

PREPARAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE FILMES COMPACTOS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Palavras-chave: DIÓXIDO DE TITÂNIO, PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS, MÓDULO DE ELASTICIDADE

JULIA CARINA DOS SANTOS CARVALHO – IFGW, UNICAMP

Prof. Dr. FRANCISCO DAS CHAGAS MARQUES – IFGW, UNICAMP

INTRODUÇÃO

A fabricação de células solares envolve uma junção de filmes de diferentes materiais. Para evitar deformações ou perda de aderência, é necessário que os materiais em contato possuam propriedades termomecânicas semelhantes. Dentre os materiais comumente utilizados está o dióxido de titânio, cujas propriedades termomecânicas - como o módulo de Young e a razão de Poisson - publicadas na literatura variam de acordo com a técnica de medida. O TiO₂ é utilizado em células de perovskita e sensibilizadas por corante como camada de bloqueio, e também é como camada antirrefletora para evitar perdas por reflexão. A caracterização da espessura, fase, gap óptico e índice de refração também são pertinentes para otimizar a conversão fotovoltaica.

METODOLOGIA DA PESQUISA

Filmes de TiO₂ foram depositados por *Atomic Layer Deposition* (ALD) a temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C, utilizando diversos substratos. As propriedades ópticas foram extraídas pelo PUMA a partir da transmitância medida por espectrofotometria. Por meio de *Thermally Induced Bending* (TIB), mostrado na fig. 1, foi medido a curvatura dos filmes em relação à temperatura, e calculado a variação do *stress* (σ) e o módulo biaxial (E_b) (eqs. 2 e 3). O módulo reduzido (E_r) (eq. 4) foi obtido por nanoindentação. A partir desses módulos elásticos, foram obtidos o módulo de Young E e a razão de Poisson ν .

$$\sigma = \left(\frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) \frac{t_s^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1) \quad \frac{d\sigma}{dT} = \left[\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right] (\alpha_s - \alpha_f) \quad (2)$$

$$E_b = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (3) \quad E_r = \frac{E_f}{1 - \nu_f^2} \quad (4)$$

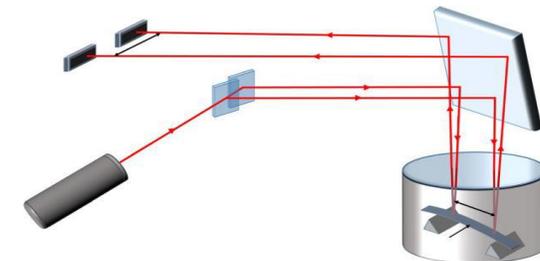


Fig. 1 – Sistema utilizado para medir o *stress* em função da temperatura (Lima et al, 1999; Coutinho et al, 2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Propriedades ópticas e estruturais

O recozimento dos filmes aumentou o gap óptico e o índice de refração, como visto nas figuras 5 e 6 respectivamente. A taxa de crescimento dos filmes (figura 4) variou de pouco mais de 0,3 Å/ciclo até quase 0,9 Å/ciclo. Essa variação pode ser devido à diferença nas receitas utilizadas na deposição: apesar dos tempos de purga e pulso serem mantidos constantes, os filmes depositados a 200°C foram crescidos em 3 etapas para alcançar espessuras de aproximadamente 1 μm a fim de realizar medidas termomecânicas.

Os difratogramas apresentados nas figuras 7, 8 e 9 demonstram que o recozimento cria orientações cristalográficas referentes à fase cristalina anatase, mesmo nos filmes amorfos (depositados em vidro).

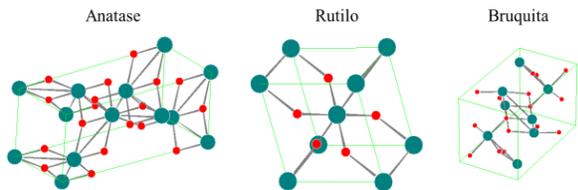


Fig. 2 – Estruturas cristalinas do dióxido de titânio (Montoya, 2014).

