

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO₂ VIA M-SILAR

L. J. Stein (UFRGS), R. da P. Vieira (UFRGS), , A. S. Takimi (UFRGS), M. P. Rogowski (UFRGS); M. B. Pereira (UFRGS); C. P. Bergmann (UFRGS). Av. Osvaldo Aranha, 99/705C, lucianaenq@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho investiga a produção de filmes finos de óxido de estanho (SnO₂) sobre substratos de vidro através da técnica M-SILAR (*modified successive ionic layer adsorption and reaction*).

Os parâmetros de deposição foram avaliados variando-se a concentração das soluções, o tempo de imersão, o número de ciclos e a velocidade de retirada. Os resultados foram analisados considerando-se a evolução topográfica, a cristalinidade, a composição e as propriedades ópticas.

A técnica M-SILAR mostrou-se um método eficiente. Os filmes resultantes apresentaram-se aderentes ao substrato mesmo com um tempo de imersão baixo (20s). Adicionalmente, foram determinados os limites dentro dos quais é possível a obtenção de filmes homogêneos.

Palavras-chave: filmes finos, M-SILAR, SnO₂

INTRODUÇÃO

Filmes finos de óxido de estanho (SnO₂) têm-se mostrado um material tecnológico bastante versátil devido a sua capacidade como condutor elétrico, à grande transparência na região do espectro visível e a sua boa estabilidade química. São utilizados em dielétricos, resistores elétricos, dispositivos em sensores, películas condutoras transparentes, sensores de gás, células solares, entre outras aplicações (1).

O dióxido de estanho é um semicondutor natural do tipo *n*, possuindo um *gap* de energia largo, com aproximadamente 3.6 eV (2,3). Dentre suas principais características figuram: boa condutividade elétrica, alta transparência à radiação eletromagnética no visível (acima de 80% em média) e alta reflexão à radiação infravermelha (4). Além disso, o SnO₂ possui boa aderência ao vidro (4) e uma elevada temperatura de fusão (>1930 °C)(5).

Há atualmente uma gama de técnicas utilizadas para a obtenção de filmes finos cerâmicos, como *sputtering* e *spray*-pirólise. Surge como inovação o uso de métodos químicos de deposição para a obtenção de filmes finos, dentre eles, podem ser citados CBD, CVD, SILAR e M-SILAR(6). A técnica de M-SILAR, abordada no presente trabalho, destaca-se por sua eficiência e baixo custo de produção de filmes finos de SnO₂.

A técnica SILAR baseia-se em reações sequenciais sobre a superfície do substrato através de ciclos de imersão em temperatura ambiente e pressão normal. O método M-SILAR (*modified successive ionic layer adsorption and reaction*) deriva do SILAR tradicional, sendo mais limpo e inovador, com baixa produção de resíduos. A síntese pode ser realizada em temperatura ambiente, utilizando precursores de baixo custo e soluções com um valor de pH na região ácida. Além disso, entre os vários métodos de deposição química, o método SILAR modificado é simples e tem-se mostrado útil para a deposição de grande área de qualquer configuração, sem para isso necessitar de instrumentos sofisticados e substratos condutores.

O objetivo geral deste presente trabalho é investigar a sintetização de filmes de SnO₂ utilizando a técnica M-SILAR e caracterizar as propriedades estruturais e ópticas dos filmes obtidos em função da variação de parâmetros como a concentração das soluções, o tempo de imersão, o número de ciclos e a velocidade de extração do substrato.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de SnO_2 foram preparados sobre substratos de vidro sodo-cálcico utilizando-se a técnica M-SILAR. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando soluções aquosas.

Para a deposição dos filmes de óxido de estanho (II) foi utilizado cloreto de estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursor catiônico e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como solução aniônica. Antes da deposição, os substratos de vidro foram limpos com solução detergente EXTRAN da marca Merck a 60°C . Os substratos foram enxaguados com água deionizada a 60°C e posteriormente secos com nitrogênio gasoso (N_2). A solução precursora de SnCl_2 foi preparada na faixa de concentração (0,01 a 0,07 mol/L). Duas a três gotas de trietanolamina (TEA) foram adicionados a esta solução para evitar a sua precipitação espontânea. A solução de lavagem (H_2O_2 1% em volume) desempenha um duplo papel na deposição dos filmes, enquanto H_2O_2 atua como agente oxidante forte, os íons O^{2-} provenientes da H_2O inibem a precipitação homogênea.

