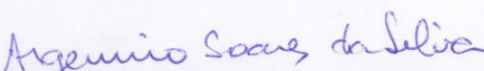


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Armstrong Godoy Junior**

**PRODUÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE  
CARBONO POR MEIO DE PROCESSOS A PLASMA PARA  
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS  
POR CORANTE**

**Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

  
Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho  
Orientador

  
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite  
Coorientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2017

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)****Divisão de Informação e Documentação**

Godoy Junior, Armstrong

Produção de Filmes Nanoestruturados de Carbono por meio de Processos a Plasma para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante / Armstrong Godoy Junior.

São José dos Campos, 2017.

89f.

Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017. Orientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho

1. Células solares. 2. Processamento de materiais a plasma. 3. Corantes. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Produção de Filmes Nanoestruturados de Carbono por meio de Processos a Plasma para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

GODOY JUNIOR, Armstrong. Produção de filmes Nanoestruturados de Carbono por meio de Processos a Plasma para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante. 2017. 89f. Dissertação de mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

**CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Armstrong Godoy Junior

TÍTULO DO TRABALHO: Produção de filmes Nanoestruturados de Carbono por meio de Processos a Plasma para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2017

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a sua autorização.

---

Armstrong Godoy Junior

Rua Alfredo Martins do Amaral, n° 154, Baiminas.

CEP: 29305-430, Cachoeiro de Itapemirim – ES

**PRODUÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE  
CARBONO POR MEIO DE PROCESSOS A PLASMA PARA  
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS  
POR CORANTE**

**Armstrong Godoy Junior**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Gilberto Petraconi Filho	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Orientador	- ITA
Prof. Dr.	Douglas Marcel Gonçalves Leite	Coorientador	- ITA
Prof. Dr.	Marcos Massi	Membro interno	- ITA
Prof. Dr.	João Paulo Barros Machado	Membro externo	- INPE

Dedico este trabalho aos meus pais Armstrong e  
Alexsandra, e ao meu irmão Alefe.

## Agradecimentos

A Deus.

Aos meus pais, Armstrong Godoy e Alessandra Lopes Novaes Godoy e ao meu irmão Alefe Asaph Godoy pelo apoio, incentivo e suporte em todos os sentidos.

À minha namorada Marcelle Reis Pires pelo carinho, incentivo de sempre e paciência.

A todos os professores do ITA que de alguma forma contribuíram para a minha formação, em especial aos meus orientadores prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho e prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite pelos ensinamentos, orientação, incentivo e pela paciência.

Ao prof. Dr. André Luis de Jesus Pereira pelos treinamentos e ajuda com o uso dos equipamentos do laboratório.

Ao prof. Dr. João Paulo Barros Machado do LAS-INPE pelas análises de DRX.

Ao prof. Dr. Walter Miyakawa pelas várias horas dedicadas à aquisição das imagens de AFM, também pelo incentivo e ensinamentos.

À profa. Dra. Gislene Martins pela ajuda com as análises de espectroscopia Raman.

Ao prof. Dr. Wellington Alves Santos pela assistência durante as análises de MEV.

À profa. Dra. Rita de Cassia Gagnani Vinhas do Laboratório de superfícies - Unicamp pelas análises de XPS.

Ao Dr. Tiago Moreira pelas análises de FTIR.

A todos os amigos do ITA, em especial ao pessoal do “escritório”, Aleandro, Christian, Felipe Gondim, Felipe Caliari, Felipe Fagundes, Felipe Miranda, Garufe, Giorgio, Jorge, Rodrigo e Vanderli.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

*"Nada é pequeno demais para conhecer e grande demais para ser experimentado"*

(William Van Horne)

## Resumo

Este trabalho visou, por meio de processos a plasma, depositar filmes finos de carbono em determinados substratos (lâminas vidro, lâminas de Si e vidro recoberto com FTO) e então corroê-los em plasma de SF<sub>6</sub> combinado ora com H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, e Ar a fim de se criar uma textura/rugosidade nesses filmes para assim aumentar a área de contato destes com o eletrólito de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC). Além disso, foi realizado um tratamento térmico (TT) a 600°C visando principalmente aumentar a condutividade dos filmes. Os filmes produzidos foram caracterizados por meio de análises de perfilometria, MEV, DRX, XPS, AFM, RAMAN, FTIR, goniometria e medida de resistência de folha por quatro pontas. Essas análises mostraram que os filmes que passaram pelo processo de texturização a plasma obtiveram um padrão nano estrutural característico para cada combinação de gases utilizados e aumentaram a sua rugosidade após o TT e mais ainda após o processo de texturização, sendo que os filmes submetidos ao plasma de Ar+SF<sub>6</sub> obtiveram um maior aumento nos parâmetros de rugosidade. Em relação à microestrutura, o TT possibilitou o aumento do número de hibridização sp<sup>2</sup> e nano aglomerados nos filmes, o que contribuiu para a mudança da estrutura amorfa para nano cristalina deles além de uma diminuição na sua resistência de folha passando de >500 MΩ/□ para ~37 MΩ/□. A análise de goniometria mostrou que o TT fez com que os filmes depositados se tornassem hidrofóbicos. Porém, após submetê-los ao processo de texturização a plasma eles se tornaram super hidrofílicos. Tais resultados (aumento de rugosidade, diminuição da resistência de folha e hidrofilicidade) são de extrema importância para a aplicação desses filmes em contra eletrodos de DSSCs.

## Abstract

The objective of this dissertation was to use plasma processes to deposit carbon thin films on certain substrates (glass slides, Si-wafers and glass slides covered with FTO) and then to corrode it in plasma of SF<sub>6</sub> combined with H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in order to create a texture/roughness to increase the thin films area that will be in contact with the electrolyte of DSSC. In addition, a heat treatment (TT) was carried out at 600°C aiming mainly to increase the conductivity of the films. The films produced were characterized by profilometry, MEV, XRD, XPS, AFM, RAMAN, FTIR, goniometry and four-point probe. These analyzes showed that the films that passed through the plasma texturing process obtained a nanostructural pattern for each combination of gases used and increased its surface roughness after the TT and even more after the texturing process. Films submitted to plasma of Ar+SF<sub>6</sub> obtained a larger increase in roughness parameters. Regarding to the microstructure, the TT allowed the increase of the of sp<sup>2</sup> hybridization and nano clusters in the films, which contributed to the formation a nanocrystalline structure. The film resistance decrease from values of >500 MΩ/□ to ~37MΩ/□. The goniometry analysis showed that the TT turned the hydrophilic-deposited films to hydrophobic one. However, after the plasma texturing process they became superhydrophilic. Such results (increased roughness, decrease sheet resistance and hydrophilicity) are of extreme importance for the application of these films on DSSCs.



## Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama esquemático de uma célula DSSC.....	20
Figura 2.2: Representação das três formas de hibridização do carbono.....	21
Figura 2.3: Arranjo atômico do (a) diamante e do (b) grafite (ESTEVEZ, 2016).....	22
Figura 2.4: Representação da estrutura atômica do carbono amorfo (WIKIWAND, 2016). ...	23
Figura 2.5: Representação do processo de plasma texturing (MOLOGNI, 2004, apud PESSOA, 2009).....	25
Figura 2.6: Representação do reator/câmara de RIE utilizada neste trabalho.....	26
Figura 3.1: Fluxograma esquemático das etapas experimentais utilizadas para a obtenção e caracterizações dos filmes de carbono.....	28
Figura 3.2: Representação de uma câmara de deposição que utiliza o sistema de <i>magnetron sputtering</i> . Adaptado de (FAROTEX, 2016).....	30
Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema de deposição a plasma utilizado. ....	31
Figura 3.4: Fotografia do sistema de deposição dos filmes de carbono. ....	32
Figura 3.5: Fotografia do alvo de carbono mostrando a zona de erosão circular.....	32
Figura 3.6: Fotografia do porta-substrato mostrando detalhes a) do fixador de substratos e do termopar, e b) do sistema de aquecimento composto por lâmpadas halógenas. ....	33
Figura 3.7: Variação da temperatura do substrato em função do tempo de deposição ( $T_i=400^\circ\text{C}$ ). .....	35
Figura 3.8: Disposição das lâminas de vidro no porta-substrato, sendo A e B as lâminas de vidro presas por uma presilha. ....	36
Figura 3.9: Evolução da temperatura do substrato em função do tempo de deposição ( $T_i=\text{ambiente}$ ). ....	38

Figura 3.10: Disposição das lâminas de vidro recobertas com FTOs ou lâminas de Si no porta-substrato.....	38
Figura 3.11: Fotografia do forno fechado.....	39
Figura 3.12: Fotografia do forno aberto mostrando o posicionamento das amostras no seu interior sobre um porta-amostra de quartzo.....	40
Figura 3.13: Fotografia do sistema de corrosão a plasma utilizado para o processo de texturização.....	41
Figura 3.14: Fotografia do interior da câmara de processos com as amostras a serem texturizadas.....	42
Figura 4.1: Fotografia do filme de carbono delaminando do substrato de vidro (56 mm x 26 mm).....	49
Figura 4.2: Fotografia de uma amostra (14 mm x 26 mm) mostrando a parte não corroída (delaminada) e a parte corroída (não delaminada). ....	50
Figura 4.3: Micrografias obtidas por MEV dos filmes depositados em substratos a) a temperatura ambiente sem limpeza a plasma e b) aquecido (400°C) e com limpeza a plasma (posição 1 do porta-substratos).....	51
Figura 4.4: Micrografias obtidas por MEV dos filmes depositados em substratos a) a temperatura ambiente sem limpeza a plasma e b) aquecido (400°C) com limpeza a plasma (posição 2 do porta-substratos).....	52
Figura 4.5: Micrografias do filme de carbono depositado por 60 min. após a corrosão em plasma de a) SF <sub>6</sub> durante 5 min. e de b) Ar + SF <sub>6</sub> (1:12) durante 10 min. ....	53
Figura 4.6: Micrografias obtidas por MEV do filme corroído com plasma de H <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> com a) aumento de 11700X e com b) aumento de 24000X. ....	55
Figura 4.7: Micrografia obtida por AFM dos filmes corroídos com H <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> em a) imagem 2D e b) em imagem 3D. ....	56

Figura 4.8: Micrografias obtidas por MEV dos filmes corroídos com $O_2+SF_6$ a) com um aumento de 10000X e b) com um aumento de 21100X. ....	56
Figura 4.9: Espectros de alta resolução para a amostra corroída com $H_2+SF_6$ . Os picos das deconvoluções para cada elemento são apresentados com suas respectivas energias de ligações. ....	58
Figura 4.10: Espectros de alta resolução para a amostra corroída com $O_2+SF_6$ . Os picos das deconvoluções para cada elemento são apresentados com suas respectivas energias de ligações. ....	60
Figura 4.11: Difratoograma raios-X de um filme de carbono antes e depois do processo de corrosão em plasma de $SF_6$ (depositado em 60 min., 300 W obtendo espessura de 600 nm). .	62
Figura 4.12: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado sem tratamento térmico e sem corrosão. Amostra C.....	63
Figura 4.13: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e com tratamento térmico a $600^\circ C$ . Amostra CTT. ....	64
Figura 4.14: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a $600^\circ C$ , e corroído em plasma de $H_2+SF_6$ por 30 seg. Amostra CTT-H2-30. ....	64
Figura 4.15: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a $600^\circ C$ , e corroído em plasma de $H_2+SF_6$ por 45 seg. Amostra CTT-H2-45. ....	65
Figura 4.16: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a $600^\circ C$ , e corroído em plasma de $Ar+SF_6$ por 14 seg. Amostra CTT-Ar-14. ....	65

Figura 4.17: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a 600°C, e corroído em plasma de Ar+SF <sub>6</sub> por 28 seg. Amostra CTT-Ar-28. ....	66
Figura 4.18: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a 600°C, e corroído em plasma de O <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> por 6 seg. Amostra CTT-O2-6. ....	66
Figura 4.19: Representação da linha de perfil médio para o cálculo de rugosidade de uma superfície. ....	68
Figura 4.20: Espectros Raman de cada amostra produzida. ....	71
Figura 4.21: Valores da razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> para cada amostra. ....	72
Figura 4.22: Posição do centro da banda G. ....	74
Figura 4.23: Largura a meia altura da banda G (FWHM <sub>G</sub> ). ....	76
Figura 4.24: Espectros de FTIR das amostras: CTT, CTT-H2-30, CTT-O2-6 e CTT-Ar-14. .	78
Figura 4.25: Fotografias da gota d'água sobre a superfície do filme de carbono apenas a) tratado termicamente (amostra CTT) e b) após submetido ao processo de texturização a plasma (amostra CTT-H2-45). ....	80

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Parâmetros preliminares de deposição.....	34
Tabela 3.2: Parâmetros de deposição estabelecidos.....	37
Tabela 3.3: Condições preliminares de corrosão.....	43
Tabela 3.4: Condições de corrosão estabelecidas.....	44
Tabela 3.5: Descrição das técnicas de caracterização dos filmes de carbono.....	46
Tabela 3.6: Modo de operação dos aparelhos utilizados para a caracterização dos filmes e substratos utilizados para a produção das amostras.....	47
Tabela 4.1: Valores das taxas de corrosão para cada condição.....	51
Tabela 4.2: Composição elementar dos filmes de carbono obtida por EDX após o processo de corrosão em plasmas de SF <sub>6</sub> e Ar+SF <sub>6</sub> .....	54
Tabela 4.3: Porcentagens atômicas obtidas por XPS para a amostra corroída com H <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> e O <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> .....	57
Tabela 4.4: Relação entre os picos, energia de ligação e fórmulas químicas atribuídas para a amostra corroída com H <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> .....	59
Tabela 4.5: Relação entre os picos, energia de ligação e fórmulas químicas atribuídas para a amostra corroída com O <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> .....	61
Tabela 4.6: Valores de rugosidade (Ra, Rz e Rms), raio médio dos grãos das amostras e área superficial das imagens obtidas.....	67
Tabela 4.7: Valores médios da razão I <sub>D</sub> / I <sub>G</sub> , das posições do centro e largura a meia altura das bandas D e G (FWHM <sub>D</sub> e FWHM <sub>G</sub> ).....	72
Tabela 4.8: Valores dos ângulos de contato água-superfície para cada amostra.....	80
Tabela 4.9: Valores da resistência de folha para cada amostra.....	82

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	Microscopia de Força Atômica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
Ar	Argônio
Ca	Cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DC	Corrente contínua - <i>Direct Current</i>
DLC	Diamond-Like Carbon
DSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corante ( <i>Dye Sensitized Solar Cells</i> )
F	Flúor
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor - <i>Fluorine Doped Tin Oxide</i>
GW	Giga watts
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
LPP-ITA	Laboratório de Plasmas e Processos do ITA
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Na	Sódio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
Pt	Platina
RF	Rádio Frequência
RIE	Reator de Corrosão a Plasma por Íons Reativos ( <i>Reactive Ion Etching</i> )
Ru	Rutênio

SF <sub>6</sub>	Hexafluoreto de Enxofre
Si	Silício
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
TT	Tratamento Térmico
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X ( <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> )

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC) .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Filmes de Carbono.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Texturização a Plasma .....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1</b>	<b>Limpeza dos Substratos .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Processo de Deposição dos Filmes.....</b>	<b>29</b>
	3.2.1 Pulverização Catódica - <i>Magnetron sputtering</i> .....	29
	3.2.2 Sistema de Deposição .....	31
	3.2.3 Parâmetros de Deposição.....	34
	3.2.3.1 Condições Preliminares .....	34
	3.2.3.2 Condições Estabelecidas.....	37
<b>3.3</b>	<b>Processo de Tratamento Térmico dos Filmes .....</b>	<b>39</b>
	3.3.1 Sistema de Tratamento Térmico dos Filmes .....	39
<b>3.4</b>	<b>Processo de Corrosão dos Filmes .....</b>	<b>40</b>
	3.4.1 Sistema de Corrosão .....	40
	3.4.2 Parâmetros de Corrosão.....	43
	3.4.2.1 Condições Preliminares .....	43
	3.4.2.2 Condições Estabelecidas.....	43
<b>3.5</b>	<b>Caracterização das Amostras .....</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1</b>	<b>Estudos Preliminares.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2</b>	<b>Resultados Utilizando as Condições Estabelecidas .....</b>	<b>62</b>
	4.2.1 Análises Morfológica e Topográfica dos Filmes.....	62
	4.2.2 Análises Microestrutural dos Filmes .....	70
	4.2.3 Análises Complementares .....	79
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>



# 1 Introdução

A energia solar pode ser considerada inesgotável e sua conversão direta em energia elétrica vem se tornando uma alternativa bastante promissora e uma área muito pesquisada, já que um dos desafios nos dias de hoje é explorar fontes de energia sustentáveis e que proporcionem o menor impacto ambiental possível (BRASIL, 2014). Segundo os analistas do *Worldwatch Institute* (WORLDWATCH, 2014), embora a energia provinda de hidrelétricas ainda seja a energia renovável líder no mundo, a solar e a eólica dominam os investimentos e estão rapidamente se tornando as fontes de energia renováveis mais destacadas. Dados recentes também mostram que a capacidade solar fotovoltaica instalada cresceu 41% em 2012, alcançando 100 gigawatts (GW). Em 2013, a capacidade fotovoltaica instalada cresceu 900% se comparada a 10 GW em 2007 (WORLDWATCH, 2014).

O fato de combustíveis fósseis serem uma fonte de energia não renovável, finita, e o seu uso ser um dos principais atenuadores do aquecimento global, além da experiência adquirida nos dias de hoje na produção de células solares, o que tem possibilitado a redução do custo das mesmas, indica que a energia solar será tendencialmente mais utilizada. Por isso, é justificável e evidente o grande crescimento de pesquisas e estudos focados nesse tipo de energia.

A captação e conversão de energia solar são divididas em dois ramos se considerarmos as tecnologias já maduras e difundidas: a energia solar térmica e a energia solar fotovoltaica (PINHO; GALDINO, 2014).

O primeiro ramo é focado na energia, na forma de calor, que um corpo é capaz de absorver conforme recebe incidência de radiação solar. Ele tem como objetivo o aquecimento de fluidos, como a água, por exemplo. Com isso, nesse ramo, tem de se ter a preocupação com o armazenamento do fluido em questão já aquecido, para que não se perca a energia absorvida na forma de calor. Em geral, os aparelhos responsáveis pela absorção e aproveitamento dessa energia são denominados coletores solares.

O segundo ramo, que é onde esta dissertação se insere, refere-se à energia luminosa provinda do Sol convertida em energia elétrica (conversão fóton-corrente) através de painéis fotovoltaicos, os quais são constituídos de células solares. Esse processo de transformar energia luminosa em energia elétrica recebe o nome de efeito fotovoltaico.

A construção dessas células solares pode ser realizada de diferentes formas e, hoje em dia, usando-se diversas tecnologias. Levando-se em consideração o cenário atual, uma das tecnologias utilizadas tem como produto as células solares de silício (Si), que são as mais

utilizadas comercialmente. Porém, embora elas apresentem uma alta eficiência de conversão fóton-corrente – em torno de 21% – se comparadas a outros tipos de células, elas demandam um custo de produção elevado. Existem ainda células solares com eficiência superior (até 28%) feitas com arseneto de gálio, mas o seu alto custo limita a produção dessas células apenas para o uso na indústria espacial.

Dessa maneira, células solares sensibilizadas por corante (*dye sensitized solar cell* - DSSC) surgem como uma alternativa já que possuem um custo de produção menor o que compensa a sua eficiência de conversão fóton-corrente um pouco inferior em relação às demais (em torno de 11%). Seu funcionamento se dá basicamente por um sistema formado por um anodo fotossensibilizado constituído de um material semicondutor, um eletrólito e um catodo. Uma das formas de se obter os materiais que constituem o anodo e catodo (eletrodo e contra eletrodo da célula) é por meio de processos a plasma, os quais têm se tornado uma boa opção já que possibilitam um maior controle dos parâmetros a serem implementados de acordo com a demanda da produção.

Os materiais que usualmente são utilizados em células DSSC são o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para o eletrodo e a platina (Pt) para o contra eletrodo. Como a Pt é um material de custo elevado, o carbono surgiu como um material alternativo e adequado para compor o contra eletrodo das DSSCs devido à sua boa resistência à corrosão, seu baixo custo e sua atividade catalítica relativamente baixa (GRÄTZEL, 2003). Como já comentado, em geral, o material mais utilizado como eletrodo das células DSSCs é o  $\text{TiO}_2$ .

Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho foi utilizar processos a plasma para depositar filmes finos de carbono amorfo em determinados substratos (lâminas de vidro, lâminas de Si e vidro recoberto com FTO) e então corroê-los a fim de criar uma textura/rugosidade visando uma maior área superficial. É importante salientar que quanto maior for a área de contato do contra eletrodo com o eletrólito de uma DSSC maior será a eficiência de conversão fóton-corrente dessa célula solar. Esse procedimento de se criar uma textura/rugosidade utilizando plasma é conhecido pela comunidade científica por texturização a plasma - *plasma texturing*.

Neste sentido, com o intuito de relatar os trabalhos realizados para alcançar o objetivo deste trabalho, esta dissertação foi dividida em cinco capítulos. No capítulo dois, é apresentada uma revisão bibliográfica para o embasamento teórico que conterà explicações a respeito dos principais temas nos quais esse trabalho se insere. No capítulo três, são apresentados os materiais e os métodos utilizados para a realização dos experimentos e para a obtenção dos

resultados. No capítulo quatro, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho. Finalmente, no capítulo cinco, são apresentadas as conclusões deste trabalho e no capítulo seis as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Revisão Bibliográfica

Para que haja uma maior compreensão dos resultados obtidos e dos estudos realizados, é apresentada neste capítulo uma revisão bibliográfica sobre células solares sensibilizadas por corante, filmes de carbono amorfo e texturização a plasma.

### 2.1 Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC)

Células solares sensibilizadas por corante têm atraído generalizada atenção devido a sua eficiência de conversão fóton-corrente relativamente alta – cerca de 11% – levando-se em consideração o seu simples processo de fabricação e o seu baixo custo de produção (GRÄTZEL, 2003), se comparadas às células de silício que são comercializadas atualmente, as quais possuem uma eficiência de conversão de aproximadamente 21%.

As DSSCs são pertencentes ao grupo de células solares híbridas, pois são formadas por materiais orgânicos e inorgânicos e, com isso, além do baixo custo, são mecanicamente resistentes. Elas podem ainda ter sua aplicação ampliada já que são mais leves, podem ser produzidas sobre substratos flexíveis além de poderem ser coloridas de acordo com o corante utilizado.

Uma DSSC é formada por um anodo (eletrodo), constituído geralmente por um filme fino de  $\text{TiO}_2$  e o catodo (contra eletrodo) constituído geralmente por platina (Pt). Tanto o eletrodo quanto o contra eletrodo são confeccionados de vidro recobertos com um filme fino de um óxido semicondutor transparente, geralmente o FTO (*fluorine doped tin oxide* - óxido de estanho dopado com flúor), diferindo entre si apenas quanto ao filme que é depositado sobre o FTO.

Para o eletrodo, usualmente é depositado um filme de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Este eletrodo é imerso em uma solução saturada de corante (geralmente um complexo de Ru – rutênio) até que as moléculas do corante fiquem covalentemente ligadas à superfície do  $\text{TiO}_2$ .

Já para o contra eletrodo, é depositado um filme de Pt, que no caso deste trabalho é o carbono. Esse filme deve apresentar certa rugosidade e tem o papel de ser o catalisador do processo de oxirredução do eletrólito. Os eletrodos devem ser unidos como um sanduíche e entre eles é inserido um eletrólito, que geralmente é constituído por uma solução a base de iodo. A célula deve ser selada para que não haja vazamentos e o eletrólito não seja drenado. Um esquema de uma célula DSSC montada pode ser visualizado na Figura 2.1.

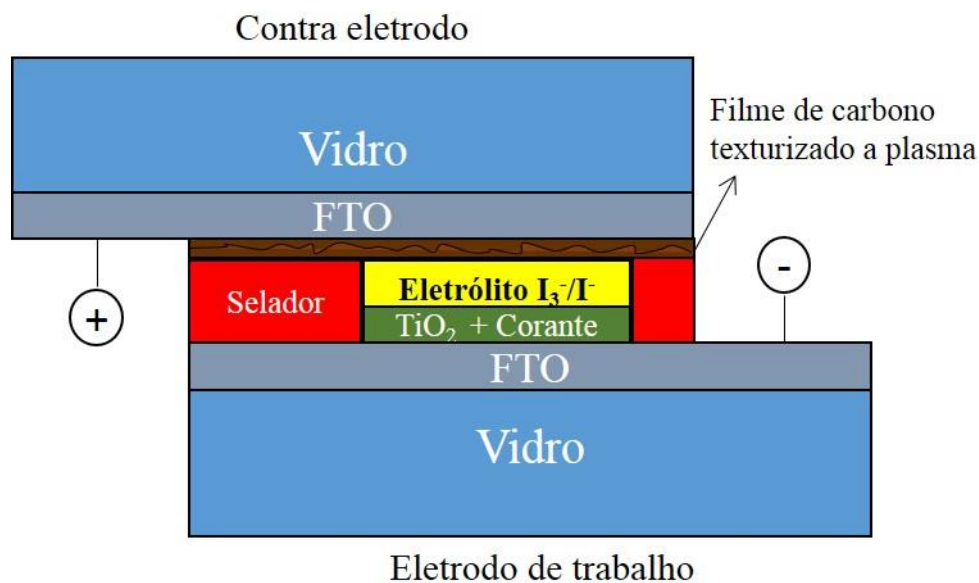


Figura 2.1: Diagrama esquemático de uma célula DSSC.

Para que haja um bom funcionamento de uma célula DSSC, a luz solar deve passar através do substrato de vidro, do filme de FTO, do filme dos eletrodos e atingir o corante adsorvido na superfície da molécula de  $TiO_2$ . Por isso, é importante que os filmes possuam boa transparência.

O  $TiO_2$  absorve apenas uma pequena fração de fótons provenientes da luz solar (região do UV). Os fótons que atingirem o corante e tiverem energia suficiente para serem absorvidos, criam um estado excitado no corante, de onde um elétron pode ser ejetado e ir diretamente para a banda de condução do  $TiO_2$ . O elétron então se difunde através do  $TiO_2$  até o catodo (filme de carbono). Devido à perda do elétron, uma molécula do corante se decompõe, mas em seguida é regenerada por um elétron proveniente do eletrólito de iodo, que é oxidado ao íon triiodeto ( $I_3^-$ ). Esta reação ocorre muito rapidamente se comparada ao tempo que leva para o elétron que

foi ejetado voltar à molécula que foi oxidada. Esta diferença no tempo de reação evita a recombinação, que poderia provocar um curto-circuito na célula.

Em seguida, o íon triiodeto recupera seu elétron perdido através de difusão até o catodo, onde o contra eletrodo reintroduz o elétron após este fluir através do circuito externo. Teoricamente, um bom corante deverá absorver o máximo possível em todo espectro solar, ligar-se fortemente à superfície semicondutora, ter um potencial redox adequado e ser estável por vários anos de exposição solar. Esse tipo de célula foi proposto por Michael Grätzel e Brian O'Regan na École Polytechnique Fédérale de Lausanne em 1991 (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991), e, por essa razão, também são conhecidas como células solares de Grätzel.

