



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES SnO₂
DEPOSITADOS EM VIDRO BOROSILICATO POR SILK-SCREEN MODIFICADO:
SnCl₂.2H₂O COMO PRECURSOR.**

Dissertação submetida à
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

JOSÉ FERNANDO VALVERDE NORONHA

Orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes

Co-orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Natal, agosto de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES SnO₂
DEPOSITADOS EM VIDRO BOROSILICATO POR SILK-SCREEN MODIFICADO:
SnCl₂.2H₂O COMO PRECURSOR.**

JOSÉ FERNANDO VALVERDE NORONHA

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes - Orientador

Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza – Co-orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes
Presidente
UFRN

Prof. Dr. Cleiton Rubens Formiga Barbosa
Examinador Interno
UFRN

Prof. Dr. Caubi Ferreira de Souza Júnior
Examinador Externo
- CEFET-RN

Aos meus pais (*in memoriam*).

As Famílias Valverde e Noronha.

Ao Prof. Dr. Francisco Fontes por sua dedicação e compreensão.

Ao Bolsista de Engenharia Mecânica, Wesley Soares, pela
valiosa ajuda nos experimentos.

Ao Grupo de Professores do PPGEM-UFRN.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em especial, ao Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia - CEFET-BA e à Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN que, através de convênio firmado, viabilizaram a formação de novos Mestres.

O meu muito obrigado aos responsáveis pelos laboratórios e oficinas de Energia (Engenharia Mecânica), Metrologia (Engenharia Mecânica), Termodinâmica e Reatores (Engenharia Química) da UFRN e ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (PETROBRÁS – UFRN – FINEP), em reconhecimento ao imensurável auxílio prestado durante esse caminhar.

[...] Toda nossa ciência, medida contra a realidade, é primitiva e infantil - e ainda assim, é a coisa mais preciosa que temos.

[Albert Einstein (1879 – 1955)]

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo investigar as características de filmes de SnO₂ depositados em substrato de vidro borossilicato por um processo de *silk-screen* modificado para obtenção de espessura fina compatível com a aplicação em células solares policristalinas de baixo custo. O filme de SnO₂ é um dos mais apropriados para obtenção de vidro TCO (*transparent conductive oxide*) para uso em células solares devido a sua baixa resistividade elétrica e alta transmitância, sendo quimicamente inerte, mecanicamente duro e tem resistência a altas temperaturas, o que facilita então a calcinação das amostras entre 500° C a 550° C. Os filmes foram obtidos a partir de uma solução precursora básica, preparada pela dissolução de SnCl₂.2H₂O em Etanol (99,5 %). Foi realizado um planejamento fatorial 2⁽³⁻¹⁾ para analisar a influência dos parâmetros concentração da solução precursora (C_{ETN}), temperatura de calcinação (T_C) e taxa de aquecimento (t_X) na calcinação, sendo a concentração C_{ETN} o parâmetro que apresentou maior efeito sobre os parâmetros de respostas investigados: espessura do filme (ω), resistividade de superfície (ρ) e a transmitância relativa (θ). Foi possível obter com a metodologia utilizada, filmes com espessuras da ordem de 1 μm com resistividade de superfície de 10 Ω/□ e transmitância relativa entre 70 e 80 %.

Palavras-chave: Filme TCO. Silk-screen. Vidro borossilicato. Planejamento fatorial. Célula solar.

ABSTRACT

This present work has as objective to investigate the characteristics of films deposited in a 'borosilicato' glass substratum by for a modified silk-screen process for the attainment of a fine compatible for the application in polycrystalline solar cells of low cost. The SnO₂ film is one of more appropriate for the attainment of TCO (transparent conductive oxide) glass due to its low electrical resistivity and high transmission. As it is chemically inert, mechanically hard and also it has resistance to high temperatures, which facilitates the calcination of the samples when the temperature reaches from 5000C to 550 °C. The films had been gotten from a basic and precursory solvent, which was prepared by the dissolution SnCl₂.2H₂O in etanol (99,5%). It was carried out a 2⁽³⁻¹⁾ factorial project to analyze the influence parameters of concentration of the precursory solution (CTEN), the temperature of calcination (Tc) and the heating tax (tx) in the calcination. It was the concentration CETN the parameter which presented the major outcome on the parameters of the investigated answering: Film's thickness (ω)the resistivity of the surfece (ρ) and the relative transmission (θ).It was possible to obtain with the applied, films with 1(μm) of thickness with surface resistivity of 10Ω/□ and the relative transmission among 70 and 80%.

Keywords: TCO film. Silk-screen. Borosilicato's glass. Factorial Project. Solar cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	As tensões de expansão (a) e de compressão (b)	25
Figura 2	Curva de temperatura programada de reação (TPR)	35
Figura 3	Carta de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), TC (°C) e t_x (°C/min), em relação a espessura do filme ω (μm)	39
Figura 4	Carta de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), TC (°C) e t_x (°C/min), em relação a resistividade do filme ρ (Ω/\square)	39
Figura 5	Carta de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), TC (°C) e t_x (°C/min), em relação a resistividade do filme θ (%)	40
Figura 6	Caracterização em MEV da espessura do filme 1.25 μm da Amostra A1(B)	41
Figura 7	Caracterização em MEV da espessura do filme 2.40 μm da Amostra A2(B)	42
Figura 8	Caracterização em MEV da espessura do filme 1.37 μm da Amostra A3(B)	42
Figura 9	Caracterização em MEV da espessura do filme 2.84 μm da Amostra A4(B)	43
Figura 10	Difratograma da Amostra A4 identificando a fase cassiterita (SnO_2)	44
Figura 11	Difratograma (a), (b), (c) e (d) das amostras A1, A2, A3 e A4, respectivamente	45
Figura 12	Textura uniforme do filme SnO_2 depositado nas condições da Amostra A4	46
Figura 13	Textura uniforme do filme SnO_2 depositado nas condições da Amostra A2	46
Figura 14	Ponto de arrancamento do filme de SnO_2 e fissuras na Amostra A4	47
Figura 15	Pontos de eclosão de bolhas de ar micrométricas na Amostra A4	47
Figura 16	Micro-bolhas e micro-fissuras na Amostra A4	48
Figura 17	Morfologia e tamanho de partícula do filme calcinado na Amostra A4	48
Figura 18	Porosidade na textura do filme, devido ao retardo de tempo na remoção da tela de <i>silk-screen</i>	49
Figura 19	Detalhes da bancada com o processo de deposição por <i>silk-screen</i>	58
Figura 20	Bancada de preparação de precursor e testes	59
Figura 21	Balança de precisão para pesagem de reagentes	59
Figura 22	Forno bipartido com controle programável de temperatura	60
Figura 23	Caixas refratárias de acondicionamento das amostras (processo de calcinação)	60
Figura 24	Arranjo experimental para o método duas pontas	63

Figura 25	Amostras A1, A2, A3 e A4 preparadas para medição de resistividade de superfície	63
Figura 26	Diagrama representando a luz incidindo no filme fino e sofrendo várias reflexões internas	64
Figura 27	Curva de transmitância de um filme transparente	64
Figura 28	Dispositivo montado para medir a transmitância relativa das amostras (fonte de luz Xenon de 400 W, Luxímetro)	65
Figura 29	Espessura de amostra reproduzida para as melhores condições obtidas no projeto fatorial $2^{(3-1)}$.(MEV)	68
Figura 30	Difração de Raio-X da amostra de menor espessura	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais tipos de vidros e suas aplicações	18
Tabela 2	Projeto do experimento utilizando o software <i>Statistic v.7</i>	37
Tabela 3	Níveis de valores das variáveis independentes constantes na Tabela 5	37
Tabela 4	Parâmetros MESH da tela (M) e tempo de calcinação (t)	37
Tabela 5	Resultados do planejamento fatorial $2^{(3-1)}$	38
Tabela 6	Influência das variáveis investigadas sobre a espessura do filme ω – ANOVA	66
Tabela 7	Efeitos estimados das variáveis investigadas sobre espessura do filme (ω)	66
Tabela 8	Influência das variáveis investigadas sobre a resistividade de superfície do filme (ρ) – ANOVA	66
Tabela 9	Efeitos estimados das variáveis investigadas sobre a resistividade de superfície do filme (ρ).	67
Tabela 10	Influência das variáveis investigadas sobre a transmitância do filme (θ) ANOVA	67
Tabela 11	Efeitos estimados das variáveis investigadas sobre a transmitância do filme (θ).	67

SÍMBOLOS

SnO ₂	Óxido de Estanho
TCO	Transparent Conducting Oxide
mm ³	Milímetro ao cubo
µm	Micrômetro
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
Kgf/cm ²	Quilograma força por centímetro quadrado
cm	Centímetros
mm	Milímetros
Kg	Quilogramas
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minutos
CETN	Concentração da solução precursora
Tc	Temperatura de calcinação
tx	Taxa de aquecimento
(ω)	Espessura do filme
(P)	Resistividade de superfície
(θ)	Transmitância relativa
TPR	Temperatura Programada de Reação
XRD	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
1.3	ESCOPO DA DISSERTAÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	SUBSTRATOS DE VIDROS	18
2.2	DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO SILK-SCREEN	18
2.2.1	Matrizes	19
2.2.2	Aplicação da emulsão na tela	20
2.2.3	A impressão do filme fino	20
2.3	PROPRIEDADES DE FILMES CTO EM SUBSTRATO DE VIDRO	21
2.4	PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CARACTERÍSTICAS DOS FILMES TCO	24
2.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL	26
2.5.1	Planejamento Fatorial	27
2.5.2	Planejamento Fatorial $2^{(k-p)}$ em 2 níveis	27
2.5.3	Adição de ponto central ao fatorial $2^{(k-p)}$	28
2.5.4	Planejamento de superfície de resposta	28
3	ESTADO DA ARTE	30
3.1	BREVE RESUMO CRONOLÓGICO DE ARTIGOS DE REFERÊNCIA MAIS RELEVANTES SOBRE SnO ₂ .(TCO)	30
3.2	BREVE RESUMO CRONOLÓGICO DE ARTIGOS DE REFERÊNCIA MAIS RELEVANTES SOBRE DECOMPOSIÇÃO POR SILK-SCREEN DE FILMES FINOS	31
4	METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	33
4.2	PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES SnCl ₂ .2H ₂ O+etanol	33
4.2.1	Obtenção dos precursores SnCl₂.2H₂O+etanol	34
4.2.2	Deposição do filme por silk-screen	34
4.2.3	Calcinação das amostras	35
4.2.4	Caracterização das amostras	36
4.3	ENSAIOS PRELIMINARES	36
4.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	37

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
6	CONCLUSÕES	50
	REFERÊNCIAS	52
	APÊNDICE	57

1 INTRODUÇÃO

O primeiro relatório a cerca de um TCO (*Transparente Conducting Oxide*) foi publicado em 1907, quando 'BADEKER' relatou que um filme fino de metal como o cádmio depositado por uma descarga plasma, poderia tornar-se transparente ao ser oxidado, mantendo-se eletricamente condutor. Desde então, o valor comercial destes filmes tem tomado relevância e importância crescente. A lista desse tipo de óxido tem expandido à medida que vão sendo estudados outros TCO como: ZnO dopado com Al; $GdInO_x$ (não estequiométrico); In_2O_3 dopado com F; SnO_2 dopado com F ou Sb. (SOUZA et al., 2006).

Segundo Sanches (2003), "a expressão 'filmes finos' é aplicada aos revestimentos, coberturas (*coatings*) que possuem espessuras muito finas da ordem do comprimento de onda da luz, entre 400 e 800 nm". Os filmes finos devem exibir uma boa performance em termos de condutividade, transparência, transmitância e deve apresentar também uma boa estabilidade química/física ter boa reprodutibilidade e boa morfologia superficial.

Para Souza et.al. (2006), o óxido transparente mais importante tem sido o ITO (*Indium Tin Oxide*) Oxido de índio dopado com estanho. Entretanto, devido ao baixo custo os vidros TCO com filme finos de SnO_2 tem sido bastante pesquisados, sendo um dos mais promissores para uso em células solares devido a sua pequena resistividade elétrica e alta transmissão óptica, sendo quimicamente inerte, mecanicamente duro e resistente a altas temperaturas, o que facilita então a calcinação das amostras entre 500° C a 550° C.

Ainda segundo esse autor, os vidros TCO abrangem aplicações para janelas de vidro funcional, no controle térmico automotivo, em áreas e janelas de habitação ate estruturas ativadas eletronicamente, tais como janelas electrocrômicas (EC). Em janelas de eficiência de calor o TCO é usado como filtro que reflete a radiação na região do infravermelho mantendo-se transparente na gama do visível, em climas frios as janelas revestidas com TCO podem ser usadas para refletir o infravermelho novamente para o interior da residência, enquanto em climas quentes, esta aproximação pode ser feita de modo inverso. Foi mostrado que este vidro de baixa emissividade é muito eficiente do ponto de vista de perdas calóricas e mais rentável do que a opção de vidro duplo.

Diversos trabalhos anteriores obtiveram filmes TCOs com SnO_2 , utilizando diversas técnicas de deposição, a partir de diferentes precursores preparados com cloretos de estanho, como: $(SnCl_4)$, $(SnCl_2)$ e $(SnCl_2 \cdot 2H_2O)$.

Aplicações de maior valor, tal como na aérea espacial, as janelas revestidas a ITO oferecem melhores performances no controle térmico e podem ter funções adicionais como filmes finos resistivos com elementos de aquecimento para desembaciar e descongelar, como também funciona como revestimento anti-estático e anti-brilho/reflexo. (SOUZA et.al., 2006)

Atualmente existe um grande interesse no crescimento e uso dos filmes finos aplicados na geração de energia solar, refletindo um grande avanço na aplicação dos substratos de vidros com camadas de filmes finos, para células solares.

Thangaraju (2002) acrescenta que o óxido de estanho (SnO_2) foi o primeiro condutor transparente a receber comercialização significativa, no meio de óxidos de diferentes transparências condutivas. O SnO_2 dopado com fluorine ou antimônio aparenta ser o mais apropriado para uso em células solares, devido a sua pequena resistividade elétrica e alta transmissão ótica. O SnO_2 tem sido utilizado em grande número de aplicações tecnológicas, mas especialmente em catalisadores, equipamentos eletro-ópticos, células fotovoltaicas, etc. A maioria destas aplicações é dada em cerâmicas porosas (sensores) e filmes finos.

De acordo com Cássia-Santos (2001), as propriedades sensoras do SnO_2 não depende de fatores como estequiometria da superfície e metodologia de preparação do pó, temperatura e atmosfera de calcinação, mas também e, principalmente, em áreas específicas advindas da baixa densificação deste oxido, supõem-se que a baixa densificação deste oxido haja predominância de mecanismo não densificantes, como evaporação-condensação. Tais mecanismos são responsáveis somente pelo crescimento de grãos e formação de pescoço entre as partículas durante a sinterização e não promovem a densificação. Assim vários estudos foram conduzidos com o objetivo de se obter cerâmicas policristalinas densas a base de SnO_2 para uma serie de aplicações.

O SnO_2 é particularmente interessante em aplicações como sensor devido aos seus elevados valores de área superficial (mesmo após sinterização), o que permite uma elevada sensibilidade à adsorção de gases, os quais podem ser obtidos em temperaturas de operações relativamente baixas. Foi proposta a adição de dopantes ao SnO_2 com a finalidade de aumentar a concentração de defeitos intrínsecos aos dióxido de estanho, como vacâncias de oxigênio, provocando um aumento no coeficiente de difusão dos íons, promovendo assim, a sinterização antes que a pressão de vapor seja elevada. (CASSIA-SANTOS, 2001).