O substrato, previamente limpo, foi imerso primeiramente na solução catiônica durante 20s para a adsorção dos íons na sua superfície. Este substrato foi então imerso na solução aniônica durante 20s. Os íons O^{2-} reagiram com o estanho adsorvido no substrato, completando um ciclo de deposição. Por fim, os filmes foram tratados termicamente (400°C , 1h). Os parâmetros de deposição foram avaliados variando a concentração das soluções, o número de ciclos de imersão (4 a 11 ciclos) e a velocidade de extração (10 a 120 mm/min). O diagrama esquemático da técnica de M-SILAR pode ser observado na Figura 1.

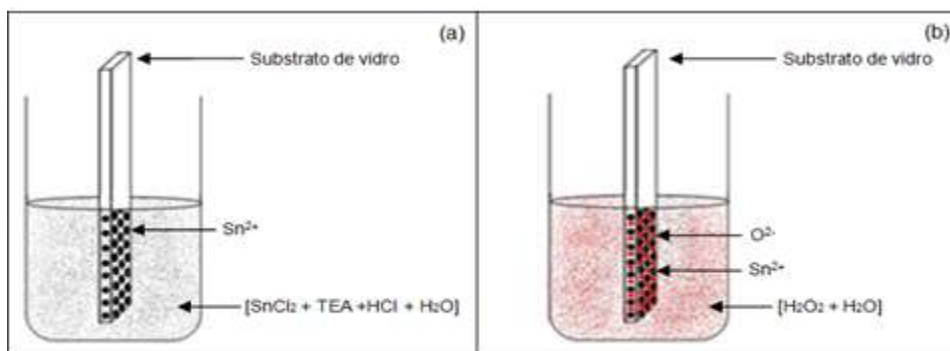


Figura 1 - Diagrama esquemático da técnica M-SILAR. (a) Solução contendo íons Sn^{2+} , TEA, HCl e H_2O . (b) Solução contendo H_2O_2 .

A determinação das fases cristalográficas por difração de raios X (DRX) empregou um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados via radiação Cu-K α a um passo de $0,01^\circ$ e tempo por passo de 0,5 segundos, a fim de determinar as fases presentes nas amostras.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras, que foram previamente revestidas com ouro (*sputtering*). Micrografias de MEV foram registradas a partir de um equipamento HITACHI, modelo TM3000, com feixes de 5 e 15 keV.

Para investigar a espessura dos filmes obtidos foi utilizado um elipsômetro espectral SOPRA GES-E, que permite a obtenção das constantes ópticas de filmes finos na faixa espectral de 0,25 a $1,88\mu\text{m}$. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se um feixe de luz incidindo no ângulo (φ) de 68° , com a normal, e no intervalo de comprimento de onda entre 300 e 700 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por difração de raios X (Figura 2) dos filmes de óxido de estanho II após tratamento térmico na temperatura de 400°C indicou a presença apenas de picos característicos da fase cristalina de estrutura tetragonal cassiterita (SnO_2 : ficha JCPDS nº 41-1445).

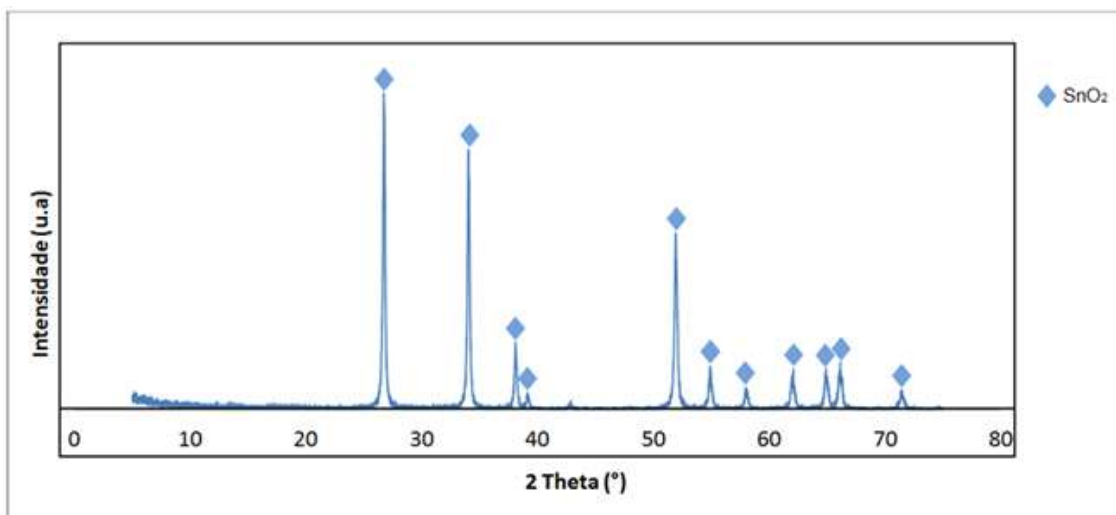


Figura 2 - Difratoograma de raios X de filmes finos de SnO₂ tratados termicamente a 400 °C.