## 2.2 Filmes de Carbono

Nas últimas décadas, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais nano estruturados a base de carbono vem se tornando cada vez mais fundamental para o avanço das indústrias aeroespacial, eletrônica, biomédicas, entre outras (WOOD, 2008).

O carbono é um elemento químico abundante que se encontra na coluna IV da tabela periódica e que possui uma grande versatilidade devido à sua facilidade em formar estruturas estáveis quando ligados a átomos da mesma espécie. Essa versatilidade ocorre devido a três possíveis hibridizações de seus orbitais eletrônicos ( $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ). Dependendo da hibridização predominante da estrutura, o carbono pode apresentar diversas propriedades físicas e pode ser desde condutor a isolante elétrico. A representação das três formas possíveis de hibridização do carbono é apresentada na Figura 2.2.

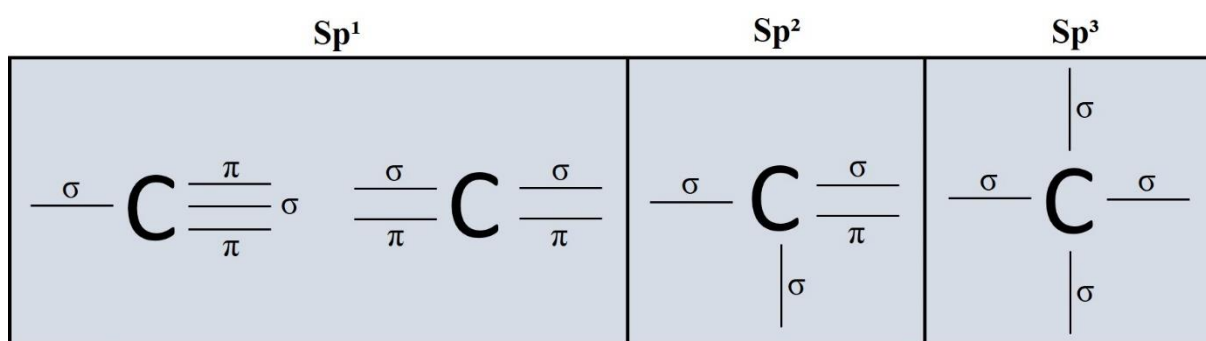


Figura 2.2: Representação das três formas de hibridização do carbono.

Se o material carbonoso tiver predominantemente hibridizações  $sp^2$ , ele será condutor elétrico e térmico. Já se tiver predominantemente hibridizações  $sp^3$ , ele será isolante elétrico e condutor térmico (HÖFELMANN, 2013). A aglomeração gráfitica (átomos com hibridização  $sp^2$ ) determina as propriedades ópticas e elétricas dos filmes de carbono, enquanto átomos com ligações tetraédricas e hibridização  $sp^3$  controlam as propriedades mecânicas e a dureza do material (FERRARI, 2000).

Dessa forma, o carbono possui algumas variedades alotrópicas, mas três delas se destacam como as principais: o diamante, o grafite e o carbono amorfo (a-C) (PETRIN, 2016).

O diamante possui uma estrutura cristalina bem definida e apresenta ligações com hibridização predominantemente  $sp^3$ , sendo que cada um dos quatro elétrons de valência do átomo de carbono se encontra em um orbital  $sp^3$  tetragonalmente direcionado e faz uma ligação  $\sigma$  forte com o átomo adjacente. A sua estrutura é tridimensional e possui a estrutura mais dura encontrada na natureza. O arranjo de seus átomos é apresentado na Figura 2.3 (a).

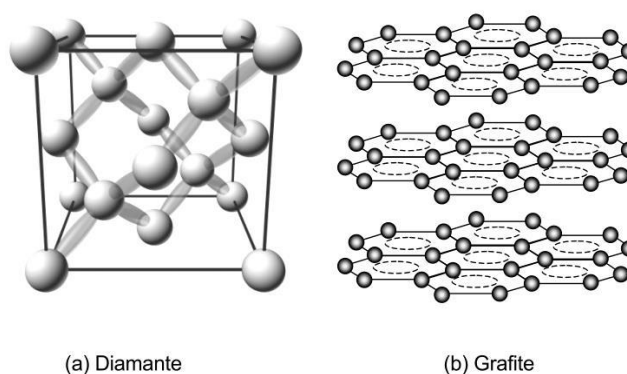


Figura 2.3: Arranjo atômico do (a) diamante e do (b) grafite (ESTEVEVES, 2016).

O grafite também possui uma estrutura cristalina, porém apresenta ligações químicas cuja hibridização é predominantemente  $sp^2$ , sendo que três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direcionados, os quais formam ligações  $\sigma$  com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron se encontra em um orbital  $\pi$  normal ao plano das ligações  $\sigma$ . Esse orbital  $\pi$ , forma ligações fracas com um ou mais orbitais  $\pi$  vizinhos. O arranjo de seus átomos pode ser visualizado na Figura 2.3 (b).

Já o carbono amorfo, não apresenta a mesma estrutura cristalina dos dois citados anteriormente. As ligações atômicas que formam sua estrutura possuem hibridizações predominantemente  $sp^2$ , seguidas de hibridizações  $sp^3$ , podendo ter ainda uma pequena parcela

de hibridização  $sp^1$ . O desenvolvimento de novas formas de preparo dos filmes de carbono amorfo tem chamado bastante atenção para o estudo desse material. Uma representação do arranjo dos átomos de sua estrutura pode ser visualizada na Figura 2.4.

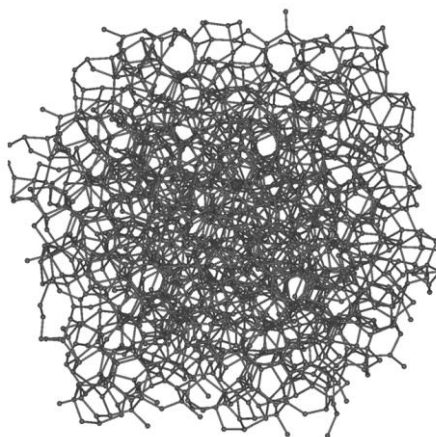


Figura 2.4: Representação da estrutura atômica do carbono amorfo (WIKIWAND, 2016).

A síntese desse material envolvendo o controle do tamanho de seus poros tem originado estruturas com importantes características catalíticas e adsorventes que podem ser aplicadas no desenvolvimento de eletrodos e baterias.

Devido a essa versatilidade do carbono, que possuem duas formas cristalinas - o grafite e o diamante - e inumeráveis estruturas amorfas intrínsecas e hidrogenadas, o seu estudo vem se tornando bastante frequente desde meados da década de 1980 (FERRARI, 2000).

Nessa perspectiva, alguns desses estudos foram realizados por membros do grupo do Laboratório de Processos a Plasma do ITA (LPP-ITA), e pode-se destacar um deles devido ao processo de produção das amostras ser similar ao utilizado nesta dissertação. Neste estudo em questão, plasma foi utilizado para produzir filmes de carbono tipo DLC que em seguida também foram corroídos por meio de plasma de Ar e  $O_2$  (DE SOUZA et al, 2016). O estudo foi focado na análise da influência que a potência (50W a 200W) de radiofrequência tinha sobre a taxa de corrosão dos filmes produzidos. Verificou-se um aumento na taxa de corrosão com o aumento da potência aplicada à descarga e que o efeito reativo do oxigênio possibilitou um aumento de até duas vezes na taxa de corrosão dos filmes, quando comparada com os valores obtidos com argônio puro.

## 2.3 Texturização a Plasma

O plasma se trata de um gás ionizado compreendendo um meio eletricamente neutro constituído de íons positivos, elétrons e também átomos neutros (CHAPMAN, 1980). O termo “ionizado” significa que pelo menos um elétron não está ligado a um átomo ou molécula, convertendo-os em íons carregados positivamente.

Os plasmas aplicados em processos de deposição e corrosão são geralmente formados aplicando-se um campo elétrico externo, gerado por fontes alternadas de alta frequência (da ordem de 1 Mhz – 10 GHz) ou mesmo por fontes de corrente contínua, a um gás mantido a baixa pressão (da ordem de  $10^{-3}$  – 1 Torr) dentro de uma câmara de vácuo.

Nesse contexto, a tecnologia de plasma tem sido utilizada para corroer ou texturizar superfícies de materiais. O procedimento convencional de corrosão era realizado por meio de métodos químicos, também chamados de corrosão úmida, porém, recentemente, a atenção tem sido focada em processos de texturização secos, os quais possibilitam obter superfícies altamente texturizadas a partir de um maior controle dos parâmetros de corrosão. A corrosão seca oferece também a importante vantagem de conseguir eliminar a manipulação dos dispositivos a serem corroídos, o consumo e a eliminação das quantidades relativamente grandes de ácidos perigosos e dos solventes utilizados na corrosão úmida, assim como a minimização de resíduos da corrosão nas superfícies corroídas.

A corrosão seca pode ser definida basicamente como uma descarga elétrica que é utilizada para produzir as espécies altamente reativas (átomos, radicais e íons) a partir de um gás molecular que requereria elevadas temperaturas para ter sua reatividade química aumentada. O gás utilizado para a corrosão é selecionado a fim de se conseguir gerar espécies que reajam quimicamente com o material a ser corroído e cujo produto da reação com o material corroído seja volátil.

Idealmente falando, qualquer processo de corrosão química a seco é baseado em mecanismos químicos para a corrosão do material, e pode ser explicado pelas etapas apresentadas na Figura 2.5 (WOLF, 1986; PESSOA, 2009).



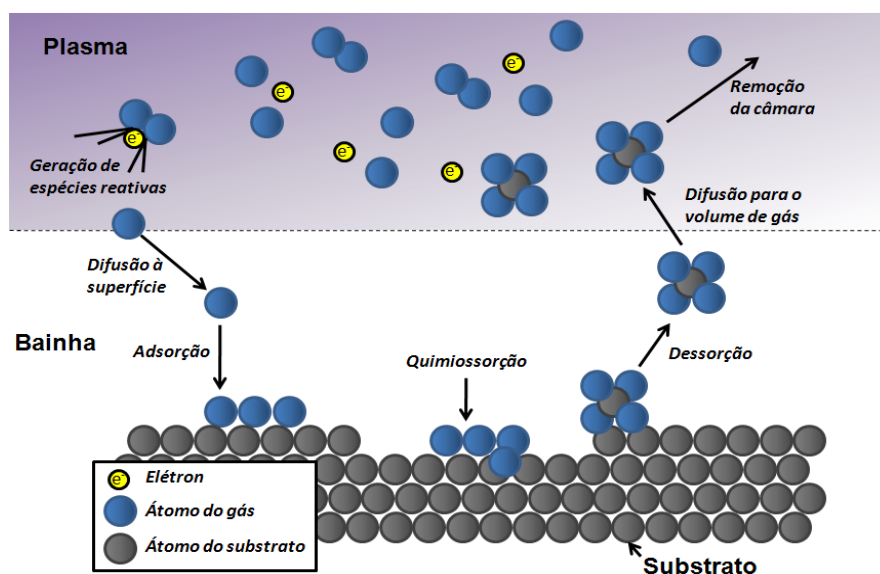


Figura 2.5: Representação do processo de *plasma texturing* (MOLOGNI, 2004, apud PESSOA, 2009).

Primeiramente, as espécies reativas são geradas no plasma e depois são difundidas em direção à superfície do material a ser corroído. Após isso, essas espécies são adsorvidas nesta superfície gerando reações químicas (quimiossorção) formando assim produtos voláteis que são desorvidos da superfície e difundidos para o volume de gás. Esses produtos são retirados do sistema de corrosão pelo sistema de vácuo, que no caso deste trabalho é composto por bombas de vácuo.

Se alguma dessas etapas não acontece, o ciclo total de corrosão não se completa. A dessorção dos produtos voláteis formados na superfície do material é uma etapa fundamental do processo, já que muitas espécies reativas podem reagir rapidamente com a superfície, mas se esses produtos voláteis não tiverem uma pressão de vapor elevada, ou seja, evaporarem rapidamente da superfície, nenhuma corrosão acontecerá. Com isso, o processo físico de bombardeamento de íons e espécies neutras na superfície do material em corrosão é importante para auxiliar na remoção dos produtos dessa reação. Assim, é importante levar em consideração tanto os eventos químicos quanto os físicos envolvidos no processo de corrosão a plasma (BETANZO, 2003).

Como já comentado anteriormente, o processo de corrosão por meio de tecnologia de plasma para se criar textura em materiais é conhecido pela comunidade científica como texturização a plasma - *plasma texturing*. Esse processo se dá por meio de reatores/câmaras a plasma, sendo que configurações de reatores/câmaras que utilizam eletrodos paralelos podem dirigir íons energéticos em direção à superfície do material que está sendo corroído, fazendo

com que eles sejam acelerados através da diferença de potencial que existe entre o plasma e a superfície do eletrodo.

Em sistemas de eletrodos paralelos, os eletrodos geralmente têm uma forma planar circular, e podem ser aproximadamente do mesmo tamanho ou desiguais. Geralmente, um dos eletrodos da configuração planar do reator é conectado a uma fonte de RF, e o outro eletrodo é aterrado com as paredes da câmara.

As amostras podem ser colocadas sobre qualquer um dos eletrodos, mas, geralmente, são colocadas sobre o eletrodo polarizado com RF, como é o caso deste trabalho. O que ocorre, é que quando as amostras são colocadas no eletrodo aterrado, o sistema está operando na modalidade corrosão por plasma (*plasma etching*), e quando elas são colocadas diretamente no eletrodo conectado à fonte RF (o catodo), o sistema está configurado na modalidade corrosão iônica reativa ou corrosão por íons reativos (RIE- *reactive ion etching*) (BETANZO, 2003), como mostra a Figura 2.6.

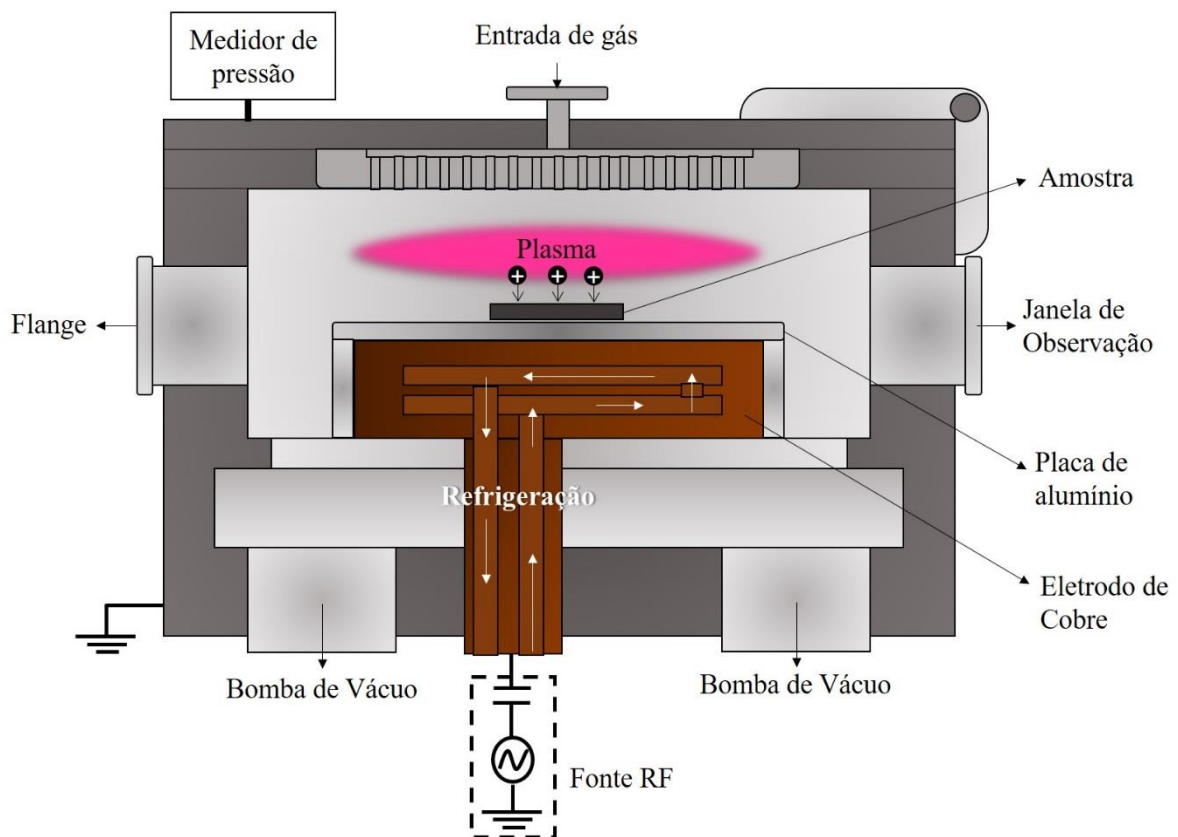


Figura 2.6: Diagrama esquemático do reator/câmara de RIE utilizada neste trabalho.

A corrosão por íons reativos é talvez a configuração mais utilizada para a texturização a plasma. O RIE, em síntese, proporciona uma combinação de atividade química de espécies reativas geradas no plasma com efeitos físicos causados pelo bombardeio de íons.

Um potencial negativo é gerado sobre o eletrodo da amostra, depois de aplicada uma potência de RF. Com isso, o eletrodo e as amostras colocadas sobre ele são sujeitos ao bombardeio de íons positivos energéticos. Por conta da tensão de RF aplicada entre os dois eletrodos, os elétrons livres oscilam e colidem com as moléculas do gás, criando-se um plasma autossustentável.

Dessa forma, a ionização do gás é causada em decorrência da energia que os elétrons ganham quando estão sob a influência do campo gerado pela fonte RF. A frequência de RF empregada é escolhida de modo a não causar interferência com sinais transmitidos de rádio, assim 13,56 MHz é a mais utilizada.

A faixa de pressões de operação nas configurações RIE e corrosão por plasma é entre 0,01-0,2 Torr e os sistemas construídos na configuração de placas paralelas podem ser sistemas para várias ou para uma única amostra.

Portanto, por meio de RIE, onde se tem um processo físico e químico de interação do plasma com as amostras, é possível se fazer uma textura nas mesmas, ou seja, possibilita o processo de texturização a plasma.

Em meio a isso, é sabido que os radicais de flúor possuem uma elevada reatividade com o carbono, e, por isso, gases a base de flúor são amplamente utilizados em processos de corrosão de filmes de carbono visando a texturização a plasma. Este processo de texturização utilizando flúor pode ser melhorado com a adição de alguns gases, como o oxigênio, de forma que a mistura gasosa possua uma maior eficiência na texturização do filme de carbono. Por isso, neste trabalho, foram utilizadas misturas gasosas de hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) com oxigênio ( $\text{O}_2$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e argônio (Ar).

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados o aparato experimental, as técnicas e os procedimentos experimentais utilizados para a deposição, tratamento térmico, corrosão e caracterização dos filmes finos de carbono produzidos. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma das etapas do processo de produção das amostras e aquisição dos resultados.

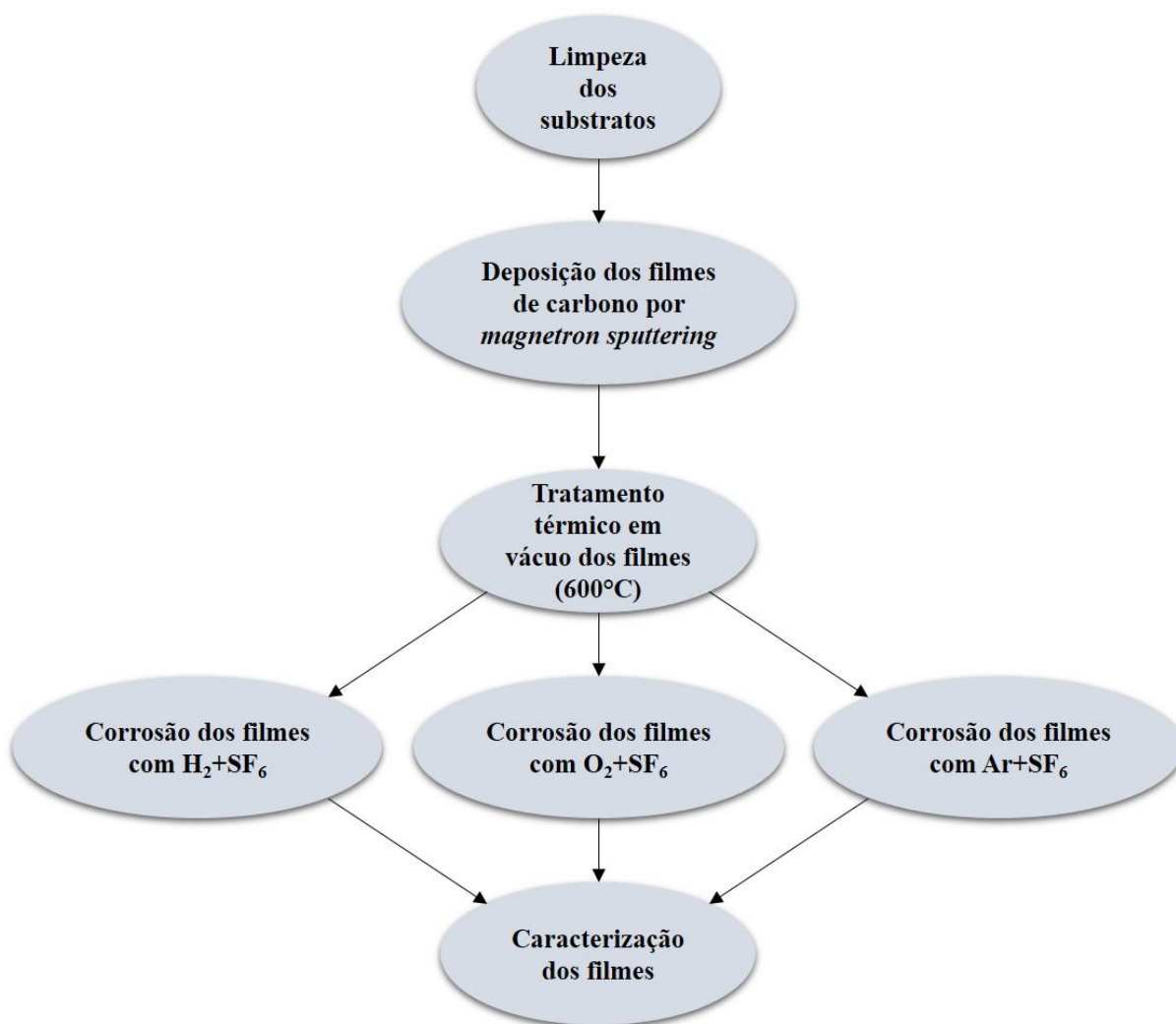


Figura 3.1: Fluxograma esquemático das etapas experimentais utilizadas para a obtenção e caracterizações dos filmes de carbono.

Cada uma dessas etapas é descrita com detalhes nas próximas seções. Como o objetivo principal do trabalho foi a texturização a plasma, buscou-se a variação de parâmetros de

deposição visando a deposição de filmes com maior porosidade e rugosidade que pudessem melhorar o processo de corrosão e assim favorecer esse objetivo.

Como este trabalho ainda não havia sido realizado no Laboratório de Processos a Plasma do ITA (LPP-ITA), os parâmetros iniciais foram escolhidos de acordo com a experiência da equipe adquirida de outros trabalhos anteriores, onde foram utilizados processos de deposição de filmes de carbono do tipo similar ao diamante e parâmetros de corrosão de filmes destes e de filmes a base de silício.

### **3.1 Limpeza dos Substratos**

Para a limpeza dos substratos (vidro, vidro recoberto com FTO e silício Si (100)), foi adotada a rotina utilizada no LPP-ITA. A primeira etapa da limpeza consiste em lavá-los utilizando detergente Extran com o auxílio de uma esponja a fim de tirar partículas de poeira e resíduos de gordura oriundos da manipulação desses substratos.

Depois disso, os substratos eram submetidos a um banho ultrassônico utilizando álcool etílico (8 min.), outro com acetona (8 min.) e por último um banho ultrassônico com álcool isopropílico também de 8 min. Após os banhos, os substratos foram secos com o auxílio de um soprador térmico. Todo o processo de limpeza foi realizado com a utilização de luvas.

### **3.2 Processo de Deposição dos Filmes**

Após serem limpos, os substratos foram submetidos ao procedimento de deposição, onde se utilizou a técnica pulverização catódica - *magnetron sputtering*. A seguir são expostos conceitos básicos a respeito dessa técnica.

#### **3.2.1 Pulverização Catódica - *Magnetron sputtering***

A técnica de pulverização catódica consiste basicamente de uma descarga elétrica, que pode ser de corrente contínua - CC ou em alta frequência - RF, produzida entre o catodo (sobre o qual é posicionado um alvo) e o anodo (câmara aterrada) (MASSI, 1994) que gera os íons positivos que bombardeiam o alvo promovendo a remoção de átomos do mesmo. O alvo é convenientemente composto pelo material que se deseja depositar sobre o substrato (CARDOSO, 2013).

A tecnologia de pulverização catódica foi desenvolvida por volta dos anos 1970, para ser utilizada na produção de semicondutores e filmes dielétricos com altas taxas de deposição (ROHDE; MUNZ, 1991). As explicações dos processos físicos envolvidos em um sistema tipo pulverização catódica foram realizadas por meio de estudos e pesquisas por Penning (PENNING, 1936) há mais de 50 anos e foi, posteriormente, desenvolvido por Kay e outros (KAY, 1963). Tal estudo resultou nos catodos magnetrons cilíndricos (CLARKE, 1971). A Figura 3.2 mostra uma representação de uma câmara de pulverização catódica evidenciando a estrutura do catodo magnetron e o processo de pulverização utilizando o argônio (Ar) como gás para a geração do plasma para a deposição de um material metálico sobre um tecido.