Os vidros de borosilicato são importantes e podem conter alumínio além do boro. Esses materiais apresentam um baixo coeficiente de expansão e podem resistir a grandes variações de temperatura sem quebrar. Estes vidros são muito utilizados em atividades científicas pelas suas características, permitindo facilmente a modelagem e apresentando alta transparência, e portanto são bastante utilizados como substrato para deposição de filmes finos para diversas finalidades.

A tecnologia de *screen-printing*, mais conhecida como *silk-screen* é um processo simples e pode ser praticado em qualquer laboratório, tem sido empregado com grande sucesso na fabricação de eletrodos nesta última década, o que desperta a possibilidade do emprego na produção de vidro TCO para aplicação em células solares policristalinas de baixo custo. O processo *silk-screen* tem a vantagem de fazer a deposição do filme de uma só vez, ou seja, em uma única camada de aplicação, podendo abranger uma área relativamente grande de maneira bastante uniforme, o que por outras técnicas requer uma deposição em várias etapas ou um considerável tempo de exposição, onerando o processo.

O presente trabalho tem a finalidade de investigar a partir de estudos anteriores e através de resultados experimentais, obtidos com a relação de uma metodologia de processo silk-screen, adequada para a deposição de filmes (TCO) de SnO₂ em substrato de vidro borosilicato. Espera-se com este trabalho contribuir para obtenção de filmes (TCO) de SnO₂ com características compatíveis com a aplicação em células solares policristalinas de baixo custo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Dentro de tal perspectiva, tem-se como objetivo geral obter e caracterizar filmes de óxido de estanho (SnO₂) empregando o processo de deposição por silk-screen de baixo custo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atingir a meta proposta, firmaram-se como objetivos específicos

- Construir uma bancada com campânula de isolamento para instalação do processo de *silk-screen*.
- Identificar uma *mesh* de tela compatível com a espessura desejada do filme.
- Identificar um processo adequado de limpeza para substrato de vidro
- Identificar uma caixa de acondicionamento do substrato (Para colocação das lâminas de vidro) adequada para a calcinação do filme.
- Estabelecer um planejamento experimental para investigar a influencia da concentração da solução precursora, temperatura de calcinação e da taxa de aquecimento.
- Montar uma bancada para medição da transmitância relativa nas amostras de vidro TCO obtidas.
- Caracterizar as propriedades dos filmes finos depositados (resistividade, transmitância, espessura do filme TCO).

1.3 ESCOPO DA DISSERTAÇÃO

Espera-se com este trabalho contribuir para obtenção de filmes (TCO) de SnO₂ com características compatíveis com a aplicação em células solares policristalinas de baixo custo.

Em um primeiro instante, sob a perspectiva teórica, faz-se uma revisão da literatura, contemplando-se fundamentos e conceitos relevantes para compreensão do texto. O capítulo três apresenta uma síntese dos principais trabalhos que abordam a temática do deste estudo. No quarto capítulo são estabelecidos os materiais e a metodologia experimental utilizada para obter os resultados conclusivos da presente investigação.

No capítulo cinco são discutidos os resultados obtidos, os quais respaldam as conclusões e sugestões constantes do capítulo seis, pleiteando-se contribuir para novas e complementares pesquisas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 SUBSTRATO DE VIDRO

Os vidros de boro silicato são importantes e podem conter alumínio além do boro, estes materiais apresentam um baixo coeficiente de expansão e podem resistir a grandes variações de temperatura sem quebrar eles contém uma maior quantidade de álcali e são menos suscetíveis à ataques por agentes químicos, estes vidros são muitos usados na manufatura de equipamentos de laboratório, bem como utensílios de vidro tipo *pyrex*. (PELLEGRINI, 2005).

Tabela 1 Principais tipos de vidros e suas aplicações.

TIPO	COMPOSIÇÃO (PESO %)						CARACTERÍSTICA
TIPO	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ATHO	
JANELAS	72	14	10	1	-	-	Durabilidade
RECIPIENTES	74	15	5	1	-	4% MGO	Resistência química
BULBOS DE LAMPADAS	74	16	5	1	-	5% MGO	Manuseio
FIBRAS	54	-	16	14	10	4% MGO	Viscosidade
PIREX	81	4	-	2	12	-	Alto índice de refração. Prot.U.V
OPTICOS	54	1	-	-	8% K ₂ O	-	Alto índice de refração. Prot.U.V

2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO SILK-SCREEN

O Processo de *silk-screen* ou serigrafia é

[...] um processo de impressão no qual a tinta ou a pasta precursora é vazada pela pressão de um rodo ou puxador através de uma tela preparada. A tela, normalmente de seda, *nylon* ou poliéster, é esticada em um bastidor de madeira, alumínio ou aço. A gravação da tela se dá pelo processo de fotossensibilidade, onde a matriz preparada com uma emulsão fotossensível é colocada sobre um fotolito, sendo este conjunto matriz/fotolito colocados por sua vez sobre uma mesa de luz. Os pontos escuros do fotolito que correspondem aos locais que ficarão vazados na tela, permitindo a passagem da pasta precursora pela trama do tecido, e os pontos claros (onde a luz passará) pelo fotolito atingindo a emulsão são impermeabilizados pelo endurecimento da emulsão fotossensível que foi exposta a luz. É utilizada na impressão em variados tipos de materiais (papel, plástico, borracha, madeira, vidro, tecido, etc.), superfícies (cilíndricas, esférica, irregular, clara, escura, opaca, brilhante, etc.), (espessuras ou tamanhos, com diversos tipos de tintas ou cores. Também pode ser feita de forma mecânica (por pessoas) ou automática (por máquinas). (WIKIPÉDIA, 2006. Verbete: Serigrafia)

2.2.1 Matrizes

Na serigrafia a confecção de matrizes tem grande importância, pois é através dela que se obtêm os resultados de qualidade da impressão. A matriz é composta pelos seguintes elementos: quadro ou moldura, cordel de algodão ou grampos e a malha (*nylon* ou *monyl*).

QUADROS

Chamamos de quadro a armação que irá sustentar a malha esticada. O quadro pode ser de madeira, ferro ou alumínio. O mais usual, por ser mais barato e mais simples é o de madeira, muito embora a moldura de ferro ou alumínio ofereça maior estabilidade ao trabalho.

MALHAS (*MESH*)

As malhas mais comumente encontradas no mercado são o *nylon* e o *monyl* (poliéster).

Em geral as malhas devem possuir as seguintes características:

- textura regular;
- elevada resistência aos esforços mecânicos;
- resistência a uma série de produtos químicos, pois será exposta a solventes;

As malhas são caracterizadas por diferentes números, isto é, fios por cm linear. O número de fios das malhas mais comuns varia de 15 a 180 fios. Quando menor o número, mais aberta será a trama da malha, permitindo maior passagem de tinta. Quanto mais detalhado o desenho, menor deverá ser a passagem de tinta (para tal, um número maior da malha). Comumente o número do *nylon* varia de 15 a 120, e o *monyl* (poliéster) de 21 a 180.

As malhas devem ser desengorduradas com água e sabão ou detergente neutro, mantendo-as umedecidas antes da esticagem. A forma mais correta é esticá-la ligeiramente e com um pano molhado, umedecê-la, principalmente nas matrizes de grandes dimensões. Deve ser umedecida por igual em toda sua extensão, evitando zonas de diferentes esticagens.

A esticagem pode ser feita através de grampos, com grampeadores especiais (grampeador automático) ou através de um cordel de algodão.

2.2.2 Aplicação da emulsão na tela

Para uma matriz de boa qualidade é indispensável uma aplicação uniforme da emulsão (qualquer uma delas). A camada mais Grossa deve estar sempre do lado externo da matriz. Esta operação deve ser feita em local escuro ou sob luz de segurança (vermelha para a aplicação, o tecido deve estar perfeitamente seco. A melhor forma de aplicar a emulsão é mediante uma espátula de emulsionar, podendo-se também utilizar uma régua bem lisa. A emulsão deverá ser colocada na calha da espátula de emulsionar ou na base da régua, que estará apoiada na borda inferior da tela e encostada na malha, formando um ângulo de 45° com esta. Derrama-se então um pouco da emulsão na malha e, com um único movimento de baixo para cima, aplica-se a emulsão.

Após isto a secagem da emulsão deve ser feita em um ambiente livre de poeira, com ausência de luz ou sob luz de segurança e se possível fechado a uma temperatura máxima de 30 °C. A secagem pode ser feita mediante circulação de ar através de um ventilador. Após 20 minutos, aproximadamente, levar o substrato ao forno para calcinação (fixação e aderência à lâmina do vidro), através da temperatura programada.

2.2.3 A impressão do filme fino

É executada pela ação do rodo sobre a matriz. A inclinação, pressão, fio da borracha e velocidade determinarão a qualidade da impressão.

Inclinação do rodo: Deve ser feita 45°, isto é, em relação ao plano da matriz o rodo deve ter uma inclinação de 45°.

Pressão: A pressão que o rodo deverá exercer sobre a malha deveser o suficiente para fazer com que a malha toque no material a ser impresso apenas no local onde o fio do rodo tange o

material. Uma pressão excessiva provoca distorção da imagem e tende a borrá-la. Uma sub-pressão, provoca uma descarga irregular de tinta e tende a deixar a impressão falhada.

Fio de borracha: O corte do fio da borracha pode causar diferentes efeitos na impressão. O corte arredondado provoca maior descarga de tinta e pouca definição. Corte em canto vivo, proporciona ótima descarga de tinta e boa definição. Corte em ângulo proporciona menor descarga de tinta e maior definição.

Velocidade: Deve ser constante. Menor velocidade ocasiona maior descarga de tinta e menor definição. Muita velocidade ocasiona pouca descarga de tinta e há tendência a falhas. O ideal para impressões em geral é uma velocidade média. Um fator importante é que o material deve estar bem preso, o que é fácil se conseguir com um tampo à vácuo ou através de um processo mais rudimentar que é a cola permanente. A impressão deve ser feita sempre no mesmo sentido (ida parte superior para a inferior da matriz).

Cobertura: Chama-se cobertura a forma de manter-se as malhas cobertas de tinta depois de ter sido feita a impressão. A cobertura é usada principalmente para evitar o entupimento (ressecamento da tela) e ao mesmo tempo garante um depósito correto da tinta, principalmente em malhas mais fechadas.

Secagem: Depois de impresso, o material deve ser submetido a um tempo de secagem, de aproximadamente 20 minutos. Essa secagem pode ser feita ao ar livre, sem secadores.

2.3 PROPRIEDADES DE FILMES TCO EM SUBSTRATOS DE VIDRO

Os TCOs são uma parte essencial das tecnologias que requerem bom contacto elétrico e transparência óptica no espectro do visível em superfícies de tamanho considerável. Elevada transparência aliada a uma boa condutividade ($< 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) conseguida pela seleção de um óxido com grande hiato energético, i.e, um semiconductor degenerado através da introdução de dopantes substitucionais.

A maioria dos materiais tipo óxidos são condutores tipo-n que idealmente tem um elevado hiato energético ($> 3 \text{ eV}$) e uma banda de condução que com determinado formato que

assegura o limite de absorção de plasma ao nível do infravermelho. Outros tipos de TCOs estão também disponíveis para aplicações específicas, em que a facilidade de deposição, custo ou refletância infravermelha é favorecida em detrimento de característica como ótima transmissão ótica e mínima resistência de folha. Por exemplo, janelas de maior eficiência em termos de perdas calóricas, que refletem na gama do infravermelho, são produzidas por deposição de SnO₂ através da técnica do spray pirólise (baseado em cloreto de estanho SnCl). Neste caso concreto a condutividade elétrica é sacrificada em benefício de uma boa refletividade, boa transparência na gama do visível e baixo custo inerente ao processo de spray pirólise. (SHAMALA; MURTHY; RAO, 2004).

Para as aplicações de optoeletrônica, o condutor transparente tem de ser cuidadosamente processado de forma a maximizar a transmitância da gama do visível aliada a uma mínima resistividade elétrica. A otimização destas propriedades, depende da aplicação, mas em geral o alcançar dos requisitos pretendidos para dispositivo estão dependentes do cuidadoso controle do seu processamento.

A deposição de ITO num ambiente fabril é geralmente efetuada pelo processo de pulverização catódica (*dc-magnetron sputtering*). A escolha do alvo metálico ou cerâmico para este processo depende da qualidade de filme pretendido e tipo de equipamento de deposição disponível. As variações ajustáveis neste tipo de processamento incluem pressão parcial de oxigênio, pressão total do gás, pressão parcial residual de vapor de água, temperatura do substrato e alvo, potencia do pulverizador e também composição e configuração do alvo.

Os objetivos são:

- A minimização de características micro-estruturais e impurezas que conduzem à baixa mobilidade dos elétrons.
- A maximização de Sn substitucional ativado.
- A criação ótima de oxigênio subestequiométrico.

A estequiometria do oxigênio é crítica para a minimização da resistividade, já que cada falta de oxigênio duplamente carregado contribui com dois eletros livres. Na forma cristalina do óxido de índio, a presença de buracos duplamente carregados da origem a uma banda de impurezas que se sobrepõe à banda de condução formando um semicondutor degenerado.

Contudo, um excesso de dopante (defeitos de carga na rede) leva a que haja difusão das impurezas e um decréscimo da mobilidade dos electrões.

O espectro de transparência do ITO abrange desde a parte final da gama U.V até parte final da gama IV, isto em termos de frequência de absorção plasma. Quanto ao óxido degenerado, um aumento da densidade de portadores conduz a um alargamento do hiato das transparências (devido ao efeito de Burstein-Moss). A transparência final dos IV é definida pela frequência de absorção plasma, a qual depende também da densidade de portadores da massa efetiva dos mesmos. Neste sistema, a estrutura de bandas degeneradas induz um limite de absorção plasma no regime do comprimento de onda dos infravermelhos.

As propriedades de transporte do ITO são altamente dependentes das condições do processo de deposição e pós-deposição. Por exemplo, condições oxidantes ou redutoras irão modificar a concentração de lacunas deixadas pelo oxigênio e conseqüentemente a densidade de portadores. Baixas temperaturas do substrato e baixas pressões parciais do oxigênio durante o processo de deposição por pulverização (ou CVD) tem como repercussão final a obtenção de material amorfo. Notavelmente o óxido de índio amorfo cristaliza rapidamente a baixa temperaturas ($\cong 150\text{ }^\circ\text{C}$) ($T/T_f < 0,20\{S2\}$), com uma mudança radical na estrutura eletrônica. Uma ilustração exemplificativa da mudança nas propriedades de transporte resultante do tratamento de aniquilamento do ITO amorfo depositado por feixe de electrões. À medida que o material é aquecido a uma temperatura de $135\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre um decréscimo da sua resistividade neste patamar de temperatura. Verifica-se que no intervalo de decréscimo da temperatura, o comportamento da resistividade com a temperatura muda em relação a tendência durante o patamar de $135\text{ }^\circ\text{C}$. (SOUZA et.al., 2006).

De fato, quando o material é primeiramente amorfo, comporta-se como um semicondutor com um coeficiente de resistência negativa com a temperatura (NTC). Depois da transformação completada, o material se comporta como um semi-condutor degenerado e a resistência do material tem um coeficiente positivo com a temperatura (PTC). No ITO de condutividade otimizada, obtida por *sputtering (dc magnetron)*, onde a curta distancia (rede atômica) favorece os portadores baseados em defeitos induzidos pelo oxigênio e um estado amorfo fruto da deposição.

