

**FILMES DE OXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLÚOR
DEPOSITADOS SOBRE SILÍCIO TIPO-P VIA SPRAY-PIRÓLISE COM
OBJETIVO PROTETOR CONTRA CORROSÃO DO SUBSTRATO EM MEIO
AQUOSO EM CONDIÇÕES ATMOSFERICAS**

C.M. Halmenschlager; R. P. Reolon^{*}; R. P. Vieira; C. P. Bergmann

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C, Porto Alegre-RS 90035-190

*raquelreolon@gmail.com

RESUMO

Superfícies de silício podem ser eficientemente protegidas de reações eletroquímicas secundárias em soluções de pH neutro quando é usado uma fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Filmes de FTO foram obtidos por spray-pirólise sobre substrato de silício do tipo-p para o uso como foto anodo em células fotovoltaicas dentro de solução de fosfato com pH neutro e em condições atmosféricas. O ângulo de contato foi avaliado nesse trabalho. Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar morfológicamente os filmes obtidos. Análises eletroquímicas foram feitas por voltametria cíclica. Os resultados mostram que há uma grande influencia da temperatura em função da morfologia do filme e a voltametria cíclica mostrou que a camada de FTO depositada por spray-pirólise foi efetiva na proteção do substrato de silício quando imerso em solução de fosfato com pH neutro e em condições atmosféricas.

Palavras-chave: óxido de estanho dopado com flúor, FTO, spray-pirólise, camadas protetoras, filmes finos.

INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de energia global é uma preocupação crescente para o planeta, mostrando a grande necessidade em se desenvolver fontes renováveis de energia, diminuindo-se assim, grande dependência dos combustíveis fósseis que são grandes poluentes da atmosfera [[1]2].

Entre os materiais que não são óxidos, o silício é o material semicondutor preferido porque ele consegue absorver uma parte significativa do espectro solar, é abundante na crosta terrestre, tem uma perda de energia associada a carregadores de transporte menor, etc. As junções *np*-Si associadas a energia solar têm elevado potencial para serem usadas na quebra da molécula de água, podendo reduzir sensivelmente o custo associado à conversão de energia solar [3]. Ao contrário da maioria dos outros semicondutores, o dispositivo fotovoltaico não usa a estrutura do silício, como nos diodos, ao invés disso usa uma fina camada de óxido altamente transparentes e de elevada condutividade elétrica. Camadas anti-reflexo podem ser usadas para cobrir uma célula fotovoltaica. Os cristais policristalinos são grãos minúsculos de material semicondutor [4].

É amplamente conhecido que o silício é um semicondutor também promissor para conversão de energia solar [Erro! Indicador não definido.] e, embora o arsenieto de gálio tenha uma maior eficiência que o silício, o seu alto custo reduz a sua aplicação em equipamentos espaciais [5]. Porém, o silício apresenta-se instável em soluções aquosas, formando uma película de óxido sobre a superfície do eletrodo ou um hidreto, dependendo da polaridade do eletrodo [6].

Óxidos dopados que sejam condutivos e transparentes têm um largo *band gap* (~3eV) tais como: SnO₂, In₂O₃, ZnO entre outros. É bem conhecido que o estanho dopado com In₂O₃ (ITO) e o dopado com flúor (FTO) são os mais usados nessa categoria. FTO é o óxido transparente e condutor mais usado nas células solares por causa da sua estabilidade, a temperatura e ambiente ácido. Vários métodos podem ser usados para produzir esse tipo de filme tais como: *sputtering*, deposição por vapor químico (CVD) e *spray*-pirólise.

A técnica de *spray*-pirólise consiste em aspergir uma solução líquida em cima de um substrato aquecido [7]. A partir da solução precursora, esta técnica

possui uma sequência de etapas, começando com a atomização da solução precursora, seguida pelo transporte das gotas através de um ambiente aquecido até o alcance do substrato; o impacto dessas gotas sobre o substrato; a evaporação do solvente e a decomposição do material depositado [8, 9] e, por fim, a cristalização do filme.