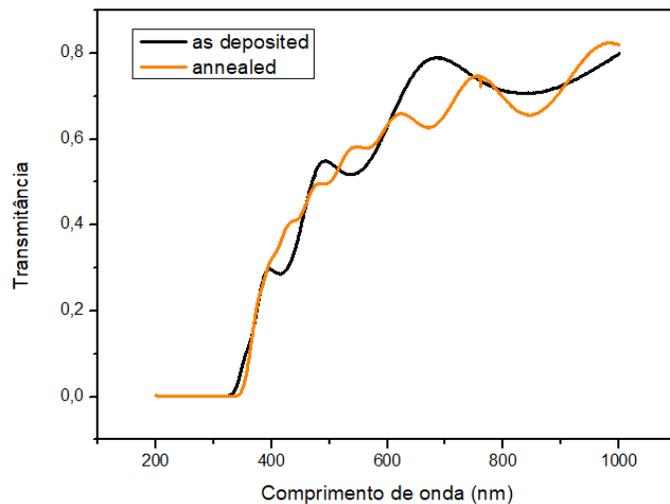


Fig. 3 – Transmitância em função do comprimento de onda para os filmes depositados a 200°C e recozidos a 450°C em vidro 7059.

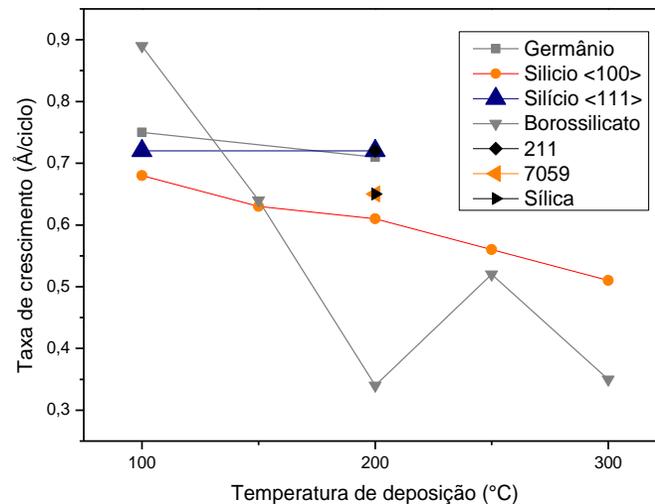


Fig. 4 – Taxas de crescimento para diversos substratos a diferentes temperaturas de deposição.

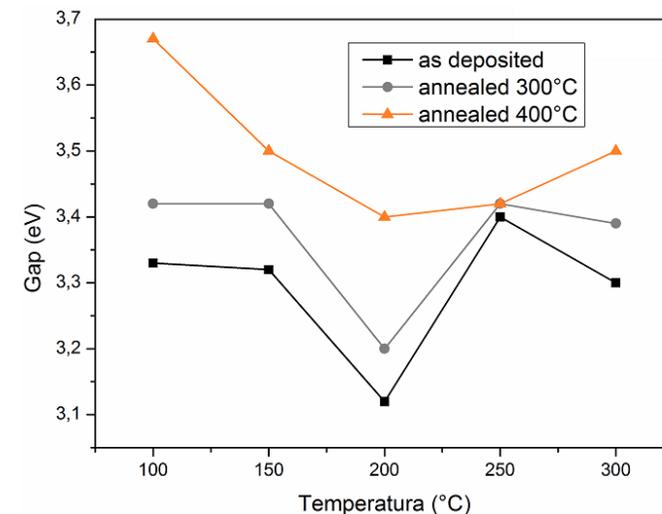


Fig. 5 – Valores de gap para filme depositados em vidro para cada temperatura de deposição.

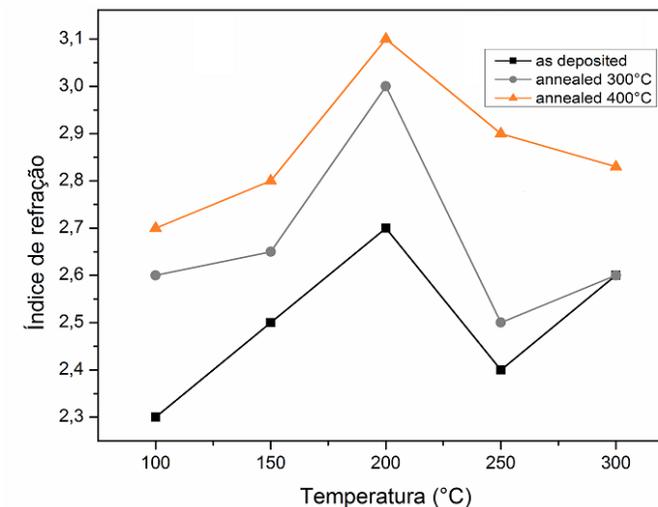


Fig. 6 – Índice de refração obtidos pelo PUMA para cada temperatura de deposição.