Os filmes finos serão formados pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas sobre um substrato de vidro borossilicato, deste modo forças de atração eletrostáticas serão responsáveis pela fixação dos átomos à superfície das laminas de vidro borossilicato (substrato). Este mecanismo de fixação nos substratos é denominado de **adsorção física**, quando os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato, interagindo com outros átomos, para formar os núcleos, e à medida que a interação aumenta. Os núcleos crescem, este processo é chamado de **nucleação**, quando os núcleos entram em contato uns com os outros, ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores, este processo continua formando canais e buracos no substrato exposto, que preenchido com novos núcleos, resulta na formação de um filme contínuo com propriedades ópticas de excelente resistividade e ótima transmitância variável muito importante para confecção de uma célula fotovoltaica. (SOUZA et.al., 2006).

2.4 PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CARACTERÍSTICAS DOS FILMES TCO

Os compostos óxidos têm sido reconhecidos como materiais promissores para produção de sensores óticos, podendo ser utilizados em um diversificado número de aplicações tecnológicas. O SnO_2 é um óxido importante dessa família de materiais que podem ser agregados como dielétricos eficientes, resistores elétricos, dispositivos em sensores e partículas condutoras transparentes em células solares, os condutores transparentes são usados, para cobrir a superfície frontal das células, atuando como eletrodos, transportando os elétrons, liberado pela superfícies da célula, dessa forma, a eficiência da célula não é afetada devido a alta transparência desses eletrodos. Normalmente os filmes finos são formados por grãos mono-cristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho de grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Os grãos maiores, geralmente estão associados, à temperatura maiores de processamento, a rugosidade do filme esta relacionada com o tamanho dos grãos, deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos, a densidade de um filme, pode dar informações sobre sua estrutura física, densidades menores que a da substância bruta, indicam porosidade.

Um filme fino tem como propriedades mecânicas, a aderência, que deve ser muito boa, esta aderência depende bastante dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato,

quando há uma certa rugosidade, a aderência pode aumentar (maior área de contato), se há uma rugosidade excessiva, esta gera defeitos de cobertura prejudicando a adesão, ao se colocar uma fita adesiva, sobre o filme, e então retirá-la, o filme deve permanecer sobre o substrato, outro método de verificação da aderência, consiste em raspar a superfície do filme com ponta de aço cromo, esta tensão continuada nos informa sobre a aderência. Outra propriedade dos filmes finos é a tensão interna que pode ser de compressão ou de expansão. Filmes com tensões de compressão tendem a expandir paralelamente à superfície do substrato. Em casos extremos podem formar protuberâncias na superfície. Filmes com tensões de expansão tendem a se contrair paralelamente ao substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade. Normalmente, as tensões em um filme variam entre 10^8 a 10^{10} dinas/cm².

A tensão total de um filme resulta da soma de três tensões:

- Tensão térmica – que resulta dos diferentes coeficientes de expansão do filme e do substrato.
- Tensão externa – que pode provir, por exemplo, de outro filme,
- Tensão intrínseca – que está relacionada com a estrutura do filme e portanto, é fortemente dependente de parâmetros como temperatura de deposição, espessura, taxa de deposição, pressão de processo e tipo de substrato.

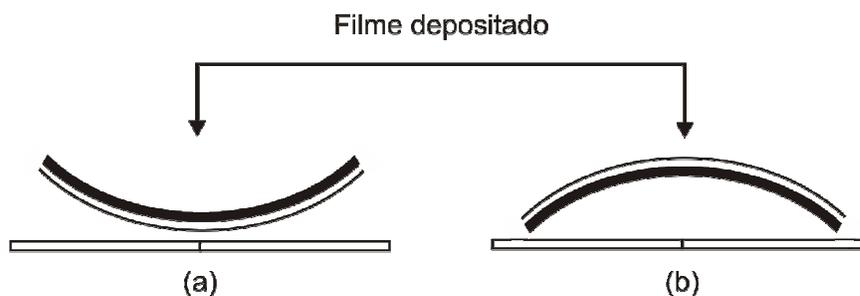


Figura 1 - Tensões de expansão (a) e de compressão (b).

2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Planejamentos Experimentais são executados por experimentadores em todos os campos de pesquisas, normalmente para descobrir alguma coisa sobre um processo ou sistema particular. Um Planejamento Experimental é um teste ou série de testes no qual, de propósito, são feitas mudanças nas variáveis independentes (entrada) de forma que nós possamos observar e identificar as razões para mudanças na variável dependente (saída) de um processo ou sistema (MONTGOMERY, 1991).

Os objetivos do Planejamento Experimental podem ser:

1. Determinação de quais variáveis influenciam mais na resposta:
2. Determinação do ajuste das variáveis independentes para que a variável dependente esteja sempre próxima do valor nominal desejado:
3. Determinação do ajuste das variáveis independentes para que a variabilidade da variável dependente seja pequena:
4. Determinação do ajuste das variáveis independentes para que os efeitos das variáveis não controladas sejam minimizados.

Planejamento Experimental é uma valiosa ferramenta no mundo da engenharia para melhoria do desempenho de um processo de fabricação, como também, apresenta extensiva aplicação no desenvolvimento de novos processos. Apresenta como resultados:

1. Melhoria produto/processo;
2. Reduzem a variabilidade atendendo aos requisitos nominais definidos:
3. Reduzem o tempo de desenvolvimento:
4. Reduzem o custo global

Os métodos de Planejamentos Experimentais são amplamente utilizados em pesquisas como também nos ajustes industriais, entretanto, algumas vezes para diferentes propósitos. A meta fundamental na pesquisa científica é normalmente mostrar a significância de um efeito que um fator particular exerce na variável dependente de interesse.

No cenário industrial, a meta fundamental é normalmente extrair a máxima quantidade de informações imparcial relacionadas a fatores que afetam um processo produtivo com o menor numero de observações quanto possível. Enquanto na aplicação anterior (em ciência) técnicas

de análises de variâncias (ANOVA) são usadas para descobrir a natureza da realidade manifestada nas interações de maior ordem dos fatores, no cenário industrial estes efeitos de interações são frequentemente desprezíveis (não são de interesse, somente complicam o processo de identificação dos fatores importantes).

Existem basicamente duas finalidades para qual o Planejamento Experimental é indicado:

1. Como projetar um experimento ótimo
2. Como analisar os resultados de um experimento

2.5.1 Planejamento fatorial

Por um Planejamento Fatorial entende-se que, em cada ensaio completo ou replicação do experimento, todas as combinações possíveis de níveis dos fatores são investigadas. Em geral, Planejamento Fatorial são mais eficiente para os tipo de experimento que envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores.

2.5.2 Planejamento fatorial fracional $2^{(k-p)}$ em 2 níveis

Em muitos casos, é suficiente considerar os fatores que afetam o processo em dois níveis. A máxima aproximação para estudar os fatores seria variar os fatores de interesse num planejamento fatorial completo, verificando todas combinações possíveis de operação. Entretanto, o numero de ensaios do experimento aumentaria geometricamente.

Utilizando-se o programa *Satistic*, da Statsoft, para 7 fatores os números necessários de ensaios seriam $2^7=128$; 10 fatores seriam $2^{10}=1024$. Nestas condições, são usados fatoriais fracionais que sacrificam efeitos de interações, mas que podem computar corretamente os efeitos principais das variáveis.

2.5.3 Adição de Ponto Central ao Fatorial $2^{(k-p)}$

Planejamento com fatores que são ajustados em 2 níveis implicitamente assumem que o efeito dos fatores na variável dependente de interesse é linear. É impossível testar se ou não existem um componente não linear na relação entre um fator A e a variável dependente, se A é analisada somente a dois pontos.

A inclusão de um ou mais ensaios onde todos os fatores são ajustados em seu ponto médio permite que se possa comparar as medidas para a variável dependente no ponto central com a média para o resto do planejamento. Isto possibilita uma busca por curvatura. Se a média para a variável dependente no centro do planejamento é significativamente diferente da média global de todos os outros pontos do planejamento, então a suposição de linearidade dos fatores em relação à variável dependente não é verdadeira.

2.5.4 Planejamento de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é um conjunto de técnicas matemática e estatística que são vantajosas para a modelagem e análise de problemas nos quais uma resposta de interesse é influenciada por várias variáveis e o objetivo é otimizar esta resposta.

Na maioria dos problemas, a forma da relação entre a resposta e a variáveis independentes são desconhecidas. Assim, o primeiro passo é encontrar uma aproximação conveniente para a relação funcional verdadeira entre y e o ajuste das variáveis independentes. Normalmente, um polinômio de ordem baixa em alguma região das variáveis independentes é empregado. Se a resposta é bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação é um modelo de primeira ordem da forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.1)$$

Se existe curvatura no sistema, então um polinômio de grau maior precisa ser usado, assim como, o modelo de segunda ordem:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_{\substack{j \\ i < j}} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.2)$$

O ajuste e análise de superfície de resposta é bastante facilitada pela escolha apropriada de um planejamento experimental. Na seleção de um planejamento de superfície de resposta algumas características são desejadas, como:

1. Prover uma razoável distribuição de dados através da região de interesse;
2. Levar em conta a adequação do modelo, incluindo o range apropriado, para ser investigado;
3. Permitir que o experimento seja conduzido em blocos;
4. Projetos de ordem elevada devem ser construídos seqüencialmente;
5. Prever uma estimativa de erro intenso;
6. Não requerer um grande número de rodadas;
7. Não requerer muitos níveis de variáveis independentes;
8. Obter simplicidade de cálculos dos parâmetros do modelo.

Estas características são algumas vezes conflitantes, necessitando de critério e bom senso para ser aplicado na seleção do projeto (MONTGOMERY, 1991).

A facilidade de aplicação dos métodos de planejamento experimental é conseguida através de programas computacionais como o *Statistic*, que facilitam a construção e análise dos experimentos, apresentados os resultados através de tabelas e gráficos contendo indicadores estatísticos de erro, variância, estimativas de efeitos, coeficientes de regressão, testes de confiabilidade, dentre outros.

3 ESTADO DA ARTE.

3.1 BREVE RESUMO CRONOLÓGICO DE ARTIGOS DE REFERÊNCIA MAIS RELEVANTES SOBRE SnO₂.(TCO)

Pawlicka; Sentanin e Avellaneda (2004) provaram ser possível produzir Filmes finos de SnO₂. Sb ou Nb, preparados pelo método sol-gel, para a confecção de eletrodos transparentes; e Filmes finos dopados com Er e Yb, para a confecção de dispositivos para comunicação via fibra ótica.

No trabalho intitulado *Thin films for gas sensors* (“Filmes finos para sensores a gás”), Pires (2003) instrui que o óxido de estanho SnO₂ é um dos materiais que tem mostrado melhores qualidades para aplicação em sensores de gases.

As análises realizadas por Cassia-Santos et al. (2001) mostram o avanço de pesquisas realizadas em cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂. A adição de diferentes dopantes, bem como a realização de tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e redutora, influenciam na densificação, tamanho médio de grãos e nas propriedades elétricas da cerâmica varistora à base de SnO₂. Resultados obtidos por medidas de espectroscopia de impedância mostram as variações de altura e largura da barreira de potencial em função da atmosfera de tratamento térmico. Altos valores de coeficiente de não-linearidade foram obtidos para os sistemas à base de SnO₂, característicos de varistores de alta tensão tal como os varistores comerciais de ZnO. Neste trabalho, também serão apresentados estudos de cerâmicas policristalinas à base de TiO₂ e (Sn, Ti)O₂, as quais apresentam respostas elétrica I-V não linear típica de sistemas varistores.

Cardoso; Longo e De Paoli, (2005) prepararam eletrodos opticamente transparentes em substrato de vidro ou de (tereftalato de etileno) recoberto com um filme fino, condutor e transparente de óxido de estanho SnO₂ que pode ser dopado com flúor ou outros dopantes, estes eletrodos encontram inúmeras aplicações tecnológicas e em laboratórios de pesquisa. Sendo que a mais comum é a do seu uso em portas de geladeiras de supermercados destinadas a expor um produto de forma visível ao consumidor (sorvetes, por exemplo) _ estes eletrodos

evitam o embaçamento das portas, são usados também em espelhos eletrocromicos de veículos.

Magalhães (2006) obteve propriedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor, depositados pelo método de pirólise de spray em substratos de vidro. Utilizou a técnica de espectroscopia de reflexão e transmissão simultâneas a fim de encontrar a absorção óptica dos filmes.

3.2 BREVE RESUMO CRONOLÓGICO DE ARTIGOS DE REFERÊNCIA MAIS RELEVANTES SOBRE DECOMPOSIÇÃO POR SILK-SCREEN DE FILMES FINOS

Nascimento e Angnes (1998), esclarecem que a tecnologia de *screen-printing*, mais conhecida como *silk-screen*, tem sido empregada com grande sucesso na fabricação de eletrodos nesta última década. Ao mesmo tempo que possibilita a produção em massa de eletrodos a um custo extremamente baixo, é simples e pode ser praticada em qualquer laboratório, sendo pois apropriada para produção de eletrodos descartáveis, que é simplesmente um filme depositado sobre um suporte inerte, geralmente de PVC ou cerâmica de alumina. Sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez são as características mais importantes perseguidas no desenvolvimento de sensores.

Machado (2004) traz no seu artigo “A serigrafia e suas aplicações: Recursos para a produção artística” parte dos resultados da pesquisa realizada para a dissertação de mestrado intitulada “Serigrafia artística: possibilidades expressivas”, apresentada no Instituto de artes da UNESP, em São Paulo. A serigrafia, devido a versatilidade de aplicação sobre os mais diversos tipos de substratos, a possibilidade de utilização de praticamente qualquer tipo de material fluido para imprimir os mais diversos tipos de tintas até materiais condutivos, adesivos, isolantes, resinas e a capacidade de controle de deposição da camada impressa é uma tecnologia largamente utilizada pela indústria.

Trindade; Villalobos e Miranda (2007) abordam a fabricação de suspensões cerâmicas para ânodos de PaCos suportados pelo eletrólito, através de serigrafia, que é uma técnica simples e de fácil escalabilidade, além de ter baixo custo e resultar em boas propriedades

eletrocatalíticas dos componentes assim processados. A serigrafia (*screen-printing*) é um processo mecânico de fabricação de filmes espessos, largamente utilizado no mercado, onde uma mistura viscosa de pós-cerâmicos e aditivos orgânicos é passada através das aberturas de uma tela e depositada sobre um substrato, este processo produz filmes homogêneos com espessuras que podem chegar a menos de 10 μm dependendo da abertura da tela utilizada.

4 METODOLOGIA, MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados como substrato lâminas de vidro boro-silicato com medidas normais de 76 x 26 x 1,2 mm do fabricante Carvalhaes Ltda, com certificação de estabilização do INMETRO.

A necessidade de se promover uma limpeza bastante cuidadosa nos substratos de vidro é importante, por isso, foram testados alguns métodos relatados em trabalhos referendados. Optou-se por testar os seguintes métodos:

1. O substrato foi usado conforme recebido do fornecedor, após ser removido da embalagem lacrada;
2. O substrato foi, após remoção da embalagem, lavado usando jato de álcool (etanol a 99,5%), sendo seco com jato de ar de um compressor portátil de diafragma.
3. O substrato foi lavado, após remoção da embalagem, usando água corrente e detergente e em seguida lavado em jato de água destilada e de água deionizada, sendo seco com jato de ar de um compressor portátil de diafragma;
4. Também foi testado uma lavagem em solução ácida de H_2SO_4 , seguida de lavagem em solução alcalina de pentóxido de hidrogênio, ambas a 70 °C sob agitação e seco em estufa a 100 °C.