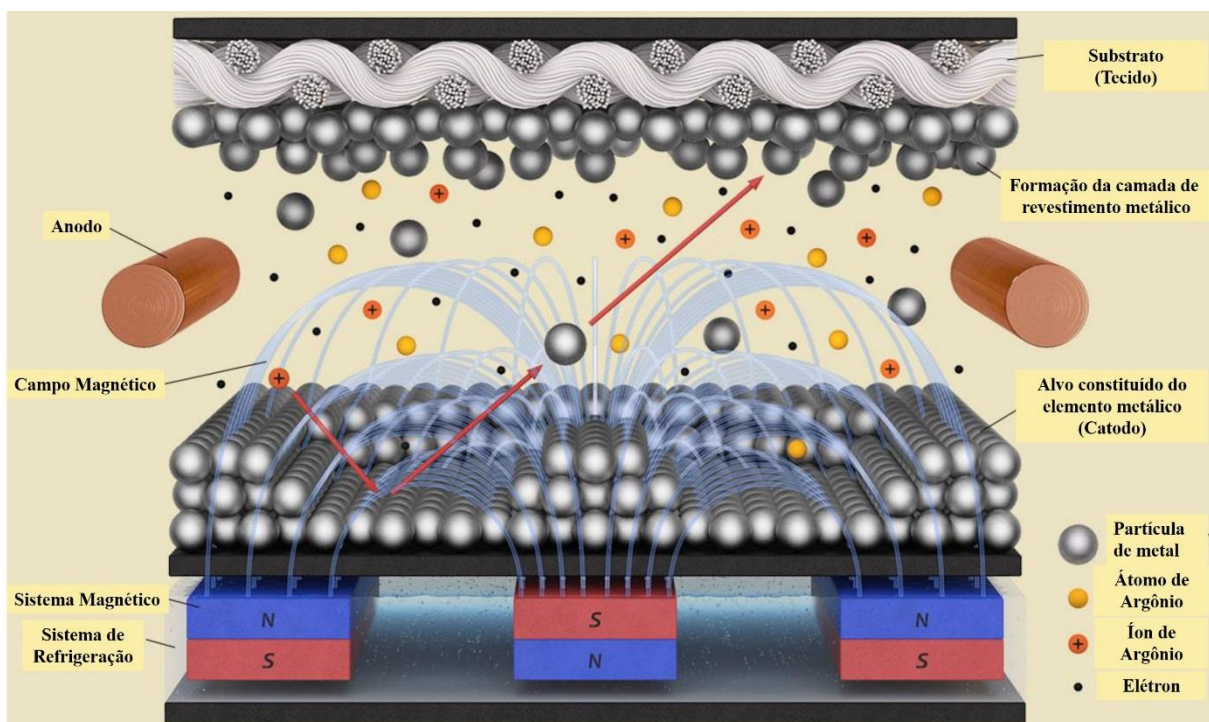


Figura 3.2: Representação de uma câmara de deposição que utiliza o sistema de *magnetron sputtering*. Adaptado de (FAROTEX, 2016).

Esta estrutura de magnetron planar foi introduzida em 1974 por Chapin (CHAPIN, 1974) e a diferença entre o funcionamento do catodo magnetron e a pulverização convencional é que na pulverização através de catodo magnetron existe, próximo ao cátodo (alvo), um sistema composto por ímãs devidamente posicionados que criam um campo magnético fechado em frente ao alvo. Com isso, esse campo magnético aprisiona os elétrons secundários do plasma

nesta região fazendo-os espiralar em torno das linhas de campo magnético proporcionando, assim, um aumento significativo na taxa de ionização do plasma.

Com o aumento na taxa de ionização, ocorre um maior bombardeamento do alvo e, portanto, uma maior quantidade de átomos ejetados do alvo pela pulverização deste. Esse aumento é cerca de 1000 vezes maior do que na pulverização convencional (SPALVINS, 1987).

Além disso, essa técnica permite que o plasma se restrinja a uma região próxima da superfície do catodo, o que minimiza a perda de íons e elétrons para as paredes da câmara e permite também que a descarga seja mantida em baixas pressões, baixas tensões, o que é bastante relevante já que estes parâmetros influenciam diretamente na formação dos filmes sobre o substrato (CHAPMAN, 1980).

Nesse contexto, essa técnica tem sido utilizada para depositar filmes de carbono amorfo em determinados substratos (PARK et al, 2011; CHOWDHURY; LAUGIER, 2004) devido ao relativo grau de pureza dos filmes, já que o processo ocorre em ambiente de vácuo, à homogeneidade dos filmes produzidos e ao controle que se tem dos parâmetros de deposição.

### 3.2.2 Sistema de Deposição

Para a deposição dos filmes de carbono deste trabalho, foi utilizado um sistema de deposição de pulverização catódica existente no LPP-ITA. A Figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático desse sistema e a Figura 3.4 apresenta uma fotografia do mesmo.

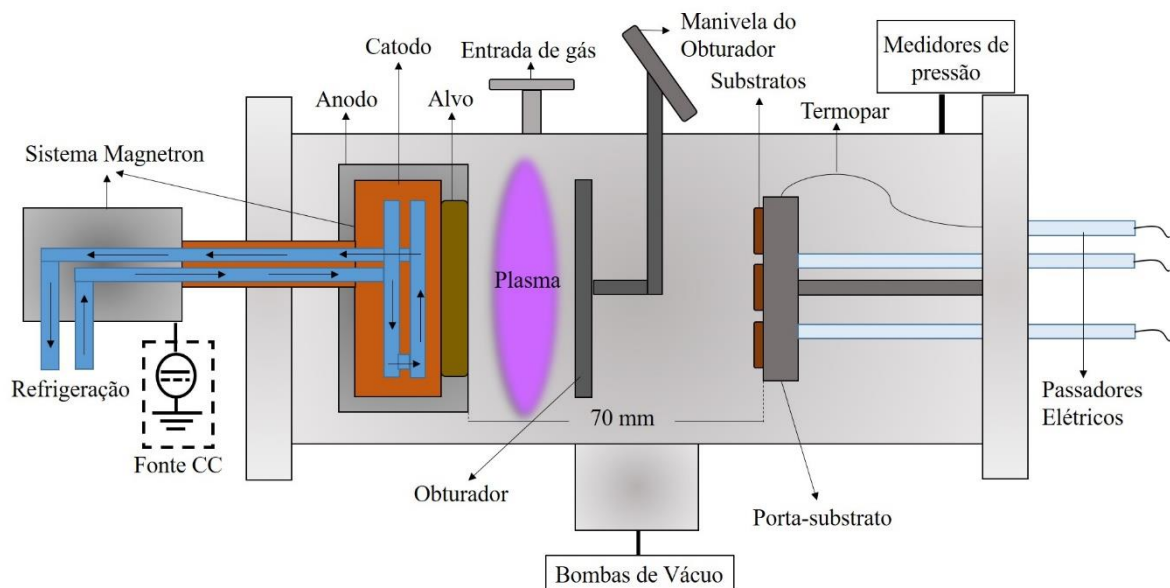


Figura 3.3: Diagrama esquemático do sistema de deposição a plasma utilizado.

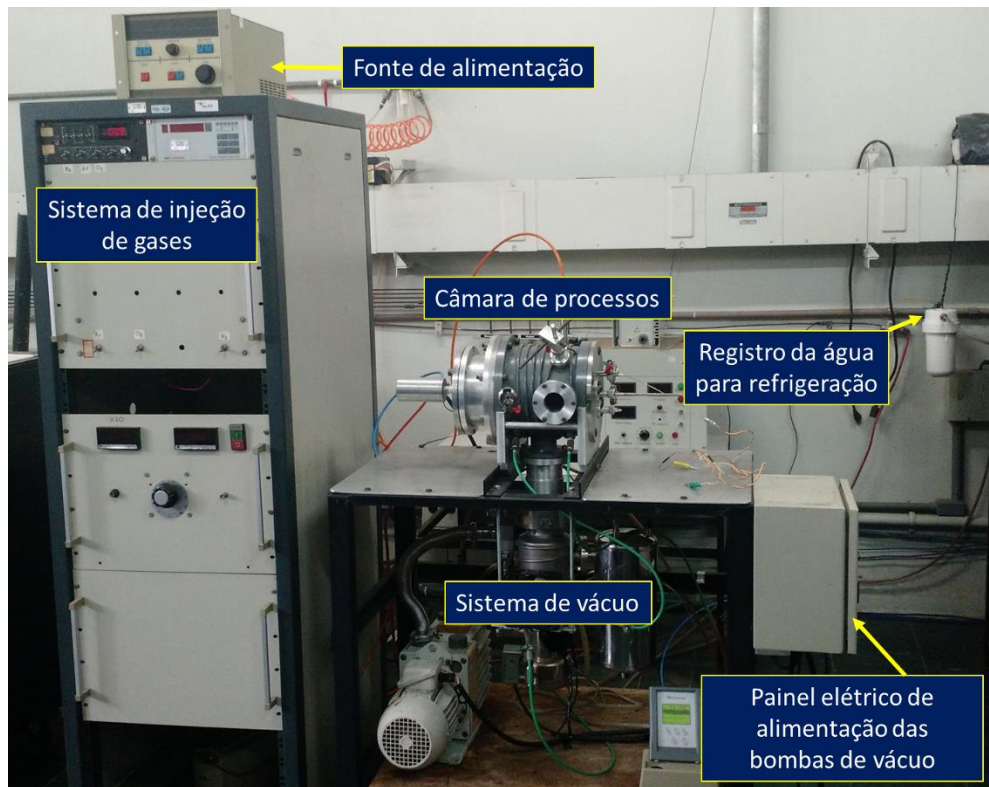


Figura 3.4: Fotografia do sistema de deposição dos filmes de carbono.

A câmara de processos é feita em aço carbono medindo 240 mm de comprimento e 200 mm de diâmetro. O catodo magnetron utilizado está posicionado em uma das bases da câmara. O alvo de carbono é fixado sobre o catodo que é envolto pelo anodo também denominado de protetor do magnetron - *shield*. A disposição dos ímãs permanentes existentes no catodo cria uma zona de erosão preferencial circular, o que pode ser observado na Figura 3.5.

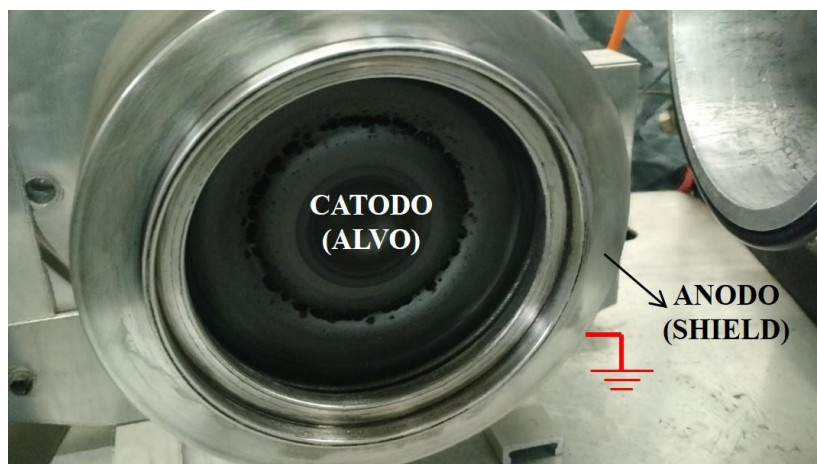


Figura 3.5: Fotografia do alvo de carbono mostrando a zona de erosão circular.



O sistema de vácuo utilizado é formado por uma bomba mecânica (E2M-18-Edwards) e uma bomba difusora (CR 63/150 Diffstak-230 1/s-Edwards), o qual possibilita que o sistema atinja uma pressão de fundo da ordem  $10^{-5}$  Torr após 1 hora e 30 minutos de bombeamento aproximadamente. A bomba difusora é refrigerada a água e por uma ventoinha.

A pressão no interior da câmara foi monitorada através de sensores de pressão pirani ( $p \geq 10^{-3}$  Torr) e de feixe de íons (íon gage) ( $p < 10^{-3}$  Torr), ambos da marca Edwards modelos APG100-XM e AIGX-S, respectivamente. Os valores de pressão foram monitorados por um painel de pressão também da Edwards modelo TIC.

O sistema de injeção de gás argônio é composto por um controlador de fluxo de vazão máxima de 50 sccm da marca MKS modelo 1159B, que é comandado por uma central de controle com quatro canais, também da marca MKS, modelo 247C.

A Figura 3.6 apresenta uma fotografia do porta-substrato que possui um sistema de aquecimento constituído por duas lâmpadas halógenas de 625 W cada uma.

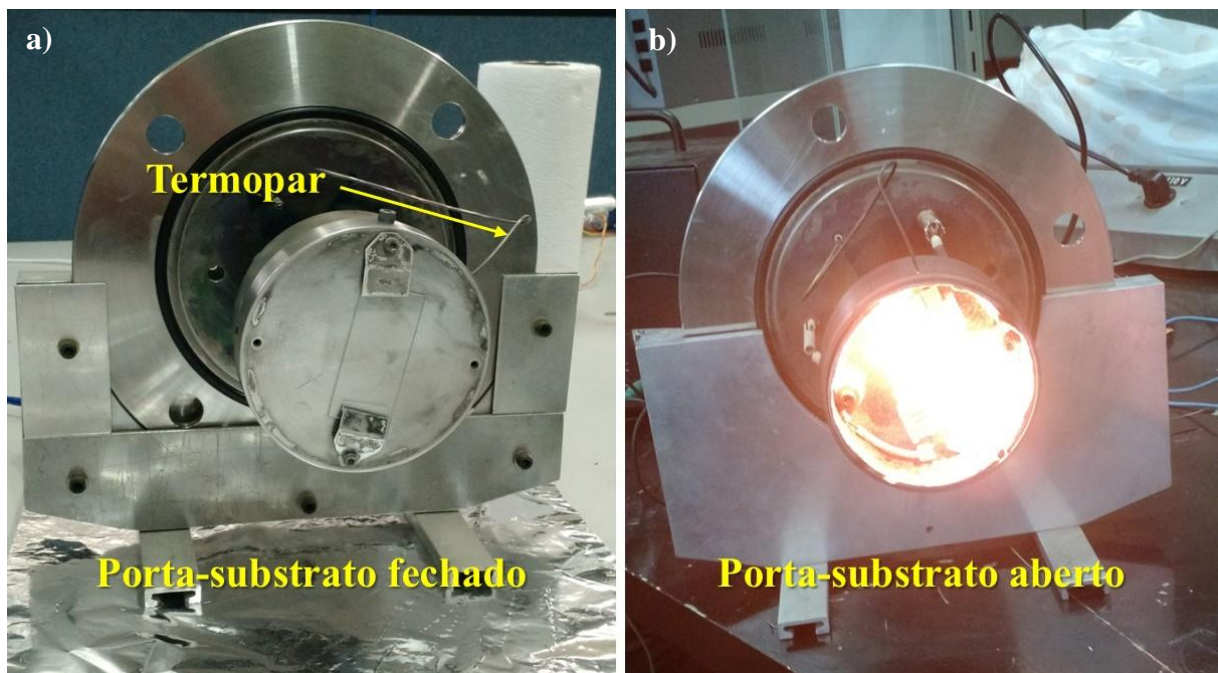


Figura 3.6: Fotografia do porta-substrato mostrando detalhes a) do fixador de substratos e do termopar, e b) do sistema de aquecimento composto por lâmpadas halógenas.

As lâmpadas são alimentadas com tensão variável de 0 a 110 V, o que permite o controle da temperatura do substrato. O monitoramento dessa temperatura foi realizado através de um termopar inserido na lateral do porta-substrato conforme mostra a Figura 3.6 a).

O plasma é gerado por uma fonte de tensão de corrente contínua da marca Advanced Energy modelo MDX 1K que possibilita variar a tensão de saída de 0-1000 V. O alvo utilizado foi um disco de carbono de 100 mm de diâmetro, espessura de 6 mm e pureza de 99,999%. Os substratos já limpos foram colocados no porta-substrato e posicionados a uma distância de 70 mm de distância do alvo.

### 3.2.3 Parâmetros de Deposição

A seguir são expostos os parâmetros que foram utilizados para a deposição dos filmes de carbono. Como primeiramente foram realizados testes e houveram mudanças nos parâmetros ao longo do trabalho, esta seção foi dividida em duas subseções: condições preliminares e condições estabelecidas.

#### 3.2.3.1 Condições Preliminares

Para um primeiro momento, a deposição dos filmes finos de carbono seguiu os parâmetros mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros preliminares de deposição.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Fluxo de Ar (sccm)	15
Pressão (mTorr)	16
Tempo (min.)	60
Potência (CC) (watts)	300 e 470
Temperatura (°C)	22 e 400
Espessuras obtidas para os filmes (nm)	450 – 600

Antes de começar a deposição, foi realizada uma limpeza do alvo com a finalidade de eliminar impurezas da superfície do mesmo devido a sua manipulação e exposição à atmosfera.

Neste procedimento, o substrato é protegido por um obturador que impede que o material pulverizado do alvo seja depositado nele. Durante o processo de deposição dos filmes, a pressão de trabalho foi mantida em 16 mTorr e a potência da descarga elétrica foi ajustada em 300 W. O tempo de deposição dos filmes foi de 60 minutos. Durante o sexto experimento de deposição, a fonte apresentou um problema e o controle de potência ficou limitado, de forma que os valores de potência passaram a ser de aproximadamente 470 W. Esta limitação foi resolvida posteriormente com a troca da fonte.

A respeito dos valores de temperatura, primeiramente os filmes foram depositados à temperatura ambiente e depois foram realizados testes depositando-os com temperatura de 400°C, sendo que o substrato era aquecido até essa temperatura com o plasma desligado. Quando o substrato atingia a temperatura de 400°C, o sistema de aquecimento era desligado e só então o plasma era ligado. Isso foi feito devido a uma limitação do sistema que impedia que o sistema de aquecimento fosse mantido ligado juntamente com o plasma, devido a geração de arcos elétricos. A Figura 3.7 mostra a variação da temperatura do substrato após o desligamento do sistema de aquecimento, ou seja, a variação da temperatura conforme o tempo de deposição.

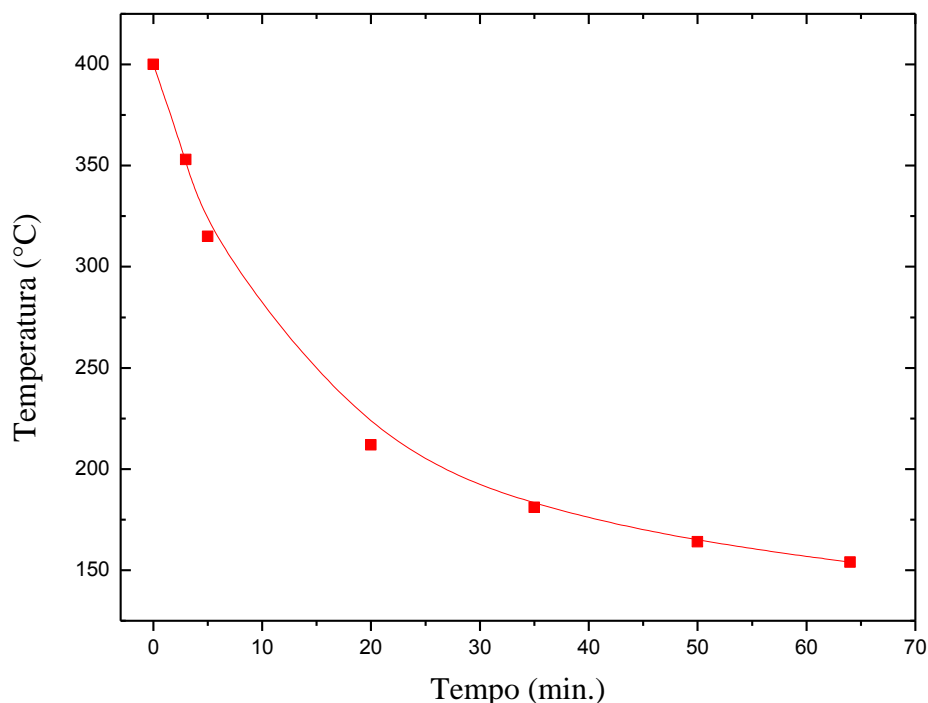


Figura 3.7: Variação da temperatura do substrato em função do tempo de deposição ( $T_i=400^\circ\text{C}$ ).

Para as amostras depositadas sem o auxílio do aquecimento externo, o substrato atingiu uma temperatura de aproximadamente 100°C devido à energia cinética das partículas ejetadas do alvo.

Nestas condições preliminares, os filmes foram depositados em lâminas de vidro com dimensões de 56 mm por 26 mm, uma vez que substratos de vidro revestidos com o filme de FTO e lâminas de Si têm um custo elevado. A Figura 3.8 apresenta a disposição das lâminas de vidro colocadas no porta-substrato com 100 mm de diâmetro.

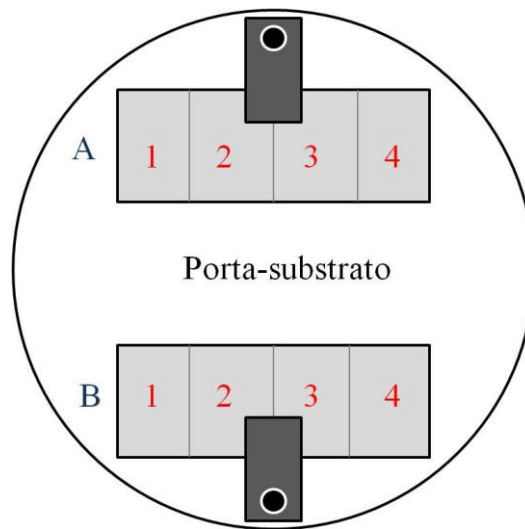


Figura 3.8: Disposição das lâminas de vidro no porta-substrato, sendo A e B as lâminas de vidro presas por uma presilha.

Para maximizar o número de amostras produzidas, foram colocadas duas lâminas de vidro com ranhuras superficiais de maneira que cada lâmina poderia ser facilmente dividida em 4 amostras após o processo de deposição. A identificação alfanumérica A-B de 1 a 4 permitiu um rigoroso controle e melhor critério para a comparação das análises de cada amostra com relação a sua posição no porta-substrato. Isso porque existe uma pequena diferença nos valores da espessura e da estrutura do filme formado em função da sua posição no porta-substrato. Dessa forma, as comparações entre as amostras sempre foram realizadas para amostras depositadas na mesma posição do porta-substrato.

Após a obtenção dos parâmetros considerados favoráveis para a finalidade do trabalho, passou-se então a utilizar o vidro revestido com o filme de FTO e lâminas Si como substratos.

### 3.2.3.2 Condições Estabelecidas

Depois de realizados alguns experimentos e algumas análises de imagens de MEV da superfície dos filmes a fim de, por meio da morfologia superficial obtida, verificar as condições que melhor favoreceriam o objetivo do trabalho, foram definidos os parâmetros de deposição, os quais estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de deposição estabelecidos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Fluxo de Ar (sccm)	9
Pressão (mTorr)	16
Tempo (min.)	20
Potência (DC) (watts)	400
Temperatura (°C)	22
Espessuras obtidas para os filmes (nm)	150 - 200

Para essas condições também foi realizada uma limpeza do alvo durante 5 minutos. A variação típica da temperatura do substrato durante os processos de deposições é apresentada na Figura 3.9.

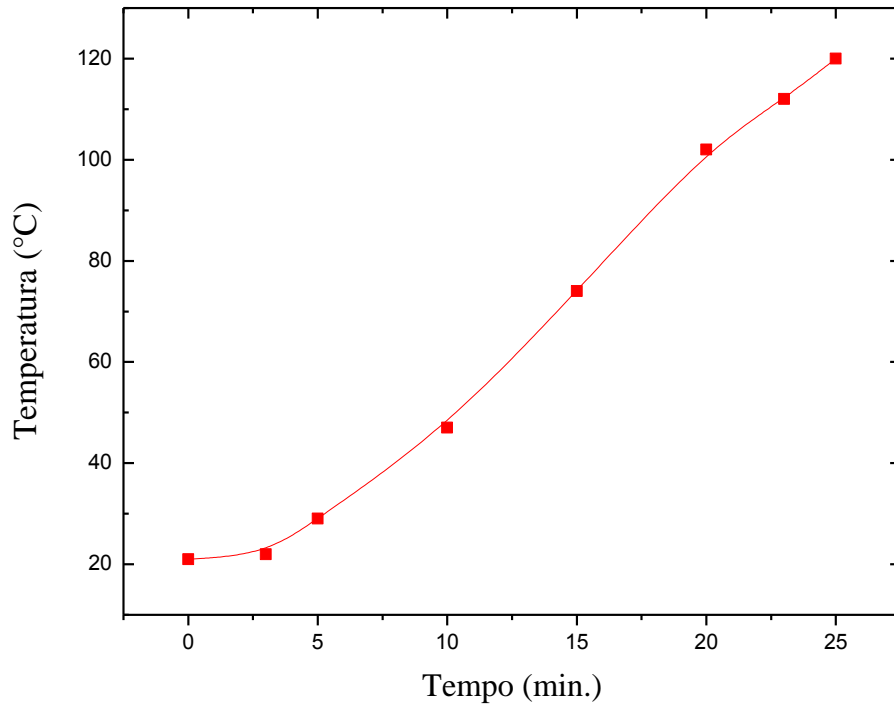


Figura 3.9: Evolução da temperatura do substrato em função do tempo de deposição ( $T_i$ =ambiente).

Nessa etapa, optou-se por fazer a deposição sem aquecimento e fazer um tratamento térmico das amostras após a deposição por motivos que são apresentados na seção 4.1.

A disposição dos substratos de Si ou FTO sobre o porta-substrato pode ser observada na Figura 3.10.

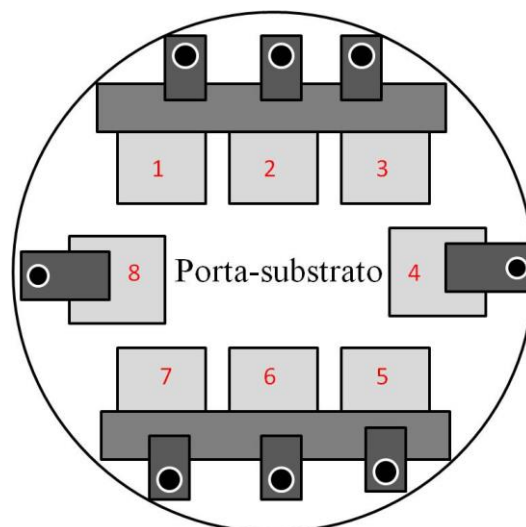


Figura 3.10: Disposição das lâminas de vidro recobertas com FTOs ou lâminas de Si no porta-substrato.

Assim como na etapa anterior, a identificação das posições das amostras foi mantida para efeito de um maior rigor nas comparações entre elas.

### 3.3 Processo de Tratamento Térmico dos Filmes

Após a deposição dos filmes utilizando as condições estabelecidas, eles foram submetidos a um tratamento térmico de 600°C em vácuo ( $10^{-2}$  Torr).

#### 3.3.1 Sistema de Tratamento Térmico dos Filmes

O tratamento térmico a 600°C foi realizado por meio de um forno bipartido. A rampa de aquecimento foi realizada com uma taxa de 30°C/min. e o forno permaneceu à temperatura de 600°C por 2 minutos. Após isso, ele era desligado automaticamente e demorava aproximadamente 10 horas para retornar à temperatura ambiente. Esse processo de aquecimento era realizado automaticamente com o auxílio de um computador.

Esse procedimento foi adotado porque durante análises de condutividade dos filmes percebeu-se que estes estavam bastante isolantes a ponto de não ser possível realizar medidas de resistência de folha por meio do aparelho de quatro pontas. Assim, baseando-se na literatura (PARK e KIM, 2011), chegou-se à conclusão de que um tratamento térmico a 600°C após a deposição melhoraria a condutividade dos filmes.

As Figura 3.11 e Figura 3.12 mostram fotografias do forno utilizado para a realização desse tratamento.

