) e cobre-índio-gálio-selenio



(CIGS) e apresentando eficiência na ordem de 10~23%. Os custos de produção são inferiores se comparados com as de silício cristalino;

- Células fotovoltaicas de terceira geração: utilizam materiais na forma de filmes finos e tem sido as mais pesquisadas nos últimos anos. Destacam-se as que utilizam em sua produção corantes, conhecidas como células solares sensibilizadas por corante (DSSC do inglês *Dye-Sensitized Solar Cells*) apresentando eficiência da ordem de 12% e as que utilizam perovskitas (PSC do inglês *Perovskite Solar Cells*) que apresentam atualmente eficiência da ordem de 21%<sup>9</sup>.

As células fotovoltaicas a base de perovskita tem despertado o interesse da comunidade científica apresentando-se como uma tecnologia promissora para o aumento da eficiência de células fotovoltaicas. Em menos de uma década de pesquisa sua eficiência já apresenta valores competitivos com tecnologias mais antigas. Assim, na célula fotovoltaica PSC a camada ativa é a perovskita, colocada entre uma camada transportadora de buracos (HTL do inglês *Hole Transport Layer*) e uma camada transportadora de elétrons (ETL do inglês *Electron Transport Layer*), envoltas pelos eletrodos (Figura 1.1).

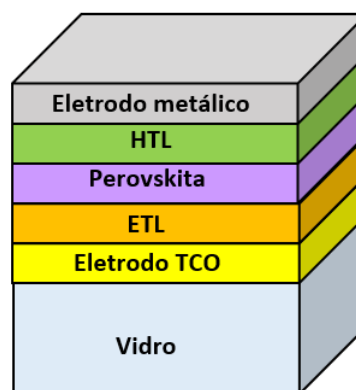


Figura 1.1 – Estrutura típica de uma célula fotovoltaica de perovskita

A eficiência de uma célula fotovoltaica deve-se, entre outros fatores, à capacidade de produzir pares elétron-buracos e estes serem aproveitados no processo de condução elétrica. Contudo, nem todos os portadores de carga criados são efetivamente utilizados no processo de condução, ou seja, chegam aos eletrodos. Uma parcela considerável de elétrons e buracos gerados acabam recombinando-se reduzindo assim a eficiência da célula fotovoltaica. Há três rotas possíveis em que um elétron gerado pode não ser aproveitado, conforme ilustrado na Figura 1.2.(a). Em (I) o elétron excitado não chega até os eletrodos sendo capturado por outro átomo da camada ativa; em (II) o elétron se recombina com o buraco imediatamente; em (III) o elétron chega até onde deveria ser conduzido, mas acaba retornando à camada ativa.

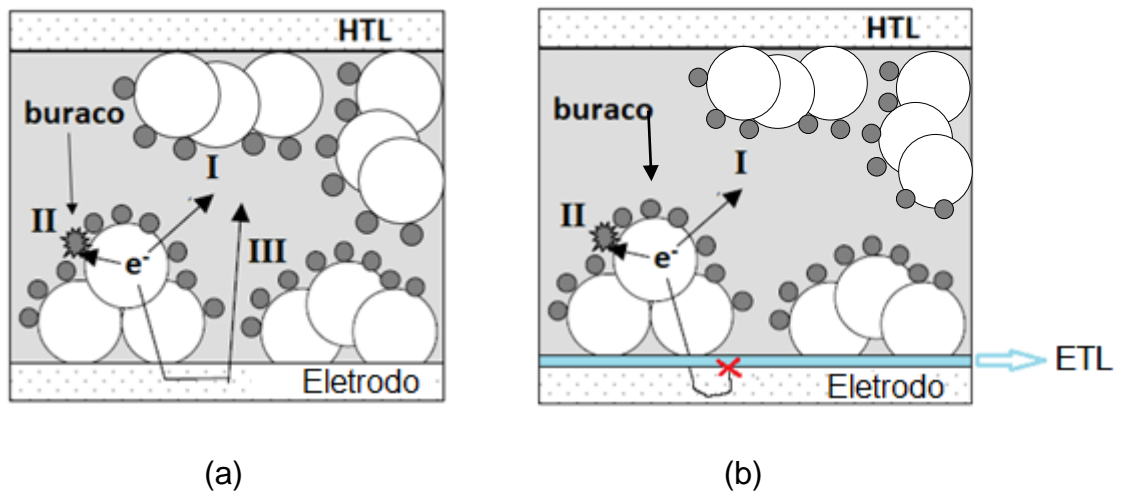


Figura 1.2. - (a) Processos de recombinação do elétron excitado. (b) Estrutura de uma célula fotovoltaica de perovskita com ETL. (adaptado de Cameron 2001)<sup>10</sup>

Uma maneira de reduzir o efeito de recombinação presente na rota (III) consiste em utilizar de uma camada fina de um material com características específicas, depositada entre o eletrodo e a camada ativa. Tal camada é denominada camada compacta, ou ainda camada de transporte de elétrons (ETL do inglês *Electron*

*Transport Layer*). Nesse novo arranjo a estrutura de uma célula de perovskita está apresentada na Figura 1.2.b. Em diversos trabalhos a ETL é feita de  $\text{TiO}_2$  com espessuras da ordem de até 70 nm.

A ETL então reduz a recombinação devido a rota (III). Isso ocorre devido a um rearranjo dos níveis de energia que impossibilitam o elétron excitado de retornar para a camada ativa. A HBL apresentada deve permitir que os elétrons migrem para a ETL e por esse motivo ela consiste em um filme fino, uma vez que se for uma camada espessa, a BL se comportaria como um dielétrico impedindo o movimento de tais portadores de carga.

## 1.2 - Relevâncias

Filmes finos de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem apresentado resultados promissores como materiais para as camadas de bloqueio em PSCs e em DSSCs, aumentando a eficiência significativamente desses dispositivos. Entretanto ao ser comparado com o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), o  $\text{TiO}_2$  apresenta um valor de mercado elevado<sup>11</sup>. Alguns trabalhos relatam a utilização de  $\text{SnO}_2$  como ETL depositados sobre eletrodos de ITO ou FTO e sua eficiência sobre esses dispositivos, contribuindo assim para a redução do custo de produção destas células fotovoltaicas.

Filmes finos de ZnO apresentam características de um material TCO, podendo então substituir o ITO e FTO em algumas aplicações. Comparado ao ITO, o ZnO apresenta um valor de mercado inferior e quando comparado ao FTO o ZnO apresenta maior estabilidade térmica, suportando temperaturas superiores do que aquelas observadas para o FTO. A originalidade deste trabalho encontra-se no fato de estudar o comportamento do  $\text{SnO}_2$  como ETL depositada sobre filmes finos de ZnO que atuam como eletrodo transparente, resultando assim em uma redução ainda maior do custo

do que os sistemas SnO<sub>2</sub>/ITO ou SnO<sub>2</sub>/FTO, uma vez que o zinco apresenta-se como um material de maior abundância em nosso planeta, comparado ao índio e ao flúor e conseqüentemente, isto torna o zinco uma alternativa mais barata.<sup>11</sup>

### **1.3 - Objetivos**

O objetivo central desta pesquisa científica consistiu em estudar as características físicas e químicas do óxido de estanho depositado sobre óxido de zinco, tendo como interesse a sua potencialidade para aplicação como ETL para células solares da terceira geração.

# 2

## REVISÃO TEÓRICA

### 2.1 – Propriedades do óxido de zinco

O óxido de zinco, (ZnO) é um óxido que apresenta propriedades elétricas e ópticas de interesse para diversas aplicações, destacando principalmente sua característica como material TCO, devido a presença de defeitos na estrutura cristalina. O composto ZnO possui valor de energia de *band gap* em torno de  $3,3\text{eV}^{12}$ , o que caracteriza o material como um semicondutor. Além do valor não muito alto de energia de *band gap*, sua alta transparência na região do visível o torna um material com potencial para aplicações em células fotovoltaicas.

Em sua forma cristalina mais estável o ZnO apresenta ponto de fusão em torno de  $1975^{\circ}\text{C}$  e densidade em torno de  $5,6\text{ g/cm}^3$ .<sup>13</sup>

Quanto à estrutura cristalina, o ZnO pode apresentar naturalmente três tipos de estruturas: *zinc blend*, *rocksalt* e *wurtzita*. Tais estruturas são apresentadas na figura 2.1.

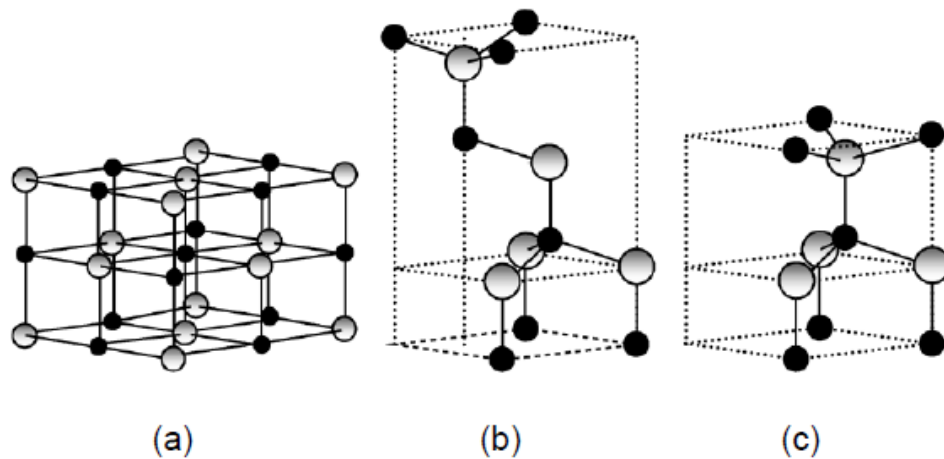


Figura 2.1 - Ilustração do óxido de zinco em suas formas cristalinas. (a) estrutura cristalina cúbica *rocksalt*, (b) estrutura cúbica *zinc blende* e (c) estrutura wurtzita (MORKOÇ & ÖZGÜR, 2009).

A estrutura *rocksalt* só é obtida em condições de altas pressões e altas temperaturas. A estrutura *zinc blend* é obtida por crescimento epitaxial quando o ZnO é crescido sobre um substrato que apresenta estrutura cúbica. Em temperatura ambiente o ZnO apresenta estrutura do tipo wurtzita, sendo essa a mais comum e estável.

A estrutura do tipo wurtzita mostrada na figura 2.2 é formada por duas redes hexagonais compactas de Zn e O, que estão conectadas. Esta estrutura é composta pelos íons de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$

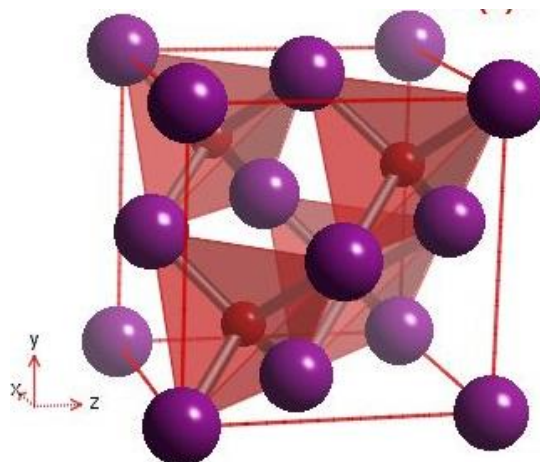


Figura 2.2 - Estrutura Wurtzita do óxido de zinco.<sup>14</sup>

Alguns trabalhos utilizam o sistema heterogêneo consistido de óxido de zinco e um filme fino de outro metal de transição, como  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{ZnO}$ <sup>15</sup>,  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{AZO}$ <sup>16</sup>, entre outros. A heterojunção do óxido de zinco com metais de transição é amplamente utilizada como uma junção *p-n* para aplicações em células fotovoltaicas. Dentre as propriedades ópticas do ZnO, destaca-se como característica para aplicações como um TCO o seu índice de refração que apresenta um valor entre 1,9 e 2,1.<sup>17</sup>

## 2.2 – Propriedades do óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ )

O óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) possui uma estrutura tetragonal do tipo rutilo, na qual sua célula unitária contém dois átomos de estanho  $\text{Sn}^{4+}$  e quatro átomos de oxigênio  $\text{O}^{2-}$ . Quanto às características ópticas, o óxido de estanho apresenta o índice de refração que varia na região do visível de 1,8 a 2,2.<sup>18,19</sup>

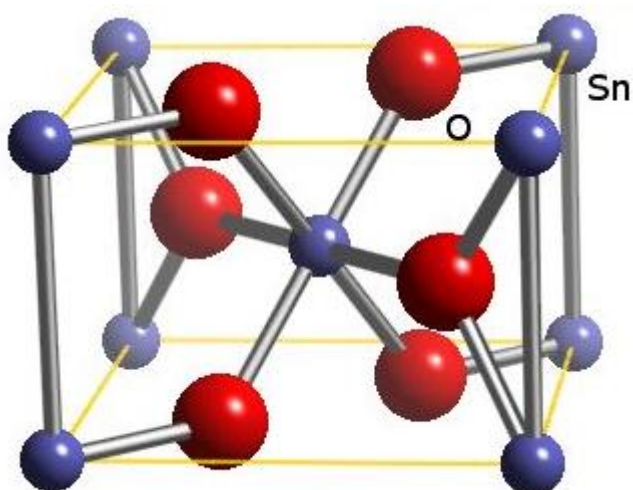


Figura 2.3 - Estrutura tetragonal do tipo rutilo do óxido de estanho.<sup>14</sup>

O dióxido de estanho tem se destacado devido às suas propriedades de alta transparência na região do visível<sup>20</sup> além de boa estabilidade térmica e química. Isso o torna um material bastante promissor para inúmeras aplicações como em sensores de gás,<sup>21</sup> varistores<sup>22</sup>, catalisadores<sup>23</sup> e células solares<sup>24</sup>.

Esta pesquisa científica consistiu em estudar um sistema aplicado em células fotovoltaicas onde foi utilizado um filme fino de óxido de zinco com características TCO (ou seja, transparência superior à 80% na região do visível e resistividade elétrica da ordem de  $10^{-3} \Omega cm$ ), e sobre ele foi depositado uma camada fina de óxido de estanho. Alguns trabalhos na literatura reportam que uma camada ETL de óxido de titânio aumenta significativamente a eficiência da célula fotovoltaica,<sup>25</sup> mas poucos são os trabalhos relatando o efeito da camada ETL ser feita de óxido de estanho. Uma vez que o óxido de estanho é um material de custo menos elevado quando comparado ao óxido de titânio, um resultado equivalente para o aumento na eficiência é de grande interesse para a comunidade científica.