A aderência dos filmes não sofreram alterações significativas com os diversos métodos de limpeza utilizados; portanto, o substrato foi utilizado como recebido do fornecedor, conforme item 1.

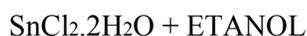
4.2 PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES – $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + ETANOL

Para a preparação dos precursores foram usados os seguintes reagentes químicos:

- Cloreto de Estanho DI-HIDRATADO – marca VETEC
- Álcool Etilico (99,5% de pureza) - marca QEEL

4.2.1 Obtenção do Precursor: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + etanol

O tipo de precursor escolhido para utilização no presente trabalho, referendado na literatura, se deve pelo seu baixo custo, facilidade de preparação e pela excelente qualidade dos filmes de SnO_2 obtidos nos ensaios preliminares. Estes ensaios serviram para ajustes de parâmetros e reprodução de experimentos.



Foram preparados dois tipos de soluções de ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + ETANOL). A primeira com 1 grama de cloreto de estanho em 1 ml de etanol a 99,5% de pureza (álcool etílico). A segunda foi usado 1gr de cloreto de estanho com 2 ml de etanol a 99,5%. O material foi pesado em uma balança de precisão de marca BP 2105 com capacidade máxima de 210gr e com resolução $d=0,1$ mg.

4.2.2 Deposição do filme por *silk-screen*

O processo *silk-screen* para telas de 20 x 30 cm foi instalado em uma campânula de acrílico transparente para reduzir a contaminação com impurezas dispersas no ambiente. Foram testadas telas com MESH entre 80 e 200. Não foi encontrado no mercado regional telas com MESH mais fina do que a 200. Sendo, portanto, um fator limitante no presente trabalho.

Dentre as MESH disponíveis, os resultados preliminares mostraram que a MESH 200 foi a que apresentou menor espessura nos filmes depositados. Portanto, sendo a mesma escolhida para a preparação das amostras.

Duas ventosas de borracha silicone, instaladas em uma mesa de apoio, fixavam a lâmina de vidro sobre a qual era sobreposta a tela de *silk-screen*, montada em um suporte articulado (cf. Figura 19). A solução precursora, descrita acima, era então aplicada em quantidade suficiente para recobrir a área da lâmina, sendo utilizada uma esponja porosa para espalhamento e remoção do excesso de precursor. Em seguida, a tela era levantada e a lâmina levada para calcinar.

4.2.3 Calcinação das amostras

A lâmina sensibilizada, com filme fino, pelo processo *silk-screen*, foi acondicionada em embalagem refrataria, sendo colocada num tubo de quartzo, instalado dentro do forno bipartido, com temperatura programada, onde eram calcinadas as amostras, para fixação do filme de TCO. Foram investigados os parâmetros: concentração do precursor, temperatura de calcinação e a taxa de aquecimento, além do tempo isotérmico de calcinação.

A calcinação foi processada seguindo uma curva TPR (Temperatura Programada de Reação) representada na Figura 2, conforme as condições de processo estabelecidas no planejamento experimental.

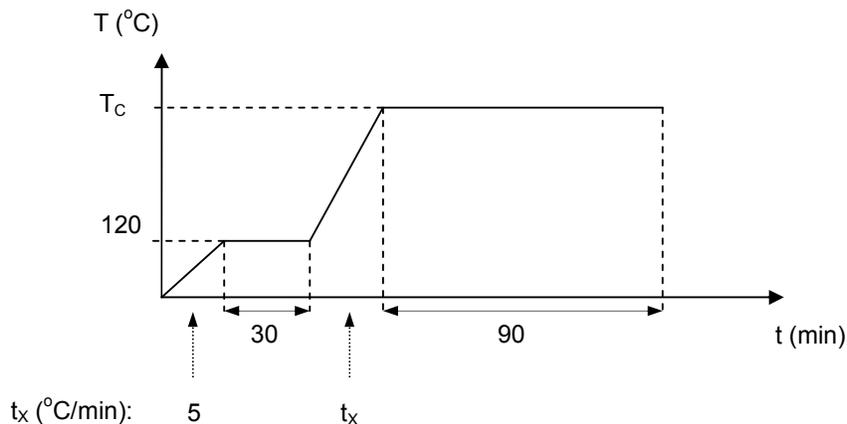
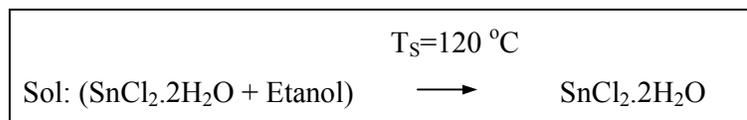


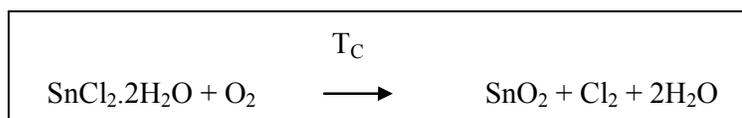
Figura 2 - Curva de temperatura programada de reação (TPR).

A secagem, e a reação de calcinação, obtida com a análise térmica diferencial, (DTA) ocorrem segundo as equações:

1ª Etapa



2ª Etapa



4.2.4 Caracterização das amostras

Após todo este processo, os substratos com os filmes finos foram caracterizados por:

- Difração de raio X (XRD)
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Medição da resistividade com sonda de duas pontas
- Medição da Transmitância óptica relativa utilizando o LUXIMETRO

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES

A partir dos resultados encontrados na literatura foram inicialmente sintetizados filmes finos de SnO₂ depositados em substrato de vidro borossilicato para as seguintes condições de processo:

- Precursor obtido da solubilização de SnCl₂.2H₂O em ETANOL: concentrações 0,5 g/ml, 1 g/ml e 2 g/ml)
- Método de deposição: *silk-screen* telas de 200, 180
- Condições de calcinação, variou entre: T_c= 550 e 500 °C; t_x = 10 a 30 °C/min; t = 0 a 90 min (temperatura programada de reação – TPR).

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Numa segunda fase, Foi definido um planejamento fatorial $2^{(3-1)}$ com objetivo de investigar, a influencia das variáveis: Concentração de Etanol (C_{ETN}) no preparo do precursor, e a Temperatura de calcinação (T_C) dos filmes SnO_2 . Como variáveis dependentes, foram selecionadas a resistividade (ρ), a transmitância (θ), e a espessura (ω) do oxido depositado. O projeto do experimento foi realizado, utilizando-se, o software *Statistic V.7*, conforme Tabela 2 para os dois níveis de valores, das variáveis independentes constantes na Tabela 3.

Tabela 2 - Projeto do experimento utilizando o software *Statistic V.7*.

Amostras	C_{ETN} (g/ml)	T_C (°C)	t_x (°C)	ω	ρ	θ
A	-1	-1	1	*	*	*
A	1	-1	-1	*	*	*
A	-1	1	-1	*	*	*
A	1	1	1	*	*	*

* Resultados encontrados na Tabela 5

Tabela 3 – Níveis de valores das variáveis independentes constantes da Tabela 5

Níveis	C_{ETN} (g/ml)	T_C (°C)	t_x (°C)
1	1	500	30
-1	0,5	550	10

Foram fixados os seguintes parâmetros: Mesh da tela (μ), e o tempo de calcinação (t) no experimento de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros MESH da tela (M) e tempo de calcinação (t)

Parâmetro	Valor	Justificativa
M	200 (<i>mesh</i>)	Tela mais fina encontrada no mercado local
t	90 (min)	Com base na literatura e testes preliminares

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudos, a respeito dos processos iniciais de formação de filmes finos, ou partículas coloidais de óxido, ainda são contraditórios, e de um modo geral, a maior parte dos trabalhos, visa a exploração das propriedades morfológicas, ópticas e elétricas finais destes materiais. Partindo desse princípio, foram estabelecidas, as etapas iniciais de preparação dos filmes de óxido de estanho, em substrato de vidro, visando à obtenção de filmes, que apresentassem como características, a elevada transmitância e baixa resistividade elétrica, desse modo pudemos obter, resultados satisfatórios, na caracterização de filmes finos, de óxido transparente condutivo, para aplicação em células solares policristalinas.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos no Planejamento Fatorial 2^{3-1} , permitindo avaliar os efeitos dos parâmetros independentes, definidos no projeto, sobre as variáveis escolhidas, como parâmetros de respostas, vinculados as características desejadas para o filme TCO de SnO_2 depositado em Vidro de borossilicato.

Tabela 5 – Resultados do Planejamento Fatorial 2^{3-1}

Amostras	C_{ETN} (g/ml)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	t_x ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Resultados		
				ω (μm)	ρ (Ω/\square)	θ (%)
A 1	0,5	500	30	1,25	11,7	80
A 2	1	500	10	2,40	7,7	76
A 3	0,5	550	10	1,37	10	79
A 4	1	550	30	2,84	8,3	73

Condições do ensaio

As Figuras 3, 4 e 5 mostram as cartas de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), T_c ($^{\circ}\text{C}$) e t_x ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), em relação às três variáveis respostas consideradas: ω (μm), ρ (Ω/\square) e θ (%), indicando que a concentração da solução precursora é o parâmetro mais importante sobre as três variáveis respostas investigadas, ou seja, influenciando consideravelmente na espessura do filme, na resistividade e na transmitância.

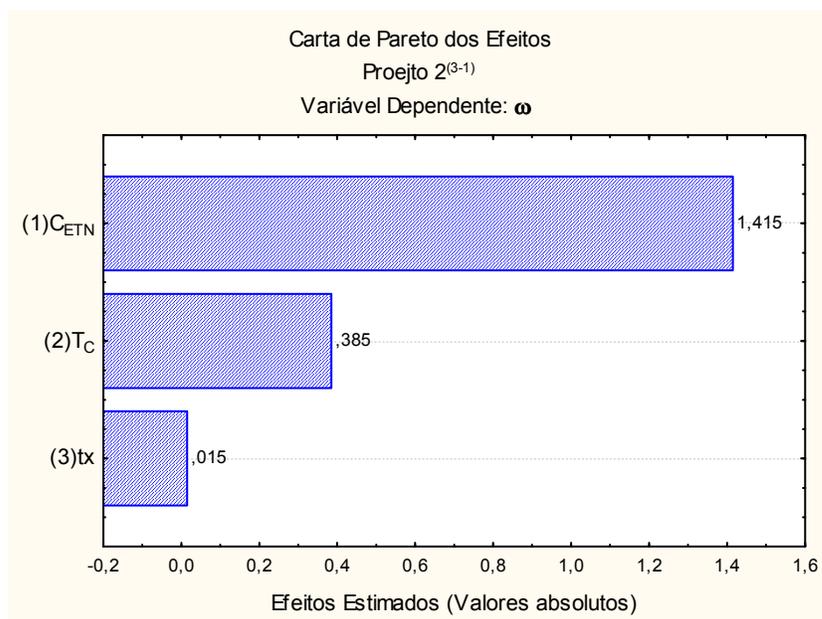


Figura 3 - Carta de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), T_C ($^{\circ}$ C) e t_x ($^{\circ}$ C/min), em relação a espessura do filme ω (μ m)

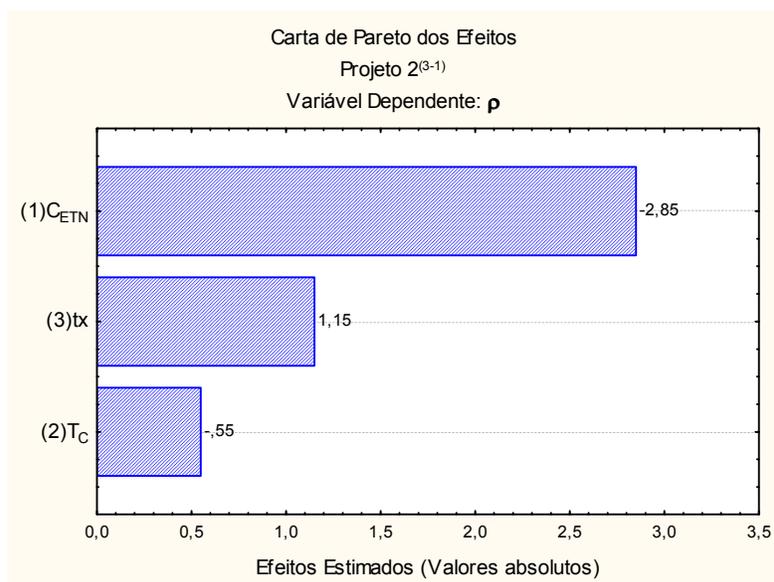


Figura 4 - Carta de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), T_C ($^{\circ}$ C) e t_x ($^{\circ}$ C/min), em relação a resistividade do filme ρ (Ω/\square)

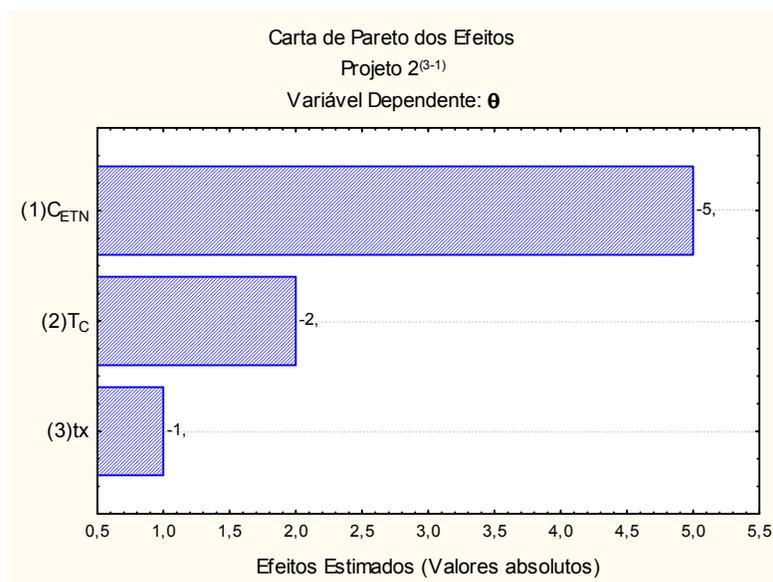


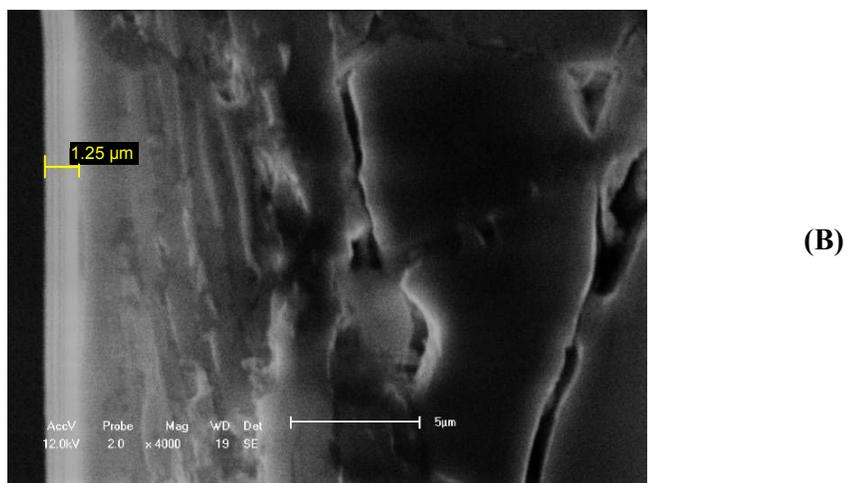
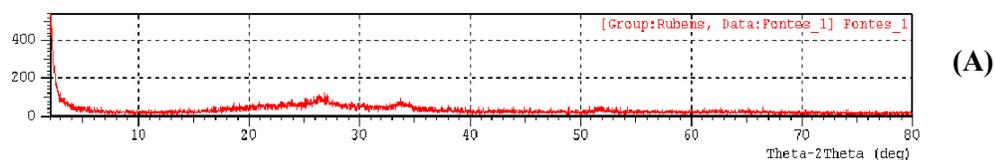
Figura 5 - Carta de Pareto dos efeitos estimados das variáveis independentes C_{ETN} (g/ml), T_C ($^{\circ}$ C) e t_x ($^{\circ}$ C/min), em relação a transmitância θ (%)

As Figuras 6, 7, 8 e 9, a seguir, mostram, respectivamente, as espessuras de 1,25; 2,40; 1,37 e 2,84 μ m para as Amostras A1, A2, A3 e A4 dos filmes de SnO₂, depositados em uma única camada em substrato de vidro borossilicato, pelo método *silk-screen*. Os filmes apresentam uma boa uniformidade e aderência ao substrato, conforme mostrado através da caracterização por MEV. Acima das referidas figuras, vemos representados os difratogramas de Raios X correspondentes a cada uma.