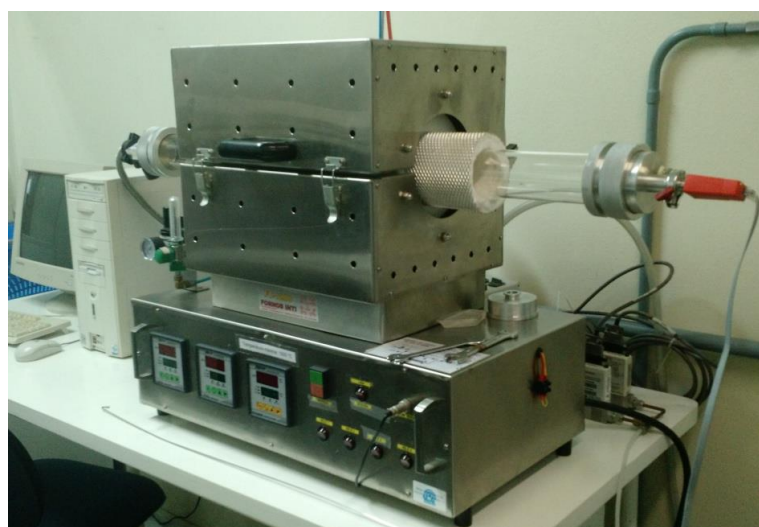


Figura 3.11: Fotografia do forno fechado.



Figura 3.12: Fotografia do forno aberto mostrando o posicionamento das amostras no seu interior sobre um porta-amostra de quartzo.

As amostras foram colocadas dentro do tubo do forno sobre um porta-amostra feito de quartzo.

### **3.4 Processo de Corrosão dos Filmes**

Após as amostras terem sido tratadas termicamente, elas foram submetidas ao processo de texturização a plasma. O sistema utilizado neste processo é descrito a seguir.

#### **3.4.1 Sistema de Corrosão**

Para o processo de corrosão dos filmes, foi utilizado um sistema de corrosão a plasma (RIE) existente no LPP-ITA. As Figuras 2.6 e Figura 3.13 apresentam um diagrama esquemático e uma fotografia deste sistema, respectivamente.



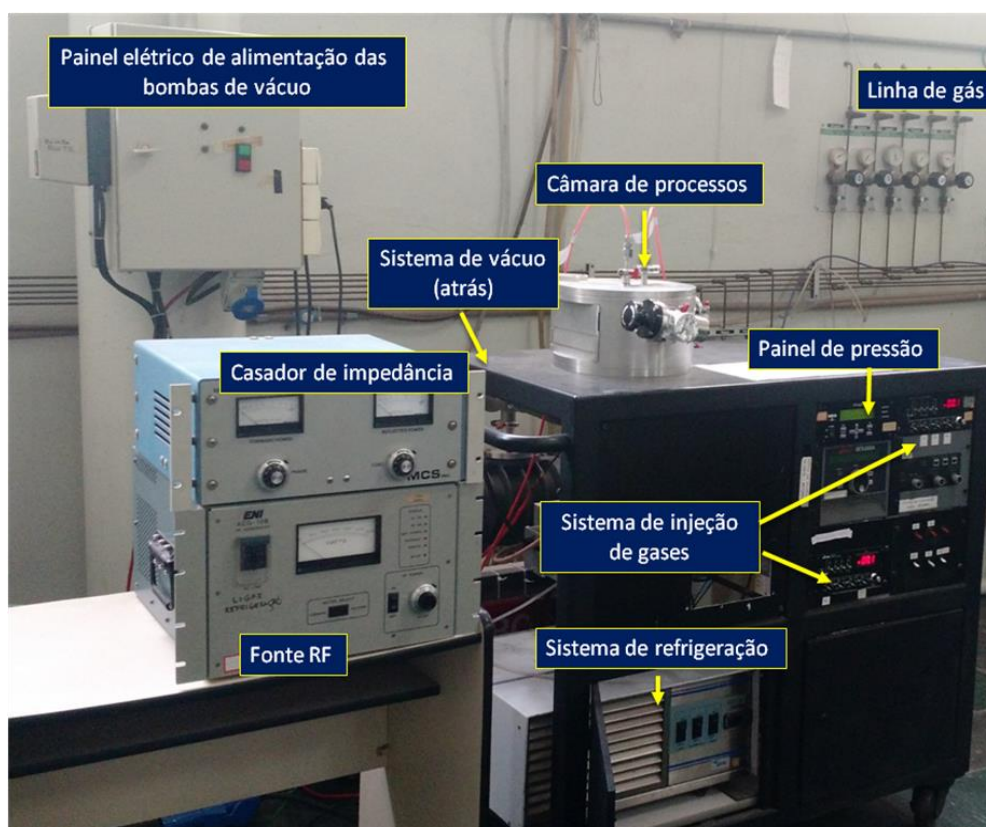


Figura 3.13: Fotografia do sistema de corrosão a plasma utilizado para o processo de texturização.

A câmara que compõe o sistema é feita em alumínio, tem 230 mm de diâmetro e 135 mm de altura interna totalizando um volume interno de aproximadamente 4,8 litros. Durante os processos, foi aplicado um sinal de rádio frequência RF (13,56 MHz) entre as paredes da câmara (aterrada) e um eletrodo inferior localizado a cinco centímetros abaixo de sua tampa superior. O eletrodo é conectado a uma fonte RF através de um casador de impedâncias (acoplamento capacitivo).

A fonte RF utilizada é da marca ENI modelo ACG-10B-01 e tem capacidade de variação de potência de 0 a 1000 W e o casador de impedância é da marca MCS modelo MTN 500.

O eletrodo inferior possui 150 mm de diâmetro e é feito em cobre com a superfície em contato com o plasma revestida por uma placa de alumínio de 2 mm de espessura. É neste eletrodo que são colocadas as amostras a serem corroídas, como mostra a fotografia da Figura 3.14.

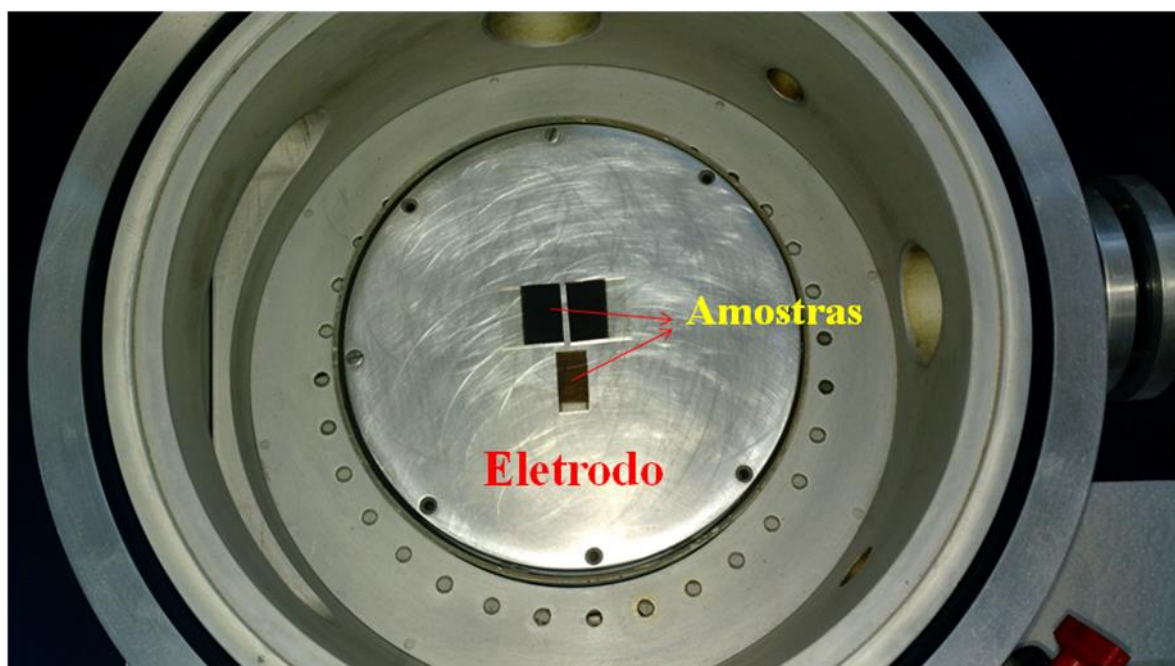


Figura 3.14: Fotografia do interior da câmara de processos com as amostras a serem texturizadas.

Este eletrodo é refrigerado por um sistema autônomo de refrigeração da marca Tecnal modelo TE184 que possibilita variar a temperatura entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$  utilizando água como líquido refrigerante. Para este trabalho, durante todos os estudos e processos, a água foi mantida a uma temperatura de aproximadamente  $22^{\circ}\text{C}$ .

A câmara possui cinco flanges ao seu redor que podem ser utilizadas para a conexão de medidores de pressão, sensores de temperatura, ferramentas de diagnóstico de plasma, janelas ópticas, etc.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards modelo E2M-80 que é acoplada a uma bomba roots também da marca Edwards modelo EH500 com velocidade efetiva de 110 litros/s.

A pressão na câmara foi medida por um sensor de pressão do tipo membrana capacitiva da marca Baratron Modelo 122 BA-00001 DB e painel de visualização da marca MKS modelo PR 4000.

O sistema de injeção de gases é similar ao utilizado no sistema de deposição.

### 3.4.2 Parâmetros de Corrosão

Analogamente ao procedimento de deposição, durante a corrosão também foram realizados testes preliminares e a partir deles foram estabelecidas as condições pelas quais foram obtidos os resultados finais. Essas condições são apresentadas a seguir.

#### 3.4.2.1 Condições Preliminares

A Tabela 3.3 mostra os parâmetros utilizados para as condições preliminares de corrosão deste trabalho.

Tabela 3.3: Condições preliminares de corrosão.

Parâmetros	Condições		
	$O_2+SF_6$	$H_2+SF_6$	$Ar+SF_6$
Gases			
Pressão (Torr)	0,1	0,1	0,1
Potência (RF) (watts)	100	100	100
Tempo (min.)	1	5	10
Fluxo (sccm)	$O_2 = 5$	$H_2 = 5$	$Ar = 10$
	$SF_6 = 5$	$SF_6 = 5$	$SF_6 = 5$

Como já comentado anteriormente, esses valores foram escolhidos baseados em trabalhos prévios realizados utilizando materiais similares, como o  $TiO_2$  (LAURINDO JR, 2016).

#### 3.4.2.2 Condições Estabelecidas

A Tabela 3.4 mostra os valores dos parâmetros para as condições de corrosão estabelecidas. Esses parâmetros foram obtidos por meio de uma sequência de produção e caracterização de amostras por MEV a fim de se averiguar quais parâmetros de corrosão proporcionariam uma melhor texturização da superfície dos filmes de carbono produzidos.

Tabela 3.4: Condições de corrosão estabelecidas.

Parâmetros	Condições		
	$O_2+SF_6$	$H_2+SF_6$	$Ar+SF_6$
Combinação de Gases	$O_2+SF_6$	$H_2+SF_6$	$Ar+SF_6$
Pressão (Torr)	0,1	0,1	0,1
Potência (RF) (watts)	100	100	100
Tempo (s)	6 e 12	30 e 45	14 e 28
Fluxo (sccm)	$O_2 = 5$	$H_2 = 5$	$Ar = 10$
	$SF_6 = 5$	$SF_6 = 5$	$SF_6 = 5$

Os tempos de corrosão foram diminuídos por conta de os filmes depositados estarem menos espessos nessa fase do trabalho (~200 nm). Foram utilizados dois tempos diferentes de corrosão porque tentou-se controlar a transparência do filme por meio do tempo de corrosão (quanto mais tempo de corrosão mais transparente o filme se tornava), por isso, foram escolhidos dois tempos relativamente bem diferentes para averiguar se esse parâmetro influenciaria significativamente nas propriedades dos filmes.

Dessa maneira, as amostras foram nomeadas de acordo com a condição de corrosão que elas foram submetidas. Como em todas as condições foi utilizado o gás  $SF_6$ , ele não foi colocado na nomenclatura das amostras já que ele não foi um diferencial entre elas. A seguir são apresentados o nome e a condição para cada amostra:

- **C:** amostra apenas com o filme de carbono depositado.
- **C-O2-6:** amostra corroída com  $O_2+SF_6$  durante 6 segundos.
- **C-H2-30:** amostra corroída com  $H_2+SF_6$  durante 30 segundos.
- **C-Ar-14:** amostra corroída com  $Ar+SF_6$  durante 14 segundos.
- **CTT:** amostra apenas com o filme de carbono depositado, mas submetida ao tratamento térmico de 600°C.
- **CTT-O2-6:** amostra submetida ao tratamento térmico de 600°C e corroída com  $O_2+SF_6$  durante 6 segundos.
- **CTT-O2-12:** amostra submetida ao tratamento térmico de 600°C e corroída com  $O_2+SF_6$  durante 12 segundos.

- **CTT-H2-30:** amostra submetida ao tratamento térmico de 600°C e corroída com H<sub>2</sub>+SF<sub>6</sub> durante 30 segundos.
- **CTT-H2-45:** amostra submetida ao tratamento térmico de 600°C e corroída com H<sub>2</sub>+SF<sub>6</sub> durante 45 segundos.
- **CTT-Ar-14:** amostra submetida ao tratamento térmico de 600°C e corroída com Ar+SF<sub>6</sub> durante 14 segundos.
- **CTT-Ar-28:** amostra submetida ao tratamento térmico de 600°C e corroída com Ar+SF<sub>6</sub> durante 28 segundos.

É importante salientar que nem todas as análises foram realizadas em todas as amostras, já que o parâmetro tempo, por exemplo, não foi uma variável considerada importante para a proposta deste trabalho em determinadas análises.

### 3.5 Caracterização das Amostras

Os filmes de carbono depositados, tratados termicamente e corroídos foram analisados quanto às suas características utilizando as técnicas de caracterização de materiais adequadas para a análise de cada uma das propriedades do filme a serem estudadas.

As medidas da espessura dos filmes antes e após o processo de deposição e corrosão foram obtidas por perfilometria mecânica. As propriedades micro estruturais dos filmes foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios-X (DRX). Aspectos da composição química e dos tipos de ligações químicas existentes nos filmes foram analisados por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A molhabilidade dos filmes foi analisada por goniometria e as suas propriedades elétricas foram obtidas por medida de resistência de folha por quatro pontas.

A Tabela 3.5 apresenta resumidamente as técnicas utilizadas, a marca e o modelo dos equipamentos utilizados, as características investigadas por cada técnica e o local onde esses aparelhos se encontram. Na Tabela 3.6 são apresentados os parâmetros/metodologia de operação dos equipamentos e os substratos utilizados para a produção das amostras.

Tabela 3.5: Descrição das técnicas de caracterização dos filmes de carbono.

<b>Técnicas de caracterização</b>	<b>Equipamentos utilizados</b>	<b>Objetivo das análises</b>	<b>Laboratórios</b>
Perfilometria	KLA Tencor P-7	Espessura	LPP-ITA
MEV	Oxford:VEGA 3 TESCAN XMU	Morfologia	Dept. de Eng. Mec. /LPP-ITA
DRX	Pannalytical XPRT PRO	Análise micro estrutural	LAS-INPE
EDX	Oxford:VEGA 3 TESCAN XMU	Composição química	Dept. de Eng. Mec. /LPP-ITA
XPS	Specs VSW HA 100	Composição química	Laboratório de superfícies (Unicamp)
AFM	Shimadzu SPM 9500	Morfologia, topografia e rugosidade	LPP-ITA
Espectroscopia Raman	Horiba Evolution	Microestrutura	LPP-ITA
FTIR	PerkinELmer Frontier	Composição química	LPP-ITA
Goniometria	Ramé-Hart Instrument co. Automatic Tilting Base	Molhabilidade	LPP-ITA
Quatro pontas	JANDEL modelo RM3000	Resistência elétrica	LPP-ITA

Tabela 3.6: Modo de operação dos aparelhos utilizados para a caracterização dos filmes e substratos utilizados para a produção das amostras.

<b>Técnicas de caracterização</b>	<b>Modo de operação</b>	<b>Substrato utilizado</b>
Perfilometria	Velocidade de varredura: 50 $\mu\text{m/s}$ . Taxa de amostragem: 200 Hz. Força aplicada: 2 mg. Resolução: 13 $\mu\text{m}/0,0078\text{\AA}$ . As medidas foram realizadas por meio de degraus produzidos nas amostras.	Silício
MEV	Aumento máx.: ~25.000X. Intensidade do feixe: 8-12. Detector: elétrons secundários. Tensão do feixe: 10-20 kV.	Vidro
DRX	Fonte de raios-X de cobre e monocromador para difração Cu-K $\alpha$ . Ângulo rasante com incidência fixa em 2°.	Vidro
EDX	Modo mapeamento.	Vidro
AFM	Modo contato intermitente.	Silício
Espectroscopia Raman	Laser: 532nm. Grade de difração: 600 linhas/mm. Tempo de aquisição: 30 segs. Acumulações: 2.	Silício
FTIR	Modo universal reflexão total atenuada - UATR.	Silício
Goniometria	Líquido utilizado: água deionizada.	Vidro recoberto com FTO
Quatro pontas	Foi ajustada a função “ <i>auto current</i> ” no equipamento. Dessa forma, o equipamento escolhia um valor de corrente apropriado para o filme analisado.	Vidro

## 4 Resultados e Discussão

Como já comentado anteriormente, primeiramente foram realizados estudos preliminares, os quais geraram também resultados preliminares. Por isso, neste capítulo, primeiramente serão apresentados os resultados deste primeiro momento do trabalho e depois os resultados adquiridos a partir desta etapa.

Os resultados dos estudos preliminares foram obtidos por meio de análises de perfilometria, MEV, EDX, DRX e XPS. Já os resultados obtidos após os estudos preliminares se concentraram em análises de AFM, espectroscopia Raman e FTIR, sendo realizadas também análises complementares, tais como goniometria e quatro pontas. A seguir são expostos com detalhes os resultados obtidos a partir de cada uma dessas análises.

### 4.1 Estudos Preliminares

Como ponto de partida para a pesquisa, buscou-se obter filmes nano estruturados, já que o objetivo principal do trabalho foi a texturização a plasma dos filmes de carbono. Para verificar então qual a espessura do filme que estava sendo depositado e quanto estava sendo corroído no processo de texturização, foi utilizada a técnica de perfilometria. Para a realização desta análise, durante os processos de deposição e de corrosão, parte dos filmes depositados foram recobertos por uma máscara que permitiu a formação de degraus que foram utilizados para medir a espessura dos filmes depositados e dos filmes corroídos. A fim de averiguar a morfologia da superfície dos filmes antes e após a texturização a plasma, foram feitas imagens da superfície dos filmes por MEV. A estrutura do filme foi investigada por DRX.

Um problema que surgiu durante os estudos preliminares foi a adesão dos filmes de carbono no substrato de vidro. Logo após a deposição, os filmes começavam a delaminar do substrato (ver Figura 4.1), e com isso não era possível analisar sua superfície.





Figura 4.1: Fotografia do filme de carbono delaminando do substrato de vidro (56 mm x 26 mm).

Entre os possíveis motivos responsáveis por essa falta de adesão do filme pode-se citar a deposição em substrato sem aquecimento, de maneira que as primeiras monocamadas de filmes formados pelos átomos ejetados do alvo foram resfriadas bruscamente em contato com o substrato que estava à temperatura ambiente. Como o vidro é um material muito estável, seria necessária elevada energia para produzir ligações químicas fortes com a camada do filme em formação. Isso é atenuado pelo fato de a superfície do vidro ser relativamente polida dificultando a adesão devido à interligação ou ancoramento mecânico. Outro possível motivo, e talvez o principal, é que os filmes depositados eram bem espessos (em torno de 600 nm) de forma que a força interfacial provocada pela tensão compressiva devido à diferença do coeficiente de dilatação térmica do vidro e do filme de carbono era maior do que a força de ligação entre o filme e o substrato.

Os filmes que não delaminaram logo após a sua retirada da câmara de deposição, passaram pelo processo de corrosão e verificou-se que algumas amostras, após a corrosão dos filmes, demoravam mais para delaminar e, em alguns casos, a região do filme que passou pelo processo de corrosão não delaminou, como mostra a Figura 4.2. Este fato foi atribuído à diminuição da espessura do filme e dessa forma foi possível realizar as análises desses filmes.

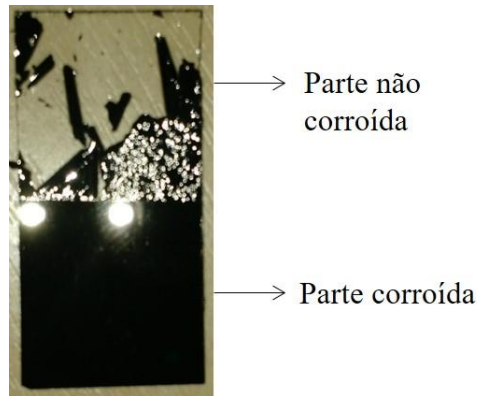


Figura 4.2: Fotografia de uma amostra (14 mm x 26 mm) mostrando a parte não corroída (delaminada) e a parte corroída (não delaminada).

Para tentar solucionar o problema de adesão foram testadas algumas medidas como:

- 1- Limpeza do substrato a plasma visando a criação de uma micro rugosidade superficial.
- 2- Deposição do filme com substrato aquecido (400°C).
- 3- Deposição com substrato aquecido (400°C) seguido de tratamento térmico após a deposição (400°).

No entanto, nenhuma dessas medidas resolveu efetivamente o problema de adesão. Então, foi decidido diminuir a espessura dos filmes para a obtenção da aderência desejada, até porque essa escolha também aumentaria a transparência dos filmes assim como possibilitaria a diminuição da sua resistência à corrente elétrica o que favoreceria a sua aplicação em contra eletrodos de células DSSC.

Nesse contexto, as análises de perfilometria e DRX foram realizadas nos filmes sem os tratamentos térmicos. Já as análises no MEV foram realizadas para todas as condições preliminares de deposição (com e sem tratamento térmico durante a deposição; com e sem limpeza a plasma do substrato). Essas análises foram realizadas logo em seguida da retirada dos filmes das câmaras de processo, antes que estes viessem a delaminar.

A partir dos valores de espessura dos filmes após a deposição foi estimada uma taxa de deposição de 10 nm/min. As taxas de corrosão dos filmes para as diferentes condições de corrosão utilizadas são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores das taxas de corrosão para cada condição

Condições	Taxas de corrosão (nm/min)
H <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub>	42
O <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub>	110
Ar+SF <sub>6</sub>	38

A seguir são apresentados os resultados obtidos por MEV da morfologia superficial dos filmes com e sem tratamento térmico depositados em substratos que passaram por processos de limpeza convencional e a plasma.

As Figura 4.3 e Figura 4.4 apresentam micrografias da superfície dos filmes depositados em substratos de vidro a) a temperatura ambiente e b) aquecidos a 400°C. Em cada caso são apresentadas imagens da superfície do filme sobre o substrato de vidro a) sem limpeza a plasma e b) com limpeza a plasma. A comparação também é feita para amostras que foram depositadas na mesma posição do porta-substrato para evitar eventuais diferenças estruturais ou de espessura dos filmes devido a efeitos de não uniformidade na região do porta-substrato.

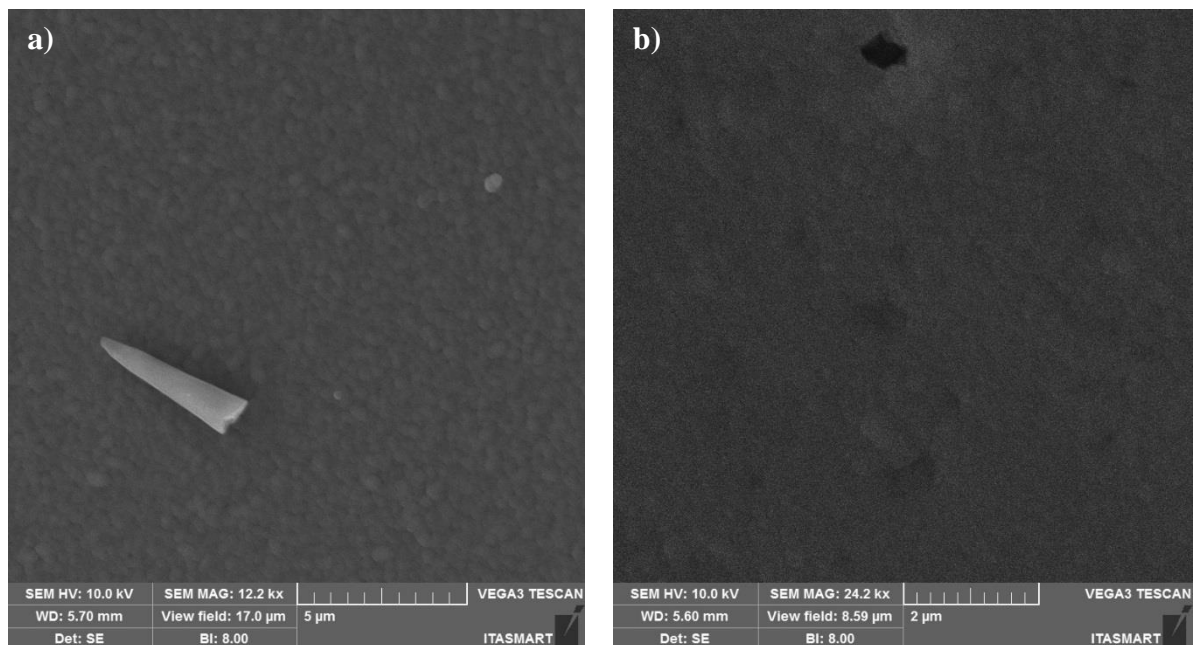


Figura 4.3: Micrografias obtidas por MEV dos filmes depositados em substratos a) a temperatura ambiente sem limpeza a plasma e b) aquecido (400°C) e com limpeza a plasma (posição 1 do porta-substratos).