### **2.3 – Células Fotovoltaicas e a utilização do SnO<sub>2</sub> como ETL.**

O aumento populacional global dos últimos anos tem gerado um aumento da demanda energética, tornando necessária a busca por novas fontes de energia. Concomitantemente, a crescente preocupação global com a redução das emissões dos gases de efeito estufa (GEE) intensifica a necessidade de formas alternativas de produção energética, uma vez que as fontes de energia não renováveis são ainda grandes fontes dos GEE. Ainda conforme dados apresentados pela ONU (2016), o novo acordo de Paris, que se refere a um tratado sobre mudanças climáticas no mundo, o qual foi ratificado por 195 países durante 21ª Conferência das Partes (COP-



21), demonstra a importância e necessidade das mudanças dos paradigmas atuais das nações, no que diz respeito principalmente a sustentabilidade<sup>26</sup>.

Afim de reduzirmos as emissões de GEE e contribuir com a crescente demanda energética, a energia solar vem mostrando-se uma das fontes de energias renováveis mais promissoras, pelo fato de ser inesgotável e causar impactos ambientais reduzidos comparados às outras fontes de energia. Além disso, considerada uma fonte de energia sustentável. Conforme retratado por Demonti (1998)<sup>7</sup>, a energia solar que incide diariamente sobre a Terra em uma hora é o suficiente ou superior a demanda energética mundial de um ano inteiro.

Porém, ainda há diversos fatores que impedem que esse tipo de fonte energética seja amplamente empregado, como, por exemplo, o custo elevado da implantação de células solares<sup>27</sup> e sua baixa eficiência de conversão energética. Esses fatores levam a um lento retorno do investimento (“ROI – Return On Investment”)<sup>28</sup>.

Com o objetivo de redução no custo de produção e ao mesmo tempo aumentar sua eficiência de conversão, duas novas gerações de células solares, baseadas em filmes finos e/ou materiais nanoestruturados, têm sido desenvolvidas e colocadas em teste comercial.

Com o emprego do material sólido perovskita, apresentado na Figura 2.4 a seguir, tem-se produzido células fotovoltaicas e alcançado uma eficiência de 21% em laboratório. A fabricação de células solares em nível de laboratório permite uma grande percepção dos resultados que a solução apresentada pelas células PSC são capazes de atingir.

Albrecht, S, et. al. (2016), estudaram uma célula fotovoltaica baseada em perovskita e alcançaram uma eficiência de 19,9%. A estrutura da célula de Albrecht pode ser visualizada na microscopia eletrônica de varredura da figura 2.4.



Figura 2.4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma célula fotovoltaica de perovskita (adaptado de ALBRECHT, S. et al. 2016).<sup>29</sup>

Pode-se observar na figura 2.4 a utilização pelos autores de uma ETL de  $\text{SnO}_2$ <sup>29</sup>. Muitos trabalhos encontrados na literatura utilizam como material para a ETL o  $\text{TiO}_2$ <sup>10,25,30,31</sup>. Contudo a utilização de  $\text{SnO}_2$  reduz o custo das células uma vez que o  $\text{SnO}_2$  apresenta valor de mercado, atualmente, inferior quando comparado ao  $\text{TiO}_2$ . O funcionamento da célula fotovoltaica e da ETL presente na mesma ocorre da seguinte maneira:

Quando a célula solar é submetida a uma incidência luminosa, a camada ativa absorve os fótons fazendo com que os elétrons passem do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unccupied Molecular Orbital*). Os elétrons excitados são injetados então na banda de condução da camada ativa sendo transportados externamente até o eletrodo condutor.<sup>32,33</sup> Nesse processo,

são gerados um par elétron-buraco na camada ativa. Um dos problemas quanto a eficiência de uma célula fotovoltaica consiste na recombinação do par elétron-buraco, invés deste ser conduzido para fora da célula e aproveitado na forma de energia elétrica associada à corrente produzida.

Ball et. al. (2013) produziram células solares a base de perovskita apresentando uma eficiência de 5% sendo as primeiras células solares a base de perovskita planares.<sup>34</sup> No mesmo ano, Liu et. al. (2013) aprimorando ainda mais a ideia de células fotovoltaicas de perovskita planares apresentaram uma eficiência de 15%.<sup>35</sup>

Atualmente, diversos trabalhos relatam o aumento no interesse por células solares de multi-junção, conhecidas como *Tandem Solar Cells*. Esta célula possui um sistema composto por diversas junções p-n em sua estrutura, produzidas com diferentes materiais.<sup>36</sup>

Liu et. al. (2015)<sup>37</sup> estudando a célula fotovoltaica de perovskita investigaram os níveis de energia dos materiais presentes nas camadas da célula fotovoltaica e destacam a necessidade de utilização de uma camada fina, que atua como uma camada bloqueante para a recombinação do par elétron-buraco. A figura 2.5.b a seguir apresenta os níveis de energia da célula desenvolvida por Liu et. al.. Os valores apresentados na figura 2.5b representam os níveis de energia do HOMO e LUMO da célula produzida.

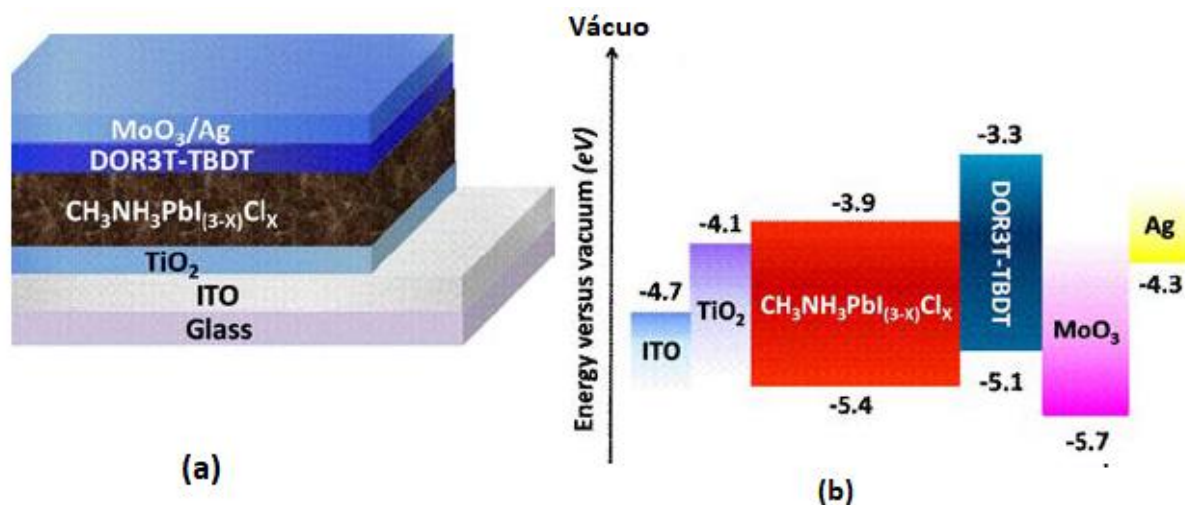


Figura 2.5 - Célula fotovoltaica de perovskita em (a) e níveis de energia em (b). (imagem adaptada de Liu et. al.)<sup>37</sup>.

Pode-se observar na figura 2.5 que o TiO<sub>2</sub> está atuando como ETL e apresenta o valor de energia de fermi da ordem de 4.1 eV, que está dentro do band gap da perovskita CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>(3-x)</sub>Cl<sub>x</sub>.

Nem todos os óxidos de metais de transição podem comportar-se como ETL. O material torna-se um candidato apenas quando o seu nível de band-gap está dentro dos níveis de energia LUMO e HOMO do composto, como no caso do TiO<sub>2</sub> na figura 2.5.

Em 2016 Gratzel et al. substituíram o TiO<sub>2</sub> por SnO<sub>2</sub> na camada planar, utilizando como TCO o FTO e chegaram a uma eficiência de 20,7%.<sup>38</sup>

A utilização de SnO<sub>2</sub> como ETL em células fotovoltaicas à base de ZnO indicam potencial para aplicações uma vez que algumas características em relação aos níveis de energia e propriedades ópticas contribuem para esse processo.

Em relação aos níveis de energia, o óxido de estanho possui energia da camada de condução em  $-4,5$  eV, que está dentro do intervalo de bandgap da perovskita (de  $-3,93$  à  $5,43$  eV) conforme apresentado por Park 2015.<sup>39</sup>

O elétron excitado devido à incidência do fóton migra para um estado do  $\text{SnO}_2$  e sucessivamente para o TCO. Esse efeito implica no elétron estar em um estado em que não ocorre a recombinação com o buraco e a transição do elétron que está em um estado do  $\text{SnO}_2$  migre para um estado do TCO é mais provável do que para o estado em que se encontra o buraco, conforme apresentado na Figura 2.6 e isso reduz o efeito de recombinação elétron-buraco, aumentando a eficiência da célula fotovoltaica.

O diagrama apresentado na figura 2.6 mostra que o alinhamento de bandas de energia. O nível de energia de fermi do  $\text{SnO}_2$  é de<sup>40</sup>  $-4,50$  eV enquanto que do ZnO utilizado nesse trabalho apresenta características condutivas é de  $-4,60$  eV<sup>41,42</sup>, isso torna o material um forte candidato para utilização nesses sistemas fotovoltaicos.

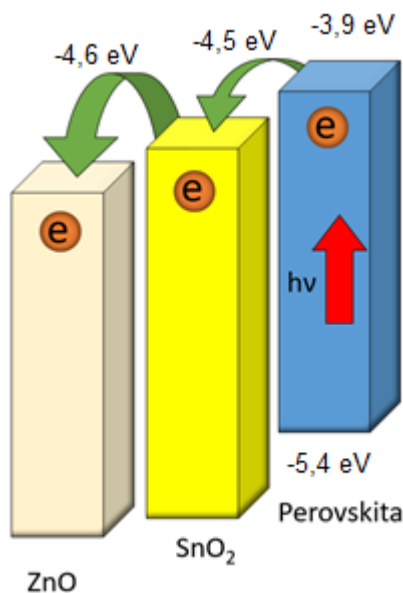


Figura 2.6 - Processo de transição eletrônica do elétron pela camada compacta.

Além dos níveis de energia, outro fator que contribui para a utilização de óxido de estanho como ETL depositada sobre o óxido de zinco consiste na compatibilidade

dos índices de refração. A ETL não deve afetar o desempenho óptico do sistema e por isso deve apresentar índice de refração próximo ao do material TCO. O valor do índice de refração para o óxido de estanho em 550 nm foi reportado<sup>43</sup> como 2,0 enquanto o índice de refração do óxido de zinco é de 2,0<sup>44</sup>. Esses valores são favoráveis à utilização do composto como ETL e TCO, uma vez que índices de refração com valores diferentes afetaria o desempenho óptico do sistema.

# 3

## TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo será apresentado o procedimento experimental discutindo a técnica de deposição dos filmes finos, bem como as técnicas para caracterização utilizadas neste trabalho.

### **3.1 – Sistema de Deposição dos Filmes Finos – Magnetron Sputtering (RF)**

Para a deposição dos filmes foi utilizado o equipamento de *magnetron sputtering* via RF do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, da UNESP-Sorocaba, que consiste em uma câmara de aço inox 304 de formato cilíndrico com dimensões de 270 mm de diâmetro e 200 mm de altura, bomba de vácuo de palhetas

rotativas (*Leybold* – D25B) acoplada a uma bomba turbomolecular (*Pfeiffer* – *HiPace 300*). O controle dos gases injetados ocorre através de válvulas agulhas (*Edwards*, LV-10k) e por um fluxômetro (MKS tipo 247 de quatro canais). A pressão no interior da câmara é monitorada por um medidor tipo Pirani (*Kurt J. Lesker*) e uma fonte de potência RF (de frequência = 13,56 MHz e potência máxima = 300 W).

A técnica de *sputtering* pode ser utilizada para provocar erosões em superfícies, como no caso de modelagem de *wafers* de semicondutores<sup>45</sup>, limpezas de superfície e uma série de aplicações que requerem um cuidado microscópico da morfologia de superfície. Há também a possibilidade de se utilizar a técnica de pulverização catódica para a deposição (*sputter deposition*) com as mais diversas finalidades como no recobrimento de mídias magnéticas<sup>46</sup>, revestimento anti-reflexo no vidro de janelas<sup>47</sup>, revestimentos no interior de sacos plásticos<sup>48</sup>, entre diversas outras aplicações na qual um filme é produzido.

A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada, por ser uma técnica que permite produzir filmes com boa aderência dos filmes aos substratos; deposição de filmes utilizando como material precursor alvos isolantes e refratários; possibilidade de produção em larga escala; possibilidade de se usar alvos multicomponentes para a deposição de sistemas multicamadas.

Neste trabalho, a técnica de *sputtering* por radio frequência foi utilizada para deposição dos filmes de óxido de zinco (ZnO) e óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>).

A técnica consiste na utilização de íons, provenientes de um plasma, acelerados eletricamente em direção à superfície de um material sólido (alvo). Ao colidir com o material, os íons transferem momento aos átomos e moléculas da superfície do material sólido de forma que estes são ejetados e espalhados em todas as direções. Uma parcela desses átomos e moléculas chegam e são condensados



em um substrato, formando assim o filme fino. Nem todos os íons provenientes do plasma possuem energia suficiente para arrancar átomos do material alvo. Assim, o rendimento do *sputtering* é uma relação entre o número de partículas emitidas pelo número de partículas incidentes<sup>49</sup>:

$$\eta = \frac{n_{emitidas}}{n_{incidentes}} \quad (3.1)$$

No processo, o material alvo, que atua como precursor, juntamente com o substrato, são colocados em uma câmara, na qual é feito um vácuo e posteriormente inserido um gás inerte, como  $Ar^+$  ou  $Kr^+$  que originará os íons do plasma. Depois de ionizado o gás, um campo elétrico direciona os íons ao alvo e a transferência de momento faz com que átomos da superfície do material alvo sejam ejetados (Figura 3.1).

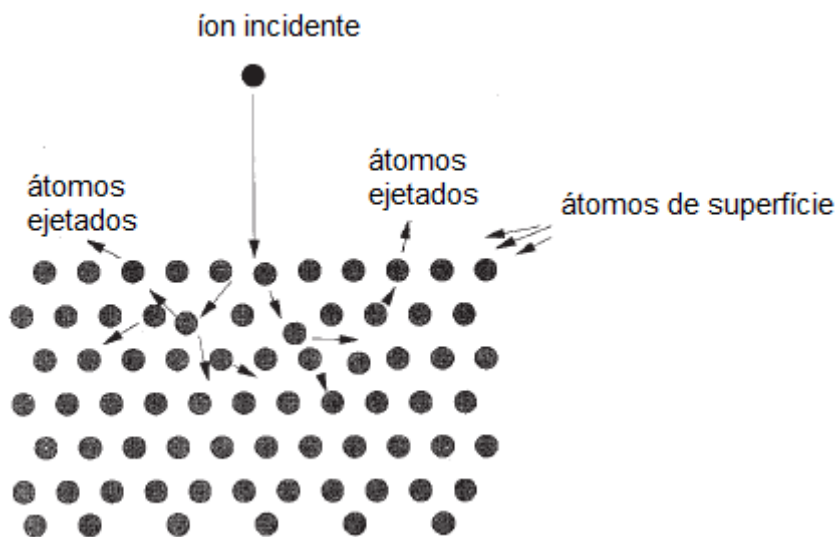


Figura 3.1 - Mecanismo físico do processo de transferência de momento e ejeção de material por sputtering (adaptado de Seshan, K.).<sup>50</sup>

Considerando a finalidade deste trabalho (estudar filmes finos de óxido de estanho), o sistema a ser utilizado é o chamado *sputtering reativo*<sup>51</sup>. Neste caso, parte-se do estanho metálico como alvo e acrescenta-se oxigênio na câmara de deposição.