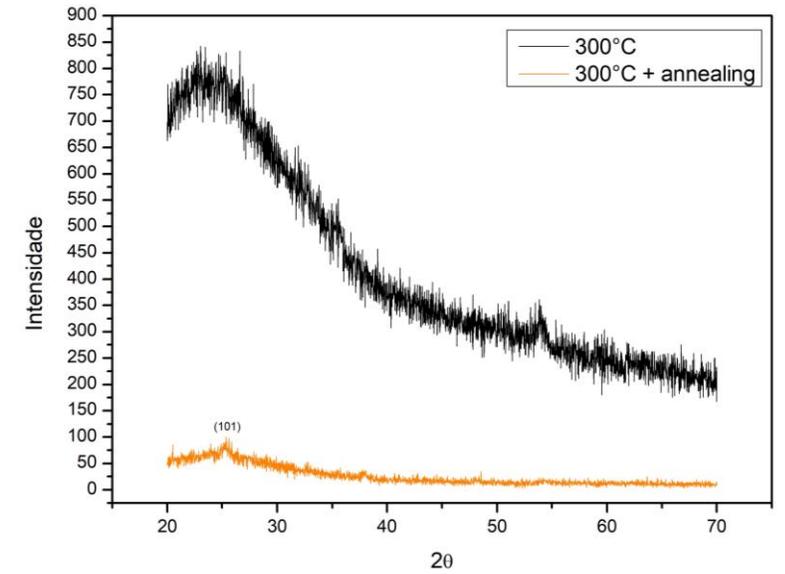
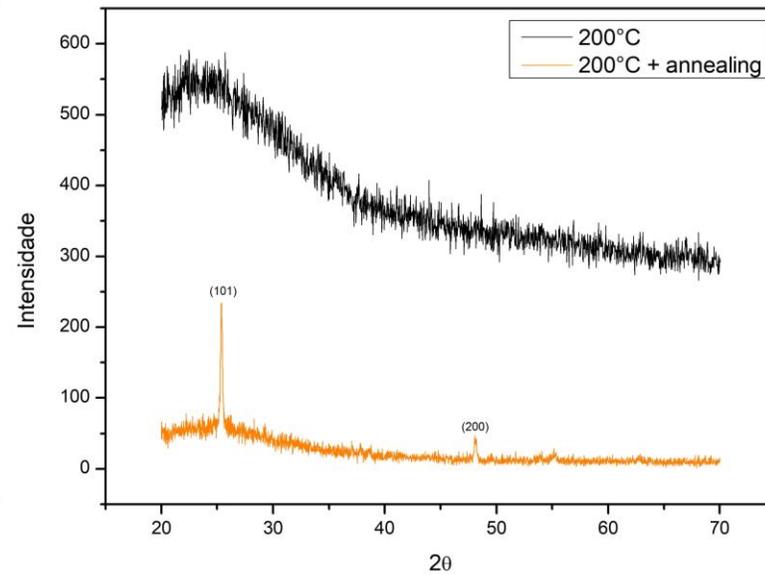
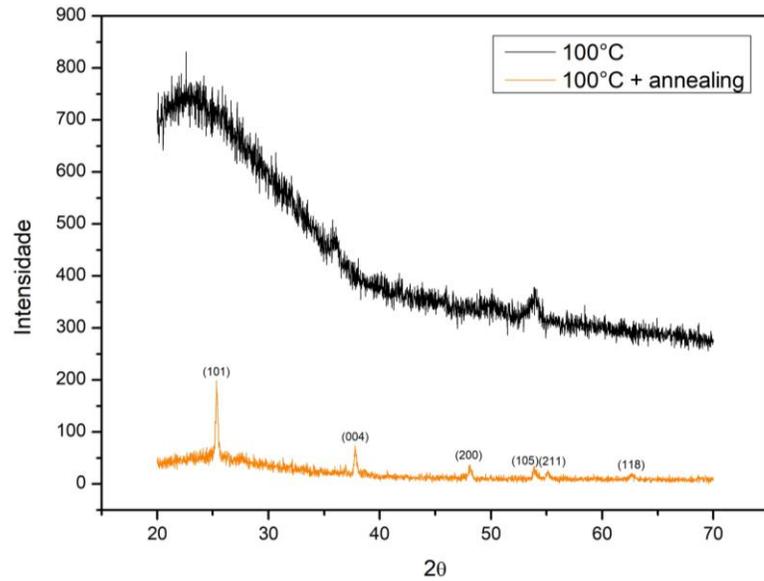