Neste trabalho, filmes de óxido de estanho dopados com flúor foram obtidos a partir de uma solução de cloreto de estanho, ácido clorídrico, etanol, fluoreto de amônio e água destilada. Esta solução passou pelo processo de *spray-pirólise* para dar origem a filmes finos.

EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado neste trabalho envolveu as etapas descritas na Figura 1.

Materiais

Neste trabalho foi utilizada uma solução contendo 11g cloreto de estanho e 5ml de ácido clorídrico, como dopante foi utilizado fluoreto de amônio na proporção de 20% em massa. O solvente utilizado foi uma mistura de etanol e água destilada na razão de 1:1. Esta solução foi misturada com agitador magnético e aquecida a 90°C durante 10min e posteriormente colocada em ultrassom por alguns minutos. Na tabela 1 está descrito os reagentes utilizados juntamente com seus fornecedores e funções.

Tabela 1. Reagentes utilizados , fornecedores e suas funções.

REAGENTE	FORNECEDOR	FUNÇÃO
Cloreto de estanho dihidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Etanol	VETEC	Diluição
Fluoreto de amônio	VETEC	Dopante
Ácido Clorídrico P.A.	F.MAIA	-

Foi utilizado como substrato *wafer* de silício tipo-p dopado com boro de espessura 500-550 μm fornecido pela Ultrasil Corporation, Hayward CA-U.S.A. A solução final foi aplicada no processo de *spray-pirólise* imediatamente após o preparo. O procedimento experimental utilizado neste trabalho consiste das seguintes etapas descritas na Figura 1.

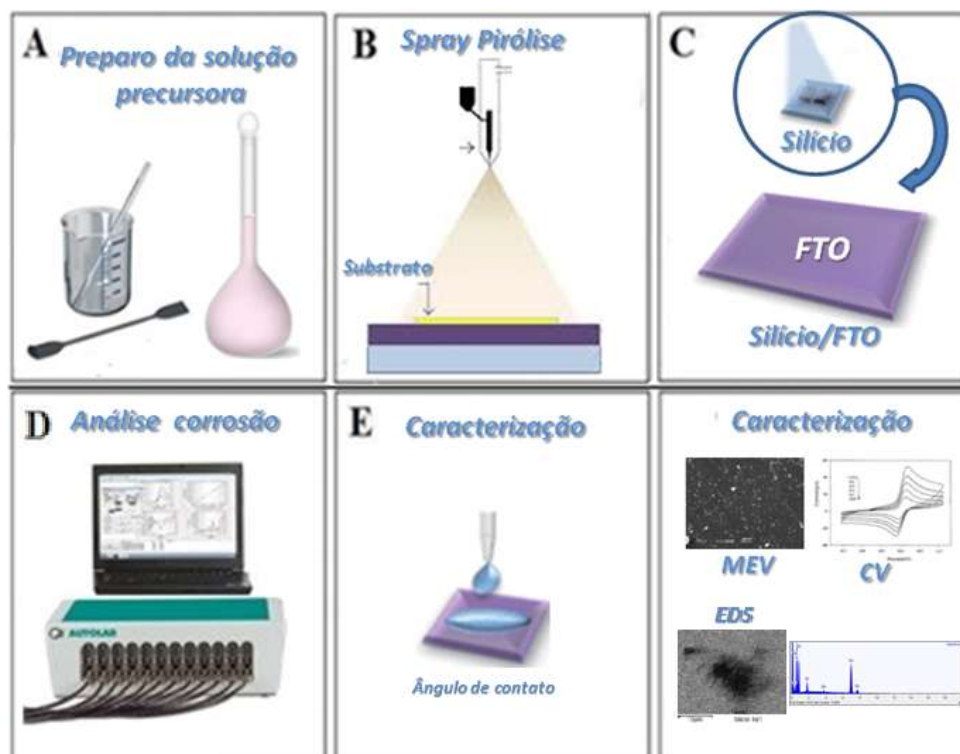


Figura 1. Etapas experimentais do trabalho. (A) Preparo da solução precursora; (B) *Spray-Pirólise*; (C) FTO depositado via *Spray-Pirólise*; (D) Análise Eletroquímica; (E) Caracterização.