No processo de *sputtering*, é aplicada uma diferença de potencial nos eletrodos gerando um campo elétrico dentro da câmara. Quando o gás inerte é submetido à ação deste campo, surge uma pequena corrente elétrica devido a presença de elétrons e íons livres. Em uma voltagem apropriada, a probabilidade de colisão entre as cargas livres e os átomos do gás aumenta, fazendo com que as cargas ganhem energia suficiente para arrancar elétrons dos eletrodos por transferência de momento (emissão Auger)<sup>52</sup>.

O material alvo é então polarizado negativamente. Devido à atração coulombiana e ação do campo elétrico, o alvo é bombardeado pelos íons positivos livres resultando em material ejetado do alvo. A polarização do alvo neste trabalho foi feita por rádio frequência (r.f.) e o processo pode ser chamado de *sputtering reativo* RF.

A produção dos primeiros íons provenientes do plasma para as primeiras colisões é bastante discutida em trabalhos na literatura. Alguns trabalhos apontam que esses íons podem ser formados por raios cósmicos que incidem em nosso planeta. Entretanto, após a produção dos primeiros íons, a manutenção do plasma se mantém ciclicamente. O choque de íons com o alvo faz com que sejam ejetados elétrons secundários, que ionizam outras moléculas neutras do gás, gerando íons que na volta ao catodo (alvo) geram mais elétrons secundários e assim sucessivamente.

No processo de *sputtering reativo*, uma possibilidade para a formação do filme óxido é que ao ser ejetado do alvo, o átomo de estanho fica livre até o momento em que se deposita no substrato. Átomos recém depositados no substrato podem vir a

reagir com átomos do oxigênio que colidem com a superfície, formando o composto (óxido). A figura 3.2 ilustra esquematicamente a câmara de *sputtering*.

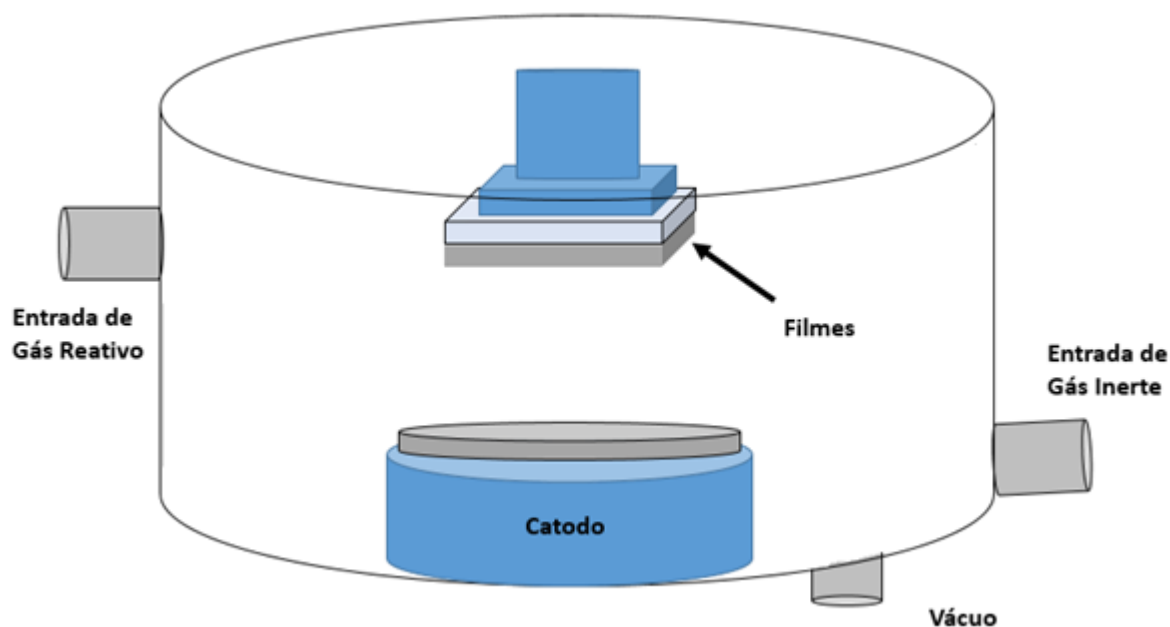


Figura 3.2 - Esquema de câmara para sputtering reativo. (adaptado de Seshan K.)<sup>50</sup>

Uma outra possibilidade para a formação do óxido é que o oxigênio presente na câmara reage na superfície do material alvo formando uma camada de óxido de estanho na superfície do material alvo. Posteriormente, a incidência de íons do gás inerte seria capaz de arrancar moléculas inteiras do óxido formado e estas são depositadas no substrato. Essa segunda possibilidade para a formação do óxido é considerada por alguns autores menos provável de acontecer, uma vez que a energia necessária para que uma molécula do óxido seja retirada do alvo é maior que a energia necessária para retirar um átomo do alvo.

A figura 3.3 ilustra o processo de *sputtering* ocorrendo.

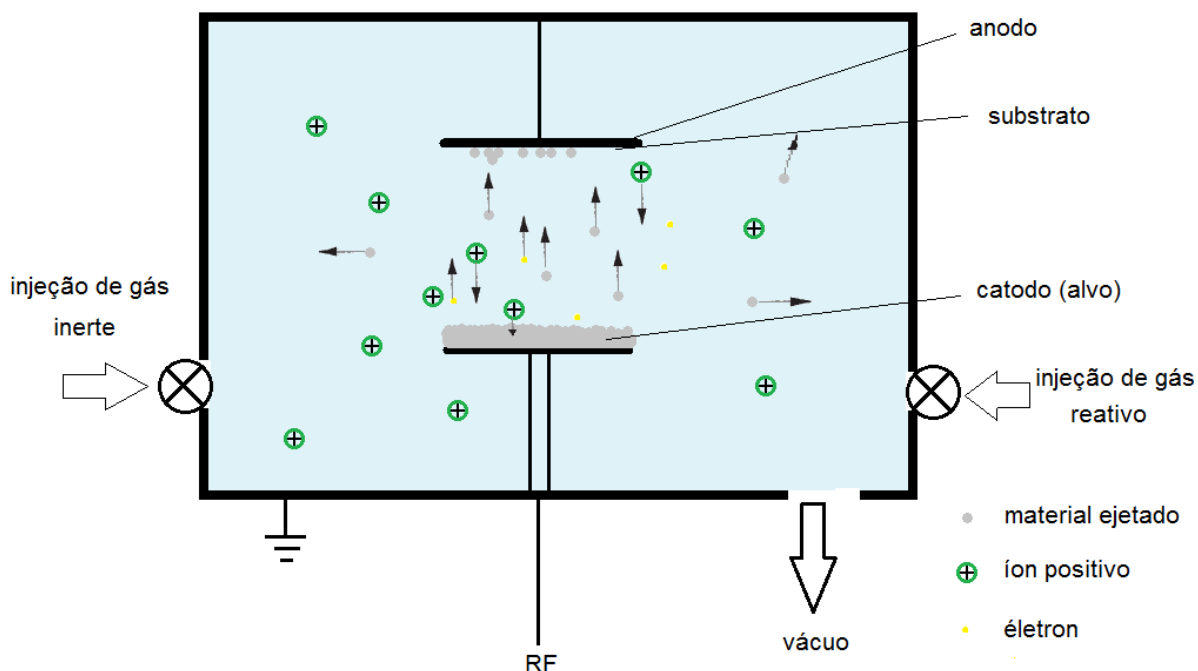


Figura 3.3 - Esquema de funcionamento da técnica de sputtering reativo r.f..<sup>53</sup>

No sistema de *sputtering* outros aparatos podem ser inseridos, como termopares para controle de temperatura, entre outros equipamentos de acordo com o objetivo do trabalho. Um dos aparatos é a presença de um campo magnético gerado por ímãs. No *sputtering* convencional pode ocorrer a perda de elétrons energéticos que poderiam ser utilizados para a ejeção de átomos do alvo, resultando em uma redução na eficiência do processo. Ao colocar um campo magnético no interior da câmara podemos confinar e aproveitar tais elétrons, o que colabora com a manutenção e eficiência da deposição.

A figura 3.4 ilustra a presença do campo magnético criado por ímãs, colocado estrategicamente no cátodo, o que faz com que a densidade do plasma próximo ao alvo aumente, uma vez que os elétrons confinados no campo magnético ficam espiralando próximos ao alvo e arrancando uma maior quantidade de átomos do alvo.

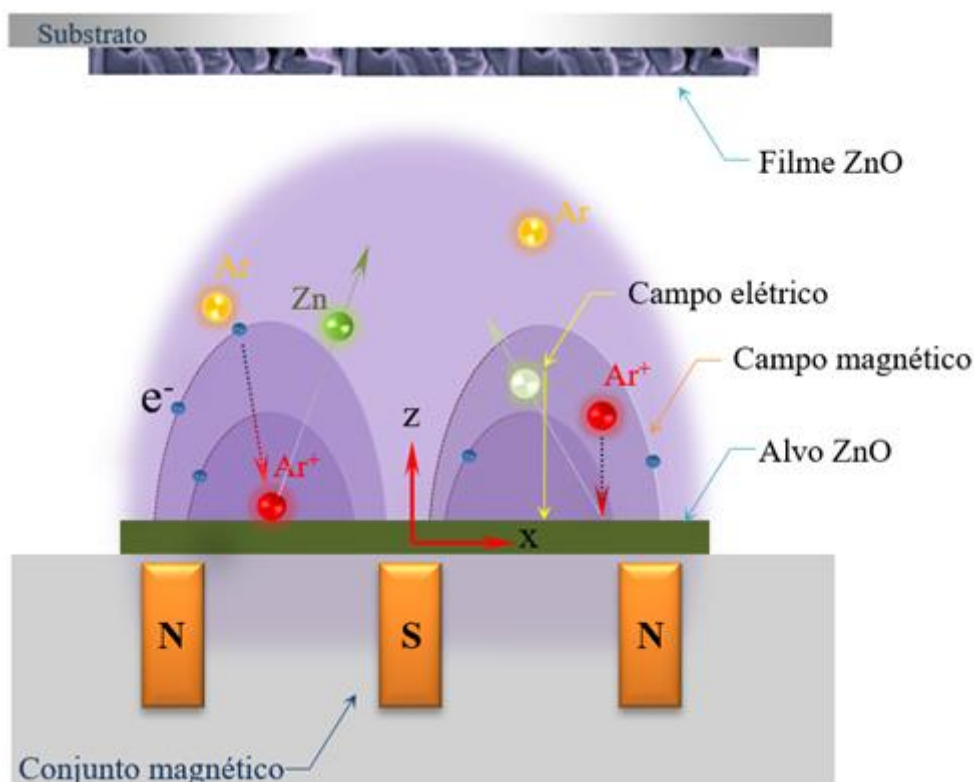


Figura 3.4 - Magnetron Sputtering. (adaptado de Chaves, M, 2018)<sup>54</sup>

Pode-se observar na figura 3.4 a existência de uma nuvem de plasma chamada pluma do plasma. Devido à presença dos ímãs o processo é denominado de *Magnetron Sputtering RF*.

### 3.2 – Deposição dos Filmes

A deposição foi realizada sobre substratos de lâminas de vidro para posterior caracterização morfológica, óptica e elétrica. Os substratos foram limpos utilizando detergente alcalino, água deionizada, acetona e banho de ultrassom.

O processo todo de deposição ocorreu em duas etapas. Durante a primeira etapa foram depositados filmes de óxido de zinco a partir de um alvo cerâmico de ZnO comercializado pela MatSurf Technologies. Os filmes foram produzidos pela técnica

de *magnetron sputtering* utilizando argônio (Ar) como gás inerte. Os filmes produzidos foram caracterizados pelas técnicas descritas na seção seguinte (3.3 - Técnicas de Caracterização). Após a caracterização, foi realizada a segunda etapa de deposição onde foram crescidos filmes finos de óxido de estanho sobre os filmes de ZnO, a partir de um alvo de estanho metálico, argônio (Ar) como gás inerte e utilizando gás oxigênio como gás reativo, criando um *magnetron sputtering reativo*. O sistema heterogêneo SnO<sub>2</sub>/ZnO/Vidro foi então caracterizado através das técnicas descritas em 3.3 – Técnicas de Caracterização).

Durante a deposição dos filmes deste trabalho não trabalhamos com aquecimento do substrato.

### **3.2.1 – Preparo dos substratos para deposição**

Para a preparação dos substratos, o primeiro passo realizado consistiu na limpeza dos substratos, que seguiu o procedimento padrão de laboratório. Assim, os substratos de vidro, consistiam em lâminas de microscopia da marca *Precision* com dimensões de 26 mm x 76 mm e espessura de 1 mm. Os substratos foram limpos com detergente Spartan IC-115 e água deionizada. Logo após a limpeza, o substrato permanecia por oito minutos em banho ultrassônico em água deionizada utilizando uma cuba Ultrasonic Clear CBU-100. Em seguida o substrato era mergulhado por um minuto em acetona. Novamente o substrato voltava ao banho de ultrassom, mas agora em álcool isopropílico (Ecibra), por oito minutos. Após este último banho o substrato era seco utilizando um soprador térmico Black & Decker.

Antes de ser utilizado na deposição o substrato era coberto em uma parte por fita kapton, que permite obter um degrau entre o filme e substrato, possibilitando medidas de espessura utilizando a técnica de perfilometria.

### **3.3 – Técnicas de Caracterização**

Para realização de caracterizações ópticas das amostras, foi utilizada a técnica de UV-Vis, com o espectrômetro UV-Vís-NIR modelo Lambda 750 da *Perkin Elmer* no Laboratório de Plasmas Tecnológicos. O equipamento foi utilizado em modo transmitância e reflectância. Essas medidas permitiram obter parâmetros ópticos dos filmes produzidos, como por exemplo, a energia de gap dos filmes, além de permitir analisar o comportamento dos filmes frente a diferentes faixas de comprimento de onda, possibilitando a investigação e correlação dos dados pertinentes às propriedades ópticas com os parâmetros elétricos de interesse para aplicações em células fotovoltaicas, como discutido no Capítulo 1.