A técnica de Difração de Raio X (DRX) fornece informações sobre a estrutura cristalina do material analisado, através das distâncias interplanares e intensidades de reflexão nos planos que constituem o retículo cristalino. Essas análises de Raios X tornam-se indispensáveis para a determinação das fases cristalinas, na interpretação das caracterizações das Amostras A1, A2, A3 e A4. Foram identificados os picos referentes ao SnO₂, onde a baixa intensidade desses picos se deve a pequena espessura dos filmes depositados em substrato amorfo de vidro borossilicato; e a extensa largura dos picos está associada a pequena dimensão do tamanho do cristalito (comprovamos isso através da análise dos gráficos das Figuras 6(A), 7(A), 8(A) e 9(A)).

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons que interagem com a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons. Os elétrons emitidos podem ser de dois tipos: secundários e retroespalhados.

Nos elétrons secundários há interação entre feixe-matéria e a imagem apresenta um efeito de topografia. Nos retroespalhados, a imagem mostrará a diferença de massa entre os átomos, onde os mais pesados serão mais claros na micrografia em razão de possuírem maior núcleo. As Amostras A1, A2, A3 e A4 apresentam uma boa uniformidade e aderência ao substrato, conforme as caracterizações das Figuras 6 (B), 7(B), 8(B) e 9(B).



**Figura 6 – Caracterização em MEV da espessura do filme 1.25 μm da amostra A1(B).
Acima, em (A), o difratograma de Raios X correspondente à mesma amostra.**

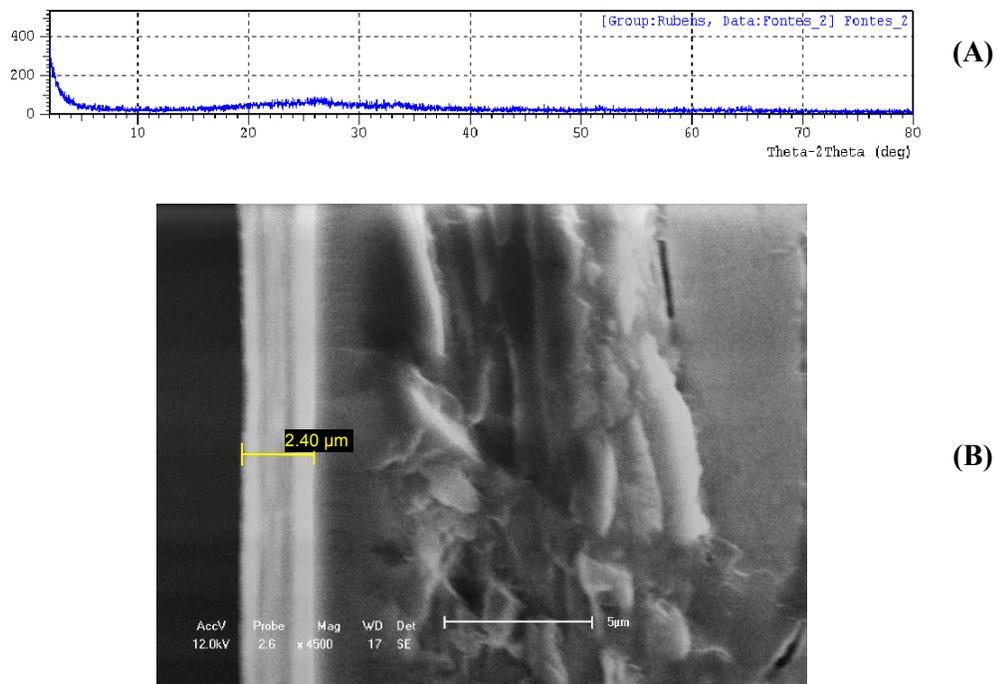


Figura 7 – Caracterização em MEV da espessura do filme $2.40 \mu\text{m}$ da amostra A2 (B). Acima, em (A), o difratograma de Raios X correspondente à mesma amostra.

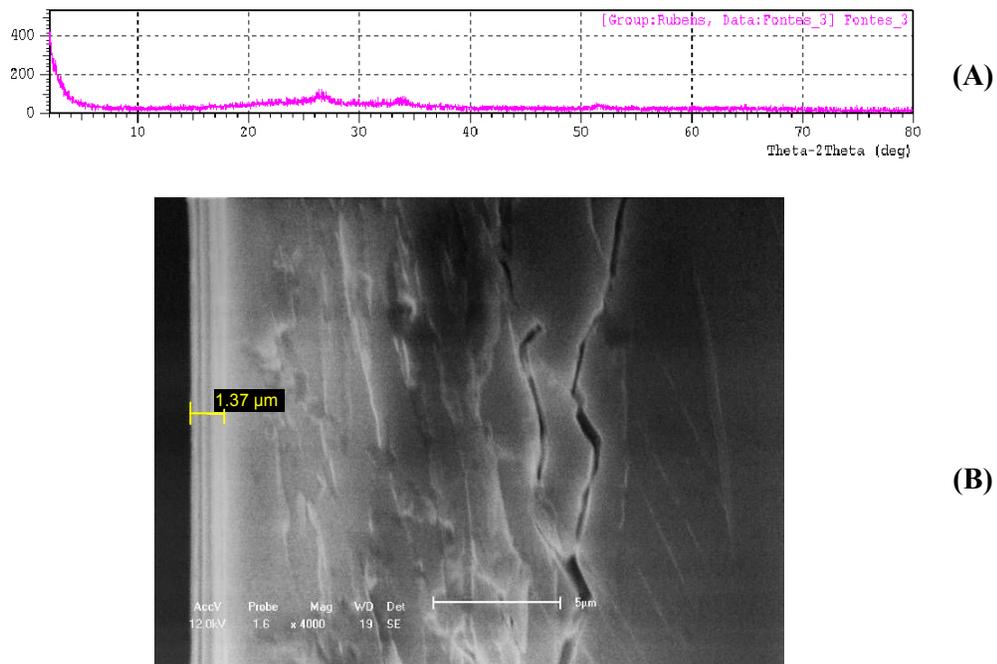
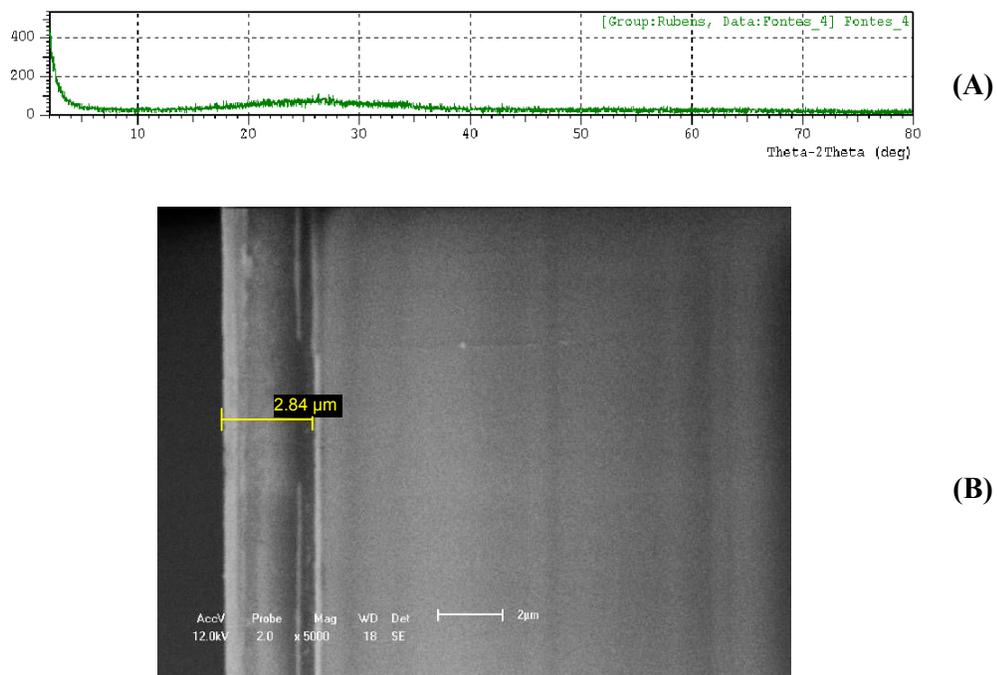


Figura 8 – Caracterização em MEV da espessura do filme $1.37 \mu\text{m}$ da amostra A3 (B). Acima, em (A), o difratograma de Raios X correspondente à mesma amostra.



**Figura 9 – Caracterização em MEV da espessura do filme 2.84 μm da amostra A4 (B).
Acima, em (A), o difratograma de Raios X correspondente à mesma amostra.**

A fase cassiterita (SnO_2) após a calcinação está bem identificada no difratograma das Figuras 10 e 11, a seguir, de acordo com o padrão de reconhecimento JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

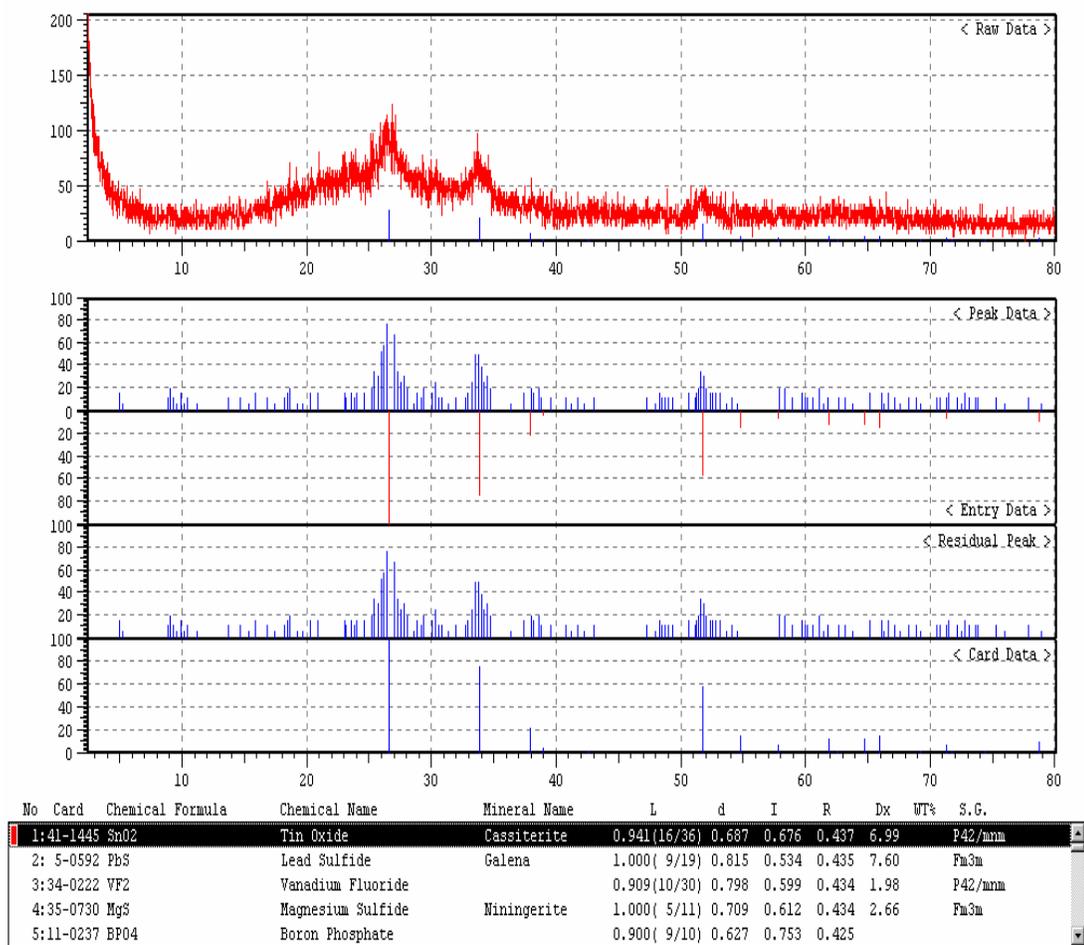


Figura 10 – Difratoograma da amostra A4 identificando a fase cassiterita (SnO₂)

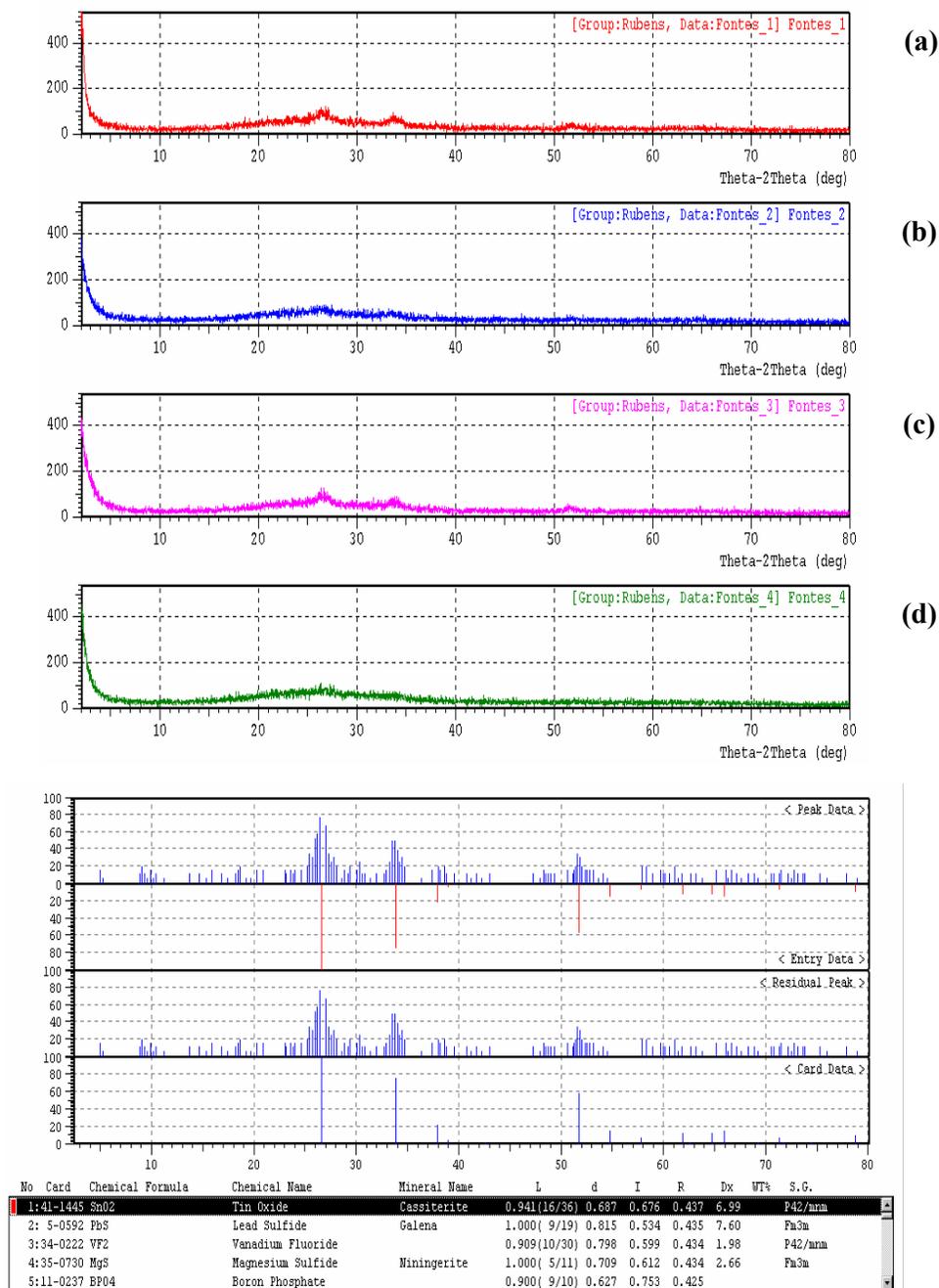


Figura 11 – Difratoograma (a), (b), (c) e (d) das amostras A1, A2, A3 e A4, respectivamente.