Spray- Pirólise

Em um processo de *spray-pirólise* típico, a solução do precursor é atrelada em uma bomba peristáltica (Masterflex L/S modelo 77200-50) em uma vazão de 5ml/min, conectado a um bico aspersor de vidro projetado no LACER/UFRGS. Então, a solução é aspergida contra uma chapa aquecida a 400°C onde se encontra o substrato de trabalho. A pressão de ar aspersor

utilizada é de 0,4 MPa, e a distância entre o substrato e o aspersor é de 260 mm. A figura 2 demonstra o desenho esquemático do equipamento de *spray*-pirólise projetado no Laboratório.

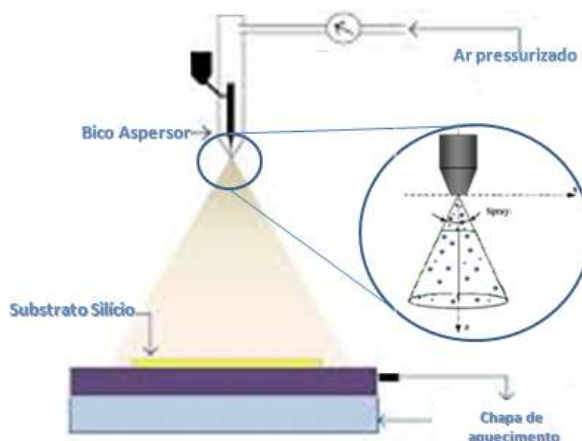


Figura 2: Desenho esquemático do equipamento de *Spray* -Pirólise.

Caracterização

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) com radiação $\text{CuK}\alpha$.

O silício com e sem a camada de FTO foi colocado em uma célula eletroquímica usando um eletrodo de platina e dentro de uma solução 0,1M neutra de fosfato de potássio, juntamente com um eletrodo de referência de calomelano e foi aplicada uma diferença de potencial 1,3 V. Foram feitas ciclo voltametrias com as peças de 0 a 24h em imersão no buffer.

A morfologia do filme produzido neste trabalho foi observada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol (modelo JSM 6060).

O ângulo de contato entre a gota e o substrato foi medido no equipamento Pixelink/Telecentric 58429.

As ciclo voltametrias foram medidas através do potenciostato/galvanostato Metron Autolab M101.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra a morfologia dos filmes de FTO depositados por *spray*-pirólise. Como é possível perceber o filme depositado apresenta-se denso e sem fissuras (Figura 3a). Já na Figura 3b é possível perceber que o filme depositado apresenta-se contínuo e homogêneo e sem a presença de partículas.

Na Figura 4 é possível notar a morfologia do silício após a imersão na solução de fosfato de potássio por várias horas. A partir de 1h pode-se observar na superfície do silício a formação de particulado visto na Figura 4(a2). Na Figura4(a3) observa-se que o particulado formado anteriormente se desprende e começou a formar novamente, mostrando que esse agregado não é aderido ao filme ao longo do tempo. Esse comportamento foi o mesmo observado quando a camada de FTO, porém com menos quantidade de aglomerados aderidos (Figura 5 b2, b3 e b4).

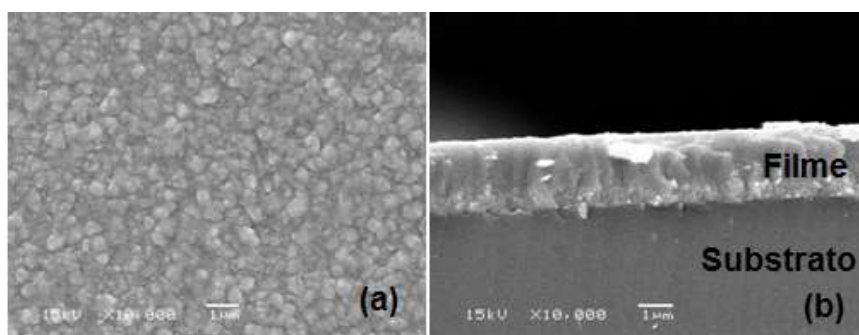


Figura 3. Imagens por MEV do FTO em cima do substrato de silício: a) topografia (b) corte transversal.