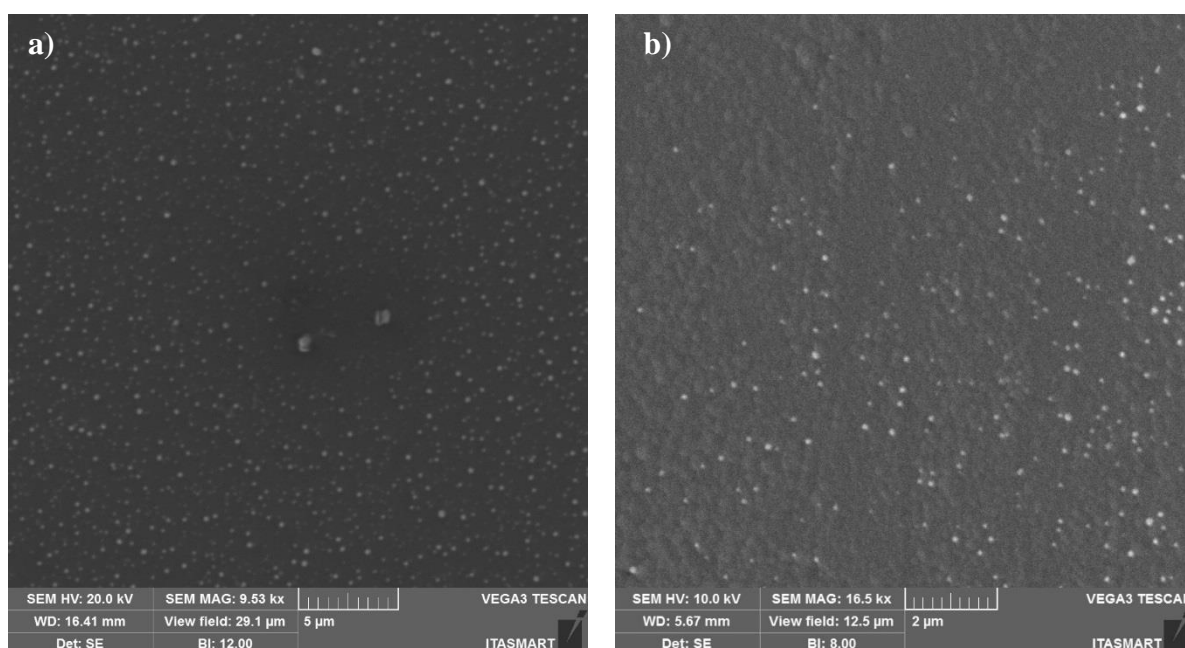


Figura 4.4: Micrografias obtidas por MEV dos filmes depositados em substratos a) a temperatura ambiente sem limpeza a plasma e b) aquecido ( $400^{\circ}\text{C}$ ) com limpeza a plasma (posição 2 do porta-substratos).

Os filmes depositados a temperatura ambiente apresentaram uma estrutura com característica granular com o tamanho desses grânulos ligeiramente maior do que no caso dos filmes depositados a  $400^{\circ}\text{C}$ . O motivo para a ocorrência desses grãos maiores pode ser devido à falta de mobilidade das espécies (íons, partículas neutras energéticas e aglomerados) de carbono que chegam na superfície do filme em crescimento devido à baixa temperatura. Já no caso do substrato aquecido, estas partículas possuem uma maior mobilidade superficial fazendo com que o filme crescido apresente um aspecto de menor rugosidade com grânulos menores.

As imagens da Figura 4.4 apresentam pequenos pontos brancos na superfície dos filmes. Pelo aspecto desses pontos, três possíveis razões podem ser atribuídas para a existência deles. A primeira é que o carbono pulverizado do alvo e depositado no substrato teve um ordenamento preferencial em volta de algum tipo de sujeira presente no substrato, como partículas de poeira por exemplo, que depositaram sobre a superfície do substrato após a limpeza, uma vez que toda manipulação dos substratos e amostras não foi realizada em ambiente de sala limpa. A segunda possível razão é que esses pontos podem ser furos no filme causados devido aos arcos elétricos formados quando a fonte de tensão estava com problema. Por último, a terceira possível razão para a existência desses pontos seria o fato de aglomerados de átomos de carbono com alta energia ejetados do alvo retirarem parte do filme já formado ao se chocarem com o mesmo.

De uma maneira geral, não foi observada uma diferença significativa (exceto o tamanho da granulometria superficial) entre as deposições efetuadas a temperatura ambiente e a 400°C, assim como com o substrato submetido apenas à limpeza convencional e a plasma. Dessa forma, por questão de simplicidade, optou-se por fazer as deposições à temperatura ambiente e fazer apenas a limpeza convencional dos substratos.

Também foi realizado um estudo para ver qual seria a melhor combinação dos gases Ar e SF<sub>6</sub> para a texturização a plasma. As imagens da Figura 4.5 apresentam as micrografias das amostras corroídas com SF<sub>6</sub> puro e com a mistura com argônio.

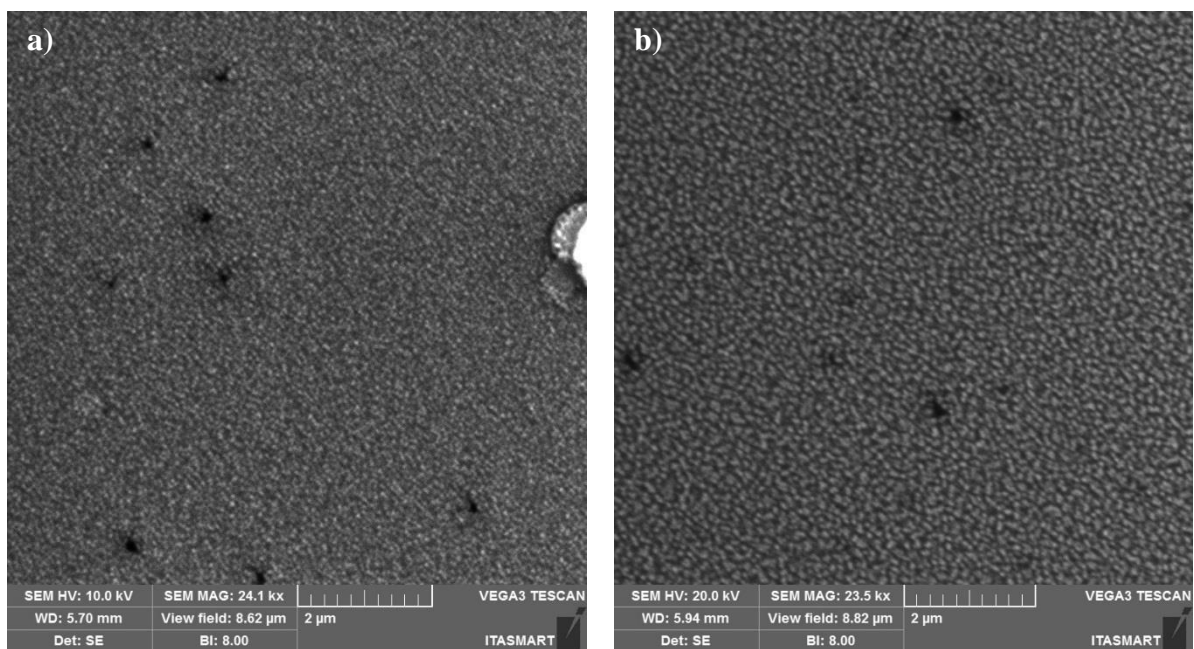


Figura 4.5: Micrografias do filme de carbono depositado por 60 min. após a corrosão em plasma de a) SF<sub>6</sub> durante 5 min. e de b) Ar + SF<sub>6</sub> (1:½) durante 10 min.

É importante salientar que os tempos das corrosões foram diferentes porque a taxa de corrosão apenas com o SF<sub>6</sub> era maior do que com a mistura. A superfície do filme de carbono corroído em plasma com a mistura gasosa Ar+SF<sub>6</sub> apresentou uma maior rugosidade aparente e uma melhor texturização da superfície indicando que a corrosão atingia maiores profundidades deixando uma estrutura com um aspecto possivelmente mais colunar do que no caso da corrosão em plasma de SF<sub>6</sub> puro.

Esta melhora na texturização da superfície pode ser atribuída ao duplo processo de corrosão consistindo de uma pulverização devido ao bombardeamento com íons de argônio e

ao processo reativo das espécies a base de flúor com o carbono formando espécies do tipo  $CF_x$  voláteis. Baseado nestes resultados, decidiu-se realizar as corrosões utilizando plasmas da mistura gasosa  $Ar+SF_6$ . A Tabela 4.2 apresenta os valores da composição dos filmes corroídos em plasmas de  $SF_6$  e  $Ar+SF_6$  obtidos por EDX.

Tabela 4.2: Composição elementar dos filmes de carbono obtida por EDX após o processo de corrosão em plasmas de  $SF_6$  e  $Ar+SF_6$ .

<b>Elementos</b>	<b><math>SF_6</math> % atômica</b>	<b><math>Ar+SF_6</math> % atômica</b>
C	66,1	79,5
O	24,3	11,5
Si	5,4	5,6
Na	2,6	1,9
Ca	0,7	0,6
F	0,4	0,5
Mg	0,5	0,4

A presença de oxigênio em uma concentração relativamente elevada nos filmes é oriunda principalmente pelo vapor d'água adsorvido nas paredes do reator e que se desprende durante o processo de deposição devido ao aquecimento produzido pelo plasma. A presença de Silício (Si), de sódio (Na) e de cálcio (Ca) é devido ao sinal proveniente do substrato de vidro uma vez que o filme de carbono é relativamente fino e o feixe de elétrons atinge o substrato. A presença de flúor (F) é devido a contaminação da superfície do filme em função da utilização do  $SF_6$  como um dos gases na corrosão do filme.

O filme corroído em plasma de  $Ar+SF_6$  apresenta uma maior quantidade de carbono e menor quantidade de oxigênio do que o filme corroído em plasma de  $SF_6$ , indicando que o plasma de  $Ar+SF_6$  apresentou uma maior eficiência na eliminação do oxigênio ligado ao filme de carbono durante o processo de corrosão. Os efeitos que levaram a isto não foram estudados em profundidade, mas esse resultado pode estar associado ao efeito do bombardeamento dos íons de argônio, que também contribuiria para a explicação da melhor texturização da superfície que apresentou um formato mais colunar observado na Figura 4.5. De qualquer forma, filmes de carbono com baixo teor de oxigênio possuem propriedades elétricas que são mais apropriadas para aplicação em DSSCs.

Deve-se salientar aqui que de um modo geral, com exceção de alguns equipamentos mais sofisticados, EDX não é a melhor técnica para a análise composicional de elementos leves como o carbono e o oxigênio. Portanto, as concentrações obtidas para estes elementos podem diferenciar um pouco de análises quantitativas realizadas por técnicas com maior sensibilidade a detecção destes elementos.

As Figura 4.6 e Figura 4.7 apresentam micrografias obtidas por MEV e AFM, respectivamente, de filmes de carbono após corrosão em plasma de  $H_2+SF_6$  durante cinco minutos. Estas micrografias constataam que os filmes de carbono corroídos com plasma em atmosfera de  $H_2+SF_6$  também apresentam um padrão de nanoestruturas colunares e assim uma grande área superficial. Este tipo de estrutura superficial possivelmente ampliaria a interação do filme com o eletrólito de uma DSSC. Maiores detalhes desses filmes são apresentados na seção 4.2.

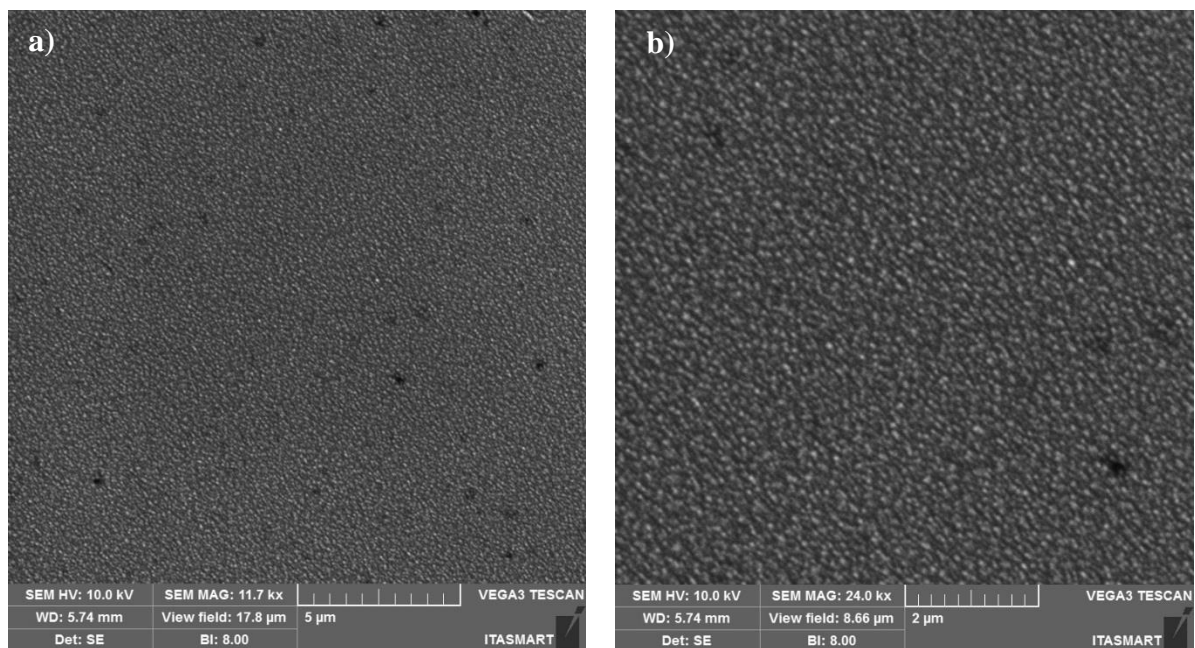


Figura 4.6: Micrografias obtidas por MEV do filme corroído com plasma de  $H_2+SF_6$  com a) aumento de 11700X e com b) aumento de 24000X.

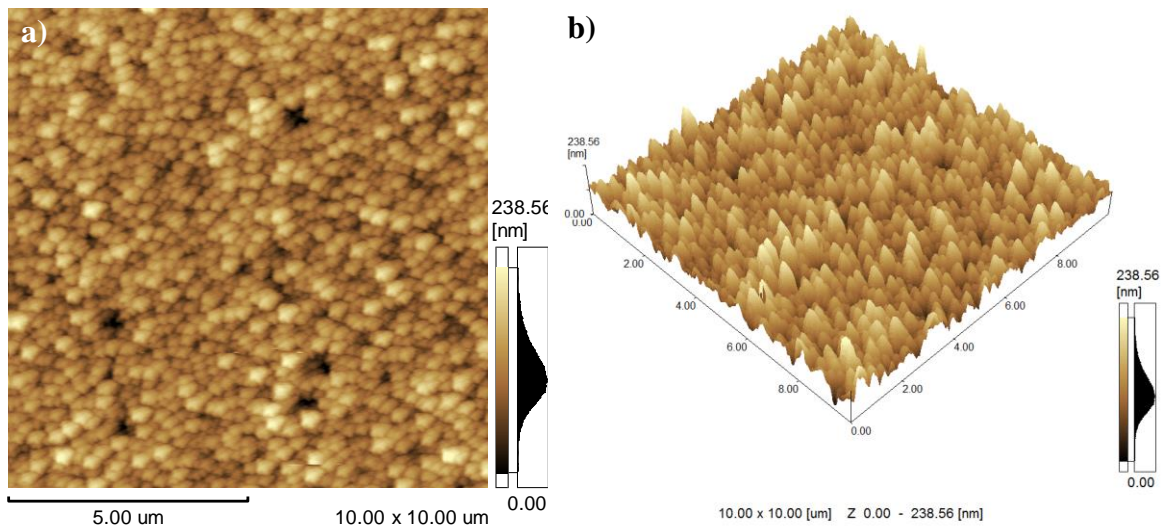


Figura 4.7: Micrografia obtida por AFM dos filmes corroídos com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  em a) imagem 2D e b) em imagem 3D.

A Figura 4.8 apresenta imagens da amostra corroída em plasma de  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ . Neste caso, a corrosão apenas evidenciou os grãos, se comparados com os grãos antes do processo de corrosão (ver Figura 4.3 a)).

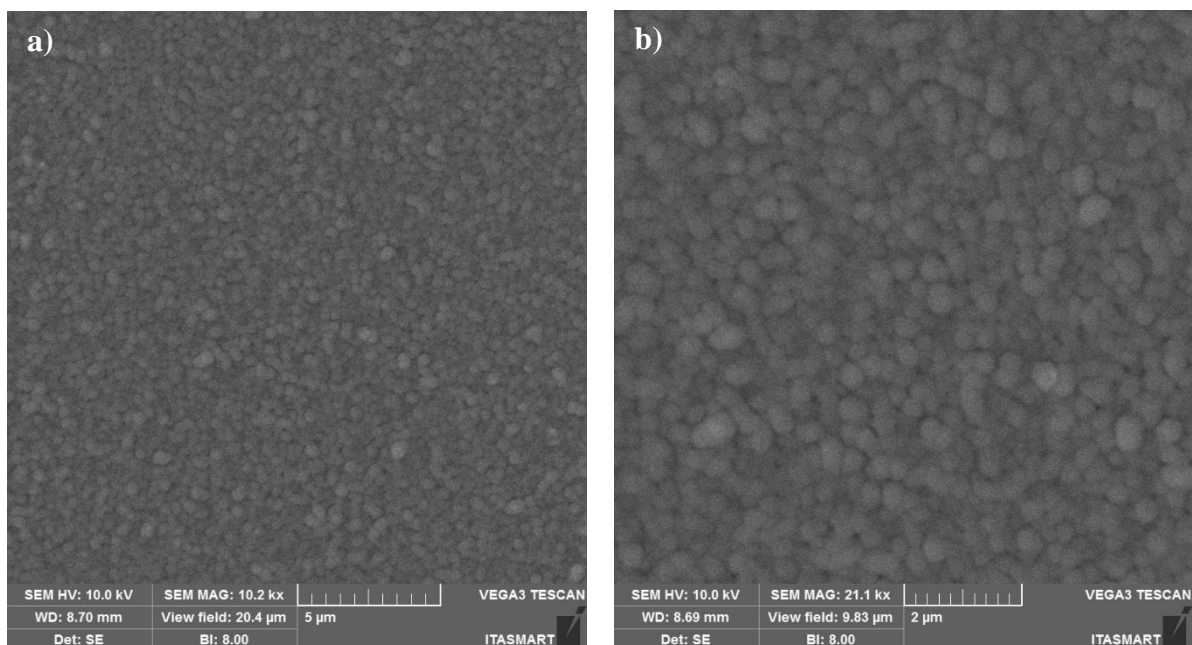


Figura 4.8: Micrografias obtidas por MEV dos filmes corroídos com  $\text{O}_2+\text{SF}_6$  a) com um aumento de 10000X e b) com um aumento de 21100X.



A partir de espectros XPS de varredura (ampla faixa) (não apresentados) das amostras de carbono após a texturização em plasmas de  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ , pôde-se obter a composição elementar para as amostras corroídas em cada uma dessas condições. Essa composição é resumida na Tabela 4.3.

A amostra corroída em plasma de  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  apresentou uma concentração de F maior do que a amostra corroída com  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ . Isso provavelmente indica que a corrosão com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$ , como o átomo de hidrogênio é leve, o bombardeamento deste átomo na superfície da amostra não causou uma pulverização significativa. Já a corrosão com  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ , como o átomo de oxigênio é mais pesado, o seu bombardeamento é mais eficiente na retirada dos compostos da corrosão a base de flúor. Outra possibilidade, pode ser que a quantidade de flúor ou radicais contendo flúor disponível na fase gasosa sejam relativamente diferentes em cada plasma, e que essas espécies no caso do plasma de  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  sejam mais reativas com a superfície do filme em corrosão. Essa diferença na concentração de flúor na superfície faz com que a concentração de carbono também seja diferente. Com relação à concentração de O e S, a diferença na concentração desses dois elementos para os dois tratamentos é relativamente pequena com um teor de oxigênio relativamente maior para a amostra corroída com  $\text{O}_2+\text{SF}_6$  como se esperava. No entanto, estas análises foram muito superficiais e para um melhor entendimento dos efeitos da composição superficial destes filmes após o tratamento a plasma um estudo mais detalhado deve ser realizado.

Tabela 4.3: Porcentagens atômicas obtidas por XPS para a amostra corroída com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ .

<b>Elementos</b>	<b><math>\text{H}_2+\text{SF}_6</math> % atômica</b>	<b><math>\text{O}_2+\text{SF}_6</math> % atômica</b>
C1s	57,0	74,6
O1s	13,4	16,6
F1s	23,1	2,7
S2p	1,0	0,6

As Figura 4.9 e Figura 4.10 apresentam os espectros XPS de alta resolução para o C1s, O1s, F1s e S2p e suas deconvoluções para as amostras corroídas em plasmas de  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ , respectivamente. As Tabela 4.4 e Tabela 4.5 apresentam a relação entre os picos, a

energia de ligação e as fórmulas químicas atribuídas às energias encontradas para as deconvoluções dos picos para a amostra corroída com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2+\text{SF}_6$ , respectivamente.

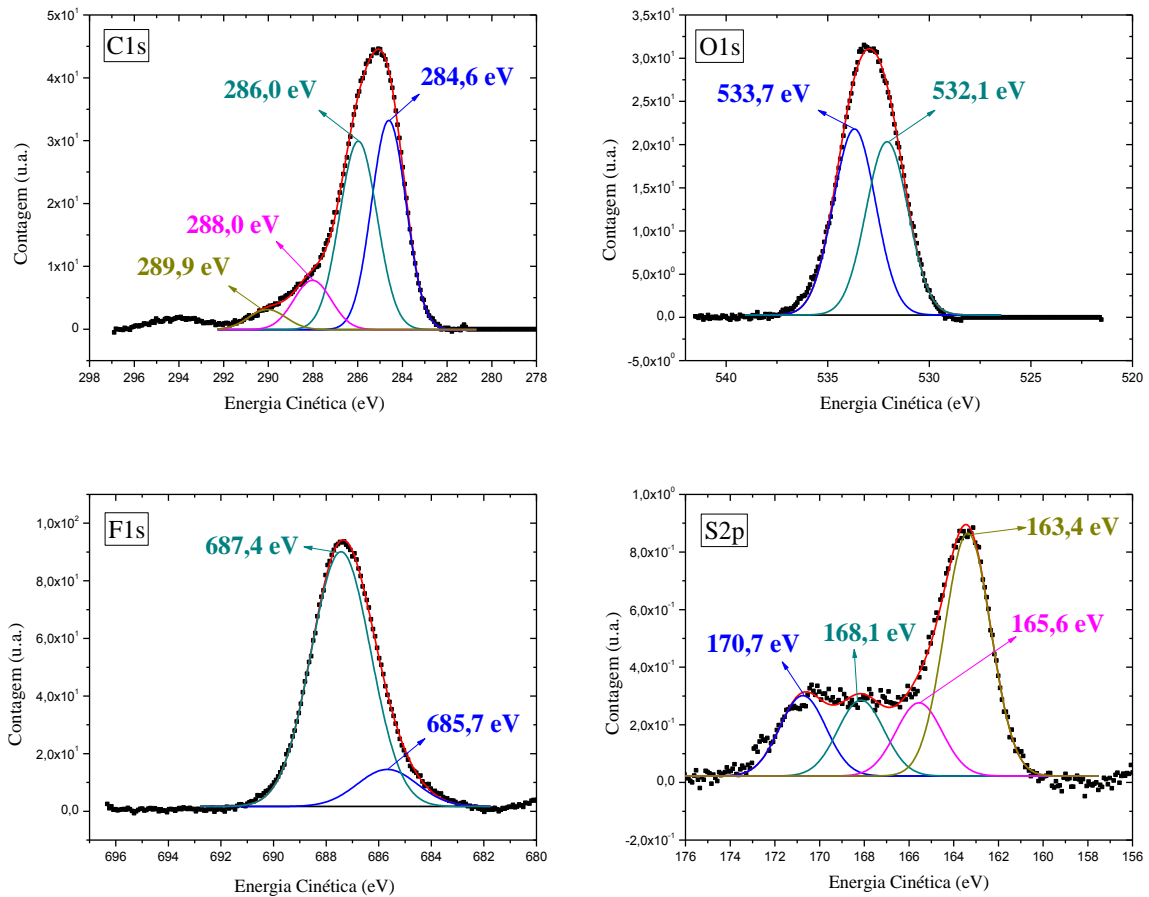


Figura 4.9: Espectros de alta resolução para a amostra corroída com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$ . Os picos das deconvoluções para cada elemento são apresentados com suas respectivas energias de ligações.

Tabela 4.4: Relação entre os picos, energia de ligação e fórmulas químicas atribuídas para a amostra corroída com  $H_2+SF_6$ .

Picos	Energia de ligação (eV)	Fórmula química	Referências
C1s	284,6	C (Grafite)	WAGNER et al, 1978
	286,0	$(-C_6H_2(CH_3)_2O-)_n$	BHATIA et al, 1992
	288,0	$C_6H_5OC(O)CH_2(O)(CF_2)_3CH_2(O)C(O)OC_6H_5$	CLARK et al, 1980
	289,9	$H_2C_2O_4$	GELIUS et al, 1970
O1s	532,1	$(-CH_2CH(C(O)CH_3)-)_n$	JORDAN et al, 1987
	533,7	$(-CH_2C(CH_3)(C(O)OCH_2(CF_2)_4CF(CF_3)CF_3)-CH_2C(CH_3)(C(O)OCH_2(CF_2)_7F)-)_n$	KASSIS et al, 1994
F1s	685,7	$MgF_2$	NEFEDOV et al, 1974
	687,4	$[P(C_6H_4F)_3]$	HOSTE et al, 1979
S2p	163,4	$HS(CH_2)_{21}CH_3$	BAIN et al, 1989
	165,6	$(C_6H_5)_2SO$	SU; FALLER, 1974
	167,8	$(-C_6H_4S(O)_2C_6H_4O-)_n$	SETIAWAM et al, 1985
	170,7	$H_2S$	SODHI et al, 1986

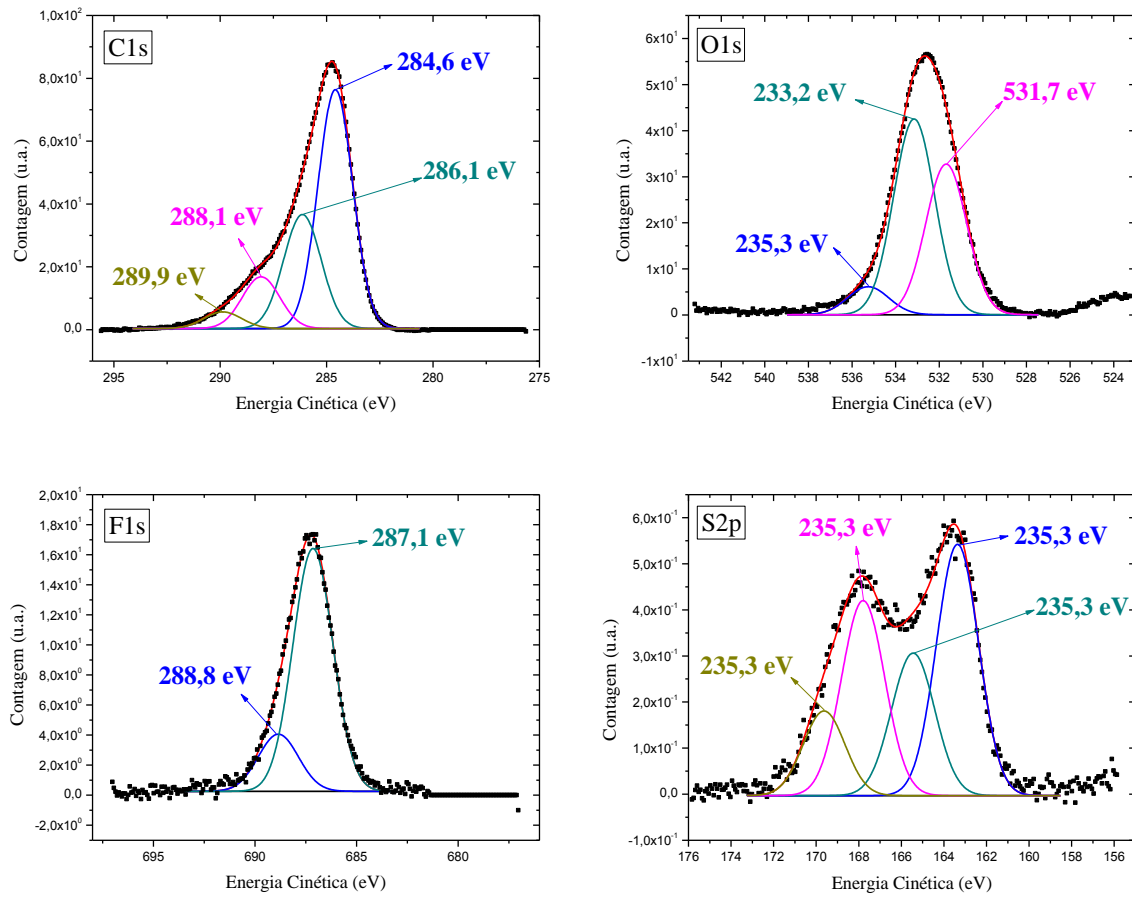


Figura 4.10: Espectros de alta resolução para a amostra corroída com  $O_2+SF_6$ . Os picos das deconvoluções para cada elemento são apresentados com suas respectivas energias de ligações.