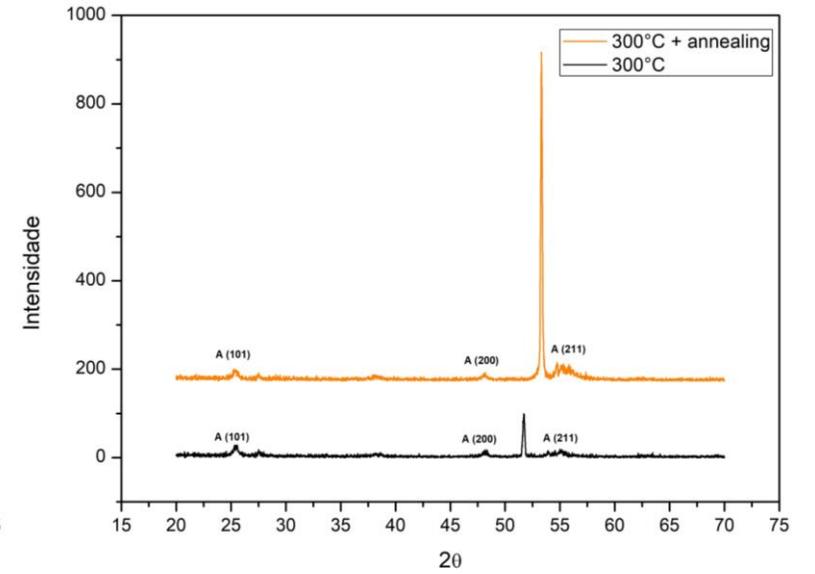
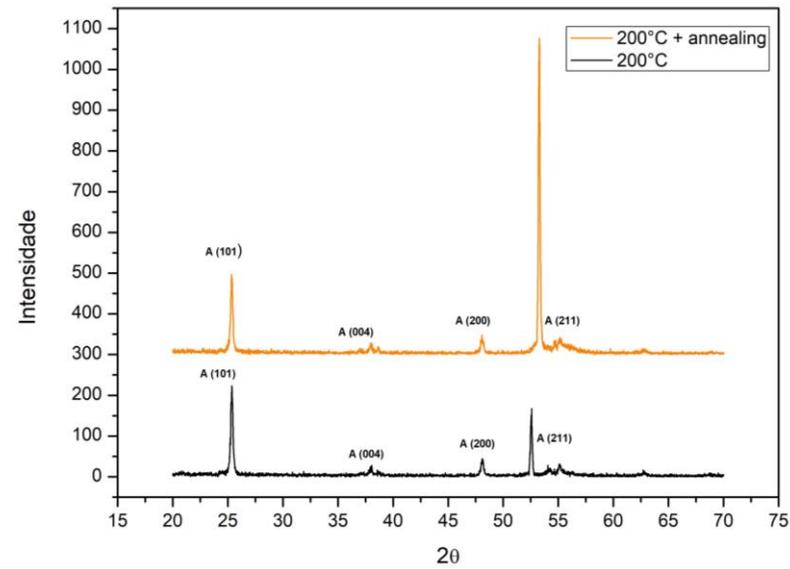
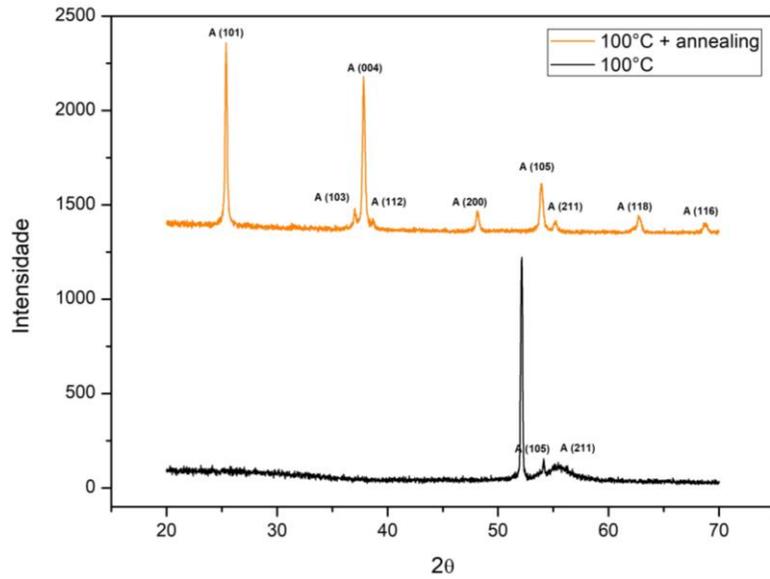