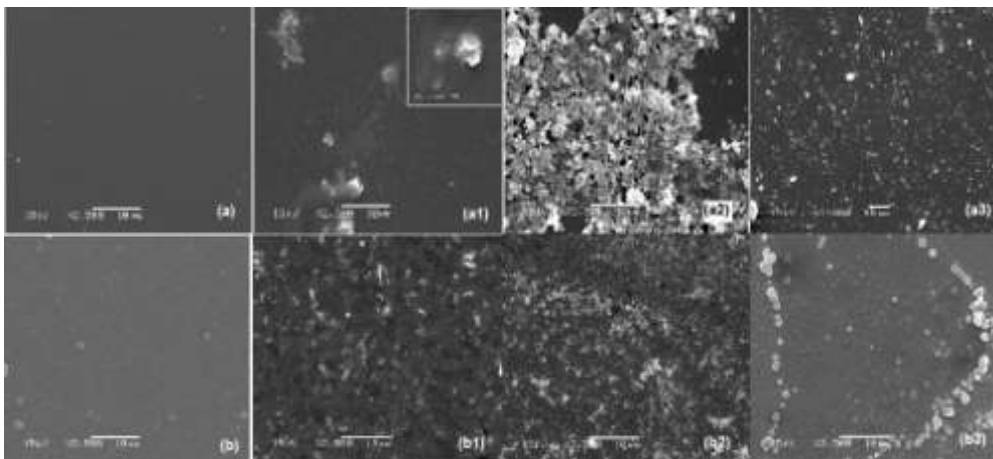


Figura 4. Imagens por MEV do silício puro e do silício com a camada de FTO depositado por *spray*-pirólise imerso em solução de fosfato de potássio com magnitude de 2500x: (a) silício não imerso; (a1) após imersão de 1 hora; (a2) após imersão de 2 horas; (a3) após imersão de 3 horas; (b) silício com a camada de FTO não imerso; (b1) silício com FTO após imersão de 1 horas; (b2) silício com camada de FTO imerso por 2 horas; (b3) silício com camada de FTO imerso por 3 horas.

A Figura 5 apresenta o ângulo de contato entre a gota e o substrato. Como é possível perceber há uma grande diferença entre o ângulo de contato da gota com a superfície dos substratos usando FTO por *spray*-pirólise e FTO por *spray*-pirólise após 24h de imersão (Figura 5 a e b) em comparação ao silício após a sua imersão por 24 horas na solução de fosfato de potássio (Figura 5 d), este último apresentando um maior espalhamento do líquido. O mesmo comportamento foi observado quando o líquido usado para formar a gota foi uma solução *buffer* de fosfato de potássio com pH neutro (Figura 6).

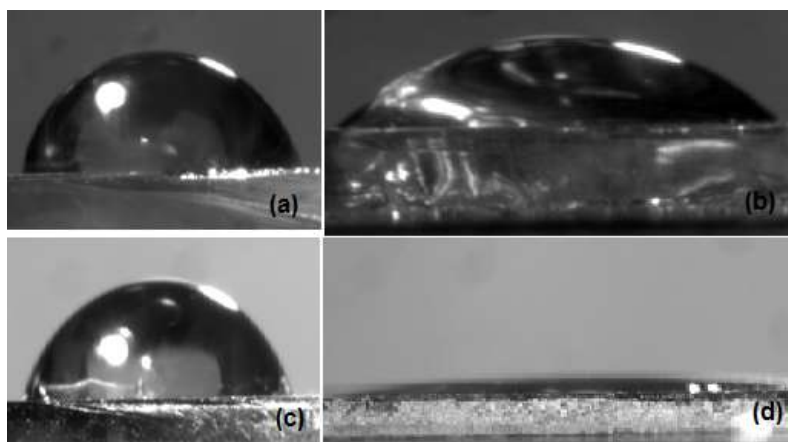


Figura 5. Ângulo de contato usando água como líquido: (a) sobre camada de FTO obtido via *spray* pirólise; (b) sobre camada de FTO obtido via *spray* pirólise após 24h de imersão (c) sobre silício monocristalino; (d) sobre silício imerso por 24 horas em solução de fosfato de potássio.