Tabela 4.5: Relação entre os picos, energia de ligação e fórmulas químicas atribuídas para a amostra corroída com  $O_2+SF_6$ .

Picos	Energia de ligação (eV)	Fórmula química	Referências
C1s	284,6	C (Grafite)	WAGNER et al, 1978
	286,1	(-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -) <sub>n</sub>	CLARK et al, 1988
	288,1	(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CO	CLARK et al, 1980
	289,9	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	GELIUS et al, 1970
O1s	531,7	(-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S(O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-) <sub>n</sub>	PATEL et al, 1988
	533,2	(-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O-) <sub>n</sub>	BHATIA et al, 1992
	535,3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OC(O)CH <sub>2</sub> (O)(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (O)C(O)OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CLARK, 1980
F1s	687,1	(-CHFCH <sub>2</sub> -) <sub>n</sub>	BEAMSON; BRIGGS, 1992
	688,8	(-CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> -) <sub>x</sub> (-CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -) <sub>y</sub>	BEAMSON; BRIGGS, 1992
S2p	163,4	HS(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	BAIN et al, 1989
	165,5	SO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BARANOVSKI et al, 1976
	167,8	(-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S(O <sub>2</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sub>n</sub>	HOPKINS; BADYAL, 1996
	169,6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	WREN et al, 1979

A Figura 4.11 apresenta os difratogramas de raios-X para um filme antes e depois do processo de corrosão com  $SF_6$ . Em ambos os casos os espectros apresentados são característicos de filmes de carbono amorfo. É importante salientar que os alos dos dois espectros são referentes ao plano (002) do grafite.

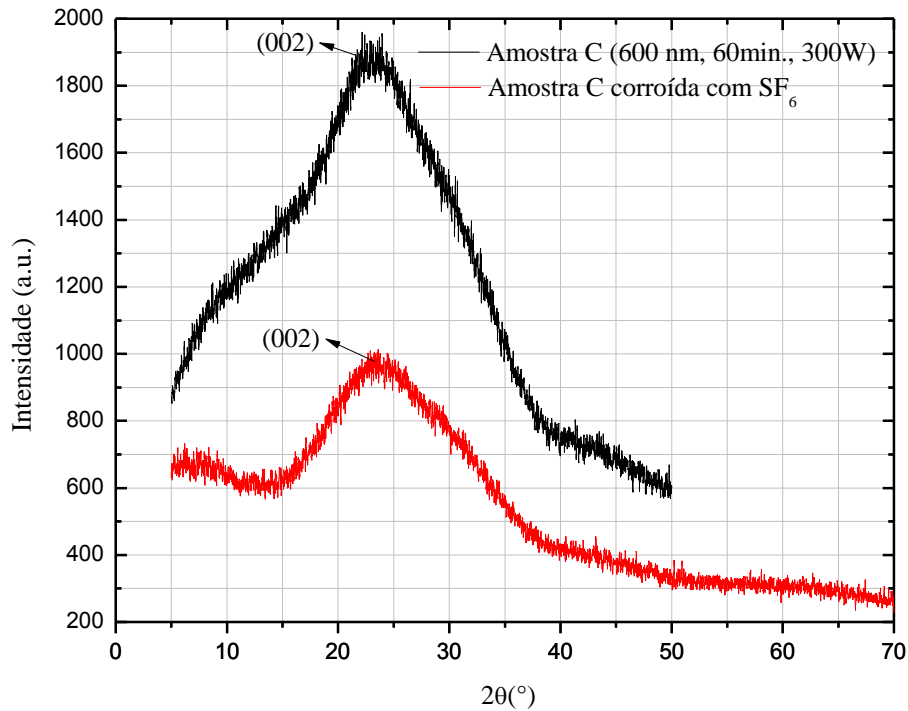


Figura 4.11: Difratoograma raios-X de um filme de carbono antes e depois do processo de corrosão em plasma de SF<sub>6</sub> (depositado em 60 min., 300 W obtendo espessura de 600 nm).

## 4.2 Resultados Utilizando as Condições Estabelecidas

Baseados nos resultados preliminares discutidos na seção 4.1, foram estabelecidos os parâmetros de deposição e de corrosão visando a melhoria na adesão, transparência e resistividade dos filmes. Essas condições estão resumidas nas Tabela 3.2 e Tabela 3.4, respectivamente. Nesta seção, são apresentados os resultados dos filmes depositados e corroídos utilizando esses parâmetros estabelecidos.

### 4.2.1 Análises Morfológica e Topográfica dos Filmes

As Figura 4.12 a Figura 4.18 apresentam as imagens obtidas por AFM de filmes de carbono produzidos em cinco condições de corrosão.

De uma maneira geral, o padrão morfológico das nanoestruturas dos filmes ficou bastante parecido levando em consideração que todos eles tiveram como característica principal

grãos arredondados. Por meio do *software* de análises de partículas (versão 3.74) do próprio AFM puderam-se obter parâmetros relativos à rugosidade de cada amostra. Foram realizadas análises em diferentes regiões representativas de cada amostra e foi constatado que esse padrão morfológico está presente em toda a amostra, havendo apenas o aparecimento de algumas estruturas em forma de filamento, como na Figura 4.12, e algumas protuberâncias como na Figura 4.16. Essas estruturas apareceram em todas as amostras, independentemente de terem passado ou não por tratamento térmico e texturização a plasma, o que pode estar relacionado a fatores diversos, como a algum tipo de sujeira presente na câmara ou no substrato antes da deposição, ou até mesmo a um possível ordenamento preferencial dos grãos de carbono durante a deposição.

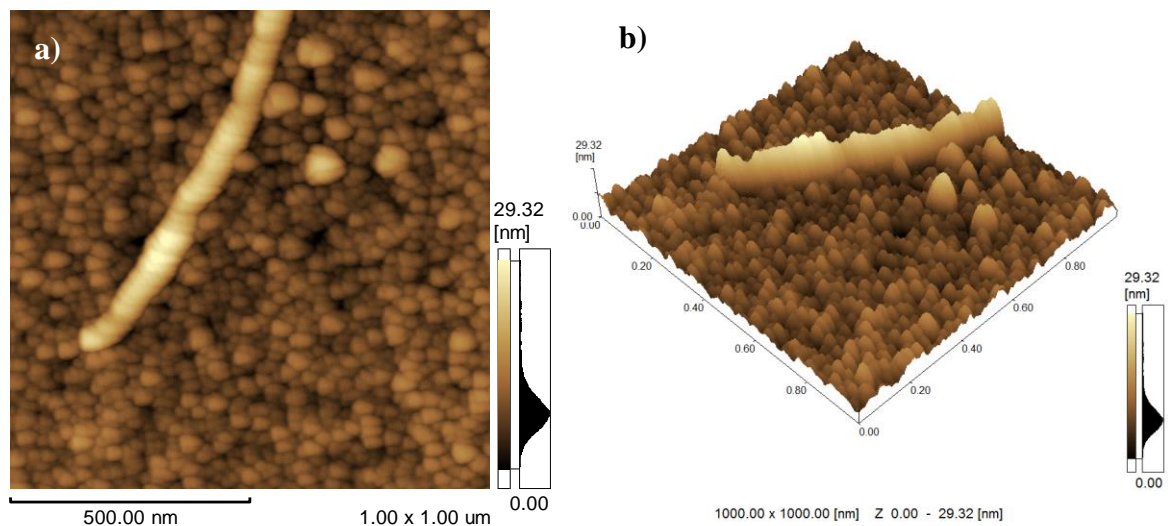


Figura 4.12: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado sem tratamento térmico e sem corrosão. Amostra C.

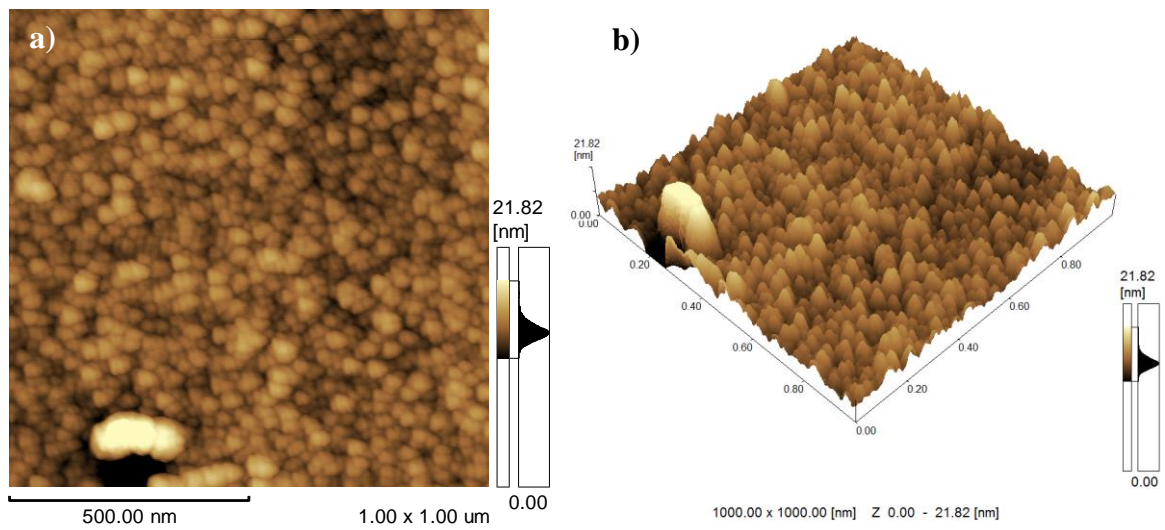


Figura 4.13: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e com tratamento térmico a 600°C. Amostra CTT.

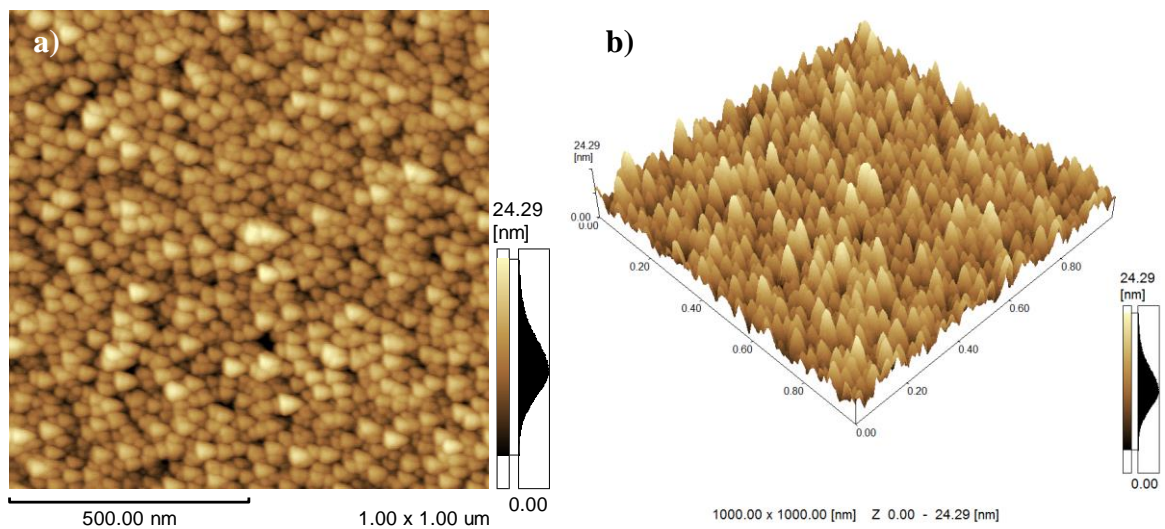


Figura 4.14: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a 600°C, e corroído em plasma de  $H_2+SF_6$  por 30 seg. Amostra CTT-H2-30.



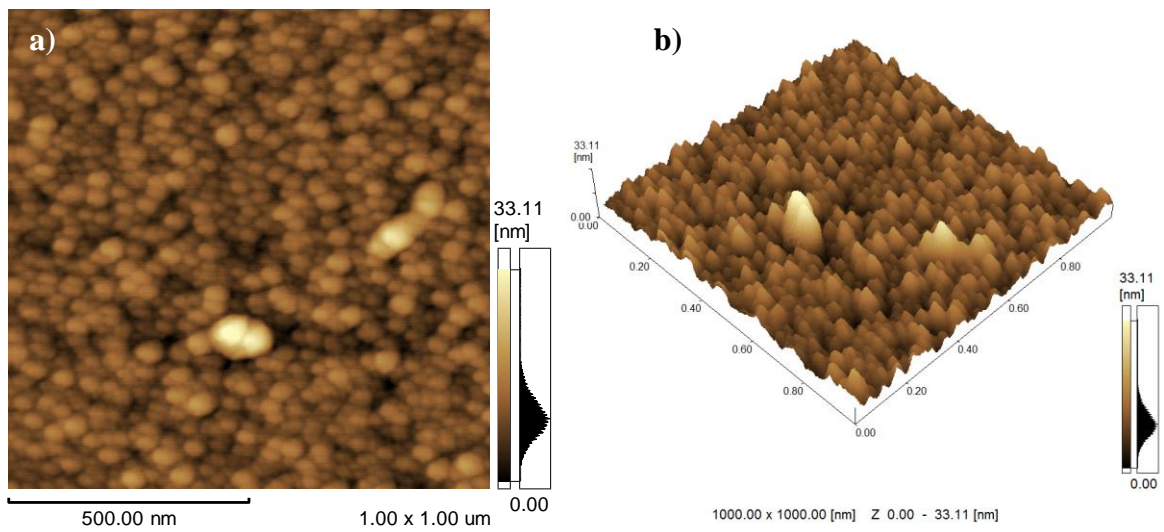


Figura 4.15: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a  $600^{\circ}\text{C}$ , e corroído em plasma de  $\text{H}_2+\text{SF}_6$  por 45 seg. Amostra CTT-H2-45.

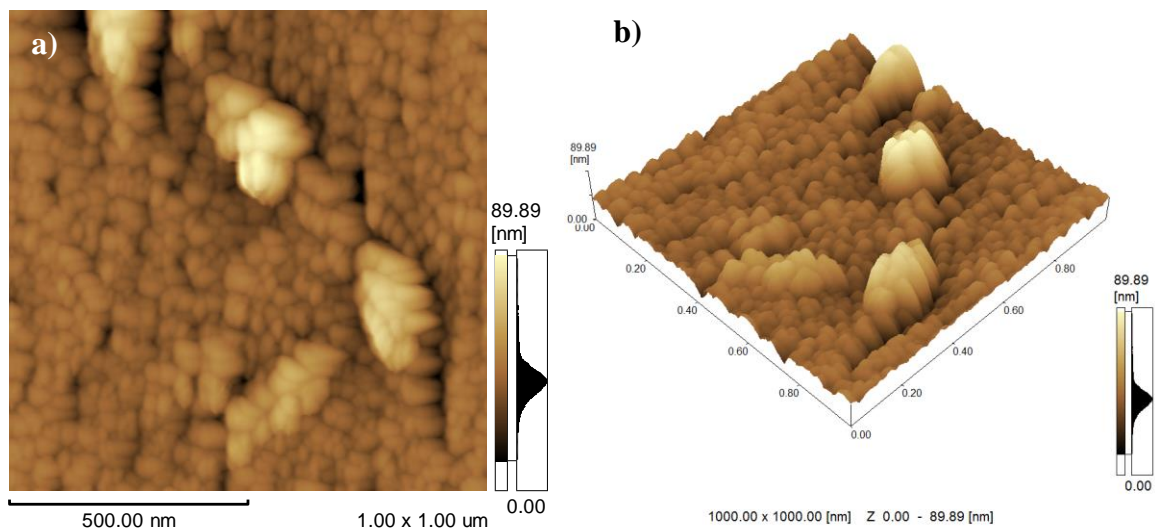


Figura 4.16: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a  $600^{\circ}\text{C}$ , e corroído em plasma de  $\text{Ar}+\text{SF}_6$  por 14 seg. Amostra CTT-Ar-14.

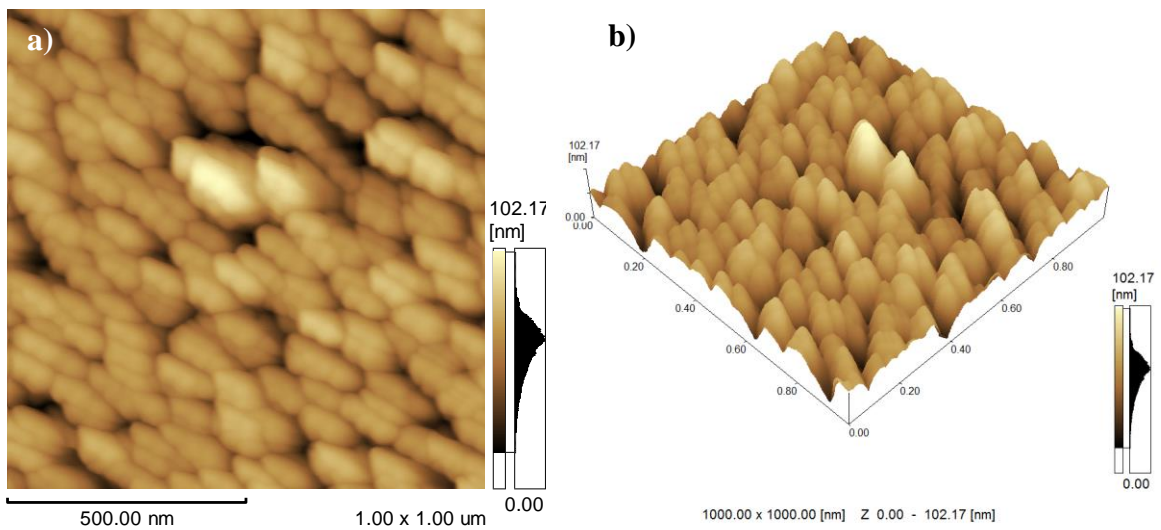


Figura 4.17: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a  $600^{\circ}\text{C}$ , e corroído em plasma de  $\text{Ar}+\text{SF}_6$  por 28 seg. Amostra CTT-Ar-28.

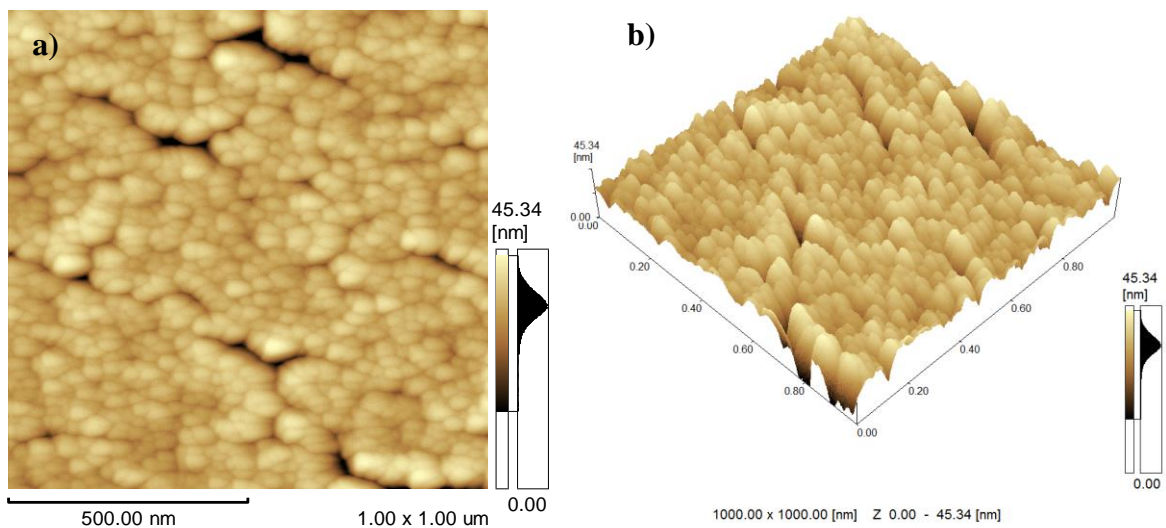


Figura 4.18: Micrografias a) em 2D e b) em 3D obtidas por AFM do filme de carbono depositado e tratado termicamente a  $600^{\circ}\text{C}$ , e corroído em plasma de  $\text{O}_2+\text{SF}_6$  por 6 seg. Amostra CTT-O2-6.

Os valores dos parâmetros de rugosidade e do raio médio dos grãos podem ser visualizados na Tabela 4.6. Esses valores correspondem à média dos dados de três regiões de

cada amostra. Os dados foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk ( $p=0,05$ ) e as médias comparadas por análise de variância (ANOVA), utilizando o teste não paramétrico de Tukey/Levenne ( $p=0,05$ ) para contemplar também dados que não satisfizeram o teste de normalidade. As áreas superficiais das imagens obtidas também são mostradas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores de rugosidade (Ra, Rz e Rms), raio médio dos grãos das amostras e área superficial das imagens obtidas.

Amostras	Ra (nm)	Rz (nm)	Rms (nm)	Raio médio dos grãos (nm)	Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ )
C	2,2 $\pm$ 0,3	11 $\pm$ 4	2,9 $\pm$ 0,7	14 $\pm$ 6	1,05
CTT	2,8 $\pm$ 0,2	18 $\pm$ 1	3,8 $\pm$ 0,3	18 $\pm$ 7	1,06
CTT-H2-30	2,1 $\pm$ 0,1	20 $\pm$ 11	2,8 $\pm$ 0,4	15 $\pm$ 5	1,14
CTT-H2-45	2,9 $\pm$ 0,1	14 $\pm$ 1	3,7 $\pm$ 0,1	17 $\pm$ 7	1,08
CTT-O2-6	4,1 $\pm$ 0,3	30 $\pm$ 3	5,7 $\pm$ 0,5	17 $\pm$ 7	1,19
CTT-Ar-14	5,6 $\pm$ 1,3	41 $\pm$ 13	8,2 $\pm$ 2,4	19 $\pm$ 7	1,19
CTT-Ar-28	11 $\pm$ 1	51 $\pm$ 7	14 $\pm$ 1	28 $\pm$ 9	1,37

Parâmetros de rugosidade comumente utilizados para avaliar a textura de uma superfície são: o Ra, que corresponde à média aritmética das alturas dos picos e profundidades dos vales em relação à uma linha média da superfície, o Rz que corresponde à distância vertical média dos cinco picos mais altos aos cinco vales mais profundos e o Rms (*Roughness Root Mean Squared*) que corresponde à raiz quadrática média das alturas dos picos e profundidades dos vales em relação à uma linha média. O parâmetro Ra é o mais utilizado levando-se em conta que oferece um comportamento médio da textura, porém, ocultando detalhes particulares muito pronunciados da amostra, como um pico muito alto ou um vale muito profundo, por exemplo. Por isso, o parâmetro Rz seria o mais apropriado no caso da amostra conter picos e vales relativamente acentuados. Já o parâmetro Rms é correspondente ao desvio padrão em relação à linha média traçada no perfil da amostra (ver Figura 4.19), onde a soma das áreas cheias acima da linha horizontal é igual à soma das áreas vazias abaixo.

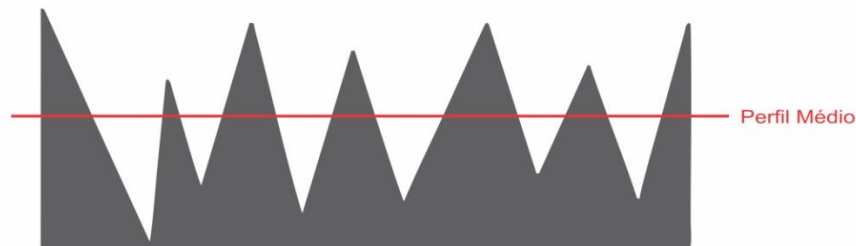


Figura 4.19: Representação da linha de perfil médio para o cálculo de rugosidade de uma superfície.

Para um melhor entendimento e levando-se em conta as etapas do trabalho – deposição, tratamento térmico e corrosões – a discussão desses resultados de AFM foi realizada levando-se em conta as seguintes comparações:

- 1<sup>a</sup>: Comparação entre a amostra C e a amostra CTT.
- 2<sup>a</sup>: Comparação entre a amostra CTT e as amostras CTT-H2-30 e CTT-H2-45.
- 3<sup>a</sup>: Comparação entre a amostra CTT e a amostra CTT-O2-6.
- 4<sup>a</sup>: Comparação entre a amostra CTT e as amostras CTT-Ar-14 e CTT-Ar-28.

A amostra CTT-O2-12 foi analisada, porém, as imagens adquiridas não se mostraram adequadas para a comparação, por isso, os seus resultados não constam nessa discussão. Mesmo assim, mediante às análises dos resultados da amostra CTT-O2-6, pôde-se ter conhecimento da influência dessa condição de corrosão ( $O_2+SF_6$ ) nos filmes de carbono.

É sabido que todas as combinações de gases para o processo de texturização ( $H_2+SF_6$ ,  $O_2+SF_6$  e  $Ar+SF_6$ ) tiveram em comum a presença do gás  $SF_6$  (fluxo=5 sccm). Por isso, é evidente que a diferença nos resultados se deu por conta dos gases que foram combinados com o  $SF_6$  ( $H_2$ ,  $O_2$  e  $Ar$ ). Dessa maneira, essa discussão se concentrará na influência desses gases e não do  $SF_6$ .

Nesse contexto, pode-se observar que a rugosidade média ( $R_a$ ), além dos parâmetros  $R_z$  e  $R_{ms}$ , aumentou na amostra CTT em relação à amostra C, o que mostra que o tratamento térmico possibilitou um aumento de rugosidade dos filmes de carbono. Pode-se perceber também que os valores dos parâmetros de rugosidade não aumentaram nas amostras CTT-H2-30 e CTT-H2-45 com relação à amostra CTT, o que mostra que essa condição de corrosão ( $H_2+SF_6$ ) não proporcionou um aumento de rugosidade dos filmes de carbono. Isso porque possivelmente os íons de hidrogênio formaram menos grupos  $CH_x$  voláteis com a superfície do

filme de carbono, já que o flúor é o elemento mais eletronegativo e, dessa forma, naturalmente houve uma parcela maior de formação de grupos  $CF_x$ .