Na Figura 3 é apresentada uma sequência de imagens por microscopia eletrônica de varredura de filmes de SnO₂ para as diferentes velocidades de extração do substrato utilizando aumento de 1.000 vezes. É possível verificar que o filme mais homogêneo foi obtido utilizando a velocidade de 25mm/min. Acima dessa velocidade, percebeu-se a formação acentuada de particulados, enquanto que abaixo dessa velocidade (10 mm/min) são observadas algumas imperfeições.

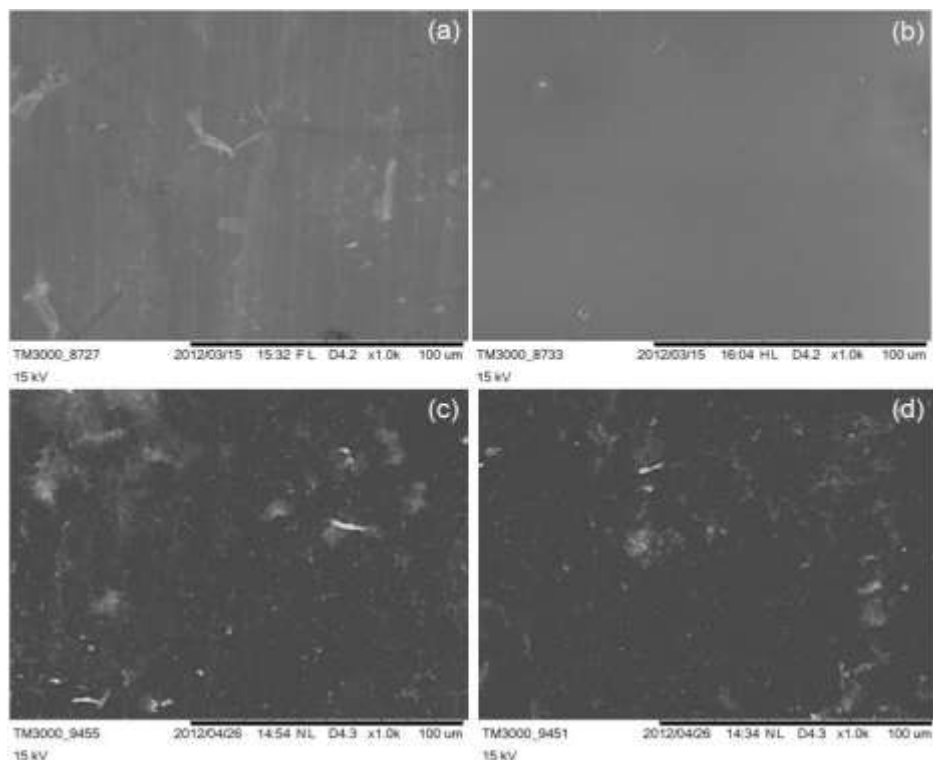


Figura 3 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura de SnO₂ em função da velocidade de extração do substrato (ampliado 1000 X).

A partir dos resultados das análises elipsométricas, pode-se mensurar as espessuras dos filmes de SnO₂, apresentadas nas Figuras 4 e 5. As análises permitiram determinar que um aumento na velocidade leva a um aumento na espessura do filme (Figura 4-a). Quanto menor o tempo de extração, menor o efeito da capilaridade, permitindo maior deposição de filme. Quanto ao número de ciclos de imersão (Figura 4-b), percebe-se um comportamento dual. Abaixo de 6 ciclos, ocorre um progressivo aumento da espessura. As maiores espessuras, aproximadamente 70nm, foram obtidas em 5 ciclos completos de deposição, enquanto que, a partir de 6 ciclos, inicia-se uma progressiva redução. Kale *et al.* (7) apresentaram uma possível explicação para este fenômeno referente a filmes finos depositados pela técnica SILAR. Segundo esses autores, a formação de uma camada porosa externa diminuiria a espessura do filme.