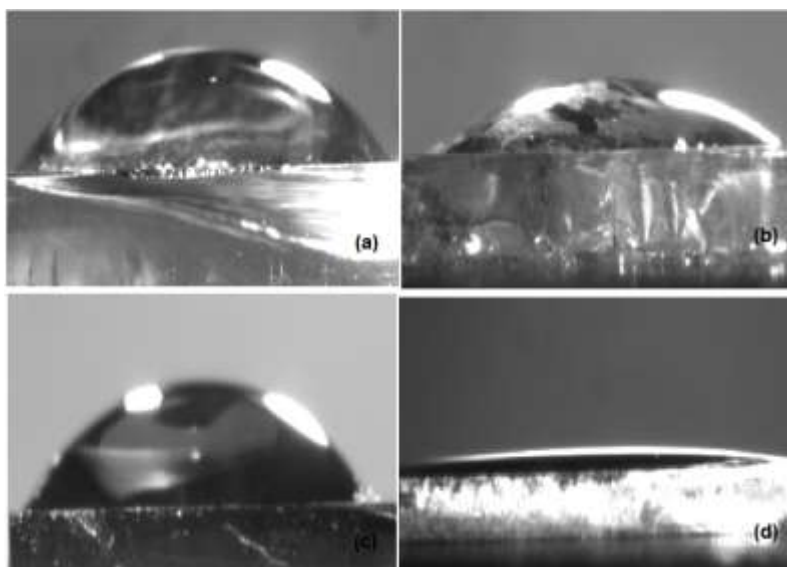


Figura 6. Ângulo de contato usando *buffer* de fosfato de potássio com pH neutro como líquido: (a) sobre camada de FTO obtido via spray pirólise; (b) sobre camada de FTO obtido via spray pirólise após 24h de imersão (c) sobre silício monocristalino; (d) sobre silício imerso por 24 horas em solução de fosfato de potássio.

Tabela 2: Valores medidos para o ângulo de contato utilizado diversos substratos.

Amostras	Ângulo (°) Água	Ângulo (°) Buffer
FTO comercial	73,09	29,72
Silício	64,54	43,69
Silício 24h	9,70	6,25
FTO obtido via spray pirólise	45,12	20,25
FTO obtido via spray pirólise 24h	68,20	45,10

Conforme podemos constatar na Tabela 2 há uma diferença significativa nos valores de ângulo de contato do silício inicialmente e após 24 horas de banho, o que comprova uma modificação nas características de sua superfície causada pelo banho.

Conforme a Figura 7 pode-se constatar a formação de aglomerados proveniente de íons da reação, que ocasionam uma redução da área de trabalho na superfície do silício após 24h de imersão em solução buffer de fosfato de potássio pH neutro com um potencial aplicado de 1,3V .

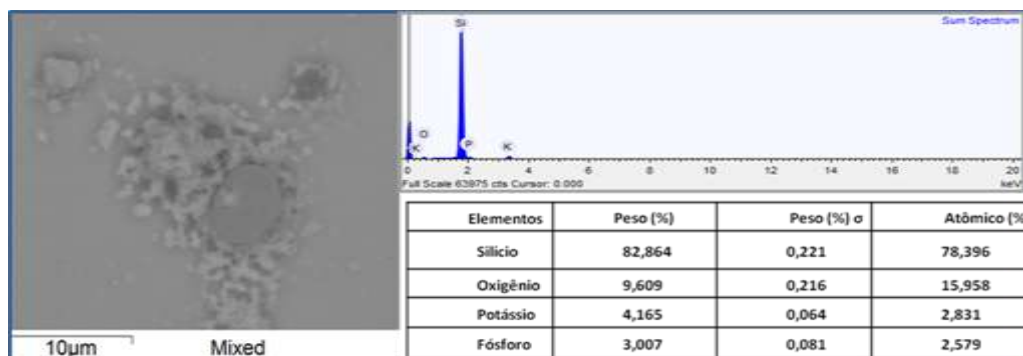


Figura 7. Quantidade de elementos encontrados por espectroscopia por energia dispersiva do silício após imersão em solução *buffer* por 24 horas.