Outra possível razão para esse resultado é que o plasma rico em hidrogênio possibilita uma hidrogenação do filme, ou seja, ao invés das espécies  $CH_x$  formadas se desprenderem, elas tendem a ficar adsorvidas no filme. Contudo, mesmo não aumentando a rugosidade, pode-se perceber por meio das Figura 4.14 e Figura 4.15 que o processo de texturização utilizando  $H_2+SF_6$  possibilitou que os grãos da amostra ficassem mais evidentes.

Com relação à amostra CTT-O2-6, houve um aumento significativo nos parâmetros de rugosidade se comparado à amostra CTT. Isso ocorreu devido à facilidade que o  $O_2$  presente no plasma tem de se combinar com o carbono da superfície da amostra e formar assim espécies  $CO_x$  voláteis, as quais foram desorvidas da superfície do filme proporcionando uma maior rugosidade. Além disso, como o átomo de oxigênio é consideravelmente mais pesado, se comparado com o hidrogênio, a pulverização da superfície do filme devido ao bombardeamento desse átomo também contribuiu para o aumento da rugosidade da amostra CTT-O2-6.

Por fim, as amostras CTT-Ar-14 e CTT-Ar-28 apresentaram um aumento de rugosidade maior ainda em relação às anteriores. Isso porque nessa condição de corrosão ( $Ar+SF_6$ ) além da corrosão química proporcionada pelo gás  $SF_6$  existe também a corrosão física proporcionada pelo gás Ar. A amostra corroída com o tempo de 28 segundos apresentou rugosidade média ( $Ra=11,4$  nm) duas vezes maior que a amostra corroída por 14 segundos ( $Ra=5,0$  nm) o que indicou que a rugosidade apresentou um comportamento relativamente proporcional ao tempo de corrosão. Neste caso, a ação do ataque físico (*sputtering*) proporcionado pelo gás Ar além do fato de o plasma gerado nessa condição ser mais denso em relação ao gerado nas outras condições deve ter desempenhado um papel importante nesta texturização.

Com relação ao tamanho dos grãos, levando-se em consideração os erros devido a pequena quantidade de medidas realizadas, não houve uma variação significativa de uma condição para outra.

Pôde-se observar que os valores das áreas superficiais não tiveram um aumento expressivo de uma condição para outra. Porém, de uma maneira geral, a variação de seus valores seguiu o mesmo comportamento dos valores de rugosidade média  $Ra$  de acordo com cada condição de corrosão a que as amostras foram submetidas.

#### 4.2.2 Análises Microestrutural dos Filmes

A fim de se analisar a microestrutura e a composição química dos filmes de carbono produzidos, foram realizadas análises de espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Todas as amostras foram analisadas por espectroscopia Raman. A fim de eliminar possíveis erros devido a não uniformidade dos filmes, foram feitas três medidas (em diferentes pontos) em cada amostra e os resultados apresentados são baseados no valor médio dessas medidas. As discussões dos resultados se basearam nas medidas da razão da intensidade das bandas D e G do espectro ( $I_D/I_G$ ), na posição do centro e na largura a meia altura da banda G ( $FWHM_G$ ).

Esses parâmetros foram obtidos após o ajuste de duas curvas gaussianas em cada espectro utilizando o *software* Fityk 0.9.8. Os espectros foram plotados utilizando o *software* OriginPro 8.

A Figura 4.20 apresenta um dos espectros Raman obtido para cada amostra analisada. Esses espectros são característicos de filmes de carbono amorfo e eles apresentam duas bandas típicas: banda D que se localiza aproximadamente em  $1360\text{ cm}^{-1}$  e a banda G que se localiza aproximadamente em  $1560\text{ cm}^{-1}$  (FERRARI; ROBERTSON, 2004). As bandas D e G estão relacionadas à desordem e à grafitação do filme, respectivamente. A banda G ocorre devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações C=C, ou seja, está presente em todas as formas com hibridizações  $sp^2$ . Esses modos ocorrem em todos os sítios  $sp^2$ , seja na forma de cadeias abertas ou acíclicas, ou na forma de anéis. Já a banda D, embora também seja relacionada às hibridizações do tipo  $sp^2$ , é referente ao modo vibracional tipo respiração de anéis. Este modo não ocorre para o grafite monocristalino, ocorre somente quando há uma desordem estrutural (FERRARI; ROBERTSON, 2000). É importante ressaltar que o pico localizado em  $520\text{ cm}^{-1}$  é referente ao substrato de silício (Si).

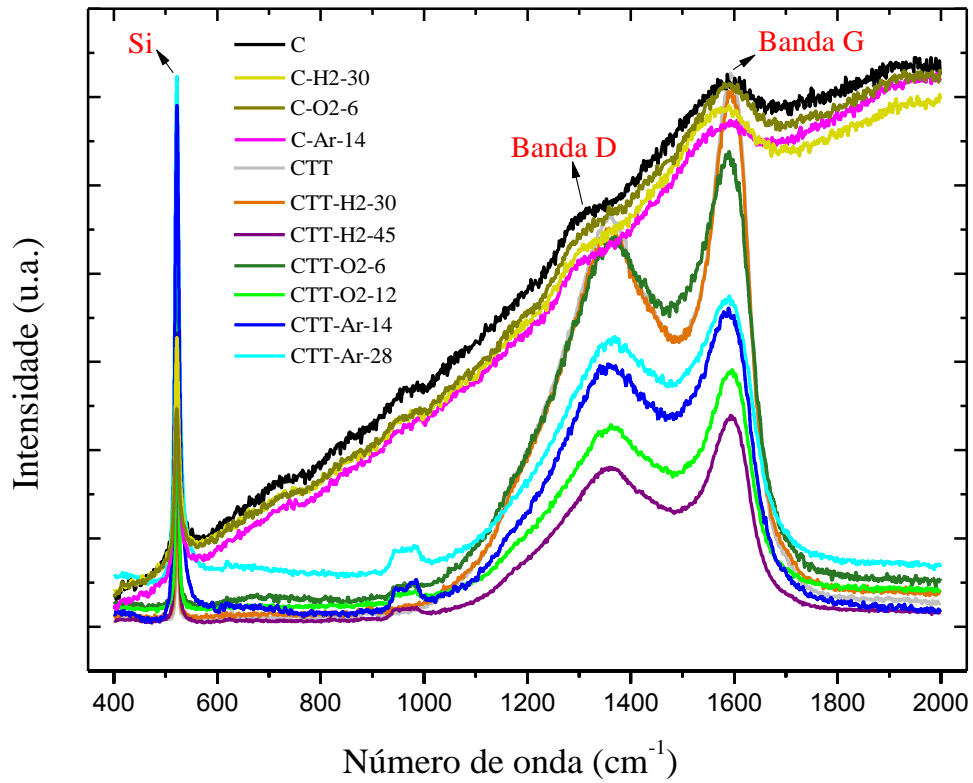


Figura 4.20: Espectros Raman de cada amostra produzida.

A Tabela 4.7 apresenta o valor médio dos parâmetros obtidos após o processo de deconvolução dos três espectros obtidos para cada amostra.

Tabela 4.7: Valores médios da razão  $I_D/I_G$ , das posições do centro e largura a meia altura das bandas D e G ( $FWHM_D$  e  $FWHM_G$ ).

Amostra	Centro da Banda D	Centro da Banda G	$FWHM_D$	$FWHM_G$	$I_D/I_G$
<b>C</b>	1320±24	1555±9	198±34	218±35	0,57±0,10
<b>C-H2-30</b>	1320±10	1552±2	182±20	212±24	0,48±0,02
<b>C-O2-6</b>	1338±7	1562±1	178±6	200±18	0,54±0,01
<b>C-Ar-14</b>	1314±5	1546±1	145±12	216±12	0,46±0,06
<b>CTT</b>	1389±3	1594±1	370±6	78 ±1	0,93±0,01
<b>CTT-H2-30</b>	1392±3	1594±1	365±7	79±1	0,94±0,02
<b>CTT-H2-45</b>	1390±2	1594±1	359±7	80±2	0,91±0,01
<b>CTT-O2-6</b>	1390±2	1589±1	355±3	95±1	1,14±0,01
<b>CTT-O2-12</b>	1388±3	1593±1	347±13	87±2	0,95±0,02
<b>CTT-Ar-14</b>	1392±3	1591±2	365±16	92±3	1,16±0,04
<b>CTT-Ar-28</b>	1387±6	1590±1	322±26	106±5	1,12±0,08

De posse das razões  $I_D/I_G$  para cada amostra, foi criado um gráfico para melhor comparação dos valores obtidos, como mostra a Figura 4.21.

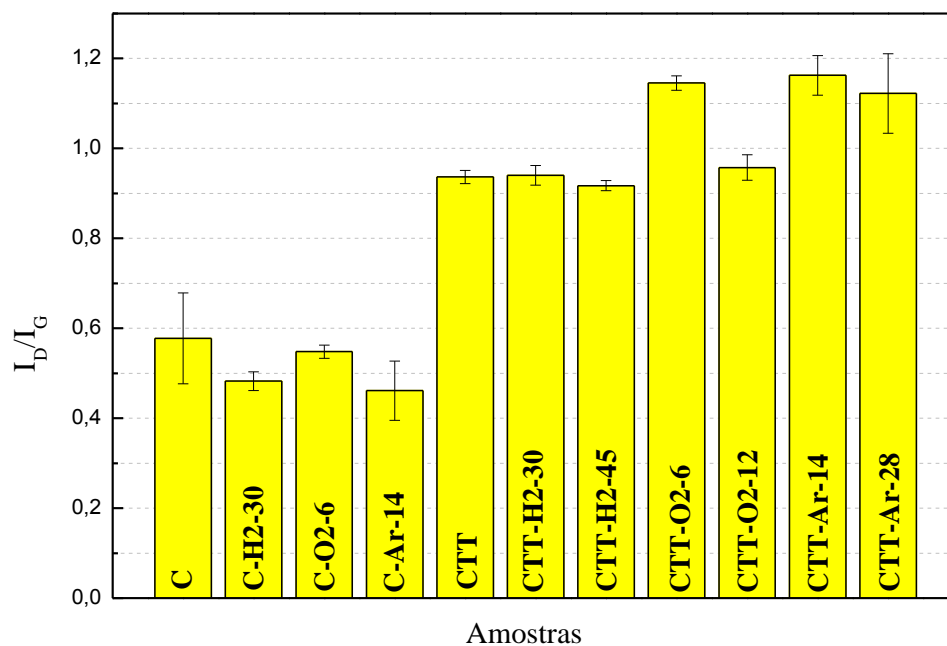


Figura 4.21: Valores da razão  $I_D/I_G$  para cada amostra.



Embora as intensidades dos espectros não devam ser tomadas como um parâmetro a ser analisado isoladamente entre si, a relação entre elas pode ser utilizada como um parâmetro de análise. Sabe-se que a razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) é proporcional ao tamanho dos centros grafíticos no filme (ROBERTSON, 2002) e que ela está diretamente ligada à quantidade de hibridizações  $sp^2$  do filme de carbono, de modo que quanto maior for a razão  $I_D/I_G$ , maior será o número de hibridizações  $sp^2$ .

Dessa maneira, com base no gráfico da Figura 4.21, pode-se observar que a maior diferença, em termos dos valores da razão  $I_D/I_G$ , se deu em função do tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  que as amostras foram submetidas, já que as amostras apenas corroídas (C-Ar-14, C-H2-30 e C-O2-6) não tiveram mudança significativa em relação à amostra C. Ou seja, a razão  $I_D/I_G$  cresceu para as amostras que passaram pelo tratamento térmico o que provavelmente ocasionou o crescimento nas dimensões dos centros grafíticos presentes na microestrutura dos filmes tratados e, desta forma, no aumento da proporção de estados  $sp^2$ . Isto pode estar diretamente ligado ao aumento de rugosidade após o tratamento térmico, o que foi observado nas imagens de AFM.

As amostras corroídas com hidrogênio (CTT-H2-30 e CTT-H2-45) apresentaram valores da razão  $I_D/I_G$  semelhantes à amostra tratada termicamente CTT, o que não ocorreu com as amostras CTT-Ar-14 e CTT-Ar-28. Uma razão para isto pode estar ligada à presença de H nos filmes de a-C, que pode modificar as ligações C-C de forma a aumentar o conteúdo de hibridizações  $sp^3$ , fazendo com que o filme de carbono amorfo se torne um filme de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Isso ocorre porque um teor de hibridização  $sp^3$  mais elevado é conseguido principalmente pelo hidrogênio saturar as ligações C=C formando grupos  $\text{CH}_x$  assim como as ligações C-F (FERRARI; ROBERTSON, 2001). Assim, de uma maneira geral, em filmes de a-C:H o conteúdo de hibridização  $sp^2$  pode estar presente nos anéis bem como nas cadeias de carbono, mas, o que ocorre é que quando há um aumento do conteúdo de H no filme o tamanho dos aglomerados  $sp^2$  diminuem e há então um aumento de hibridizações  $sp^3$ . Este fato provavelmente está relacionado com a rugosidade das amostras, uma vez que os valores dos parâmetros de rugosidade das amostras corroídas com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$ , se comparadas com as outras condições de corrosão, são menores para essas amostras.

A amostra CTT-O2-12 apresentou valor de  $I_D/I_G$  similar ao das amostras corroídas com  $\text{H}_2+\text{SF}_6$ . Isso provavelmente ocorreu devido a maior exposição ao plasma (em relação a CTT-O2-6) e com isso o conteúdo de hibridização  $sp^2$  formado foi comprometido pelo

bombardeamento físico dos átomos de oxigênio comparado com a possibilidade de formação de ligações com hibridizações  $sp^1$  e  $sp^3$ .

Segundo Ferrari e Robertson (FERRARI; ROBERTSON, 2000), para filmes de carbono amorfo, a razão  $I_D/I_G$  é diretamente proporcional ao número de anéis aromáticos presentes nos filmes. Logo, o tratamento térmico proporcionou também um aumento do número desses anéis na matriz de carbono, o que deve estar diretamente ligado ao aumento do ordenamento dessa matriz conforme descrito na literatura (LI, 2005; DILLON, 1984). Esse efeito de ordenamento da rede de carbono também deve ter ocorrido com taxa semelhante nas amostras CTT-Ar-14, CTT-Ar-28 e CTT-O2-6, o que significa que a corrosão com esses gases também possibilitou um maior número de hibridizações  $sp^2$  na matriz de carbono. Nestes casos, isto deve ter ocorrido possivelmente devido ao arranjo químico formado a partir de ligações C-F e C-O nesses filmes. No entanto, estudos mais detalhados devem ser realizados para se ter uma melhor compreensão destes efeitos.

Com relação à posição das bandas D e G, espectros característicos de filmes de carbono mostram suas bandas na região de  $800-2000\text{ cm}^{-1}$ , sendo que as bandas D e G se encontram posicionadas em  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A Figura 4.22 apresenta os valores da posição da banda G para cada amostra.

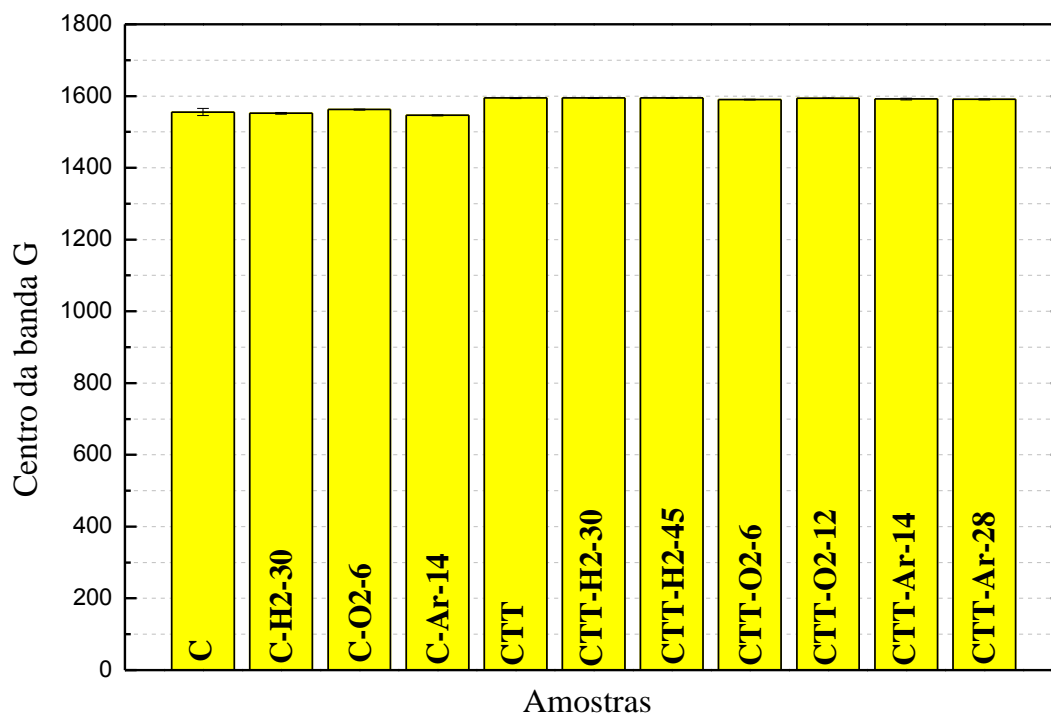


Figura 4.22: Posição do centro da banda G.

No espectro da amostra C a banda G está centrada em  $1555\text{ cm}^{-1}$ . Após o tratamento térmico (amostra CTT) ela mudou de posição para  $1594\text{ cm}^{-1}$ . Essa variação está ligada ao aumento do modo vibracional de estiramento (*stretching*) em pares de sítios  $sp^2$ , seja em cadeias  $sp^2$  ou em anéis aromáticos (CHU; LI, 2006; ZHANG, 2000). Segundo Ferrari e Robertson (FERRARI; ROBERTSON, 2004), o pico G se desloca para posições menores quando há um aumento da desordem do filme. Isso também indica que houve um aumento de hibridização  $sp^2$  na matriz de carbono. Portanto, após o tratamento térmico, o filme se tornou menos amorfo e também houve uma diminuição de hibridizações  $sp^2$ . Mesmo esse resultado sendo contrastante com o da razão  $I_D/I_G$ , isso não significa que os filmes perderam suas características amorfas, e sim que provavelmente sofreram um processo de nano cristalização após o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  (PARK; KIM, 2011), onde uma parcela das hibridizações  $sp^2$  foi convertida em hibridizações  $sp^3$ .

Outro ponto a ser observado é o aumento da intensidade do pico D (ver Figura 4.20), o que pode ter ocorrido devido ao aumento da transformação de anéis desordenados em anéis hexagonais ordenados. Já o aumento da intensidade do pico G pode estar relacionado ao estiramento dos pares  $sp^2$  (LI et al, 2005; DILLON, 1984). Apesar de que numa análise espectral a intensidade dos picos não seja uma medida que deva ser tratada com rigor, neste caso, como as medidas foram feitas sob as mesmas condições de análise (laser, grade de difração utilizada, etc.), essa observação da intensidade dos picos pode servir de informação complementar para esta análise.

A largura a meia altura do pico G ( $FWHM_G$ ) está relacionada à desordem do filme e seu valor aumenta com o aumento da desordem da estrutura do filme (FERRARI et al, 2003). A Figura 4.23 mostra os valores de  $FWHM_G$  para cada amostra.

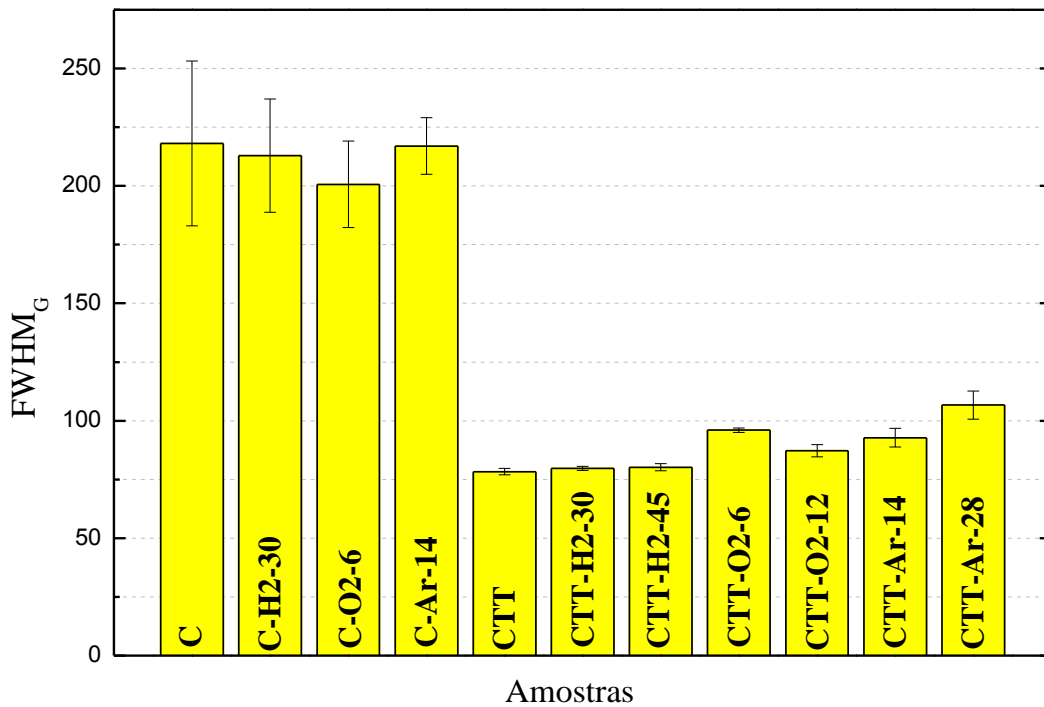


Figura 4.23: Largura a meia altura da banda G (FWHM<sub>G</sub>).

Segundo Ferrari e Robertson (FERRARI; ROBERTSON, 2001), o valor absoluto de FWHM<sub>G</sub> diminui para filmes mais ordenados. O gráfico da Figura 4.23 mostra que os valores de FWHM<sub>G</sub> diminuíram após o tratamento térmico, indicando que o tratamento térmico, embora de curta duração e temperatura relativamente baixa, produziu um certo ordenamento na estrutura dos filmes (FERRARI et al, 2003). Isso permite reforçar a possibilidade de os filmes terem adquirido uma nano cristalinidade após o tratamento térmico a 600°C.

Portanto, o tratamento térmico possibilitou o aumento do número de hibridização sp<sup>2</sup> e aglomerados (*clusters*) no filme de carbono, além de possibilitar certa ordenação do filme contribuindo para a mudança da estrutura amorfa com aglomerados nano cristalinos. O aumento do conteúdo de nano aglomerados pode estar relacionado diretamente com o aumento da rugosidade da superfície dos filmes, por isso, após o tratamento térmico foi observado um aumento de rugosidade por meio das análises de AFM.

Essas mudanças na microestrutura dos filmes após o tratamento térmico estão diretamente relacionadas às propriedades elétricas do filme, o que é discutido mais adiante na seção 4.2.3. Em síntese, o aumento da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, o deslocamento da banda G para maiores

números de onda e a variação de sua largura a meia altura da banda G são indicadores de uma grafitação do material (FERRARI; ROBERTSON, 2001).

Análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de se observar qualitativamente quais foram os principais grupos químicos presentes nas amostras após cada tipo de corrosão. Por isso, as análises foram realizadas somente nas amostras CTT, CTT-Ar-14, CTT-O2-6 e CTT-H2-30.

Vale ressaltar que os espectros obtidos com a técnica de FTIR podem apresentar mais de um grupo químico na mesma região do espectro. Dessa forma, foram evidenciados os grupos que se esperava aparecer nas amostras estudadas em virtude dos elementos químicos presentes nos filmes, sempre se baseando em pesquisas na literatura.

Uma limitação que se teve na obtenção dos espectros foi que as amostras eram relativamente finas, por isso a intensidade dos espectros foi relativamente baixa. Diante disso, foi utilizado o software Fityk para fazer os ajustes necessários e tornar possível a identificação dos picos e bandas. É importante ressaltar que foi realizada a análise da amostra sem tratamento térmico (amostra C) a fim de se observar se após o tratamento térmico houve oxidação do filme, ou seja, se houve um aumento da presença de ligações C-O no filme. Porém, devido à pouca espessura do filme dessa amostra, não houve diferença entre o espectro adquirido e o *background* da análise, que neste caso foi o espectro do substrato de silício.

Após a texturização a plasma os espectros apresentaram pequenas alterações em regiões específicas indicando as modificações químicas sofridas pelo filme durante este processo a plasma. A Figura 4.24 mostra os espectros das quatro amostras analisadas evidenciando os principais grupos químicos esperados.

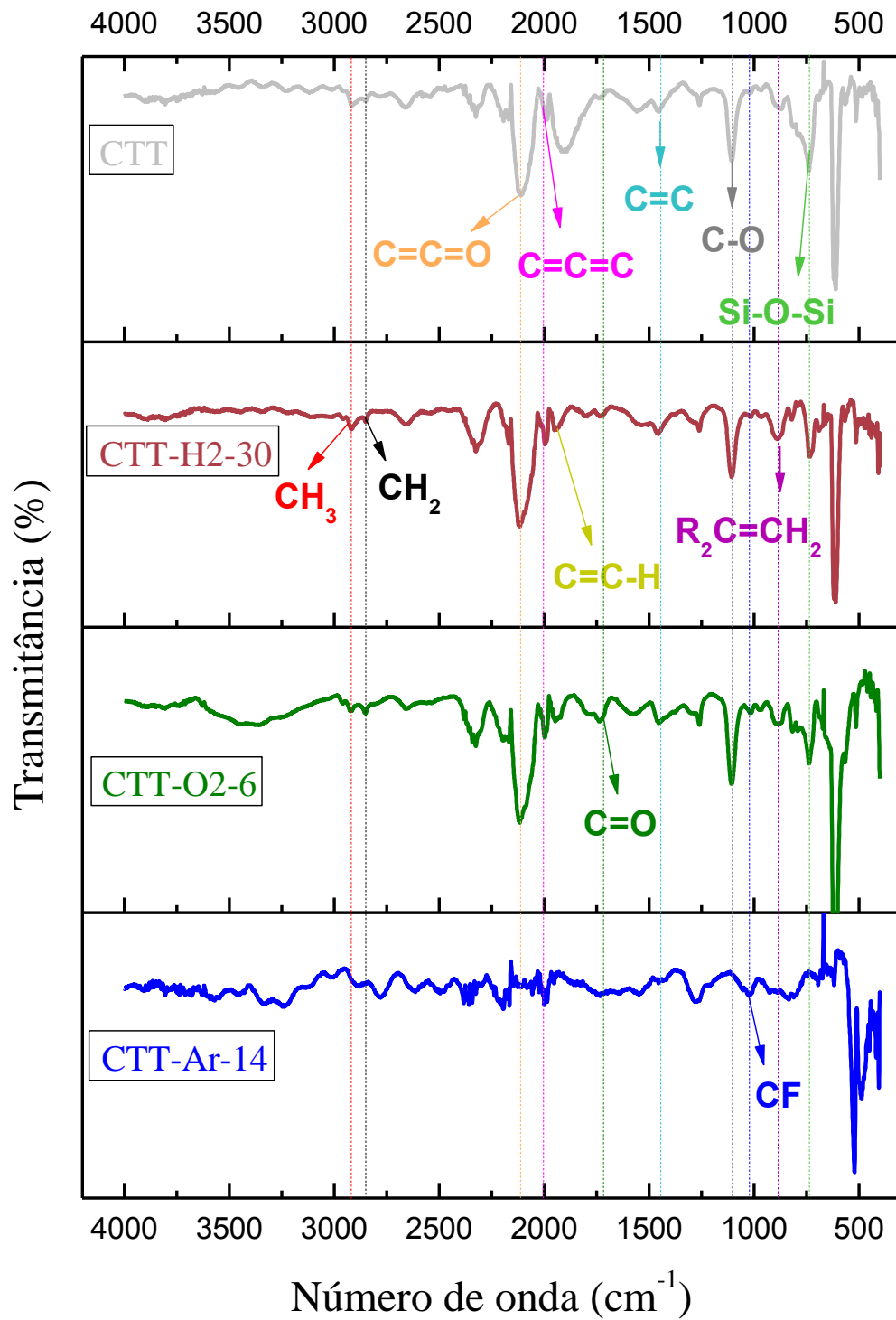


Figura 4.24: Espectros de FTIR das amostras: CTT, CTT-H2-30, CTT-O2-6 e CTT-Ar-14.