Os itens (a), (b), (c) e (d) da Figura 11 evidenciam os difratogramas das amostras A1, A2, A3 e A4 respectivamente, identificando os picos referentes ao SnO₂. A baixa intensidade dos picos resultantes se deve a pequena espessura dos filmes depositados em substrato amorfo de

vidro borossilicato. A extensa largura dos picos está associada ao pequena dimensão do tamanho do cristalito, revelando uma estrutura nanométrica comprovada através dos MEV.

Nas Figuras 12 e 13, é possível verificar as texturas uniformes dos filmes de SnO₂ depositado para as condições de processo das Amostras A4 e A2 respectivamente.

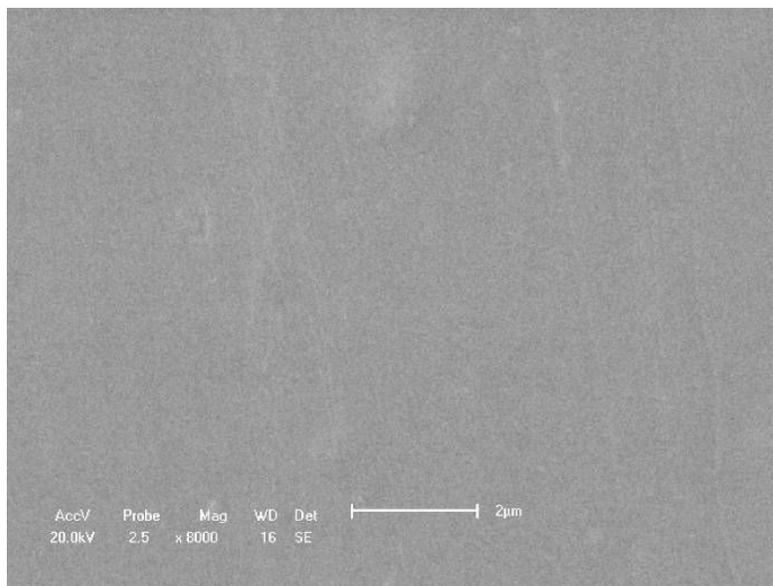


Figura 12 – Textura uniforme do filme de SnO₂ depositado nas condições da Amostra A4.

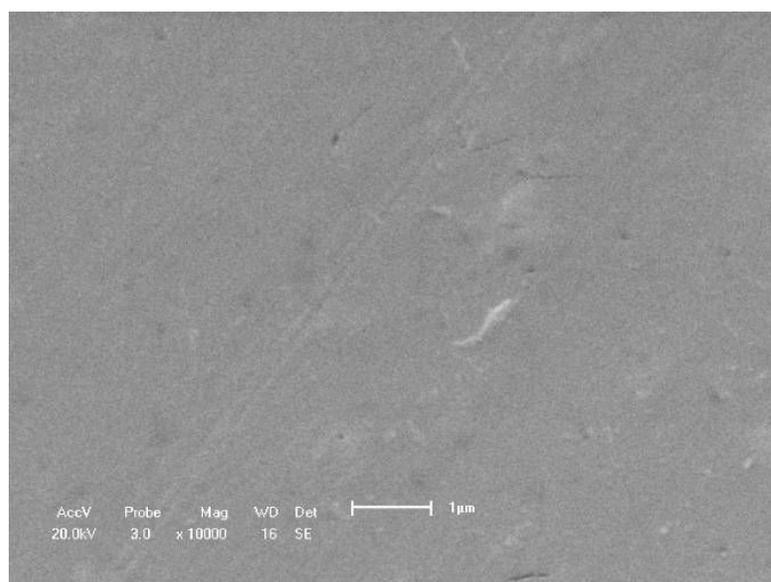


Figura 13 – Textura uniforme do filme de SnO₂ depositado nas condições da Amostra A2.

A Figura 14 mostra um ponto de arrancamento proposital do filme com ponteira metálica para observar-se a aderência do filme TCO no substrato de vidro. São observadas também fissuras, devido à alta taxa de aquecimento na calcinação da Amostra A4.

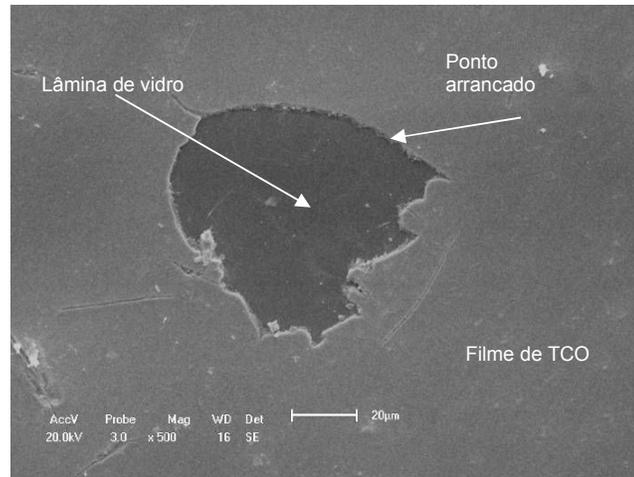


Figura 14 – Ponto de arrancamento do filme de SnO₂ e fissuras na Amostra A4.

A Figura 15, itens (a) e (b), mostram pontos de eclosão de bolhas de ar micrométricas aprisionadas durante o processo de deposição.

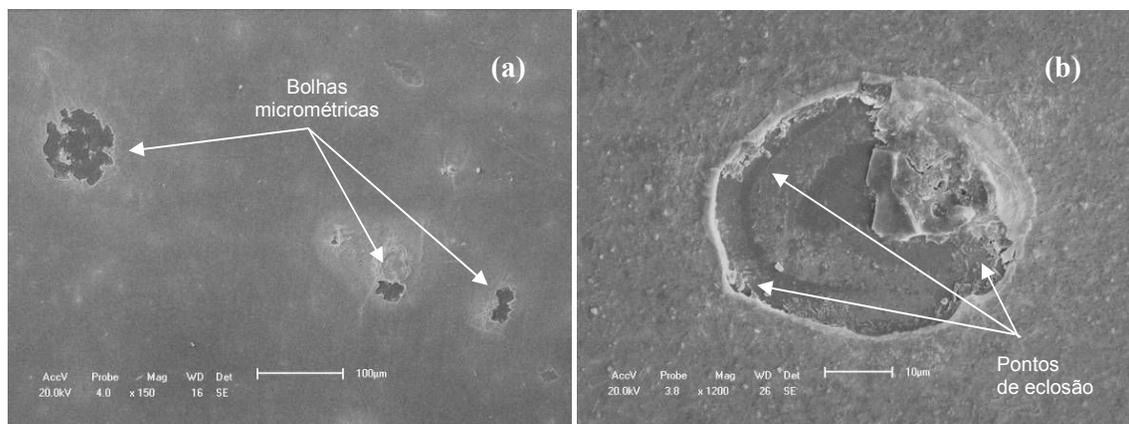


Figura 15 – Pontos de eclosão de bolhas de ar micrométricas na Amostra A4.

Observa-se na Figura 16 a presença de micro-bolhas e micro-trincas na Amostra A4, devido principalmente a alta taxa de aquecimento ($t_x = 30 \text{ }^\circ\text{C/min}$) utilizada na calcinação do filme.

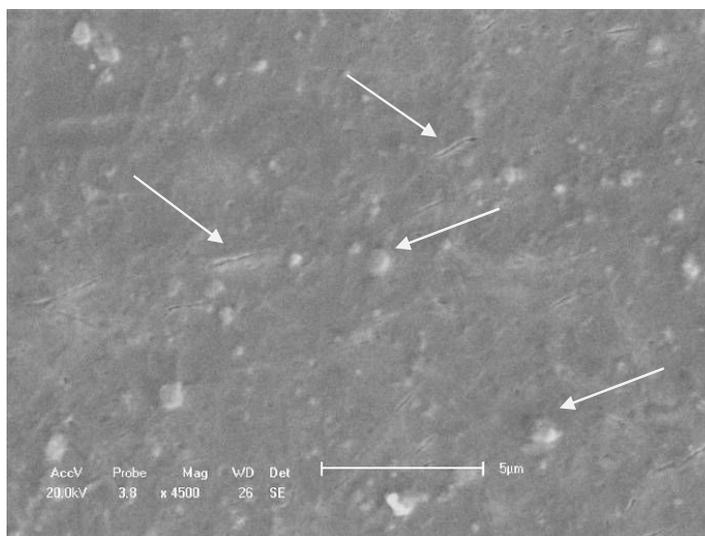


Figura 16 – Presença de micro-bolhas e micro-fissuras na Amostra A4.

Pode ser observada na Figura 17 uma idéia da morfologia e tamanho de partícula do filme calcinado. A localidade focada corresponde a um ponto onde o filme foi desagregado do substrato.

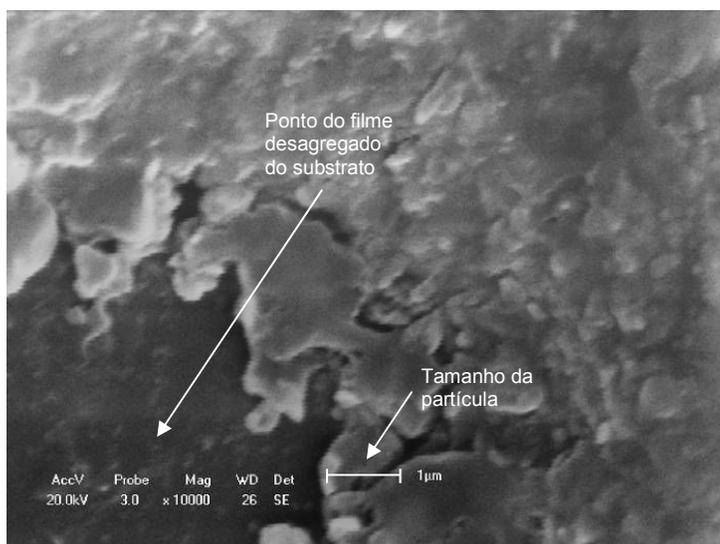


Figura 17 – Morfologia e tamanho de partícula do filme calcinado na Amostra A4.

A Figura 18 ilustra uma amostra, onde foi retardada a retirada da tela de *silk-screen*, durante o processo de deposição do filme de precursor. Neste caso, a evaporação demasiada do solvente (etanol) levou a aderência da tela, provocando a formação de poros na textura do filme.

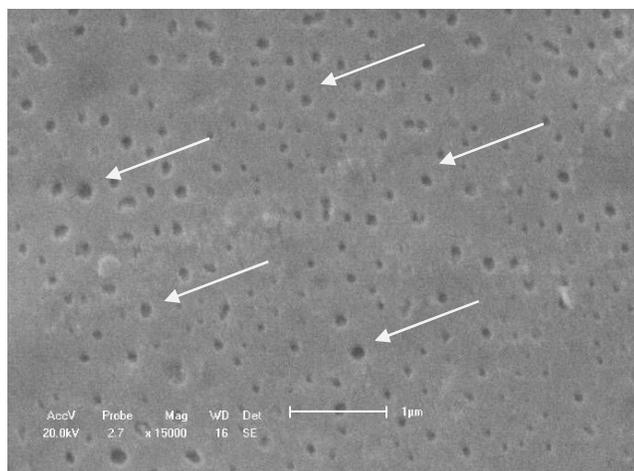


Figura 18 – Porosidade na textura do filme, devido ao retardo de tempo na remoção da tela de *silk-screen*.

Estudos a respeito dos processos iniciais de formação de filmes ou partículas coloidais dos óxidos ainda são contraditórios e, de modo geral, a maior parte dos trabalhos visam a exploração das propriedades morfológicas, óticas e elétricas finais destes materiais. A caracterização dos filmes de modo como transferidos, bem como aqueles submetidos a tratamentos térmicos foram feitas por Difração de Raio X, MEV, Resistividade Elétrica e Espessura. Esses filmes apresentaram como características óticas e elétricas a transparência e resistividade de superfície elétrica compatível com o esperado sem dopagem.

A investigação da influência de parâmetros experimentais, tais como, concentração da solução precursora, taxa de aquecimento, temperatura de calcinação na cristalinidade e morfologia dos filmes formados, revelaram transmitância entre 70 e 80%. As flutuações de transmitância notadas para filmes mais espessos são devidas a efeitos de interferência originados por diferenças na rugosidade do material. A resistividade elétrica também é consequência direta do processo de densificação do material durante a etapa de calcinação e também da espessura do filme. Assim, a obtenção de materiais com características de condutor elétrico pode ter no processo de calcinação e acondicionamento do substrato fatores importantes na qualidade dos filmes produzidos, necessitando uma melhor investigação.

6 CONCLUSÕES

Utilizando-se de técnica de *silk-screen*, foi possível obter filmes finos de espessuras (ω) ligeiramente superior a 1 μm , depositados em substrato de vidro borossilicato em um só passo, a partir de uma solução precursora preparada com $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solubilizada em etanol 99,5%. Os filmes apresentaram boa aderência e uniformidade.

Através do projeto fatorial $2^{(3-1)}$ constatou-se que a concentração da solução precursora é o parâmetro mais influente nos parâmetros de resposta investigados: espessura do filme (ω), resistividade de superfície (ρ) e transmitância (θ), conforme observado nas cartas de Pareto dos efeitos.

A taxa de aquecimento de 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$ produziu microporos e microfissuras na textura do filme.

O substrato de vidro borossilicato suporta bem a calcinação nas temperaturas de 500 $^\circ\text{C}$ e 550 $^\circ\text{C}$, apresentando deformação a 600 $^\circ\text{C}$.