Ao se analisar a Figura 8, pode-se constatar a redução significativa dos íons de potássio depositados sobre a superfície da camada de FTO a qual foi depositada sobre o silício e submetida a 24h de imersão em buffer de fosfato de potássio de pH neutro . Não foi detectada a presença de fósforo na superfície da amostra.

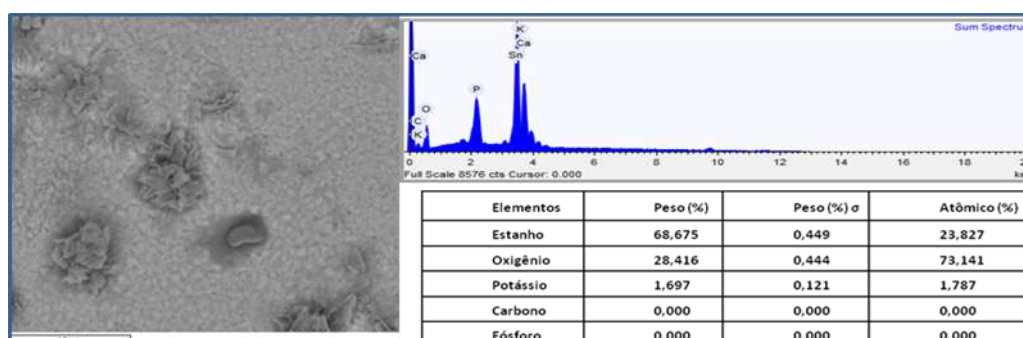


Figura 8. Quantidade de elementos encontrados por espectroscopia por energia dispersiva do silício com camada de FTO após imersão em solução *buffer* por 24 horas

A Figura 9 mostra as voltametrias cíclicas que foram feitas em uma célula voltamétrica montada com três eletrodos. No eletrodo de trabalho foi conectado a peça de silício em estudo, como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina e como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano. As análises ciclo voltametricas foram feitas com peças de silício com e sem camada de FTO .As CV foram realizadas antes e após a imersão por 24 horas das peças em solução neutra 0,1M de fosfato de potássio neutra. Na figura 10-c referente a ciclo voltametria do silício puro percebe-se que com

baixos potenciais já se vê o aumento da corrente de difusão ao qual caracteriza o início de deposição de íons eletroativos na superfície do eletrodo de trabalho. Já na Figura 10-b referente a ciclo voltametria do silício após 24h de imersão percebe-se que o início do aumento da corrente de difusão inicia em potenciais mais altos o que pode corresponder a uma saturação de deposição sobre a superfície do substrato já que o mesmo já está por 24h em contato com a solução com íons eletroativos. Por fim na figura 10-a referente a ciclo voltametria do silício coberto por uma fina camada de FTO apresenta pequena interação com corrente de difusão, mostrando assim que a camada depositada é efetiva quanto a proteção em solução e em reações eletroquímicas para o silício.