Para caracterização morfológica foram realizadas medidas de Perfilometria e Microscopia Eletrônica de Varredura. As medidas de perfilometria foram realizadas no LaPTec da UNESP-Sorocaba. A perfilometria forneceu informações referentes a espessura dos filmes produzidos nas etapas descritas na seção de deposição (3.2 – Deposição dos Filmes), além de permitir obter a taxa de crescimento dos filmes.

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foi um Jeol JSM 7500F, que é um microscópio eletrônico de varredura de emissão por campo (MEV-FEG), instalado no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) do Instituto de Química da UNESP-Araraquara. Esta técnica permitiu obter imagens sobre a morfologia dos filmes crescidos.

Para a caracterização elétrica, foram realizadas medidas de resistividade elétrica na UNESP – Sorocaba utilizando sistema desenvolvido em LabVIEW para análise de quatro pontas. As propriedades elétricas dos filmes depositados foram investigadas com um espectrômetro de impedância Solartron Analytical, instalado no LaPTec da UNESP Sorocaba.

### **3.4 – Espectroscopia UV-VIS-NIR**

A técnica de Espectroscopia UV-VIS-NIR permite a obtenção de espectros de transmitância e reflectância na região do UV próximo até a região do infravermelho próximo. A espectroscopia UV-VIS quando aplicada à filmes finos permite obter informações referente a espessura dos filmes, índice de refração, coeficiente de absorção, gap óptico dos filmes entre outros parâmetros. Para filmes finos TCO, essa caracterização é indispensável uma vez que permite observar a transmitância dos filmes na região do visível.

O espectrofotômetro utilizado possui duas lâmpadas como fontes de luz: uma de deutério (DL) e uma halógena (HL) que permitem trabalhar a faixa do ultravioleta (UV), visível (VIS) e infra-vermelho próximo (NIR). A lâmpada HL permite que o espectrofotômetro trabalhe na região do NIR e VIS. A lâmpada DL permite a obtenção de espectros na região do UV. No compartimento onde fica a amostra, o feixe de radiação possui 10 mm de altura e a largura pode variar de 0,5 a 5 mm.



### 3.4.1 – Espectroscopia UV-Visível em filmes finos

Quando a onda eletromagnética, proveniente do espectrofotômetro incide sobre um filme fino que está depositado sobre um substrato transparente e liso (com coeficiente de absorção  $\alpha_{substrato} = 0$ ) ocorre um efeito de reflexão nas interfaces filme-ar e filme-substrato. Supondo que o filme possua faces paralelas e o substrato seja suficientemente espesso e liso, pode-se considerar que na interface filme-ar e filme-substrato existem reflexões múltiplas (causando um padrão de interferência) e na interface substrato-ar tais reflexões sejam desprezadas, devido a espessura do substrato. Em um espectro de transmitância, o efeito dos raios transmitidos e refletidos na interface é apresentado como máximos e mínimos no decorrer do espectro (Fig. 3.5). Desta forma, a presença de franjas decorre do padrão de interferências de filmes finos, considerando a reflexão nas interfaces filme-ar e filme-substrato.

A equação que descreve o fenômeno dos máximos e mínimos é<sup>55</sup>:

$$2nd = m\lambda \quad (3.2)$$

Onde  $n$  é o índice de refração do filme,  $d$  é a espessura do filme,  $m$  é um número inteiro para o caso dos máximos e semi-inteiro para o caso dos mínimos e  $\lambda$  é o comprimento de onda do fóton incidente.

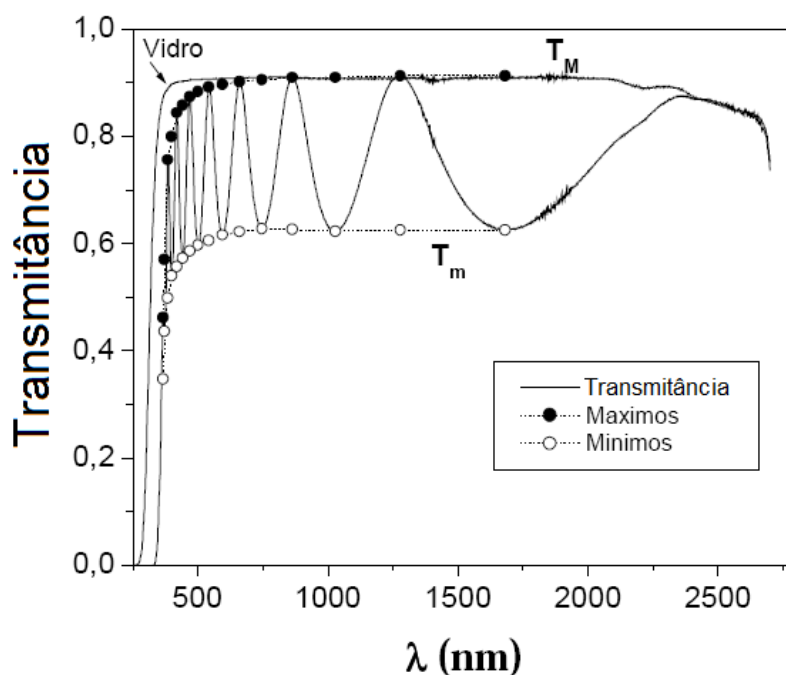


Figura 3.5 - Espectro Típico de UV-VIS.<sup>56</sup>

Desta forma a transmitância  $T$  depende de vários parâmetros como o índice de refração do filme, o índice de refração do substrato, o comprimento de onda dos fótons incidentes e o chamado coeficiente de extinção  $k$  (parte complexa do índice de refração) que está relacionado ao coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) por:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.3)$$

O espectro de transmitância pode ser separado em três regiões: a região transparente ( $\alpha = 0$ ), a região de média e fraca absorção (onde  $\alpha > 0$ ) e a região de alta absorção (nesta região a curva  $T$ , a curva relacionada aos mínimos  $T_m$  e a curva relacionada aos máximos,  $T_M$ , se fundem como mostrado na figura 3.9).

A técnica permite ainda obter espectros de reflectância, onde a luz incidente após interagir com a amostra é refletida para um detector do espectrofotômetro.

Uma vez que estamos interessados na influência da ETL de SnO<sub>2</sub> depositado sobre ZnO, foram realizadas medidas de UV-VIS-NIR em amostras de ZnO e posteriormente no conjunto SnO<sub>2</sub>/ZnO.

### **3.5 – Perfilometria**

Medidas de perfilometria foram realizadas possibilitando obter o perfil de superfície das amostras e também a espessura das amostras. Para a realização das medidas, a ponta de diamante do perfilômetro era colocada na região do substrato e varria aproximadamente 600 micrômetros em direção ao filme. Com isso a ponta do perfilômetro era deslocada para cima do filme caracterizando um degrau no perfil apresentado, que fora produzido pela utilização da fita kapton como descrito anteriormente. A medida da altura do degrau pode ser compreendida como a espessura do filme.

### **3.6 – Medidas Elétricas**

Para a caracterização de medidas elétricas foram realizadas duas análises, medidas de resistividade superficial dos filmes por meio da técnica de quatro pontas e utilização de equipamento para espectroscopia de impedância elétrica, na qual aplicamos uma diferença de potencial no sistema e analisamos a resposta elétrica obtida por meio de diagrama IxV.

### 3.6.1 – Medida da Resistividade dos filmes através do método de quatro pontas

Medidas da resistividade elétrica foram realizadas utilizando o método de quatro pontas. Este método apresenta grande facilidade de medição, além de ser uma análise não destrutiva. Na técnica, quatro sondas, igualmente espaçadas, são colocadas sobre a amostra, onde uma diferença de potencial elétrico é aplicada às pontas externas e a corrente elétrica que surge é medida. Além disso a diferença de potencial que surge entre as pontas internas também é registrada em um voltímetro acoplado a mesma. A figura 3.6 a seguir ilustra uma representação esquemática do arranjo das sondas sobre uma amostra.

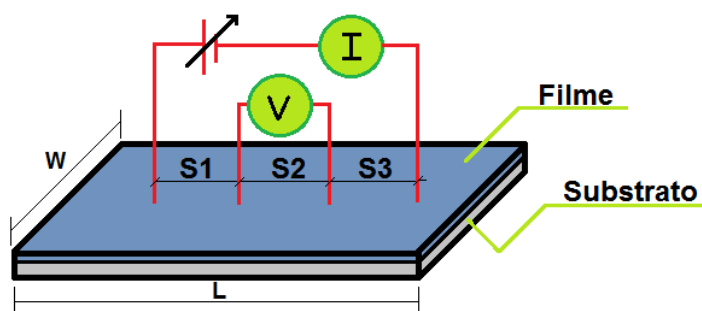


Figura 3.6 - Arranjo experimental do método de quatro pontas. (adaptado de Chaves, M, 2014)<sup>54</sup>

Para o sistema utilizado, as pontas estão igualmente espaçadas (ou seja, as distâncias  $S1 = S2 = S3$ ) e a resistividade  $\rho$  do filme pode ser obtida por:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (3.4)$$

Onde  $V$  e  $i$  são a tensão e a corrente registradas, respectivamente e  $S$  a distância entre as pontas.

### **3.6.2 – Espectroscopia de Impedância Elétrica**

A espectroscopia de impedância elétrica (EIE) é uma técnica que permite caracterização elétrica de sistemas por meio de estímulos elétricos (tensão e corrente aplicada) para uma obtenção de resposta elétrica do material que caracteriza suas propriedades desta natureza. Nos ensaios realizados duas sondas foram colocadas sobre a superfície da amostra e um potencial foi aplicado usando o equipamento Solatron, instalado no LaPTec da Unesp Sorocaba. A técnica permite obter características como impedância, capacitância e outros parâmetros elétricos. Para os filmes aqui estudados a técnica foi utilizada para obter diagramas de corrente x tensão aplicadas no sistema, avaliando a influência da ETL de óxido de estanho que foi depositada sobre ZnO.

# 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da pesquisa referente às caracterizações morfológicas, ópticas e elétricas do sistema SnO<sub>2</sub>/ZnO.

### 4.1 – Deposição das Amostras

Foram depositadas quatro filmes, a partir do alvo de ZnO, nomeadas A, B, C e D com os mesmos parâmetros de deposição. Para todas as amostras a rádio frequência utilizada foi de 13,56 MHz e potência de 100 W. Antes da deposição o sistema foi evacuado até atingir a pressão de 0,05 mTorr. A pressão total de deposição foi de 1,00 mTorr. Como gás inerte foi utilizado argônio (Ar). A distância alvo-substrato

durante a deposição de todas as amostras foi mantida em 40 mm. A tabela 4.1 a seguir apresenta os parâmetros utilizados para a deposição.

**Tabela 4.1 – Amostras e parâmetros de deposição de ZnO**

<b>Amostra</b>	<b>Pressão Total (mTorr)</b>	<b>Tempo de Deposição (minutos)</b>	<b>Potência (W)</b>
A	1,00	30	100
B	1,00	30	100
C	1,00	30	100
D	1,00	30	100

Posteriormente, sobre as amostras B, C e D foi depositado um filme de óxido de estanho utilizando o sistema de *magnetron sputtering reativo*. Essas amostras serão denominadas no restante do trabalho de amostras E, F e G, conforme a tabela 4.2 a seguir. Para a deposição do óxido de estanho o sistema foi novamente evacuado até uma pressão de 0,05 mTorr, e inserido gás Ar, até uma pressão de 1,00 mTorr e pressão de oxigênio de 2,00 mTorr. A potência para todas as deposições de óxido de estanho foi de 70W e o tempo variou conforme tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Amostras e parâmetros de deposição de SnO<sub>2</sub>.

Amostra	Arquitetura da Amostra	Pressão de Argônio (mTorr)	Pressão de Oxigênio (mTorr)	Tempo de Deposição (minutos)	Potência (W)
E	SnO <sub>2</sub> /B	1,00	2,00	30	70
F	SnO <sub>2</sub> /C	1,00	2,00	60	70
G	SnO <sub>2</sub> /D	1,00	2,00	90	70

#### 4.1.1 – Espessura e taxa de deposição

Utilizando um perfilômetro a espessura das amostras foi medida e assim a taxa de deposição pode ser obtida pela razão entre a espessura e o tempo de deposição.

Os valores obtidos para a espessura através da técnica de perfilometria são apresentados na tabela 4.3 a seguir, onde também são apresentados a taxa de deposição dos filmes, obtida a partir dos valores de espessura. Para as amostras E, F e G o valor apresentado de espessura corresponde à espessura da camada de óxido de estanho depositada sobre a camada de ZnO das amostras B, C e D, ou seja, as espessuras das camadas B, C e D foram subtraídas do degrau total das amostras E, F e G.



Tabela 4.3 – Espessura medida por Perfilometria.

Amostra	Tempo de Deposição (minutos)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
A	30	757,2 ± 15,9	25,21
B	30	736,1 ± 20,3	24,52
C	30	825,2 ± 13,2	27,54
D	30	729,0 ± 16,9	24,37
E	30	30,8 ± 17,7*	1,03
F	60	87,7 ± 25,1*	1,46
G	90	155,4 ± 40,3*	1,73

\* espessuras medidas somente da camada de SnO<sub>2</sub>

#### 4.2 – Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de MEV realizadas apresentam a seção transversal dos filmes finos.

São apresentadas à seguir quatro imagens de microscopia eletrônica de varredura que foram obtidas para as amostras A, E, F e G (Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 respectivamente). As imagens foram produzidas na seção transversal das amostras. Depois de depositadas as amostras foram cisalhadas de modo a deixar exposto para a análise de microscópio a estrutura das camadas de ZnO e SnO<sub>2</sub>.

As imagens foram obtidas utilizando o modo de operação de elétrons secundários (SEI do inglês *Secondary Electron Image*) que permite observar a morfologia. Para todas as imagens a ampliação foi de 50.000x e a tensão de aceleração do feixe foi de 2,00 kV.