Para a amostra CTT foram destacados os grupos químicos característicos de um filme de carbono amorfo. O grupo  $\text{C}=\text{C}$  é referente às vibrações de núcleos aromáticos, o  $\text{C}-\text{O}$  é

referente a ésteres insaturados e aromáticos podendo ser também referente a C-O de álcoois. O grupo C=C=O é referente à cetenas. Já o grupo Si-O-Si é referente ao substrato de silício e à camada de óxido presente na superfície do mesmo.

O grupo CF ficou mais evidente na amostra CTT-Ar-14. Isso se deve ao fato de que como o Ar é um gás inerte e o SF<sub>6</sub> foi o único gás reagente utilizado para o processo de texturização dessa amostra. Assim, o flúor pôde se ligar mais facilmente aos átomos de carbono da superfície do filme dessa amostra.

Para a amostra CTT-O2-6, o grupo químico que ficou evidenciado foi o C=O localizado em aproximadamente 1750 cm<sup>-1</sup> do espectro, o qual foi originado em decorrência das ligações dos átomos de oxigênio presentes no plasma com o carbono da superfície do filme durante o processo de texturização.

Para a amostra CTT-H2-30, os grupos químicos que foram destacados foram: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, C=C-H, R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> e C=C-H. Esses grupos CH<sub>x</sub> são bastante característicos em espectros de carbono amorfo hidrogenado. Eles aparecem no espectro devido ao estiramento C-H. O surgimento desses grupos no filme se deve ao fato do plasma criado para a texturização dessa amostra ser rico em hidrogênio, o que certamente promoveu a hidrogenação da superfície do filme.

### 4.2.3 Análises Complementares

Com o intuito de complementar as análises apresentadas até aqui, foram realizadas análises quanto à molhabilidade da superfície e a condutividade dos filmes produzidos utilizando as técnicas de goniometria e medida de resistividade por quatro pontas.

As análises de goniometria foram realizadas utilizando água deionizada para a realização das medidas. A fim de se demonstrar a mudança do grau de molhabilidade antes e depois do processo de texturização a plasma, foi tirada uma foto da gota de água sobre a amostra CTT (hidrofóbica) e a gota sobre a amostra CTT-H2-45 (superhidrofílica), como mostra a Figura 4.25.



Figura 4.25: Fotografias da gota d'água sobre a superfície do filme de carbono apenas a) tratado termicamente (amostra CTT) e b) após submetido ao processo de texturização a plasma (amostra CTT-H2-45).

A Tabela 4.8 mostra os valores dos ângulos de contato entre a gota d'água e a superfície do filme para cada amostra.

Tabela 4.8: Valores dos ângulos de contato água-superfície para cada amostra.

Amostras	Ângulo de contato (Graus)
C	40±1
CTT	89±1
CTT-H2-30	25±2
CTT-H2-45	20±1
CTT-O2-6	< 20±1
CTT-O2-12	< 20±1
CTT-Ar-14	34±5
CTT-Ar-28	31±4

Sabe-se, segundo a literatura, que a molhabilidade dos filmes é definida em função do padrão de rugosidade e afinidade química (energia de superfície) dos filmes com a água. Dessa forma, os resultados de MEV, AFM, espectroscopia Raman e FTIR se tornam análises importantes para as análises de goniometria, mesmo que os resultados de Raman e FTIR sejam de caráter qualitativo com relação à microestrutura e composição química das amostras. Por



isso, a partir dessas caracterizações se torna possível a interpretação dos resultados obtidos pela técnica de goniometria.

O filme da amostra C apresentou caráter hidrofílico, mas quando ele passou pelo tratamento térmico ele se tornou hidrofóbico. Isso ocorreu provavelmente porque no filme tratado termicamente a sua estrutura passou a ter mais hibridizações  $sp^2$ , o que possivelmente diminuiu a sua energia superficial e o tornou apolar. Assim, como o filme passou a ter grupos químicos que exerciam forças de repulsão em relação à água, o filme se tornou hidrofóbico. Em contrapartida, quando o filme foi submetido ao processo de texturização a plasma (amostra CTT) ele se tornou super hidrofílico, o que é extremamente importante para a aplicação desses filmes nas DSSCs, uma vez que o contra eletrodo deve ter uma boa interação com o eletrólito, o qual se encontra no estado líquido. Essa mudança na molhabilidade se deve ao fato de que o padrão de rugosidade após a texturização a plasma favoreceu a interação água-superfície e também ao fato do surgimento de grupos químicos na superfície dos filmes corroídos que possivelmente tornaram o filme polar e ainda aumentou sua energia superficial.

Entre as amostras submetidas à texturização a plasma, pode-se perceber que o tempo desse processo não influenciou significativamente na afinidade água-superfície. Porém, o ângulo de contato variou consideravelmente em função da combinação dos gases utilizados nas corrosões. Como pode ser visto na Tabela 4.8, as amostras CTT-O2-6 e CTT-O2-12 ficaram mais hidrofílicas do que as CTT-H2-30, CTT-H2-45, CTT-Ar-14 e CTT-Ar-28.

Isso provavelmente ocorreu porque nas amostras corroídas com  $O_2+SF_6$ , as moléculas de oxigênio ionizadas se recombinaram com os átomos de carbono da superfície do filme tornando-a com característica polar. Esses grupos químicos formados ( $CO_x$ ) possibilitaram um aumento de forças de atração com relação às moléculas de água o que favoreceu assim a interação água-superfície.

Já com os filmes corroídos com  $H_2+SF_6$ , os ângulos de contato água-superfície foram um pouco maiores devido ao fato de que os átomos de hidrogênio ligados de maneira covalente aos átomos de carbono não participam de pontes de hidrogênio ou ligações de hidrogênio com os átomos de carbono, já que este é apenas levemente mais eletronegativo que o H e, portanto, a ligação C-H é levemente polar. Além disso, os grupos de HF formados na superfície do filme exercem forças repulsivas sobre as moléculas de água (MARINS, 2010). Mesmo em meio a este fato, o filme continua sendo hidrofílico devido às pontes de hidrogênio formadas com os átomos de flúor e oxigênio. O que ocorre é que quando ligado a um átomo pequeno e de forte eletronegatividade (F, O ou N), o hidrogênio forma ligações polares muito fortes e, com isso,

seus pólos interagem fortemente com outras moléculas polares, neste caso as moléculas de água.

Finalmente, nos filmes corroídos com Ar+SF<sub>6</sub>, como o Ar é um gás inerte as reações químicas decorrentes da interação plasma-superfície da amostra ficaram a cargo do gás SF<sub>6</sub>. Portanto, o surgimento de ligações fluoradas tipo CF<sub>x</sub> na superfície corroída favoreceu o aumento do ângulo de contato água-superfície já que esses grupos exercem forças repulsivas sobre as moléculas de água. Uma informação importante é que a interação do plasma de SF<sub>6</sub> com a superfície da amostra reduz a concentração de oxigênio na mesma e por isso induz a incorporação de espécies fluoradas ao filme. Por isso, a diminuição da concentração de ligações polares C-O e o surgimento de ligações fluoradas tipo CF<sub>x</sub> na superfície da amostra, fizeram com que as amostras corroídas com essa combinação de gases tivessem um ângulo de contato maior em relação às demais.

Nesse contexto, pode-se perceber por meio dos resultados de goniometria que o processo de tratamento térmico tornou as amostras hidrofóbicas e que o processo de texturização a plasma foi determinante para a mudança de molhabilidade das amostras, sendo as amostras corroídas com O<sub>2</sub>+SF<sub>6</sub> as mais hidrofílicas.

A fim de se verificar a condutividade dos filmes, foram realizadas medidas de condutividade utilizando a técnica de quatro pontas. Os valores de resistência de folha obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.9. É importante ressaltar que para a aplicação desejada (contra eletrodo de DSSCs) a resistência de folha de todas as amostras ainda está bem alta. Porém, esta análise permitiu observar os avanços na condutividade do filme em função das etapas experimentais realizadas – deposição, tratamento térmico a 600°C e texturização a plasma –.

Tabela 4.9: Valores da resistência de folha para cada amostra.

<b>Amostras</b>	<b>MΩ/□</b>
C	>500
CTT	37
CTT-H2-30	34
CTT-O2-6	208
CTT-Ar-14	246

O filme da amostra C apresentou uma resistência à corrente elétrica muito alta em relação às demais. Esse resultado deve estar relacionado ao fato de que essa amostra apresenta pouca quantidade de hibridização  $sp^2$ , o que está diretamente ligado à condutividade dos filmes (PARK; KIM, 2011). Como já foi apresentado por meio das análises de espectroscopia Raman, a quantidade de hibridização  $sp^2$  aumentou após o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  realizado (amostra CTT), o que conseqüentemente diminuiu a resistência de folha passando de  $>500 \text{ M}\Omega/\square$  para  $37 \text{ M}\Omega/\square$ . Levando-se em conta que as medidas estão na ordem de mega ohms, a diferença dos valores de resistência de folha das amostras corroídas com diferentes combinações de gases não é significativa, e sim a diferença de resistência de folha entre as amostras que foram ou não tratadas termicamente.

## 5 Conclusões

No presente trabalho, por meio da metodologia desenvolvida para a produção de filmes de carbono nano estruturados, foi possível obter um material parcialmente adequado (exceto pela condutividade) para aplicação em células solares sensibilizadas por corante.

O processo de texturização a plasma se mostrou eficiente com relação ao aumento de rugosidade dos filmes assim como em relação ao melhoramento da sua molhabilidade. Por meio das análises de MEV e AFM, constatou-se que as amostras que passaram por esse processo obtiveram mudança significativa no padrão de nanoestruturas para cada condição de corrosão, tendo em comum entre elas grãos arredondados. A principal diferença obtida foi o fato de os grãos ficarem mais evidenciados/definidos e o alongamento dos mesmos conforme se variava as condições de corrosão, tendo a corrosão com  $\text{Ar}+\text{SF}_6$  proporcionado uma maior evidenciação e alongamento dos grãos. Além disso, pôde-se observar que o aumento de rugosidade das amostras também foi devido ao tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$ , já que a amostra tratada termicamente, mas sem texturização a plasma (CTT), obteve um aumento de rugosidade em relação a amostra não tratada (C), passando de  $R_a = 2,2 \text{ nm}$  para  $R_a = 2,8 \text{ nm}$ . A amostra que obteve o maior valor de rugosidade foi a CTT-Ar-28 ( $R_a = 11,4 \text{ nm}$ ) se comparada à amostra C (sem tratamento térmico e sem texturização a plasma).

As análises de espectroscopia Raman mostraram que o tratamento térmico possibilitou o aumento do número de hibridização  $sp^2$ , aglomerados e nano aglomerados no filme de carbono. Esse tratamento também possibilitou que o filme sofresse relativo ordenamento o que contribuiu para uma possível nano cristalização do filme. O aumento do conteúdo de

hibridizações  $sp^2$  na matriz de carbono pode ter contribuído diretamente para a diminuição da resistência dos filmes. Os resultados dessa análise também mostraram que as amostras corroídas com  $H_2+SF_6$  possivelmente passaram por um processo de hidrogenação, fazendo com que os filmes passassem a ter uma quantidade maior de hibridizações  $sp^3$  em relação às outras amostras, o que justifica o fato de a rugosidade das amostras CTT-H2-30 e CTT-H2-45 não ter aumentado, uma vez que com um conteúdo de hibridização  $sp^3$  maior, é possível que tenha havido uma menor concentração de nano aglomerados na matriz de carbono da amostra.

As análises de EDX, XPS e FTIR possibilitaram observar quais eram as principais espécies químicas presentes nos filmes das amostras assim como suas quantidades em cada condição. Já por meio das análises de goniometria, pôde-se perceber que o tratamento térmico a  $600^\circ C$  fez com que o filme se tornasse hidrofóbico, uma vez que antes do tratamento o ângulo de contato água-superfície era de  $40^\circ$ , ou seja, a superfície do filme era hidrofílica, e após o tratamento térmico o ângulo de contato água-superfície foi de  $89^\circ$ , ou seja, o filme se tornou hidrofóbico. Entretanto, após submeter a amostra CTT ao processo de texturização a plasma, o filme dessa amostra se tornou super hidrofílico, isto independentemente da condição de corrosão utilizada. Porém, nas amostras CTT-O2-6 e CTT-O2-12 esse fato ficou mais evidenciado a ponto de não ser possível medir o ângulo de contato água-superfície.

A resistência de folha dos filmes de carbono é um ponto que precisa ser resolvido, já que ela ainda é muito alta. Porém, mesmo assim, as análises de resistividade por quatro pontas mostraram que o tratamento térmico diminuiu a resistência de folha dos filmes passando de  $>500 M\Omega/\square$  para  $37 M\Omega/\square$ .

Dessa forma, ficou evidente que o tratamento térmico é imprescindível para que o filme aumente o número de hibridizações  $sp^2$  em sua microestrutura, o que conseqüentemente diminui a sua resistência à corrente elétrica, além de também possibilitar um certo aumento da rugosidade dos filmes de carbono. Já o processo de texturização a plasma é necessário para aumentar ainda mais a rugosidade dos filmes o que permitirá que o filme tenha uma melhor interação com o eletrólito de uma DSSC. Além disso, a corrosão dos filmes a plasma também possibilitou que os filmes passassem por um tratamento químico o que fez com que estes se tornassem super hidrofílicos.

## 6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Em função dos resultados foi observada a oportunidade de alguns trabalhos futuros a fim de consolidar melhor a utilização da técnica de texturização a plasma em filmes de carbono para aplicações em células solares DSSC. Dentre estas possibilidades pode-se destacar:

- Estudar melhor a resistência elétrica desses filmes visando obter valores desejados para aplicações em DSSCs. Para isto, fazer tratamentos térmicos em diferentes condições de temperatura e tempo, assim como dopar os filmes de carbono.
- Fazer um estudo sistematizado por XPS para entender melhor as mudanças químicas produzidas nas superfícies dos filmes após a texturização a plasma.
- Testar esses filmes em DSSCs para averiguar qual o seu real potencial de aplicação em células solares.

## 7 Referências

BAIN, C.D.; BIEBUYCK, H.A.; WHITESIDES, G.M. Comparison of self-assembled monolayers on gold: Coad sorption of thiols and disulfides. **Langmuir**, v.5, p.723-727, 1989.

BARANOVSKI, I.B. et al. Rhodium thioacetate complexes. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 21, p. 1085, 1976.

BEAMSON, G.; BRIGGS, D. High resolution monochromated X-ray photoelectron spectroscopy of organic polymers: a comparison between solid state data for organic polymers and gas phase data for small molecules. **Molecular Physics**, v. 76, n. 4, p. 919-936, 1992.

BETANZO, C. R. **Corrosão por plasmas para Tecnologias CMOS e Microsistemas**. 2003. 179f. Tese (doutorado em Engenharia Elétrica e de Computação) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BHATIA, Q.S.; BURRELL, M.C.; CHERA, J.J. J. XPS surface studies of injection-molded poly (phenylene ether)/nylon 6,6 and poly (phenylene ether)/HIPS blends. **Applied Polymer Science**, v.46, p.1915-1925, 1992.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Energia Solar**. [2014]. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/energia-solar>>. Acesso em: 14 jul. 2014.

CARDOSO, G. W. A. **Estudos das Propriedades dos Filmes Finos de Óxidos Semicondutores Dirigidos aos Efeitos Piezoresistivos**. 2013. 89f. Tese (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CHAPIN, J.S. Sputtering process and apparatus. **Review of Scientific Instruments**, v. 25, p. 37, 1974.

CHAPMANN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley e Sons, 1980.

CHOWDHURY, S.; LAUGIER, M. T. Hard and conductive carbon nanodome thin films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 22, n. 5, p. 28-31, 2004.

CHU, P. K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 253–277, 2006.

CLARK, D.T.; BRENNAN, W.J. J. An ESCA investigation of low energy electron beam interactions with polymers: II. PVDF and a mechanistic comparison between PTFE and PVDF. **Electron Spectroscopy Related Phenomena**, v. 47, p. 93-104, 1988.

CLARK, D.T. et al. ESCA applied to polymers. XXVI. Investigation of a series of aliphatic, aromatic, and fluorine-containing polycarbonates. **Polymer Science Polymer Chemistry** v. 18, p. 1651-1664, 1980.

CLARKE, P. J. **Sputtering Aparattus, U.S. Patent 3.616.450**, 1971.

DE SOUZA, M. A. et al. **Deposição e Corrosão de Filmes de DLC por Técnicas Assistidas a Plasma**. [2016]. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/267965826\\_DEPOSICAO\\_E\\_CORROSAO\\_DE\\_FILMES\\_DE\\_DLC\\_POR\\_TECNICAS\\_ASSISTIDAS\\_A\\_PLASMA](https://www.researchgate.net/publication/267965826_DEPOSICAO_E_CORROSAO_DE_FILMES_DE_DLC_POR_TECNICAS_ASSISTIDAS_A_PLASMA)>. Acesso em: 09 nov. 2016.

DILLON, R. O.; WOOLLAM, J. A.; KATKANANT, V. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. **Physical Review B**, v. 29, n. 6, p. 3482–3489, 1984.

ESTEVEVES, A. **Arranjos atômicos: Química aplicada**. [2016]. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/4937664-Arranjos-atomicos-quimica-aplicada.html>>. Acesso em: 25 out. 2016.

FAROTEX. **Technology: a brief explanation of how magnetron sputtering works**. [2016]. Disponível em: <<http://farotex.com/technology.html>>. Acesso em: 13 dez. 2016.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095- 14107, 2000.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 1-13, 2001.

FERRARI, A. C.; RODIL, S. E.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectra of amorphous carbon nitrides: The G peak dispersion. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 905–910, 2003.

GELIUS, U. et al. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA III. Carbon compounds. **Physica Scripta** v. 2, p. 70, 1970.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.

HÖLFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)**. 2013. 65. (Mestrado em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

HOPKINS, J.; BADYAL, J.P.S. CF<sub>4</sub> Plasma Treatment of Asymmetric Polysulfone Membranes. **Langmuir**, v. 12, p. 3666-3670, 1996.

HOSTE, S., VAN DE VONDEL, D.F.; VAN DER KELEN, G.P. J. XPS Spectra of organometallic phenyl compounds of P, As, Sb and Bi. **Electron Spectroscopy Related Phenomena**, v. 17, p. 191-195, 1979.

JORDAN, J.L. et al. High-resolution photoemission study of the interfacial reaction of Cr with polyimide and model polymers **Physical Review B**, v. 36, p. 1369, 1987.

KASSIS C.M.; STEEHLER, J.K.; LINTON, R.W. Characterization of 1, 1-Dihydroperfluorooctyl Acrylate (PFOA) by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 3, p. 307, 1994.

KAY, E. Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin Film Growth. **Journal Applied Physics**, v. 34, p. 760-768, 1963.

LAURINDO JR, V. **Produção de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> por Processos a Plasma**. 2016. 53f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

LI, J. J. et al. Field emission properties of diamond-like carbon films annealed at different temperatures. **Applied Surface Science**, v. 251, p. 236–241, 2005.

MARINS, N. M. S. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H**. 2010. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Guaratinguetá.

MASSI, M. **Formação e caracterização de plasma-duplo com geração do plasma-fonte por acoplamento indutivo de RF**. 1994. 128f. Tese (Mestrado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

MOLOGNI, J. F. **Estudo e Implementação de um Processo de Fabricação de Microponteiras de Si Utilizando Plasma de Hexafluoreto de Enxofre e Oxigênio**. 2004. 88 f. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade de Campinas, Campinas.

NEFEDOV, V.I.; BUSLAEV, Y.A.; KOKUNOV, Y.V. The x-ray photoelectron study of alkali and alkaline. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 19, p. 1166, 1974.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991.

PARK, Y. S.; KIM, H. The effects of annealing temperature on the characteristics of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Surface Coatings and Technology**, v. 11, p. 939-934, 2011.

PARK, Y. S. et al. Temperature dependence on structural, tribological, and electrical properties of sputtered conductive carbon thin films. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 3, p. 939-942, 2011.

PATEL, N. M. et al. Surface and bulk phase separation in block copolymers and their blends. Polysulfone/polysiloxane. **Macromolecules**, v. 21, p. 2689-2696, 1988.

PENNING, F. M. Coating by cathode disintegration. **Physica (Utrecht)**, v. 3, p. 873, 1936.

PESSOA, R. S. **Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais**. 2009. 229 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

PETRIN, N. **Carbono amorfo**. [2016]. Disponível em: <<http://www.estudopratico.com.br/carbono-amorfo-aplicacoes-e-alotropia/>>. Acesso em: 16 out. 2016.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos. **Rio de Janeiro: Cepel-Cresesb**, 2014.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science Engineering**, v. 37 p. 129-281, 2002.

ROHDE, S.L., MUNZ, M.D. Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering. **Materials and Manufacturing Processes**, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, Blackie & Sons Limited Glasgow and London, p. 93-129, 1991.



SETIAWAN, L.D.; BAUMANN, H.; GRIBBIN, D. Surface studies of keratin fibers and related model compounds using ESCA. Intermediate oxidation products of the model compound 1-cystine and their hydrolytical behavior. **Surface Interface Analysis**, v. 7, p. 188-195, 1985.

SODHI, R.N.S.; CAVELL, R.G. J. KLL auger and core level (1s and 2p) photoelectron shifts in a series of gaseous sulfur compounds. **Electron Spectroscopy Related Phenomena**, v. 41, p. 1-24, 1986.

SPALVINS, T. Plasma Assisted Surface Coating – Modification Processes: An Emerging Technology. In: International Conference on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio, USA, set. 1986, ASM, p. 189-198, 1987.

SU, C.; FALLER, J. W. Application of electron spectroscopy for chemical analysis to the study of ambidentate binding in sulfoxide complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 13, p. 1734-1936, 1974.

WAGNER, C.D. et al. Improving the accuracy of determination of line energies by ESCA: Chemical state plots for silicon-aluminum compounds. **Applied Surface Science**, v. 9, p. 203-213, 1978.

WIKIWAND. **Carbono amorfo**. [2016]. Disponível em: <[http://www.wikiwand.com/es/Carbono\\_amorfo](http://www.wikiwand.com/es/Carbono_amorfo)>. Acesso em: 15 set. 2016.

WOLF, S.; TAUBER, R. N. Silicon Processing for the VLSI Era. **Lattice Press**, v. 1, p. 660, 1986.

WOOD, J. The top ten advances in materials science. **Materials Today**, v. 11 (1-2), p. 40-45, 2008.

WORLDWATCH. **Growth of Global Solar and Wind Energy Continues to Outpace Other Technologies**. [2014]. Disponível em: <<http://www.worldwatch.org/growth-global-solar-and-wind-energy-continues-outpace-other-technologies-0>>. Acesso em: 25 jul. 2014.

WREN, A.G.; PHILLIPS, R.W.; TOLENTINO, C.U. J. Surface reactions of chlorine molecules and atoms with water and sulfuric acid at low temperatures. **Colloid Interface Science**, v. 70, p. 544-557, 1979.

ZHANG, S. et al. A phenomenological approach for the  $I_d/I_g$  ratio and  $sp^3$  fraction of magnetron sputtered a-C films. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, n. 2-3, p. 256-260, 2000.

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 13 de fevereiro de 2017	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-003/2017	4. N° DE PÁGINAS 89
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Produção de filmes nanoestruturados de carbono por meio de processos a plasma para aplicação em células solares sensibilizadas por corante			
6. AUTOR(ES):  <b>Armstrong Godoy Junior</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Texturização a plasma. 2. Carbono amorfo. 3. Células solares sensibilizadas por corante.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Células solares; Processamento de materiais a plasma; Corantes; Tratamento térmico; Nanoestruturas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO:  ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho. Defesa em 20/01/2017. Publicada em 2017.			
11. RESUMO:  Este trabalho visou, por meio de processos a plasma, depositar filmes finos de carbono em determinados substratos (lâminas vidro, lâminas de Si e vidro recoberto com FTO) e então corroê-los em plasma de SF <sub>6</sub> combinado ora com H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , e Ar a fim de se criar uma textura/rugosidade nesses filmes para assim aumentar a área de contato destes com o eletrólito de uma DSSC. Além disso, foi realizado um tratamento térmico (TT) a 600°C visando principalmente aumentar a condutividade dos filmes. Os filmes produzidos foram caracterizados por meio de análises de perfilometria, MEV, DRX, XPS, AFM, RAMAN, FTIR, goniometria e medida de resistência de folha por quatro pontas. Essas análises mostraram que os filmes que passaram pelo processo de texturização a plasma obtiveram um padrão nano estrutural característico para cada combinação de gases utilizados e aumentaram a sua rugosidade após o TT e mais ainda após o processo de texturização, sendo que os filmes submetidos ao plasma de Ar+SF <sub>6</sub> obtiveram um maior aumento nos parâmetros de rugosidade. Em relação à microestrutura, o TT possibilitou o aumento do número de hibridização sp <sup>2</sup> e nano aglomerados nos filmes, o que contribuiu para a mudança da estrutura amorfa para nano cristalina deles além de uma diminuição na sua resistência de folha passando de >500 MΩ/□ para ~37 MΩ/□. A análise de goniometria mostrou que o TT fez com que os filmes depositados se tornassem hidrofóbicos. Porém, após submetê-los ao processo de texturização a plasma eles se tornaram super hidrofílicos. Tais resultados (aumento de rugosidade, diminuição da resistência de folha e hidrofilicidade) são de extrema importância para a aplicação desses filmes em contra eletrodos de DSSCs.			
12. GRAU DE SIGILO:  <input checked="" type="checkbox"/> <b>OSTENSIVO</b> <input type="checkbox"/> <b>RESERVADO</b> <input type="checkbox"/> <b>SECRETO</b>			