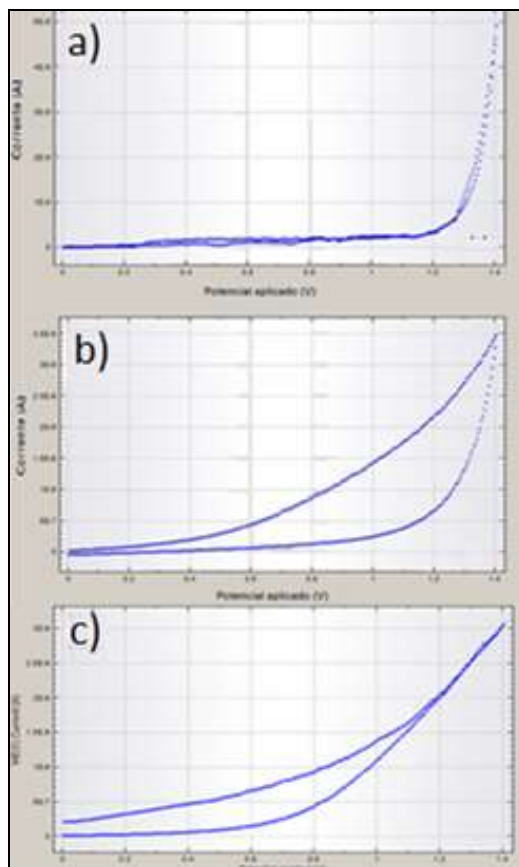


Figura 9. Voltametria cíclica em solução 0,1M de fosfato de potássio neutra: (a) silício com camada de FTO imerso 24h; (b) silício imerso 24h ; (c) silício puro .

CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de filmes de óxido de estanho dopados com flúor através da técnica de *spray*-pirólise. Esses filmes apresentaram-se densos, contínuos e livre de fissuras. O espalhamento da gota se manteve em valores próximos dos iniciais para o filme de óxido de estanho mesmo após várias horas de imersão em solução neutra, o que evidencia a estabilidade nas características de sua superfície. A análise de EDS mostrou que o silício foi efetivamente protegido quando a camada de FTO foi depositada. As análises de voltametria cíclica mostram um bom desempenho do FTO na proteção do silício em relação a reações eletroquímicas secundárias provenientes de deposições de íons eletroativos na solução.

REFERÊNCIAS

-
- [1] ZAINAL, M.; KADIR, A. A.; RAFEEU, Y.; ADAM, N. M. Prospective scenarios for the full solar energy development in Malaysia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.14, 3023–3031, 2010.
- [2] ŞEN, Z. Solar energy in progress and future research trends, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30, 367-416, 2004.
- [3] PIJPERS, J. J. H.; WINKLER, M. T.; SURENDRANATH, Y.; BUONASSISI, T.; NOCERA, D. G. Light-induced water oxidation at silicon electrodes functionalized with a cobalt oxygen-evolving catalyst, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United State of America*, vol. 108, nº25, 10056-10061, 2011.
- [4] NASCIMENTO, C.A. “PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA”, Monografia, UFLA, Lavras – MG, 2004.
- [5] SVELTO, F.; FLORES, C.; PALETTA, F.; PASSONI, D.; SIGNORINI, C.; ROSSI, E. Review of the GaAs solar cell italian national programme, *Acta Astronautica*, vol. 21, No. 6/7, 421-427, 1990.
- [6] NOUFI, R.; FRANK, A. J.; NOZIK A. J. Stabilization of n-Type Silicon Photoelectrodes to Surface Oxidation in Aqueous Electrolyte Solution and Mediation of Oxidation Reaction by Surface-Attached Organic Conducting Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103 (7), 1849–1850, 1981.

[7] HALMENSCHLAGER, C. M. Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray pirólise, DISSERTAÇÃO, PPGE3M/UFRGS, 2009.

[8] MUECKE, U. P.; MESSING G. L.; GAUCKLER, L. J. The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. Thin solid Films, vol. 517, 1515-1521, 2009.

FLUORINE-DOPED TIN OXIDE AS PROTECTOR LAYER FOR SILICON P-TYPE UNDER NEUTRAL pH SOLUTION DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS

ABSTRACT

Silicon surfaces can be effectively protected from photoinstability at neutral pH solution with thin layers of fluorine-doped tin oxide (FTO). Fluorine-doped tin oxide onto silicon p-type substrate was fabricated by spray-pyrolysis deposition for use as photoanode in photovoltaic cell into neutral solution in atmospheric conditions. These films were characterized by contact angle between the substrate and droplet, and for its morphology by Scanning Electron Microscopy. Cyclic voltammagram was analyzed. The results showed a strong influence related to the nature of the solvent in obtaining continuous films and with adhesion to the substrate. The cycle voltammagram shows that FTO layer is an effectively protector to silicon surface immerse in neutral pH solution at atmospheric conditions.

Key words: fluor-doped tin oxide, spray pyrolysis, protect layer, thin film.