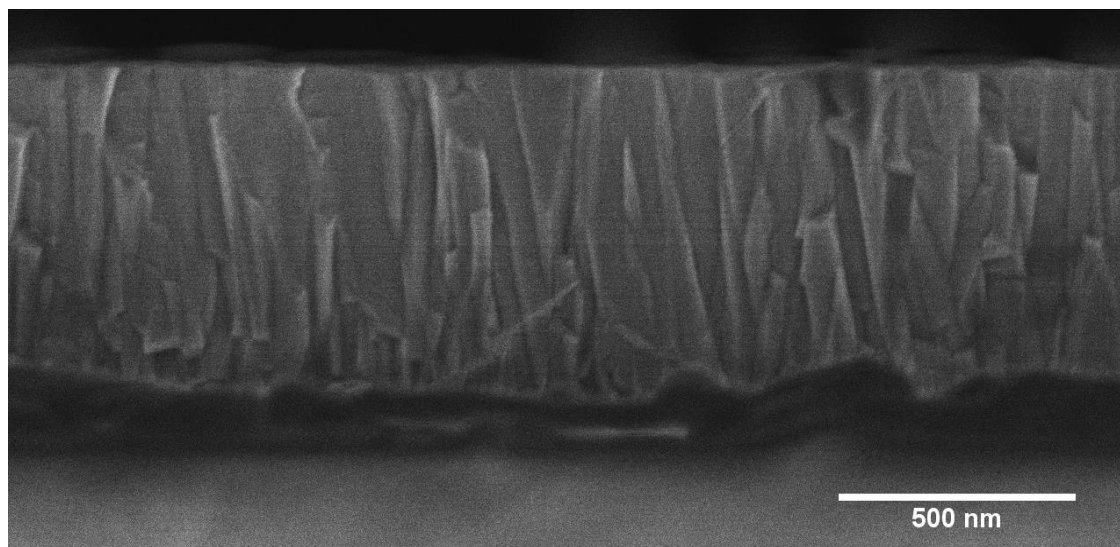


Figura 4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra A (Filme de ZnO depositado sobre vidro) com magnificação de 50.000x

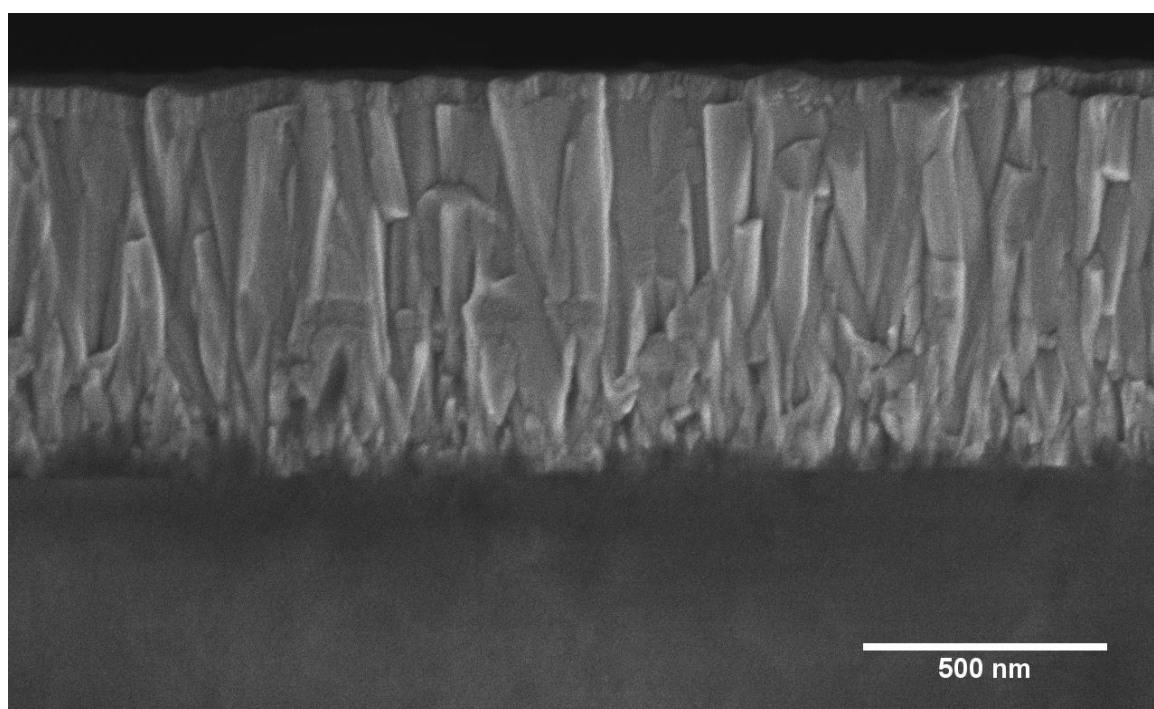


Figura 4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra E (Filme de SnO<sub>2</sub>/ZnO depositado por 30 min) com magnificação de 50.000x

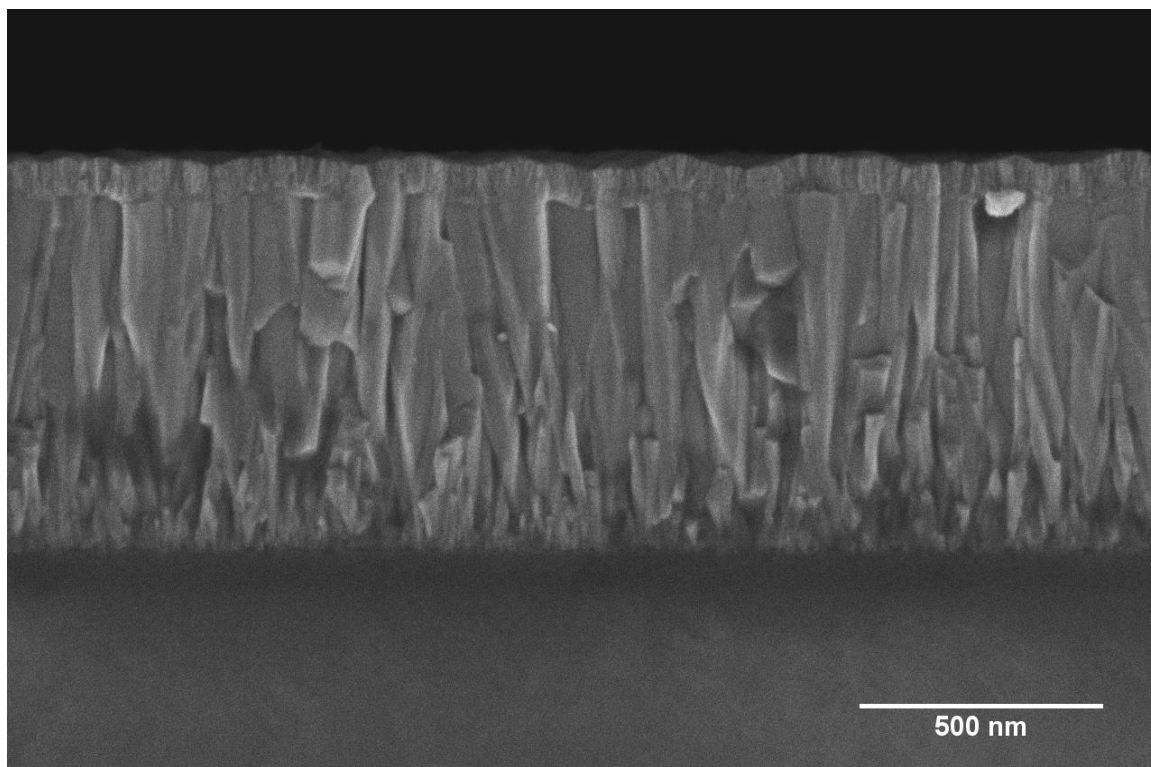


Figura 4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra F  
(Filme de SnO<sub>2</sub>/ZnO depositado por 60 min) com magnificação de 50.000x

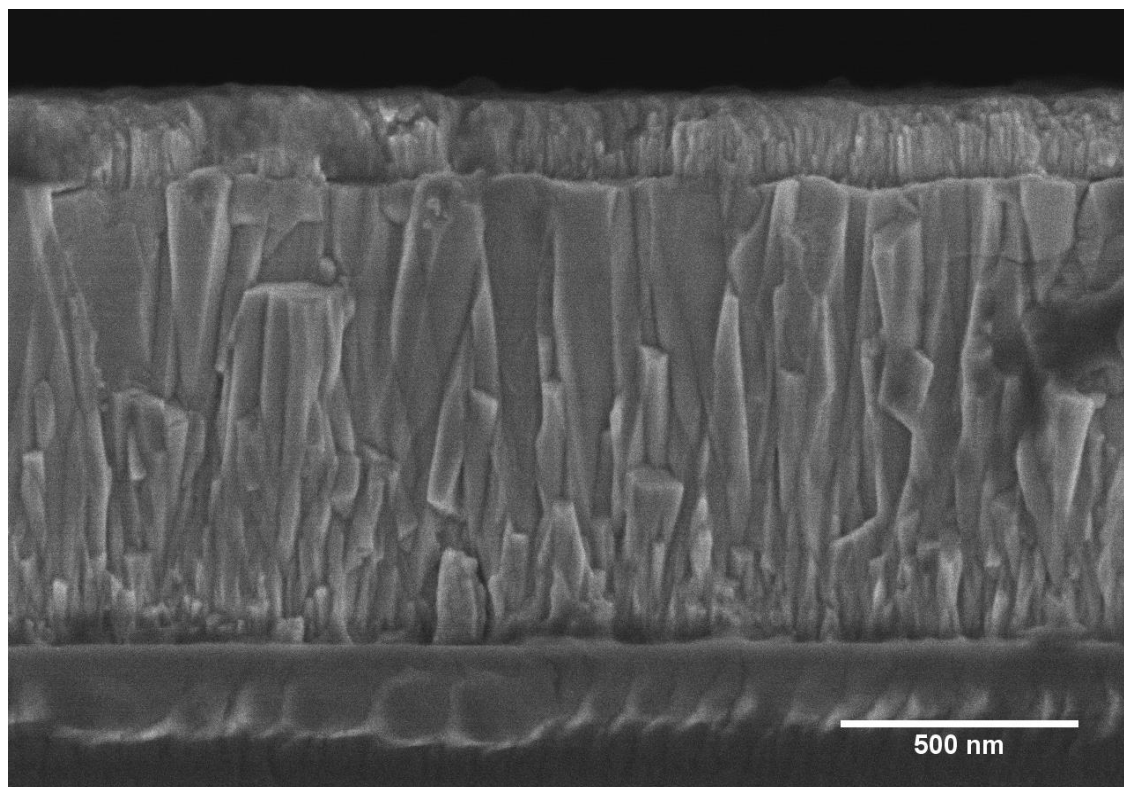


Figura 4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra G  
(Filme de SnO<sub>2</sub>/ZnO depositado por 90 min) com magnificação de 50.000x

As imagens de microscopia eletrônica permitem observar que o crescimento do filme de ZnO apresenta estrutura colunar. Podemos observar que na região inferior das imagens o filme ainda apresenta várias colunas finas o que ocorre devido ao fato de os átomos recém depositados ainda estarem organizando-se na superfície do vidro e, nesse momento, diversas “ilhas de átomos” se formam. Com o passar do tempo do *sputtering* essas ilhas acabam encontrando-se gerando um fenômeno conhecido com coalescência. A partir de então, algumas colunas crescem mais do que outras e podemos observar uma estrutura mais bem definida a medida que a espessura do filme aumenta.

Buscando explicar o crescimento de filmes por *sputtering*, Thornton (2002)<sup>57</sup> propôs um modelo que apresenta uma relação entre a razão da temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material depositado, com a estrutura formada. Este modelo apresenta quatro regiões denominadas de Zona 1, Zona 2, Zona 3 e Zona T e por esse motivo o modelo ficou conhecido como modelo de Zonas de Sputtering.

Contudo, o modelo descrito funciona muito bem para metais, mas quando trata-se de compostos cerâmicos (como o caso do ZnO) o modelo precisa ser ajustado, uma vez que a temperatura de fusão é, em geral, bastante elevada. Por esse motivo, Kluth et. al. (2003)<sup>58</sup> apresentaram um modelo revisado do modelo de Thornton para filmes TCOs. O modelo modificado de Thornton é avaliado somente pela temperatura do substrato durante o processo de deposição e a pressão do sistema.

Em 2010, Anders apresenta um modelo modificado do diagrama de zonas de sputtering<sup>59</sup>, em que a pressão é substituída por uma escala logarítmica de energia normalizada, descrevendo o aquecimento, que representa os efeitos causados pela energia cinética dos átomos em questão. Além disso, seu modelo cria um eixo que

representa a espessura do filme e possibilita até mesmo espessuras negativas, onde ocorre corrosão pelo impacto iônico. O modelo proposto por Anders está apresentado na figura 4.5.<sup>59</sup>

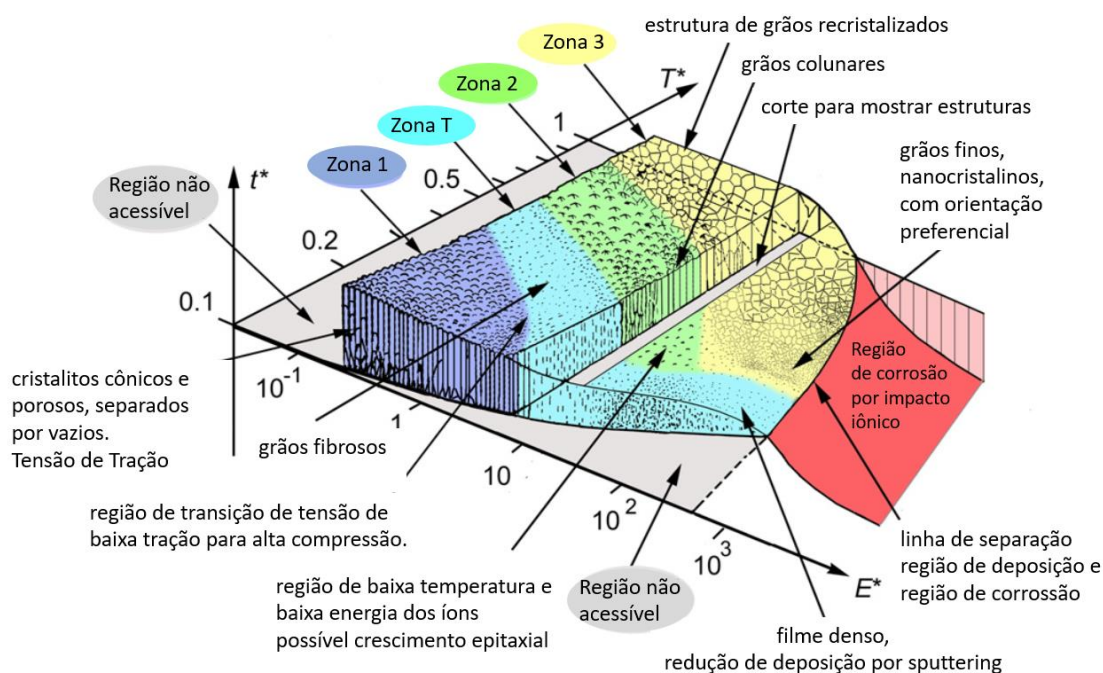


Figura 4.5 - Diagrama do Modelo de Zonas de Sputtering proposto por Anders, 2010.<sup>59</sup>

Através do diagrama, podemos observar que a Zona 1 corresponde a uma estrutura com baixa densidade de colunas. Na Zona 1 a difusão de átomos pela superfície do substrato é desprezível. A Zona 2 é caracterizada por uma alta difusão dos átomos que ocorre nos contornos de grãos. Nesse caso, os grãos maiores seguem uma situação energética favorável, que é o seu crescimento a custa de grãos menores, seguindo uma orientação preferencial. Assim, o filme formado sobre a superfície do substrato apresenta uma estrutura colunar de cristais de mesma orientação. A Zona T é uma região de transição entre a Zona 1 e Zona 2, e caracteriza uma estrutura colunar densa. A Zona 3, apresentada uma região de recristalização.