A resistividade de superfície (ρ) torno de 10 Ω/\square e a transmitância (θ) entre 79% e 80% pontos percentuais estão dentro do esperado, considerando que não foi utilizado nenhum elemento dopante.

O procedimento manual de aplicação da solução sobre a tela é sensível e requer bastante cuidado, o que sugere uma automação da operação com controle dos tempos de aplicação da solução e de remoção da tela de impressão.

A caixa refratária de cerâmica de acondicionamento da amostra para calcinação, contendo perfurações é de fundamental importância para uma boa uniformidade do filme depositado. Sem a caixa de proteção, a uniformidade do filme é sensivelmente afetada. A caixa feita com tela micrométrica de arame inox-316 foi a que apresentou melhor resultado na qualidade dos filmes, em comparação com caixas cerâmicas.

Os dispositivos adaptados para medição de resistividade e transmitância foram satisfatórios para os objetivos do presente trabalho. Os procedimentos para determinar a resistividade de superfície e a transmitância estão descritos respectivamente nos Apêndices 3 e 4.

Os resultados obtidos são estimuladores em busca da otimização do processo de *silk-screen* para depositar filmes de óxido transparente condutivo com qualidade e baixo custo, favorecendo a viabilização de células solares policristalinas de aplicações diversas.

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se que:

- Automatizar o processo de alimentação da solução, controlando o tempo de aplicação e de remoção da tela.
- Testar a aplicação de ultrason para eliminar bolhas e porosidades.
- Utilizar telas com *mesh* maior que 200 para tentar reduzir a espessura do filme.
- Utilizar forno com câmara de geometria cúbica para diminuir a influência das correntes de convecção dentro do forno.
- Realizar uma análise de incertezas das grandezas medidas e calculadas.
- Realizar planejamentos experimentais visando a otimização dos parâmetros de operação.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, Rosiana. **Síntese e caracterização de nanofitas de óxido de estanho**. 2004. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2004.

ALAMRI, S. N.; BRINKMAN, A. W. The effect of the transparent conductive oxide on the performance of thin film CdS/CdTe solar cells. **Electronic Journal of Physics D: Applied Physics**, Durham, UK. Jan. 2000. v.33. n.1. Disponível em: <<http://www.iop.org/EJ/article/0022-3727/33/1/101/jd3300111.html>>. Acesso em: 04 Jun 2007.

BEDJA, Idriss; HOTCHANDANI, Surat; KAMAT, Prashant V. **Preparation and photoelectrochemical characterization of thin SnO₂ nanocrystalline semiconductor films and their sensitization with bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II) complex**. J. Phys. Chem. 1994, 98 (15), 4133-4140.

BIANCHI, R. F., **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 159 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). São Carlos: Universidade de São Paulo, 2002.

CACHET, H.; FOLCHER, G. **Fluorine incorporation into sprayed SnO₂ films from highly conductive towards nanocrystalline doped in dioxide**. Paris, France, 1998.

CARDOSO, William da Silva; LONGO, Claudia; DE PAOLI, Marco-Aurelio. Preparation of optically transparent electrodes. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000200030&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 11 maio 2006.

CASSIA-SANTOS, M. R. et al. SnO₂ and TiO₂ based electronic ceramics. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 303, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132001000300002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 07 Jun 2007.

CASWEL, H.L, Ultra-high vacuum evaporators and residual gas analysis, **Physics of Thin Films**. Advances Research and Development, Volume 1, 1963.

CERRI, J. A.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Sintering of SnO₂ activated by MnO₂. **Cerâmica**, 1997, vol.43, n. 281-282, ISSN 0366-6913.

CERRI, J.A., **Efeito do CoO e MnO₂ na Sinterização do SnO₂**. 1995. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995.

CHAMBOULEYRON, I. ; MARTÍNEZ, J. M. Optical properties of dielectric and semiconductor thin films. In: NALWA, H S. (Org.). **Handbook of thin film materials**. San Diego: Academic Press, 2001, v. 3, p. 593-622. 2001

CHOPRA, K.L., MAJOR, S., PANDYA, D.K.. Transparent Conductors: A status review. **Thin Solid Films**, v. 102. p. 1-46. 1983.

DHERE, R.G.; MOUTINHO, H.R.; ASHER, S.; YOUNG, D.; LI, X., RIBELIN; R. AND GESSERT, T., **Characterization of SnO₂ Films Prepared Using Tin Tetrachloride and Tetra Methyl Tin Precursors**, Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting Denver, Colorado September 8-11, 1998.

FANTINI, M. ; TORRIANI, I. L. On the compositional and structural properties of sprayed SnO₂: F Thin Films... **Thin Solid Films**, Munksgaard Int.Publ.Ltd. Cop. v. 138, p. 255-265. 1986.

GIROTTO, Emerson M.; SANTOS, Ivair A.. DC electrical resistivity measurements in solids: how to proceed correctly. **Quím. Nova** , São Paulo, v. 25, n. 4, 2002 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 03 Oct 2007.

GLAG, M.F. **Handbook of thin film technology**. 1970.

HOLMAN, Jack. P. **Experimental methods for engineers**. New York: McGraw Hill, 1994.

KIM, S.M., LEE, S.Y.. Eletrical resistivity Measurements in solid: how to proced. **Thin Solid Films**. v. 461. p.355-356.1999. Química Nova, DC.

LIU,H,D., ZHAO,Y.P., RAMANATH,G., MURARKA, S.P., WANG, G.C.. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films. **Thin Solid Films**. v.384, p.151-156. 2001.

MACHADO, Maria Alice Alvim. A serigrafia e suas aplicações: Recursos para a produção artística. 2004. **13º Encontro da AMPAP**. Disponível em:

http://www.corpos.org/anpap/2004/textos/clv/maria_alice_macedo.pdf>. Acesso em: 05maio2006.

MACIEL, A. P., PARO, F., LEITE, E. R., LONGO, E.. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NOx (Nanostructured tin dioxide as a NOx gas sensor. **Cerâmica**. v.49. p.163-167. 2003.

MAGALHÃES, E. C. S., **Propriedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2006.

MAISSEL L.; GLANG R.. **Handbook of thin film technology**. New York: McGraw Hill Book Co, 1970.

MARTINEZ, C.J.M. Optical properties of dielectric and semiconductor thin films. **Handbook of thin film materials**. v.3. Academic Press, San Diego, 2001.

MASON, T.O., CHANG, R.P.H., MARKS, T.J., AND POEPELMEIER, K.R. **Improved transparent conducting oxides for photovoltaics: final research report**. Northwestern University Evanston. Illinois, 2003 • NREL/SR-520-34825.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 3.ed. New York: John Wiley, 1991.

MOUSINHO, A. P. ; MANSANO, R. D. . Influência dos parâmetros de deposição nas características dos filmes de DLC depositados em um sistema HDP-CVD. In: **XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2003, Caxambu, 2003.

NASCIMENTO, Valberes Bernardo do; ANGNES, L.. Eletrodos fabricados por silk-screen. **Química Nova**. São Paulo, Brasil, v. 21, p. 614, 1998.

PAPADOPOULOS, N. D., TSAKIRIDIS, P. E., HRISTOFOROU, E. Structural and electrical properties of undoped SnO₂ films Developed by a low cost cvd technique with two different Methods: comparative study. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials** .v.7. n.5. October 2005, p. 2693 - 2706

PAWLICKA A ; SENTANIN, Franciani Cássia ; AVELLANEDA, César Antônio Oropesa . Filmes finos de SnO₂:Sb preparados pelo método sol-gel. In: **12º Simpósio de Internacional de Iniciação Científica da USP**, 2004, São Paulo. CD-ROM, 12 SIICUSP, 2004.

PELEGRINI, N. N. B.; PATERNIANI, J. E. S.; PELEGRINI, R. **Estudo comparativo da transmitância do vidro comum, pyrex e quartzo na região do ultra violeta.** FEAGRI/UNICAMP/CESET/UNICAMP. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/lte/Artigos/Transmitanciavidro.pdf>>. Acesso em: 12maio2006.

PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂. **Cerâmica**. 2003. vol.49. n. 310. ISSN 0366-6913.

PIRES, José Miguel Alves Correia. Thin Films for gas sensors. 2003. **Repositorium**. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1822/376>>. Acesso em: 10junho2006.

PIRES, J.M.A.C.. **Thin films for gas sensors**. 2003. 232 p. Tese (Doutorado em Física). Lisboa: Universidade do Minho, 2003.

PIZARRO, Aloysio da Rocha. **Influência de dopantes na degradação do varistor à base de SnO₂**. 1997. Tese (Doutorado em Química). São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1997.

RAJARAM, P.; GOSWAMI, Y.C.; RAJAGOPALAN, S.; GUPTA, V.K. Optical and structural properties of SnO₂ films grown by a low-cost CVD technique. **Materials Letters**. 3388, 2001.

SANCHES, Camila de Oliveira Campos Camargo. **Crescimento e caracterização de filmes finos de Óxido de SI. F809 – Instrumentação ao Ensino**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2003. 26 p.

SCHRODER, D. K., **Semiconductor Material and Device Characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

SHAMALA, K. S.; MURTHY, L. C. S.; RAO, K. N. Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods . **Bull. Mater. Sci.** v.27. n.3. June 2004, p. 295–301.

SILVA, A. M. de Paula. **Instrumentação para produção e caracterização de filmes finos nanoestruturados**. 2002. 86p. Dissertação (Mestrado em Instrumentação Científica). Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2002.

SITTHISUNTORN et.al. Characterization of SnO₂ thin films grown from aqueous solutions. **Thin Solid Films**. v.371. p. 1-9. 2000.

SMITH, A. Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology. **Thin Solid Films**. v. 376. p.47-55. 2000.

SOUZA, M.et.al. **Propriedades dos TCOs**. Disponível em: <http://clientes.netvisao.pt/pmariado/Propriedades_dos_TCOs.htm>. Acesso em: 25jun2006.

TATSSCH, J.Peter. Deposição de filmes finos. **Cerâmica**. 2001. v.47. n.301.

THANGARAJU, B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. **Thin Solid Films**. v.402, p.71-78. 2002.

THUN, R. E. Structure of Thin Films.In: HASS, G. **Physics of Thin Films I**. New York: Academic Press, 1963.

TRINDADE, Gustavo Santiago; VILLALOBOS, Pedro Richinni; MIRANDA, Paulo Emílio Valadão de. Fabrication of ceramic suspensions for anodes of electrolyte supported SOFC. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, 2007 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000100004&lng=in&nrm=iso>. Acesso em: 11maio2006.

WIKIPÉDIA a enciclopédia livre. **Serigrafia**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Serigrafia>>. Acesso em: 2 Jun 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A – DESCRIÇÃO DO PROCESSO UTILIZADO

O processo de impressão ou deposição por *Silk-screen* foi instalado em uma bancada com uma campânula de proteção acrílica contra impurezas do ambiente, contendo uma placa de fixação das lâminas por meio de ventosas. A tela está montada em um suporte articulado para facilitar a sua remoção rápida e precisa. A solução precursora é aplicada sobre a tela com uma pipeta de controle do volume e espalhada com firmeza utilizando uma esponja porosa.

O compressor de diafragma é utilizado para limpeza das lâminas e tela antes da aplicação.

Um aparelho de ultrason foi instalado na bancada para testes posteriores de melhoria da remoção de bolhas de ar remanescentes do processo (este sistema será utilizado na continuação deste trabalho).

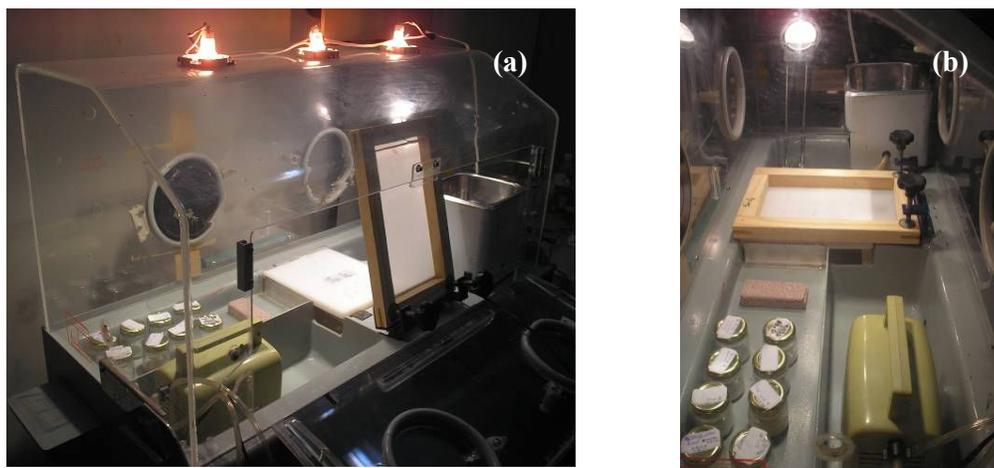


Figura 19 – Detalhes da bancada com o processo de deposição por silk-screen.

Fonte: Fotografia do autor.



Figura 20 – Bancada de preparação de precursor e testes.
Fonte: Fotografia do autor.



Figura 21 – Balança de precisão para pesagem de reagentes.
Fonte: Fotografia do autor.

APÊNDICE B- DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE CALCINAÇÃO DOS FILMES

A Figura 22 mostra o Forno Bipartido EDG com tubo de Quartzo e controle programável de temperaturas para calcinação dos filmes (TCO). Onde foi colocada a caixa refrataria de acondicionamento da amostra para calcinação do filme TCO (*Transparent conductive oxide*).



Figura 22 – Forno bipartido com controle programável de temperatura.

Fonte: Fotografia do autor.

A Figura 23 mostra caixas refratárias de acondicionamento das amostras utilizadas no processo de calcinação dos filmes de SnO_2



Figura 23 – Caixas refratárias de acondicionamento das amostras (processo de calcinação).

Fonte: Fotografia do autor.

APÊNDICE C- MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DA RESISTIVIDADE DE SUPERFÍCIE DOS FILMES

O método adotado para medir a resistência de folha foi o de duas pontas, conforme descrito abaixo:

A resistividade elétrica, ou simplesmente, resistividade é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado “corpo”, sendo dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído. Por outro lado, resistividade elétrica (*electrical resistivity*) é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, porém, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado. Portanto, resistividade é uma propriedade da matéria.

Pode-se definir a resistência entre dois pontos quaisquer de um material isotrópico, aplicando-se uma diferença de potencial V (ou tensão elétrica) entre estes pontos e medindo a corrente elétrica i que flui entre eles. Desta forma, a resistência do material será dada pela equação A.1.

$$R = \frac{V}{i} \quad (\text{A.1})$$

A equação A.1 é a expressão matemática para a lei de Ohm, que é verificada em muitos materiais isotrópicos. Neste caso, a corrente elétrica no interior do material varia linearmente com a tensão aplicada, sendo a resistência elétrica R , a constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas. Se a expressão 1 for verificada, dizemos que o material analisado é um condutor (ou resistor) ôhmico*.

Partindo das definições de densidade de corrente elétrica e campo elétrico, podemos escrever a equação A.2, que define matematicamente a resistividade elétrica ρ da forma:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (\text{A.2})$$

A unidade no S.I. para a resistência elétrica, R , é o V/A ou ohm (símbolo Ω), e para resistividade elétrica, ρ , é o ohm.m (símbolo $\Omega.m$).