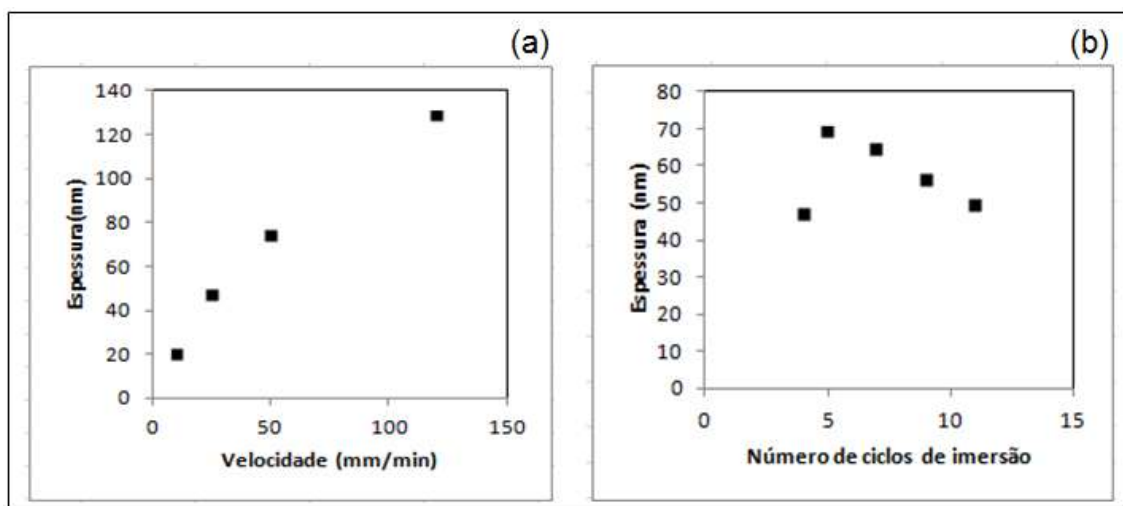


Figura 4 - (a) Dependência da espessura do filme de SnO₂ obtido por M-SILAR em razão da velocidade de extração do substrato. (b) Dependência da espessura do filme de SnO₂ obtido por M-SILAR em razão do número de ciclos de imersão.

Um aumento na concentração dos reagentes na solução precursora resulta em um aumento na espessura dos filmes produzidos (Figura 5). Isso ocorre porque um aumento no soluto disponível na solução precursora resulta em uma maior quantidade de Sn²⁺ adsorvido na superfície do substrato, permitindo assim a formação de maior quantidade de SnO₂.

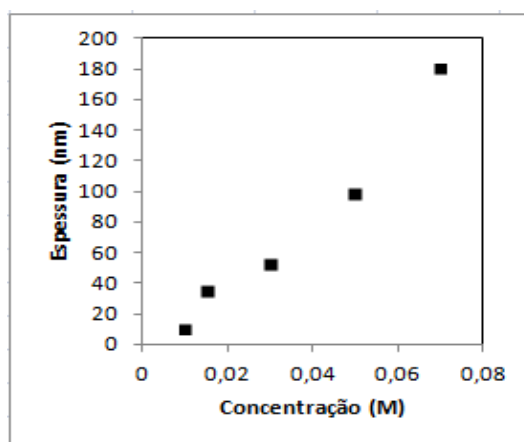


Figura 5 - Dependência da espessura do filme de SnO₂ obtido por M-SILAR em razão da concentração da solução catiônica.

A Figura 6 apresenta a relação entre a transmitância dos filmes de SnO_2 obtidos em função do comprimento de onda da radiação incidente e da concentração dos reagentes precursores na solução utilizada no M-SILAR. Pode-se observar que à medida que aumenta a concentração dos reagentes na solução precursora diminui a transmitância. Isso ocorre por conta do aumento de espessura do filme (conforme mencionado anteriormente), que diminui a fração de radiação incidente capaz de atravessar a amostra.