Os filmes de ZnO produzidos neste trabalho foram sintetizados em temperatura ambiente e com pressão de Ar de 1 mTorr, conforme apresentado na tabela 4.1. Localizando-os no Modelo de Zonas da figura 4.5 podemos identificar que os filmes se encontram na região da Zona 2 e a estrutura colunar é observada nas figuras 4.1 à 4.4. As primeiras partículas depositadas vão nucleando o filme, formando ilhas. Com o aumento da espessura do filme as partículas recém depositadas já não formam mais ilhas e sim se depositam sobre as já existentes. Com o passar do tempo colunas começam a crescer na posição das ilhas e as partículas que chegam ao substrato são adsorvidas pelas colunas em maior quantidade do que os vales presentes na morfologia da superfície do filme em crescimento. A formação de colunas implica em uma formação de vales que não recebem partículas e não crescem no filme. Este efeito recebe o nome de “efeito sombra”<sup>60,61,62 e 63</sup> uma vez que o pico da coluna interfere no crescimento do vale, concordando com o modelo de Thornton.

Nas figuras 4.1 à 4.4 é possível observar o surgimento e espessura da camada de óxido de estanho bem definida sobre a estrutura do ZnO. Uma vez que os filmes de óxido de estanho depositados sobre a camada ZnO devem atuar como uma ETL, a espessura destes é pequena de modo que não chega a se formar uma estrutura preferencial como acontece no ZnO.

A figura 4.6 a seguir apresenta uma imagem produzida pelo MEV-FEG da superfície do SnO<sub>2</sub> depositado sobre ZnO (Amostra G). Nela é possível verificar que a superfície do SnO<sub>2</sub> apresenta um aspecto poroso, devido a pequena espessura do filme, mesmo essa se tratando da amostra com camada de SnO<sub>2</sub> mais espessa. Este resultado é esperado uma vez que a deposição ocorreu sem aquecimento e como discutido anteriormente a pequena espessura não foi suficiente para que o crescimento do filme apresentasse uma orientação preferencial.

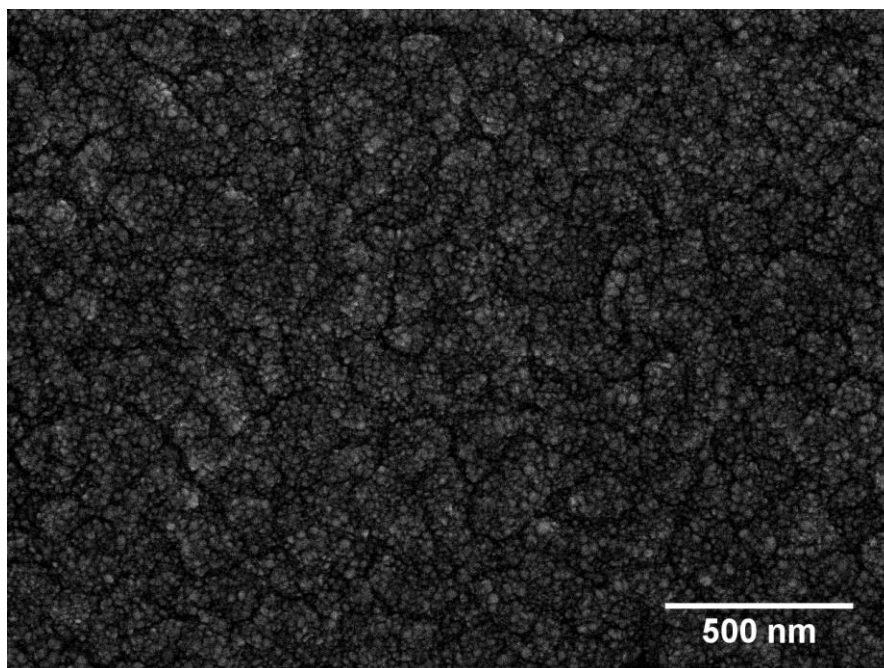


Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) – Amostra G Vista superior (Filme de SnO<sub>2</sub>/ZnO depositado por 90 min) com magnificação de 50.000x.

A ETL porosa obtida está de acordo com o ocorrido em outros trabalhos que utilizam como camada compacta o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)<sup>64,31</sup>. Chen et. al. (2015)<sup>64</sup> apresentaram micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura em que é possível identificar uma superfície porosa, para o óxido de titânio, semelhante à superfície obtida neste trabalho para a ETL de óxido de estanho.

Thomas, et. al. (2014) apresentaram um trabalho discutindo sobre a amplificação na fotocorrente gerada em células de perovskita devido a ETL ser porosa<sup>31</sup>. Os resultados apresentados pelos autores indicam que o fato da ETL ser porosa permitiu um contato mais eficiente entre a perovskita e o TCO utilizado e este fator aumentou a eficiência do dispositivo.



A utilização do MEV possibilitou a aplicação da técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) e permitiu obter informações estequiométricas sobre os filmes produzidos. Por meio desta análise foi possível comprovar que a estrutura obtida consiste em SnO<sub>2</sub> depositado sobre ZnO. A análise foi feita sobre todos os filmes com energia do feixe de 10kV e o tempo de contagem foi de 10 minutos para todas as amostras. Os resultados obtidos podem ser observados na figura 4.7 a seguir:

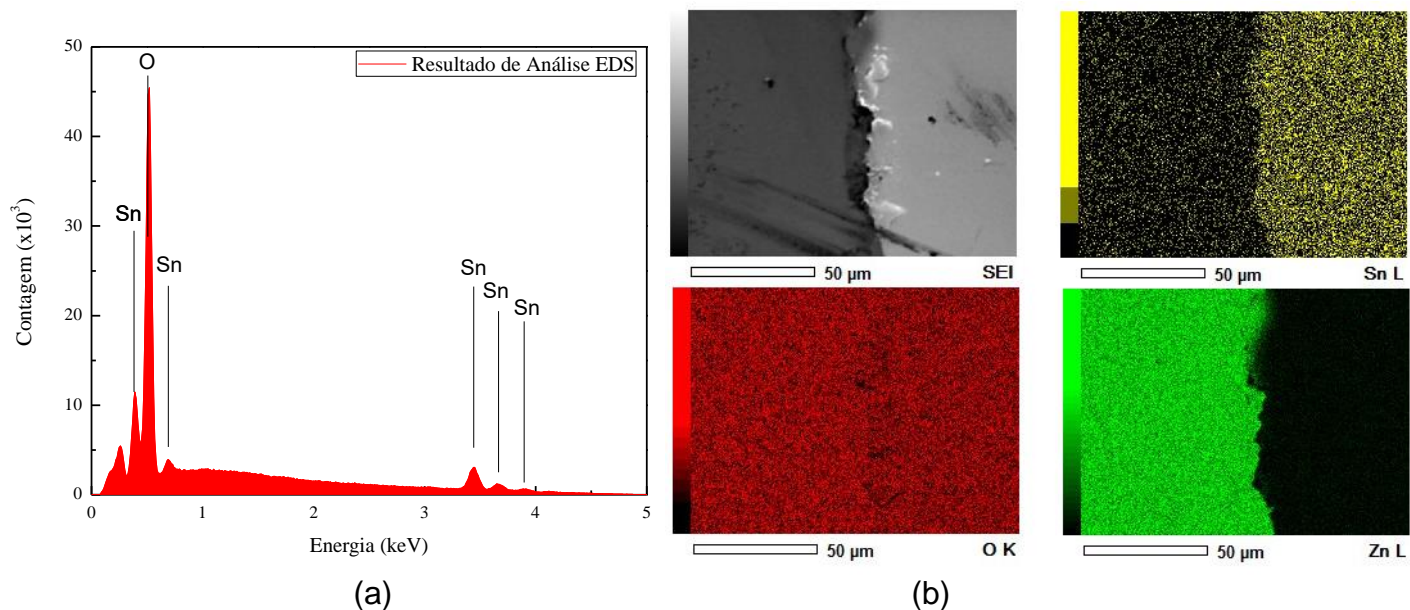


Figura 4.7 - (a) Resultado de MEV-EDS indicando a estequiometria de SnO<sub>2</sub> dos filmes produzidos neste trabalho. (b) imagem da amostra apresentando a região de transição do ZnO e SnO<sub>2</sub>.



### 4.3 – Medidas Ópticas de UV – Visível (UV-VIS)

As medidas ópticas de UV-Visível realizadas forneceram espectros da transmitância e refletância em função do comprimento de onda para as amostras A, E, F e G. A faixa de comprimento de onda trabalhado para todas as amostras foi de 190 nm a 1500 nm.

A figura 4.8 apresenta os espectros de transmitância de todas as amostras.

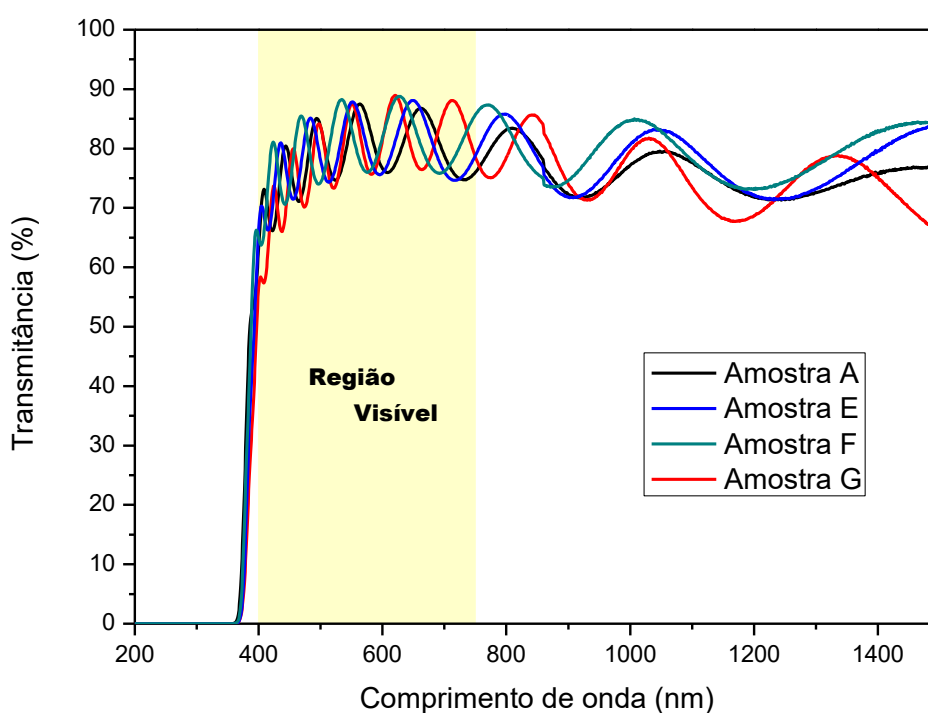


Figura 4.8 - Medidas de transmitância obtidas por UV-VIS das amostras A, E, F e G.

Na figura 4.8 é possível verificar que todas as amostras apresentam uma queda da transmitância à zero em aproximadamente 350 nm (3,5 eV). Nesta região toda luz incidente está sendo absorvida e temos a região de alta absorção, proposta por Swanepoel, o início do gap óptico<sup>55</sup>.

A figura 4.9 a seguir apresenta as medidas de refletância obtidas por UV-Vis das amostras A, E, F e G.

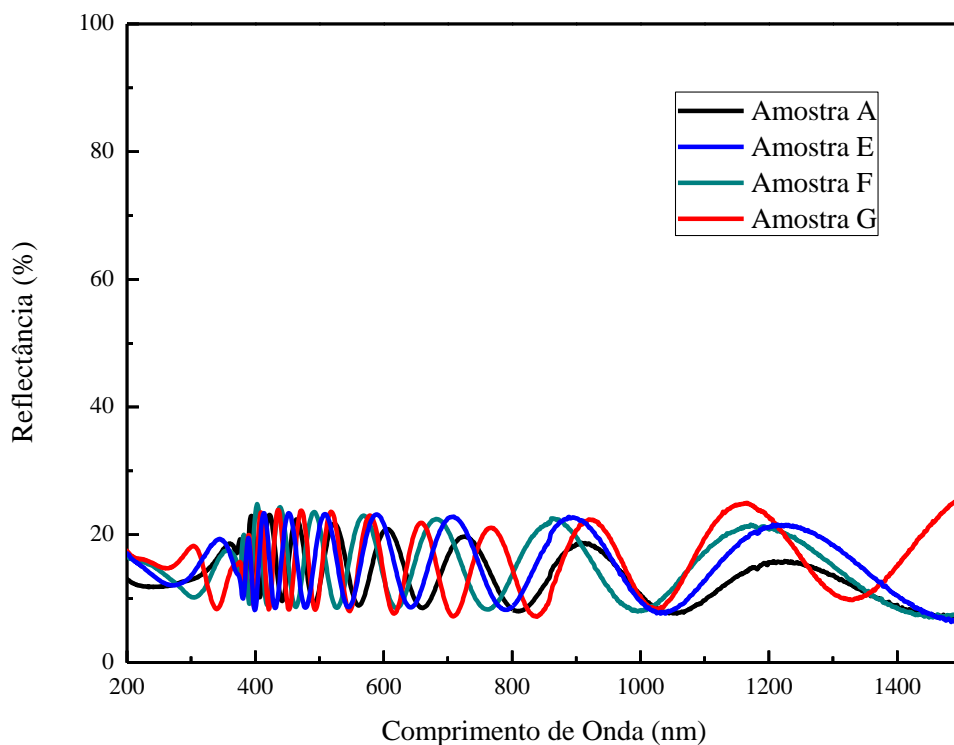


Figura 4.9 - Medidas de reflectância obtidas por UV-VIS das amostras A, E, F e G.

Pode-se observar que o fato de termos o filme fino de óxido de estanho sobre o filme de ZnO não alterou de maneira significativa as propriedades ópticas do filme em relação à transmitância e nem em relação à reflectância. Mesmo com a camada de óxido de estanho presente (fato este comprovado pelas medidas de MEV) a transmitância na região do visível para as amostras está acima de 80%, o que consiste em uma das necessidades para caracterizar o sistema como um TCO e ser aplicado em células fotovoltaicas.