Fig 7 – Difractogramas para filmes depositados a 100°C em silício (acima) e vidro (abaixo), e posteriormente recozidos a 450°C.

Fig 8 – Difractogramas para filmes depositados a 200°C em silício (acima) e vidro (abaixo), e posteriormente recozidos a 450°C.

Fig 9 – Difractogramas para filmes depositados a 300°C em silício (acima) e vidro (abaixo), e posteriormente recozidos a 450°C.

- **Stress, coeficiente de expansão térmica e módulo biaxial de Young**

Os filmes compactos apresentam maior stress e coeficiente de expansão térmica, e menor módulo biaxial.

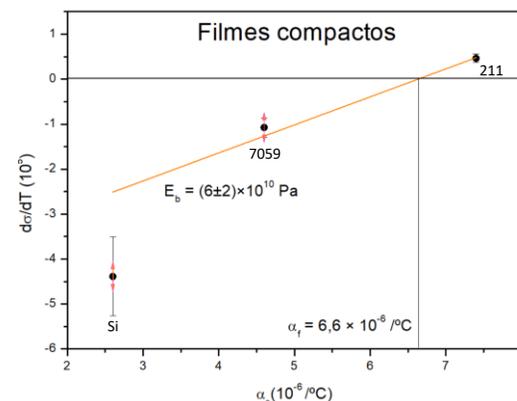
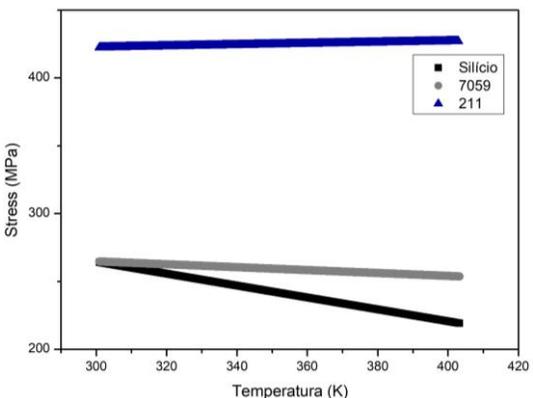
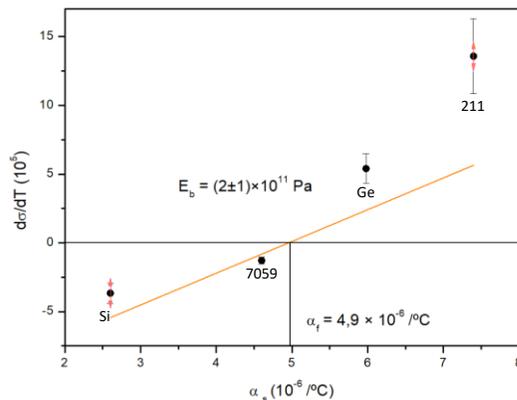
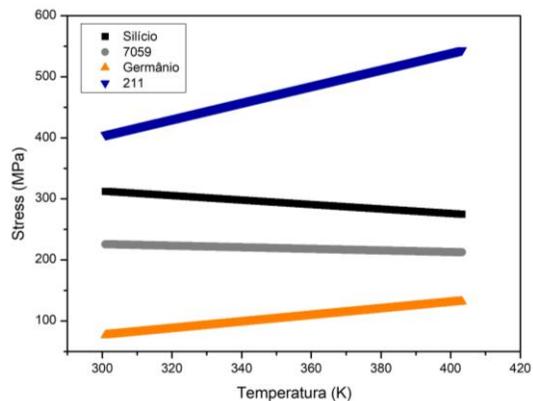


Fig 10 – Curvas de stress dos filmes depositados em Silício <111>, germânio <111> e vidros 7059 e 211 para os filmes as deposited (acima) e recozidos (abaixo).

Fig 11 – Variação do stress com relação à temperatura em função do coeficiente de expansão térmica dos substratos para os filmes as deposited (acima) e recozidos (abaixo).

- **Dureza e módulo reduzido de Young**

Como o filme tem 800 nm, as medidas de nanoindentação precisam ser feitas em cerca de um décimo a no máximo um terço da espessura do filmes, para que os substratos não afetem os resultados. Os valores considerados para a dureza e o módulo elástico reduzido (figuras 12 e 13) foram obtidos pela média das medidas correspondentes as cinco menores profundidade de penetração.