Em medidas efetuadas em filmes finos, o símbolo Ω/\square . Este símbolo expressa a chamada resistividade de superfície (ρ_s), que é dada em “ohm por quadrado”. Isto pode ser afirmado porque um rearranjo da equação A.1 leva à equação A.3 (considerando área = $w.t$, Fig. 24, e a divisão l por w é equivalente a dividir a área do material em quadrados de lado w ao longo de l).

$$R = \frac{\rho}{t} \frac{l}{w} \quad (\text{A.3})$$

Método duas pontas:

Este é um método bastante comum e também de muito fácil utilização. Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico dc aplicado.

A Figura 24 esboça o arranjo experimental para este tipo de medida. Este método é válido somente se: 1) a quantidade de portadores de carga no material a ser analisado for alta; 2) sob pequenas variações de temperatura, a densidade desses portadores não seja muito afetada (como no caso de materiais ôhmicos). Se estas condições não forem satisfeitas, ocorrerão flutuações aleatórias da condutividade em função do tempo, o que permitirá obter somente uma média temporal da condutividade elétrica do material analisado. Estes problemas são particularmente importantes quando analisamos isolantes e semicondutores de baixa condutividade.

O método duas pontas, também chamado de método de dois terminais, é o mais simples de todos. Seguindo o esboço da Figura 25, devemos usar um multímetro para monitorar a tensão V , outro para monitorar a corrente i e uma fonte dc para gerar o fluxo de corrente (através de uma tensão aplicada). Assim, basta substituir os valores medidos de V , i e A diretamente na equação A.2, já que as dimensões da amostra são conhecidas.(GIROTTI, 2002).

Como sabemos, não pode existir corrente entre dois pontos de um material qualquer se não existir uma diferença de potencial aplicado entre estes pontos. Um multímetro possui, em seu circuito interno, uma fonte de tensão dc (alimentada pela bateria), que é usada para aplicar uma tensão elétrica no material. O próprio circuito interno do multímetro faz então um cálculo

($R = V/i$) e pode nos informar diretamente a resistência elétrica da amostra (assim não precisamos de uma fonte de tensão dc).

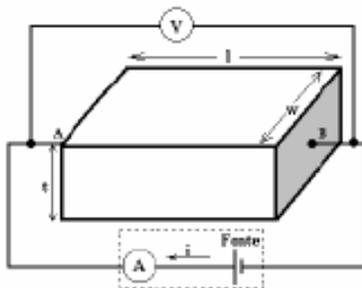


Figura 24 – Arranjo experimental para o método duas pontas.

A Figura 24 representa o arranjo experimental para o método duas pontas (ou de dois terminais). O circuito elétrico contido no retângulo pontilhado equivale ao tocarmos os pontos A e B do material com os terminais de um multímetro comum. A leitura, em ohms (V/i), e as dimensões da amostra são usados no cálculo, utilizando a equação $R=V/i$.

A Figura 25 mostra seções das amostras A1, A2, A3 e A4 utilizadas na medição da resistividade de superfície. As extremidades das seções removidas das amostras tiveram nas suas extremidades depositado uma película de tinta prata condutiva para formar os terminais de contato para medição estimativa da resistividade de superfície utilizando um multímetro MINIPA de 4 ½ dígitos.

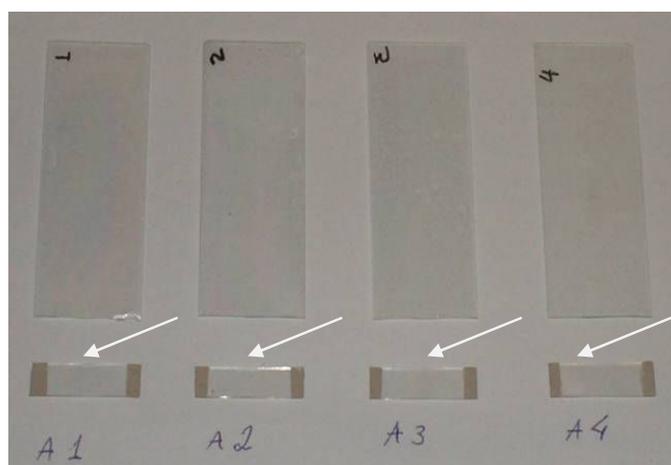


Figura 25 - Amostras A1, A2, A3 e A4 preparadas para medição de resistividade de superfície.
Fonte: Fotografia do autor.

APÊNDICE D- MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA RELATIVA DOS FILMES

O diagrama da Figura 26 representa a luz incidindo no filme fino e sofrendo várias reflexões internas, sendo que I é o feixe incidente, R o refletido e T o transmitido.

n_1 índice de refração - Superfície do filme

n_2 índice de refração - Reflexão parte transmitida.

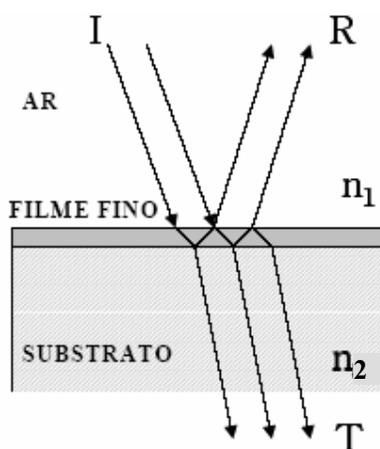


Figura 26 - Diagrama representando a luz incidindo no Filme Fino e sofrendo várias reflexões internas.
Fonte: SANCHES, 2003

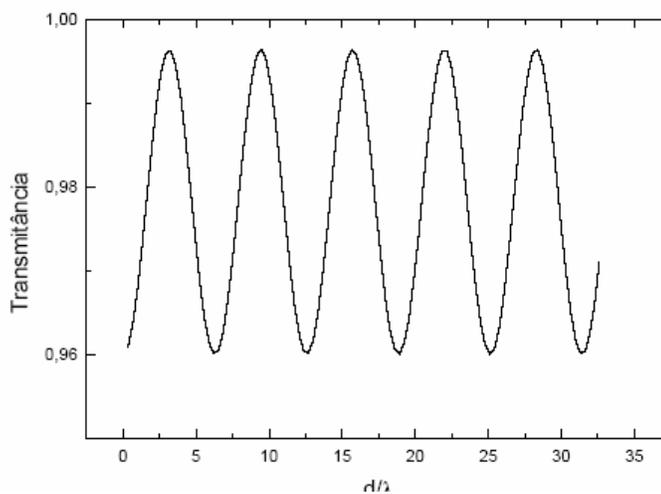


Figura 27 – Curva de transmitância de um filme transparente.
Fonte: SANCHES, 2003

A Figura 28 mostra o dispositivo montado para medir a Transmitância das laminas. Compreende uma fonte de luz de xenon de 400 W, um retroprojektor modificado e conjunto de lentes para convergência do feixe de luz, através de uma fresta onde é posicionada a amostra. A intensidade de luminescência no espectro visível é medida com um Luxímetro.

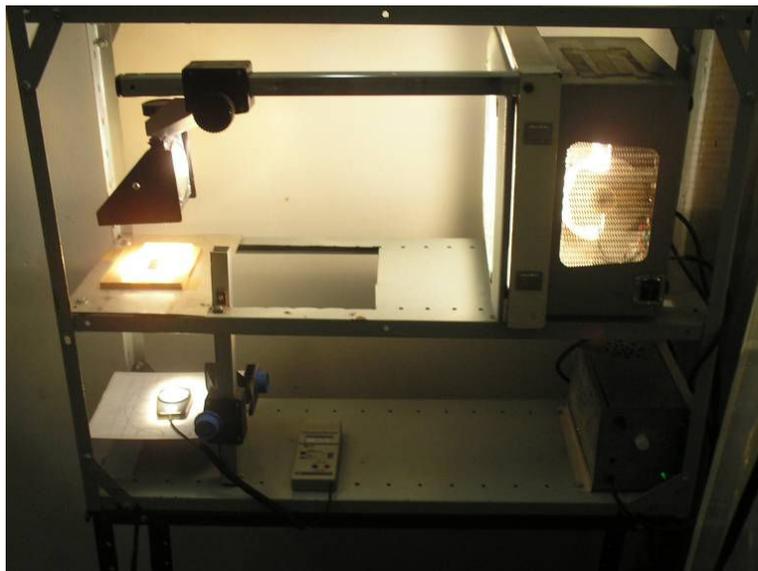


Figura 28 –Dispositivo montado para medir a transmitância relativa das amostras (fonte de luz xenon de 400 W, Luxímetro).

Fonte: Fotografia do autor.

APÊNDICE E- RESULTADOS ESTATÍSTICOS COMPLEMENTARES DO PROJETO FATORIAL 2⁽³⁻¹⁾

Tabela 6 - Influência das variáveis investigadas sobre a espessura do filme (ω) – ANOVA

ANOVA; R-sqr=1, Projeto 2 ⁽³⁻¹⁾ , VD: ω					
	SS	df	MS	F	p
(1)C_{ETN}	2,002225	1	2,002225		
(2)T_C	0,148225	1	0,148225		
(3)tx	0,000225	1	0,000225		
Error	0,000000	0			
Total SS	2,150675	3			

Tabela 7 - Efeitos Estimados das variáveis investigadas sobre a espessura do filme (ω)

Efeitos Estimados; R-sqr=1, Projeto 2 ⁽³⁻¹⁾ , VD: ω		
	Effect	Coeff.
Mean/Interc.	1,892500	1,892500
(1)C_{ETN}	1,415000	0,707500
(2)T_C	0,385000	0,192500
(3)tx	0,015000	0,007500

Tabela 8 - Influência das variáveis investigadas sobre a resistividade de superfície do filme (ρ) – ANOVA

ANOVA ; R-sqr=1, Projeto 2 ⁽³⁻¹⁾ , VD: ρ					
	SS	df	MS	F	p
(1)C_{ETN}	8,122500	1	8,122500		
(2)T_C	0,302500	1	0,302500		
(3)tx	1,322500	1	1,322500		
Error	0,000000	0			
Total SS	9,747500	3			

Tabela 9 - Efeitos Estimados das variáveis investigadas sobre a resistividade de superfície do filme (ρ)

Efeitos Estimados; R-sqr=1, Projeto $2^{(3-1)}$, VD: ρ

	Effect	Coeff.
Mean/Interc.	9,42500	9,42500
(1)C_{ETN}	-2,85000	-1,42500
(2)T_C	-0,55000	-0,27500
(3)tx	1,15000	0,57500

Tabela 10 - Influência das variáveis investigadas sobre a transmitância do filme (θ) – ANOVA

ANOVA; R-sqr=1, Projeto $2^{(3-1)}$, VD: θ

	SS	df	MS	F	p
(1)C_{ETN}	25,00000	1	25,00000		
(2)T_C	4,00000	1	4,00000		
(3)tx	1,00000	1	1,00000		
Error	0,00000	0			
Total SS	30,00000	3			

Tabela 11 - Efeitos Estimados das variáveis investigadas sobre a transmitância do filme (θ)

Efeitos Estimados; R-sqr=1, Projeto $2(3-1)$, VD: θ

	Effect	Coeff.
Mean/Interc.	77,00000	77,00000
(1)C _{ETN}	-5,00000	-2,50000
(2)T _C	-2,00000	-1,00000
(3)tx	-1,00000	-0,50000

APÊNDICE F- CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRA REPRODUZIDA PARA AS MELHORES CONDIÇÕES OBTIDAS NO PROJETO FATORIAL $2^{(3-1)}$, DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MEV E DRX

Foi possível obter filme com o processo utilizado de até aproximadamente 1 μm , conforme verificado na Figura 29, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

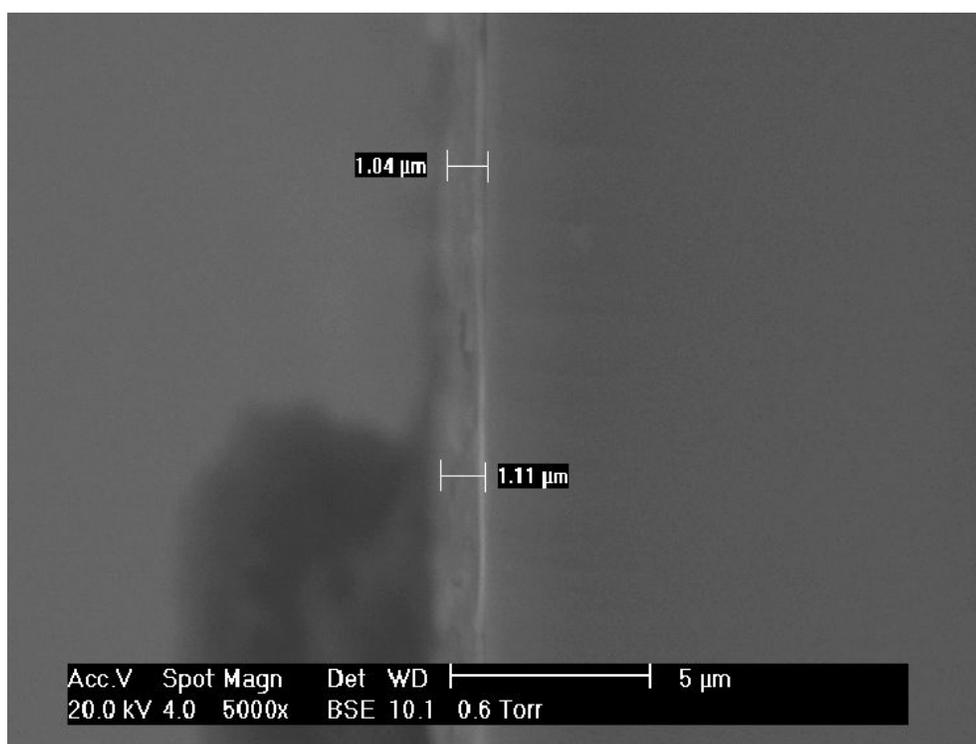


Figura 29 - Espessura de amostra reproduzida para as melhores condições obtidas no projeto fatorial $2^{(3-1)}$. (MEV)

A Figura 30 mostra o difratograma (DRX) da amostra reproduzida para as melhores condições obtidas no projeto fatorial $2^{(3-1)}$, identificando os picos e características do filme de SnO_2 . O gráfico foi obtido com o software Origin v-5.0 através da importação do arquivo de dados (formato ASCII II) fornecidos pela análise DRX .

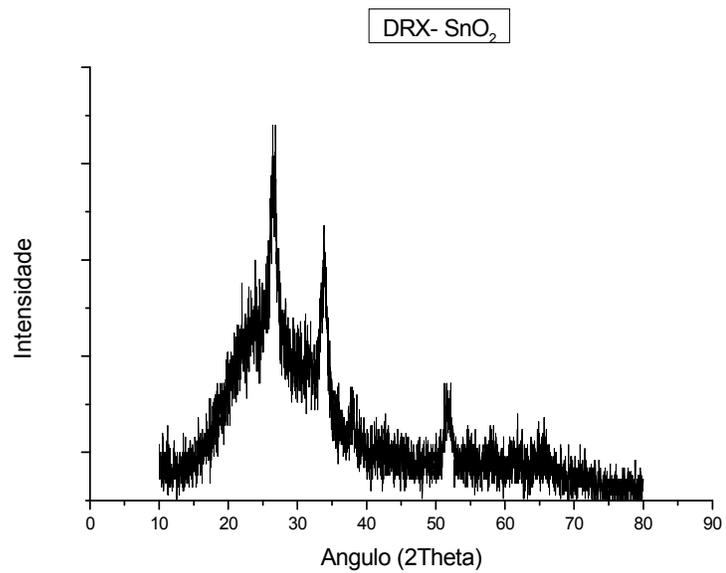


Figura 30 - Difração de Raio-X da amostra de menor espessura.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)