Com a finalidade de comparação, a figura 4.10 apresenta o espectro da amostra B e a amostra E que foi depositada sobre a B. É possível notar no espectro um deslocamento das franjas de interferência, o que já era esperado uma vez que a

espessura do filme foi alterada. Contudo, nota-se que a transmitância média na região do visível continua a mesma, em torno de 80%.

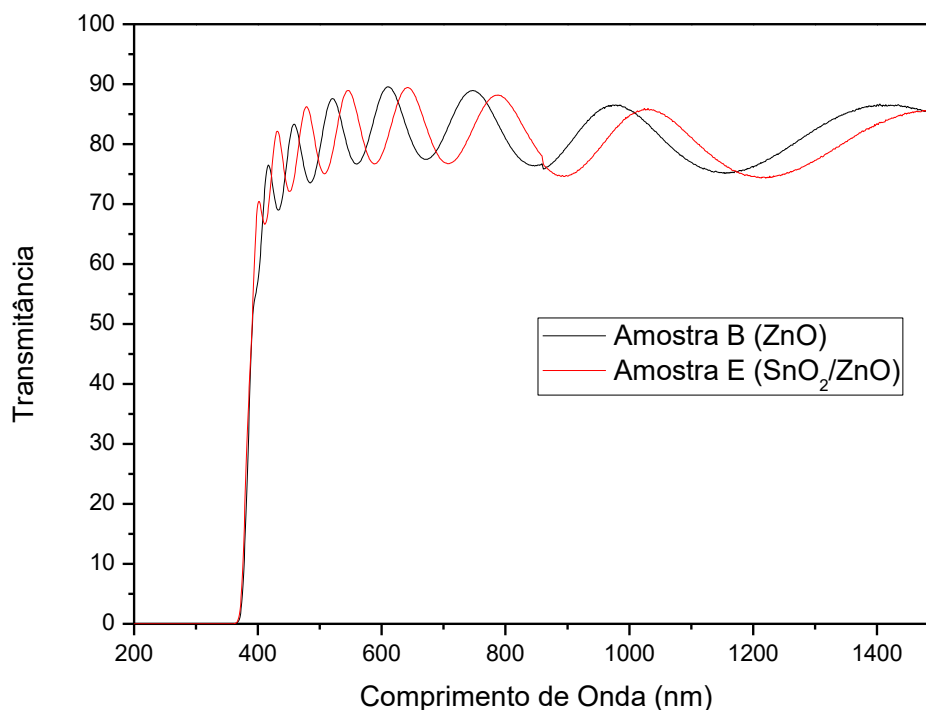


Figura 4.10 - Medidas de UV-VIS das amostras E e B.

### 4.3.1 – GAP Óptico

O gap óptico é uma característica do material e quando obtido permite caracterizar o material como TCO na região do visível, uma vez que a energia de gap corresponde à energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Por este motivo foi determinado o gap óptico das amostras A, B, C e D, conforme apresentado nesta seção.

Há diversos modelos que podem ser utilizado para apresentar o valor do GAP Óptico de um material em forma de filme fino, como o modelo E04, E03 e o Modelo de Tauc. O modelo proposto por Tauc<sup>65</sup> propõe a seguinte definição para o GAP Óptico.

Considerando que o coeficiente de absorção seja dado por<sup>66</sup>:

$$\alpha = d^{-1} \ln(1/T) \quad (4.1)$$

Onde  $d$  é a espessura do filme e  $T$  o valor da transmitância.

O modelo de Tauc propõe que o coeficiente de atenuação é relacionado à energia do GAP Óptico por:

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

Onde  $\alpha_0$  é uma constante de proporcionalidade. Em um gráfico do coeficiente de atenuação em função da energia do fóton, se fizermos um ajuste na região linear e extrapolarmos até o eixo da energia, teremos o valor da energia do GAP Óptico, uma vez que quando  $\alpha = 0$ , a equação 4.2 se reduz a:

$$E_g = h\nu \quad (4.3)$$

Este procedimento foi utilizado nas amostras A, B, C e D para determinar o GAP Óptico através do modelo de Tauc, como apresentado na figura 4.11 a seguir.

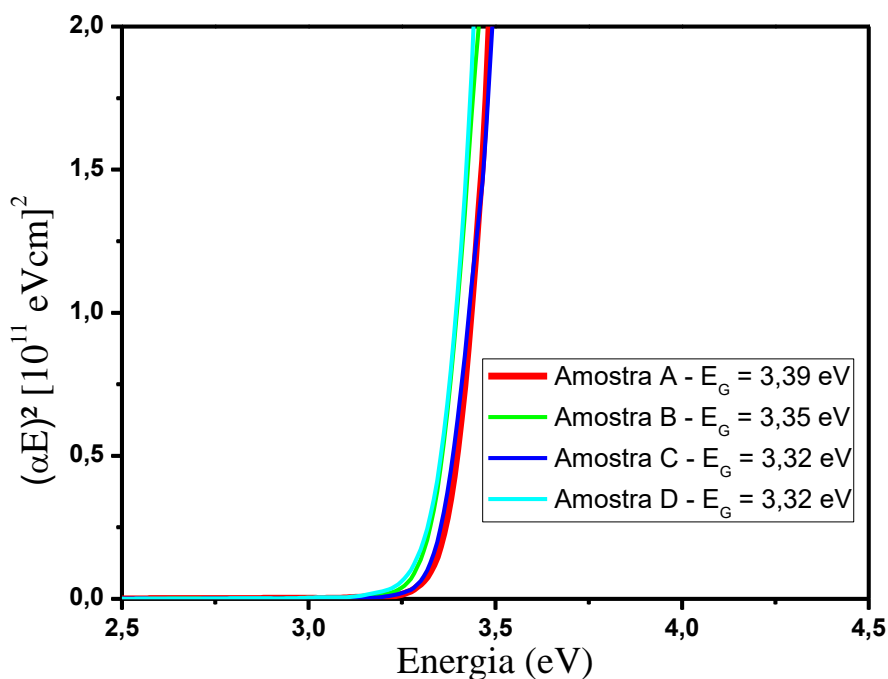


Figura 4.11 - GAP óptico obtido para as amostras de A a D.

A tabela 4.5 apresenta os valores do GAP óptico obtido, através do modelo de Tauc, citado anteriormente, para as amostras de A a D.

Tabela 4.5 – GAP óptico obtido através do modelo Etauc para as amostras A a D.

Amostra	GAP Etauca (eV)
A	3,39
B	3,32
C	3,35
D	3,32

O valor de gap óptico obtido para os filmes finos de óxido de zinco estão de acordo com os valores encontrados na literatura e caracterizam o composto como um semiconductor.

#### 4.3.2 – Parâmetros ópticos dos filmes finos

Analisando os espectros de UV-Vis apresentados na seção anterior, podemos observar a presença de franjas de interferência, o que é característico em sistemas compostos por filmes finos, devido às suas espessuras. Nesta região onde estão presentes as franjas podemos classificar a região de média absorção<sup>29</sup>. Para o comprimento de onda de aproximadamente 380 nm podemos observar que a transmitância cai a zero para todos os filmes aqui estudados. Isso caracteriza a região de alta absorção. Para valores inferiores a 380 nm podemos observar que a transmitância permanece em zero. Isto indica que todos os fótons do feixe de luz incidente estão interagindo com o filme/substrato. A energia dos fótons nessa região é equivalente à 3,26 eV. Nesta região podemos observar a existência de um gap óptico, causando o efeito da alta absorção. Uma vez que o valor do gap para o óxido de zinco é da ordem de 3,0 eV até 3,5 eV<sup>54</sup>, o valor obtido está de acordo com valores encontrados na literatura. Isso mostra que o sistema crescido apresenta características de um semicondutor. A absorção nos filmes ocorre devido ao processo de transição eletrônica entre estados ocupados da banda de valência e estados vazios na banda de condução<sup>67</sup>. Quanto ao gap óptico do óxido de estanho, uma vez que este apresenta valores, segundo literatura, da ordem de 4,3 eV, a região de alta absorção do espectro UV-Vis não é afetada pela presença do óxido de estanho, uma vez que o óxido de zinco começa a absorver antes do SnO<sub>2</sub>.

Um fator que afetará a transmitância da amostra é a espessura. Quanto maior for a espessura da amostra, maior será a quantidade luz que será espalhada no interior do filme, resultando em uma baixa transmitância. Analogamente, uma amostra com baixa espessura deverá apresentar alta transmitância. Nota-se na figura 4.8 que

a transmitância do sistema SnO<sub>2</sub>/ZnO não foi afetada de maneira significativa, o que indica que a espessura de SnO<sub>2</sub> não foi significativa para afetar a transmitância do sistema. Isso é esperado uma vez a deposição do SnO<sub>2</sub> para aplicações em células fotovoltaicas deve apenas dificultar a recombinação elétron-buraco sem afetar de maneira significativa os efeitos ópticos geradores do par elétron-buraco.

#### 4.4 – Medidas Elétricas

Os resultados experimentais do método de quatro pontas são apresentados na tabela 4.6 a seguir. As medidas da resistência superficial em conjunto com as medidas da espessura permitiram obter os valores da resistividade do material, por meio da equação a seguir:

$$\rho = R_S t \quad (4.4)$$

Onde  $\rho$  é a resistividade do filme,  $R_S$  é a resistência superficial obtida pelo método de quatro pontas e  $t$  é a espessura.

A obtenção da resistividade e do GAP óptico, obtido pela técnica de UV-VIS-NIR, permitem encontrar a densidade de portadores  $N$  e a mobilidade eletrônica  $\mu$ , por meio das equações 4.5 e 4.6 respectivamente<sup>68</sup>.

$$\Delta E_n = \left(\frac{h^2}{8m^*}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} N^{2/3} \quad (4.5)$$

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu} \quad (4.6)$$

Tabela 4.6 – Parâmetros Elétricos para as amostras A a D.

Amostra	GAP tauc (eV)	Resistência superficial ( $\Omega$ /sq)	Espessura (nm)	Resistividade ( $\Omega$ .cm)	Densidade de Portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilidade Eletrônica ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
A	3,39	86,17	757,2	$6,52 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{19}$	24,8
B	3,32	90,30	736,1	$6,64 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{18}$	111,0
C	3,35	85,78	825,2	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{19}$	45,3
D	3,32	92,26	729,0	$6,22 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{18}$	110,0

Os valores obtidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura, como por exemplo a densidade de portadores para filmes de ZnO encontrada na literatura está entre  $10^{18}$  a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .<sup>69</sup> Os valores obtidos para mobilidade eletrônica de filmes de ZnO na literatura também concordam com os valores obtidos. Na literatura encontramos valores na faixa de  $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  até  $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>70,71,72, e 73.</sup>

Para investigar o efeito da camada de óxido de estanho sobre o filme de ZnO utilizamos o equipamento Solartron, disponível no LaPTec – Unesp Sorocaba, com a finalidade de injetar corrente no sistema multicamada de filmes e analisar o comportamento em um diagrama de corrente por tensão (IxV). Conforme apresentado na figura 4.12 a seguir, nesta análise duas sondas foram colocadas sobre o sistema, uma no filme fino de ZnO (TCO) e outra na ETL depositada ( $\text{SnO}_2$ ), e uma corrente foi injetada no sistema através de uma aplicação de diferença de potencial.



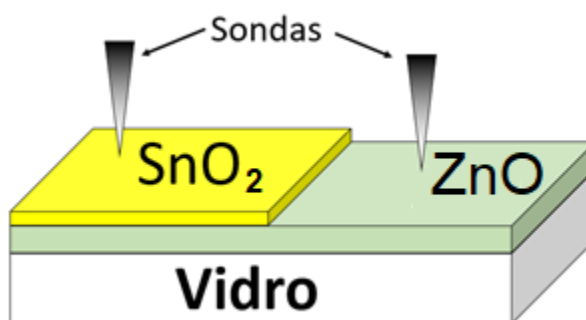


Figura 4.12 - Disposição das sondas sobre as amostras para medidas de IxV.

A figura 4.13 a seguir apresenta o digrama corrente x tensão (IxV) das amostras A, E, F e G. Observa-se que em todos os casos o comportamento da corrente em função da tensão segue uma tendência linear.

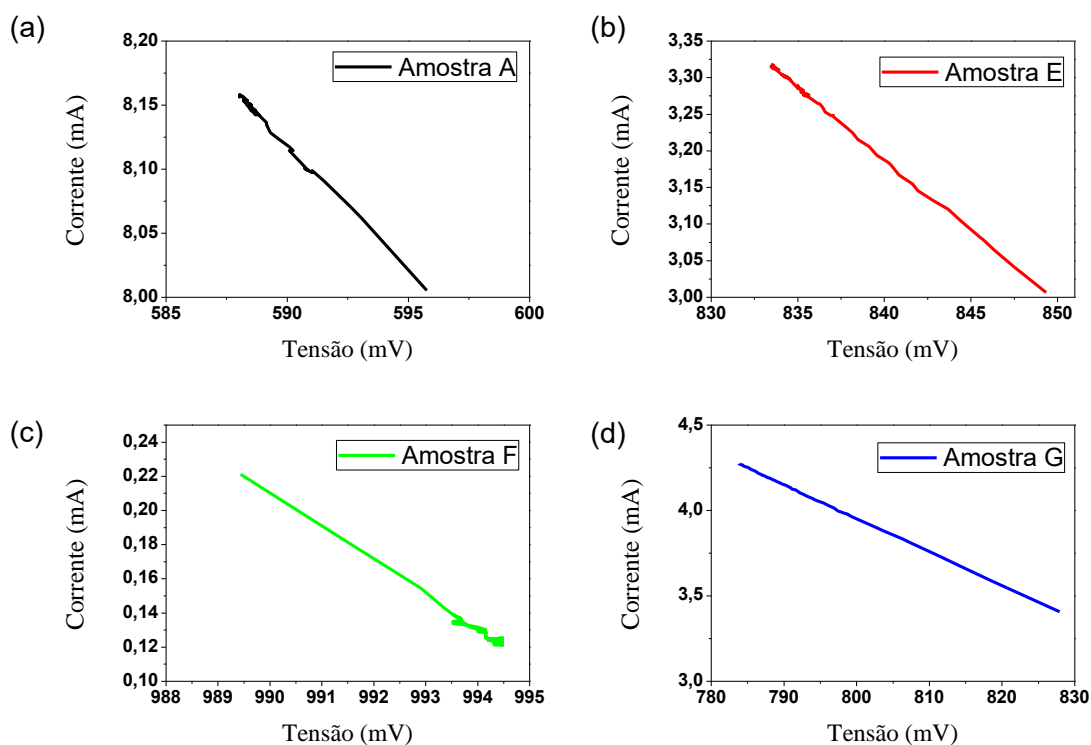


Figura 4.13 - Diagramas I x V para as amostras (a) A, (b) E, (c) F e (d) G.