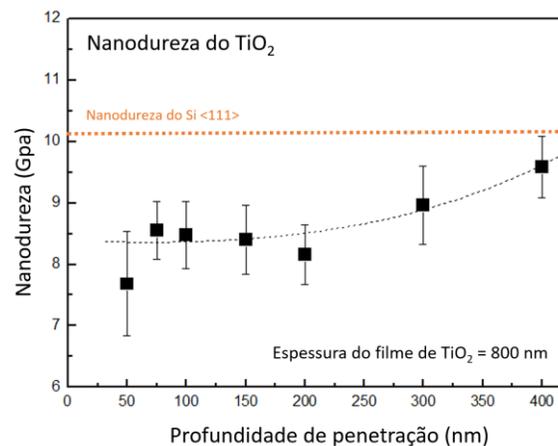


Fig 12 – Valor da dureza em função da profundidade de penetração da carga.

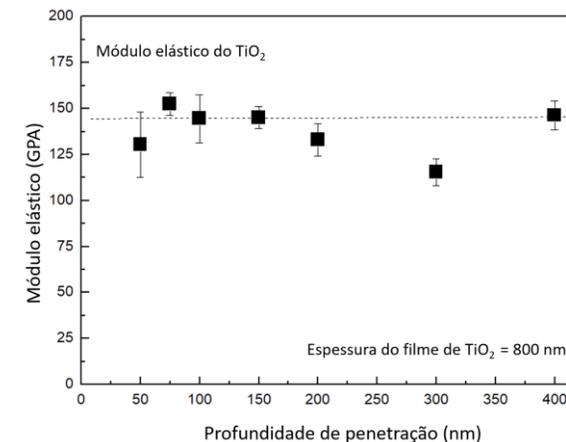


Fig 13 – Módulo elástico reduzido em função da profundidade de penetração da carga.

De acordo com as equações 3 e 4, pode-se calcular o módulo de Young E e a razão de Poisson ν dos filmes de TiO_2 utilizando os dados obtidos para os módulos elásticos. As propriedades termomecânicas obtidas neste trabalho são sumarizadas na tabela 1 a seguir.

	Stress (Mpa)	Dureza (Gpa)	Coeficiente de expansão térmica ($10^{-6}/^{\circ}C$)	Módulo Biaxial (GPa)	Módulo Reduzido (GPa)
<i>As deposited</i>	250 ± 90	8 ± 1	4,9	200 ± 100	137 ± 20
Compacto	330 ± 50	10 ± 1	6,6	60 ± 20	125 ± 10

Tabela 1 – Propriedades termomecânicas de filmes de TiO₂ obtidos por nanoindentação e por TIB: stress σ a 300K, dureza H , coeficiente de expansão térmica α , módulo biaxial $E/(1 - \nu)$ e módulo reduzido $E/(1 - \nu^2)$.

CONCLUSÕES

Foram sintetizados filmes de TiO₂ por ALD a temperaturas de 100 °C a 300°C em silício <111>, germânio <111> e vidros 211, borossilicato e 7059. O coeficiente de expansão térmica determinado por *Thermally Induced Bending* foi de $4,9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ e $6,6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$, para os filmes antes e após a compactação, respectivamente. O módulo de Young e a razão de Poisson foram obtidos pela junção das técnicas de TIB e nanoindentação, para os filmes *as deposited* e compactos respectivamente: $E = 100 \pm 50 \text{ GPa}$, $E = 90 \pm 30 \text{ GPa}$ e $\nu = 0,5$ $\nu = -0,5$.

Dado o desalinhamento dos dados obtidos por TIB, é possível inferir que o número de medidas realizadas não foi suficiente para estatisticamente minimizar as variações geradas por ruídos durante o procedimento experimental. É possível aumentar a confiabilidade dos resultados realizando mais medidas por substrato ou adicionando mais substratos às análises. Apesar disso, o valor encontrado para a razão de Poisson está em concordância com valores obtidos por outras técnicas e reportados na literatura para filmes de TiO₂.

BIBLIOGRAFIA

- COUTINHO, N.F; *et al.* The Thermomechanical Properties of Thermally Evaporated Bismuth Triiodide Thin Films. **Scientific Report** (2019) 9:11785. doi.org/10.1038/s41598-019-48194-1.
- Montoya, A. C. A.; **Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2014.
- MARQUES, F. C. et al. Thermal expansion coefficient of hydrogenated amorphous carbon. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 15, p.3099-3101, 13 out. 2003. AIP Publishing. http://dx.doi.org/10.1063/1.1619557.