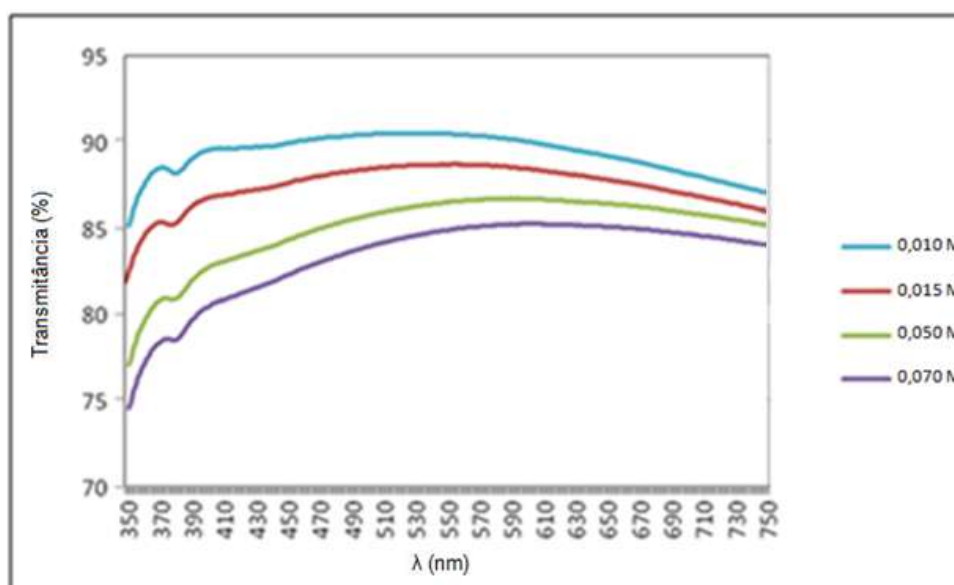


Figura 6 - Espectros de transmitância dos filmes finos de SnO_2 para as diferentes concentrações da solução catiônica precursora.

CONCLUSÕES

A técnica M-SILAR mostrou-se um método eficiente para obtenção de filmes finos cerâmicos sobre substratos de vidro. Os filmes apresentaram uma boa aderência ao substrato mesmo com um tempo de imersão baixo (20s). A avaliação da cristalinidade dos filmes por DRX indicam que estes filmes são cristalinos, sendo a fase presente a cassiterita (estrutura tetragonal).

Quanto à quantidade de ciclos, percebeu-se que filmes homogêneos foram obtidos apenas na faixa de 4 a 6 ciclos completos de deposição. Dentro

destes limites, também foram obtidas as maiores espessuras (aproximadamente 70nm). Abaixo de 4 ciclos, não são obtidos filmes contínuos, enquanto que acima de 6 ciclos foi observada a formação de filmes opacos (devido ao excesso de filme depositado).

O aumento da concentração e da velocidade de extração do substrato resultou em aumento na espessura, confirmando a influência direta desses parâmetros nas características do filme. Quanto à concentração dos reagentes na solução precursora, a maior espessura (cerca de 180nm) foi obtida com 0,07M. Entretanto, acima de 0,015M, observou-se uma redução significativa nos valores de transmitância dos filmes. Quanto à velocidade de extração do substrato, foram obtidos filmes com maior espessura (aproximadamente 128nm) na velocidade de 120 mm/min. Contudo, acima de 25mm/min percebeu-se a formação acentuada de particulados.

REFERÊNCIAS

- (1) Y. X. Liang, Y. J. Chen, T. H. Wang, Appl. Phys. Lett. Vol. 85, No. 4, 666-668 (2004)
- (2) V. Geraldo, L. V. de Andrade Scalvi, E. A. de Moraes, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Materials Research, Vol. 6, No. 4, (2003) 451-456
- (3) B. Stjerna, Electrical and Optical Properties of Doped Tin Oxide Films, Tese de Doutorado, Department of Physics, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Gotemburgo-Suécia, (1992)
- (4) B. Stjerna and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 19
- (5) Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series III/17f, (1975)
- (6) H.M. Pathan, C.D. Lokhande, Bull. Mater. Sci. 2 (2004) 85
- (7) R. B. Kale, S.D. Sartale, B. K. Chougule, C.D. Lokhande, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 980.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF SnO₂ BY THE M-SILAR TECHNIQUE

ABSTRACT

This study investigates the production of thin films of tin oxide (SnO₂) onto glass substrates using the M-Silar (Modified Successive ionic layer adsorption and reaction) technique.

The deposition parameters were evaluated by varying solution concentration, immersion period, number of cycles and withdrawing speed. The results were analyzed considering topographical evolution, crystallinity, composition and optical properties.

The M-Silar technique proved to be an efficient method. The resultant films showed good adhesion to the substrate even at a low soaking time (20 s). Additionally, we determined the limits within which it is possible to obtain homogeneous films.

Key-words: thin films, M-SILAR, SnO₂