Uma vez que a tendência é linear, foi realizado um ajuste de função com a finalidade de comparar se a curva que representa o sistema ZnO (Amostra A) sofreu alguma variação devido à presença da ETL depositada de óxido de estanho, bem como se houve influência da espessura referente à condução elétrica. A tabela 4.7 a seguir apresenta os resultados do coeficiente angular obtido a partir do ajuste de função realizado nos espectros das amostras. Tal coeficiente foi expresso em Siemens onde  $S = \Omega^{-1}$  e representa características condutivas do sistema.

**Tabela 4.7 – Coeficiente angular dos diagramas IxV.**

<b>Amostra</b>	<b>Coeficiente Angular (S)</b>
A	$19,7 \cdot 10^{-3}$
E	$19,6 \cdot 10^{-3}$
F	$19,5 \cdot 10^{-3}$
G	$19,7 \cdot 10^{-3}$

Os resultados apresentados indicam que o óxido de estanho não afetou as características condutivas do ZnO. Este resultado também corrobora com a possível utilização de óxido de estanho como ETL sobre o ZnO.

#### 4.5 – Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas duas sugestões de trabalhos futuros em continuidade do estudo realizado nesta tese.

A primeira sugestão consiste em analisar a aplicação do sistema  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  em células fotovoltaicas a base de perovskita, investigando a influência da espessura no desempenho das célula fotovoltaica. Tal dispositivo tem se tornado muito eficaz atualmente, mas os sistemas atuais utilizam  $\text{TiO}_2$  como camada compacta no lugar do  $\text{SnO}_x$ , o que aumenta efetivamente o preço da célula.

A segunda sugestão consiste em depositar  $\text{SnO}_2$  sobre diferentes materiais TCOs como o ITO, o FTO e até mesmo o AZO e construir células fotovoltaicas usando sempre o mesmo parâmetro de deposição para efetivamente caracterizar eletricamente o sistema investigando quais fatores podem ser otimizados em uma camada compacta para aplicações com maior eficiência na célula fotovoltaica.

# 5

## CONCLUSÕES

Filmes finos de óxido de zinco foram depositados sobre substratos de vidro através da técnica de magnetron sputtering RF à temperatura ambiente. Os filmes foram caracterizados por meio de técnicas ópticas e elétricas. Em todos os filmes produzidos o valor da transmitância, obtida por meio da técnica de UV-VIS, apresentou alta transmitância (superior a 80%) na região do visível. O valor da resistividade elétrica, obtido por meio da técnica de quatro pontas, apresentou-se baixo para todas as amostras (da ordem de  $10^{-3} \Omega cm$ ). Esses dois fatores permitem caracterizar o filme produzido como material TCO. Sobre os filmes de óxido de zinco foi produzido uma série, variando a espessura, de filmes de óxido de estanho. O sistema heterogêneo foi investigado por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo que permitiu avaliar o desenvolvimento da estrutura de óxido de estanho sobre óxido de zinco. Novamente o sistema como um todo foi investigado por técnicas de espectroscopia UV-Vis e pela técnica de caracterização elétrica de quatro pontas, além da investigação do comportamento elétrico em um diagrama corrente x tensão (IxV). Os resultados mostraram que a aplicação da camada de óxido de estanho sobre o óxido de zinco não alterou as características TCOs do filme que foi

primeiramente depositado uma vez que a transmitância do conjunto permaneceu alta e o comportamento no diagrama corrente x tensão continuou linear, com a mesma ordem de grandeza para a condutividade. Este resultado apresenta-se bastante promissor uma vez que sugere a utilização de compostos de SnO<sub>2</sub> depositados sobre ZnO para aplicações como ETL em células fotovoltaicas de perovskita.

# REFERÊNCIAS

1. TOMA, H. **O Mundo Nanometrico a Dimensao do Novo Seculo**. Editora: Oficina de Textos, 2004.
2. XIE, J., OUDENHOVEN, J. F. M., HARKS, P.-P. R. M. L., Li, D. & NOTTEN, P. H. L. Chemical Vapor Deposition of Lithium Phosphate Thin-Films for 3D All-Solid-State Li-Ion Batteries. **J. Electrochem. Soc.** 162, A249–A254, 2014.
3. LAMBERTI, A. et al. As-grown vertically aligned amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as high-rate Li-based micro-battery anodes with improved long-term performance. **Electrochim. Acta** 151, 222–229, 2015.
4. SHINDE, N. M. et al. Wet chemical synthesis of WO<sub>3</sub> thin films for supercapacitor application. **Korean J. Chem. Eng.** 32, 974–979, 2015.
5. CHEN, H.-I. et al. Characteristics of a Pt/NiO thin film-based ammonia gas sensor. **Sensors Actuators B Chem.** 256, 962–967, 2018.
6. MARIOTTI, S. et al. Stability and Performance of CsPbI<sub>2</sub>Br Thin Films and Solar Cell Devices. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 10, 3750–3760, 2018.
7. DEMONTI, R. **Sistema de co-geração de energia a partir de painéis fotovoltaicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
8. HAMBERG, I. & GRANQVIST, C. G. Optical properties of transparent and heat-reflecting indium tin oxide films: The role of ionized impurity scattering. **Appl. Phys. Lett.** 44, 721–723, 1984.
9. HUANG, X. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**. 348, 1230–1234, 2015.
10. CAMERON, P. & PETER, L. **Compact TiO<sub>2</sub> blocking layer in dye sensitized nanocrystalline solar cells**. 2001, disponível em <<https://www.electrochem.org/>> Acesso em: 29 de abril de 2019.

11. MORETÓN, R., LORENZO, E. & MUÑOZ, J. Short communication A 500-kW PV Generator I–V curve, **Progress In Photovoltaic**. V22, 12, p. 2–6, 2013.
12. PARK, J. et al. Effects of controlling the AZO thin film's optical band gap on AZO/MEH-PPV devices with buffer layer. **Int. J. Photoenergy**, 2012.
13. MORKOÇ, H. & ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. 2009.
14. WEBELEMENTS. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em 20 de April 2018.
15. NODA, S., SHIMA, H. & AKINAGA, H. Cu<sub>2</sub>O/ZnO heterojunction solar cells fabricated by magnetron-sputter deposition method films using sintered ceramics targets. **J. Phys. Conf. Ser.** 433, 2013.
16. SEPTINA, W. et al. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications. **Electrochim. Acta**, 56, 4882–4888, 2011.
17. SHAN, F. K. & YU, Y. S. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films. **J. Eur. Ceram. Soc.** 24, 1869–1872, 2004.
18. SHANTHI, E., BANERJEE, A., DUTTA, V. & CHOPRA, K. L. Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F). **J. Appl. Phys.** 53, 1615–1621, 1982.
19. PAULSON, P. D. & HEGEDUS, S. S. Accurate determination of optical constants of textured SnO<sub>2</sub> using low incidence angle spectroscopic ellipsometry. **J. Appl. Phys.** 96, 5469–5477, 2004.
20. DE, A. & RAY, S. A study of the structural and electronic properties of magnetron sputtered tin oxide films. **J. Phys. D. Appl. Phys.** 24, 719–726, 1991.
21. COMINI, E., FAGLIA, G., SBERVEGLIERI, G., PAN, Z. & WANG, Z. L. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. **Appl. Phys. Lett.** 81, 1869–1871, 2002.

22. PIANARO, S. A., BUENO, P. R., OLIVI, P., LONGO, E. & VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO<sub>2</sub>-based varistor. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** 9, 159–165, 1998.
23. TAGAWA, T.; KATAOKA, S.; HATTORI, T.; MURAKAMI, Y. Supported SnO<sub>2</sub> catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Appl. Catal.** 4, 1–4, 1982.
24. TURRIÓN, M., BISQUERT, J. & SALVADOR, P. Flatband Potential of F:SnO<sub>2</sub> in a TiO<sub>2</sub> Dye-Sensitized Solar Cell: An Interference Reflection Study. **J. Phys. Chem. B**, 107, 9397–9403, 2003.
25. CAMERON, P. J. & PETER, L. M. Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. **J. Phys. Chem. B**, 107, 14394–14400, 2003.
26. ONU. **Conferência das Nações Unidas contra as mudanças climáticas: COP21**. Disponível em <<https://nacoesunidas.org/cop21/>> Acesso em 20 de abril de 2019.
27. ZEFREH, M. S., TODD, T. D. & KARAKOSTAS, G. Energy provisioning and operating costs in hybrid solar-powered infrastructure. **IEEE Trans. Sustain. Energy**, 5, 986–994, 2014.
28. MATTHEWS, J. What's the return on investment?, **Library Leadership & Management**, 25, 1–14, 2007.
29. ALBRECHT, S. et al. Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature. **Energy Environ. Sci.** 9, 81–88, 2016.
30. GAO, Q. et al. An Effective TiO<sub>2</sub> Blocking Layer for Perovskite Solar Cells with Enhanced Performance. **Chem. Lett.**, 44, 624–626, 2015.
31. MOEHL, T. et al. Strong photocurrent amplification in perovskite solar cells with a porous TiO<sub>2</sub> blocking layer under reverse bias. **J. Phys. Chem. Lett.** 5, 3931–3936, 2014.
32. HALME, J., VAHERMAA, P., MIETTUNEN, K. & LUND, P. Device physics of dye solar cells. **Adv. Mater.** 22, 2010.



33. SUGATHAN, V., JOHN, E. & SUDHAKAR, K. Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52, 54–64, 2015.
34. BALL, J. M., LEE, M. M., HEY, A. & SNAITH, H. J. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 6, 1739–1743, 2013.
35. LIU, M., JOHNSTON, M. B. & SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 501, 395–398, 2013.
36. CHOI, I. Y. et al. Two-terminal mechanical perovskite/silicon tandem solar cells with transparent conductive adhesives. *Nano Energy*, 65, 104044, 2019.
37. LIU, Y. et al. A dopant-free organic hole transport material for efficient planar heterojunction perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3, 11940–11947, 2015.
38. ANARAKI, E. H. et al. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide. *Energy Environ. Sci.*, 9, 3128–3134, 2016.
39. NAM-GYUPARK. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater. Today*, 18, 65–72, 2015.
40. ADÁN-MÁS, A. & WEI, D. Photoelectrochemical Properties of Graphene and Its Derivatives. *Nanomaterials*, 3, 325–356, 2013.
41. MOHAMMADIAN-SARCHESHMEH, H. & MAZLOUM-ARDAKANI, M. Recent advancements in compact layer development for perovskite solar cells. *Heliyon* 4, e00912, 2018.
42. ZHAO, X. et al. Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 7826–7833, 2016.
43. MANIFACIER, J. C., De MURCIA, M., FILLARD, J. P. & VICARIO, E. Optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure. *Thin Solid Films*, 41, 127–135, 1977.

44. AMORIM, E. **Estudo dos Sistemas Integrados de Filmes Finos Óxidos em Substratos Poliméricos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 2014.
45. WEI, B. Q. et al. Self-Assembly of Ordered Semiconductor Nanoholes by Ion Beam Sputtering. **Advanced Materials**, v. 21, 28, 2865–2869, 2009.
46. GAO, C., ZHANG, B., RAUCH, G. C., HWANG, S. & MALMHÄLL, R. Hillock formation - a novel approach to sputter texturing media disc substrates. **IEEE Trans. Magn.** 32, 3765–3767, 1996.
47. BRÄUER, G. Large area glass coating. **Surf. Coatings Technol.** 112, 358–365, 1999.
48. PACHEKOSKI, W. M., DALMOLIN, C. & AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, 24, 501–507, 2015.
49. SCHUEGRAF, K. K. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques.**, 1988.
50. KRISNA, S. **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Microelectronics Journal**, 31, 2000.
51. CHAPMAN, B. **Glow discharge processes**, John Wiley & Sons, 2017.
52. CRUZ, T. G. de S. **Intercalação de lítio em filmes finos de óxido de molibdênio**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin" Universidade Estadual de Campinas, 1998.
53. ALBUQUERQUE, D. A. C. **Deposição e caracterização de filmes ultrafinos de óxido de titânio depositados por Sputtering RF**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
54. CHAVES, M. **Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF magnetron sputtering**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, 2014.

55. R, S. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **J. Phys. E.** 16, 1214, 1983.
56. CANTAO, M. P. **Eleto-inserção de Li<sup>+</sup> em filmes de óxido de titânio**, Tese de Doutorado em Física, Instituto de Física "Gleb Wataghin" Universidade Estadual de Campinas, 1993.
57. THORNTON, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. **J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film**, 4., 3059–3065, 2002.
58. KLUTH, O. et al. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: Film structure and etching behaviour. **Thin Solid Films**, 442, 80–85, 2003.
59. ANDERS, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. **Zhongguo Biaomian Gongcheng/China Surf. Eng.** 29, 1–6, 2016.
60. BORTOLETO, J. R. R. et al. Growth evolution of self-textured ZnO films deposited by magnetron sputtering at low temperatures. **Appl. Surf. Sci.**, 334, 210–215, 2015.
61. TAKEDA, S., SUZUKI, S., ODAKA, H. & HOSONO, H. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 392, 338–344, 2001.
62. BALES, G. S. & ZANGWILL, A. Macroscopic model for columnar growth of amorphous films by sputter deposition. **J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film**. 9, 145–149, 2002.
63. FLICKYNGEROVÁ, S. et al. Effects of sputtering power and pressure on properties of ZnO:Ga thin films prepared by oblique-angle deposition. **Thin Solid Films**, 520, 1233–1237, 2011.
64. CHENA, Q. et al. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, 355–396, 2015.
65. TAUC, J. GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Phys. Status Solidi B basic solid state Phys.** 15, 627–637, 1965.

66. WANG, X. & ZHANG, Y. The effects of UV radiation on the structure and properties of AZO thin films deposited on quartz glass by magnetron sputtering. **Mater. Lett.** 188, 257–259, 2017.
67. LUCENA, P., PONTES, F. & PINHEIRO, C. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, 50, 138–144, 2004.
68. ROTH, A. P., WEBB, J. B. & WILLIAMS, D. F. Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities. **Solid State Commun.** 39, 1269–1271, 1981.
69. CORNELIUS, S. & VINNICHENKO, M. Al in ZnO - From doping to alloying: An investigation of Al electrical activation in relation to structure and charge transport limits. **Thin Solid Films**, 605, 20–29, 2016.
70. WANG, Y. et al. Transparent conductive Al-doped ZnO thin films grown at room temperature. **J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.** 29, 031505, 2011.
71. TANAKA, H., IHARA, K., MIYATA, T., SATO, H. & MINAMI, T. Low resistivity polycrystalline ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition. **J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.** 22, 1757–1762, 2004.
72. OKUHARA, Y., KATO, T., MATSUBARA, H., ISU, N. & TAKATA, M. Near-infrared reflection from periodically aluminium-doped zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, 519, 2280–2286, 2011.
73. HONG, R. J. et al. Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering. **J. Cryst. Growth**, 253, 117–128, 2003.