

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação

Camadas de bloqueio de PTFE construídas por evaporação térmica

Lucas Luís Bergonsi Barcellos

Pelotas, 2022

Lucas Luís Bergonsi Barcellos

Camadas de bloqueio de PTFE construídas por evaporação térmica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B242c Barcellos, Lucas Luís Bergonsi

Camadas de bloqueio de PTFE construídas por
evaporação térmica / Lucas Luís Bergonsi Barcellos ; Pedro
Lovato Gomes Jardim, orientador. — Pelotas, 2022.

111 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação
em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade
Federal de Pelotas, 2022.

1. Camadas de bloqueio. 2. DSSC. 3. Deposição física de
vapor. 4. PTFE. I. Jardim, Pedro Lovato Gomes, orient. II.
Título.

CDD : 536.4

Lucas Luís Bergonsi Barcellos

Camadas de bloqueio de PTFE construídas por evaporação térmica

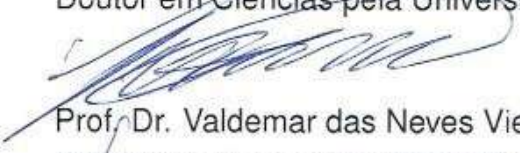
Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 31 de Agosto de 2022

Banca Examinadora:

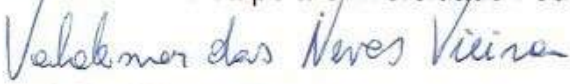
Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim (orientador)

Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



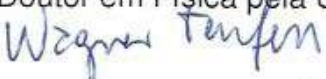
Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira

Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



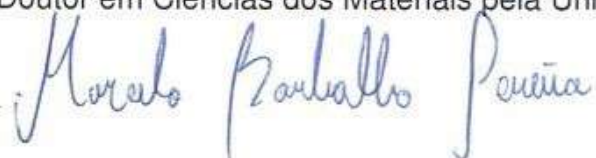
Prof. Dr. Wagner Tenfen

Doutor em Física pela Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Doutor em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



Dedico aos gigantes, cujos ombros me apoiei.

AGRADECIMENTOS

Nessas poucas linhas onde tenho a oportunidade de escrever abertamente, faço delas uma verdadeira e profunda forma de expressão da minha voz. Que essas poucas linhas fiquem na memória dos aqui citados e gerem momentos de nostalgia com um sorriso no rosto.

Seria impossível iniciar uma nota de agradecimento sem pensar, primeiramente, no meu orientador e amigo Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim, vulgo Pedro. Sem ele, e digo com absoluta certeza, este trabalho não teria sido realizado. A ele, expresseo o meu mais profundo agradecimento e respeito pela boa orientação, investimento e amizade.

Um enorme agradecimento aos colegas de laboratório e técnicos que deram grande contribuição a este trabalho, cada um a sua maneira, mas todas de igual importância.

Não diferente, aos meus amigos fica aqui o meu agradecimento pela forte amizade e ajuda psicológica, que por muitas vezes me serviram como referência para não desistir.

Aos professores meus agradecimentos pelos ensinamos e inspiração a seguir em frente mesmo diante de todas as adversidades passadas nestes 2 anos de pandemia e incertezas.

Por fim, não menos importante, agradeço à CAPES por todo o suporte financeiro fornecido através da bolsa de mestrado, possibilitando a realização deste projeto.

*Ma non smetterò mai di lottare per non lasciarmi finire da
quello che finisce.*

— LEVANTE

RESUMO

BERGONSI BARCELLOS, Lucas Luís. **Camadas de bloqueio de PTFE construídas por evaporação térmica**. Orientador: Pedro Lovato Gomes Jardim. 2022. 111 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Este trabalho tem como foco a construção de camadas de bloqueio, construídas por evaporação térmica, para aplicação em células sensibilizadas por corantes. Para tanto, efetuamos a montagem e instrumentação de uma evaporadora térmica para a deposição destas camadas, validando suas funcionalidades, produzindo e caracterizando as amostras produzidas. Foram depositados filmes finos de politetrafluoretileno (PTFE) sobre substratos de vidro comum. O tratamento térmico dos filmes depositados foi otimizado e verificou-se que, o melhor método foi o de chapa quente à temperatura constante de 240 °C, apresentando excelente adesão. Estes filmes foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, perfilometria mecânica, perfilometria óptica e elipsometria. A elipsometria apresentou resultados inconclusivos devido à alta rugosidade que gerou espalhamento de luz impossibilitando o ajuste teórico. A perfilometria mecânica, devido à baixa resolução vertical, impossibilitou a aferição da espessura dos filmes, bem como a aferição precisa da rugosidade. A perfilometria óptica permitiu a resolução do perfil das estruturas presentes na superfície dos filmes, assim como a quantificação da espessura e rugosidade para taxas de deposição variadas. A transmitância destes filmes, obtida pelas medidas de espectroscopia UV-VIS, mostram um aumento de valor para um amplo espectro de comprimentos de onda para diversas configuração de deposição. Além do efeito de antireflexão gerado pela deposição do PTFE, os resultados sugerem a presença de luminescência nos filmes, algo já registrado na literatura. A luminescência, por hipótese, seria gerada pela hibridização dos orbitais do carbono devido a temperatura durante o processo de deposição e secagem. Os filmes de PTFE depositados via evaporação térmica mostram-se promissores para aplicação como camada de bloqueio para Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), devido ao ganho de intensidade luminosa que pode acarretar em um aumento de eficiência, bem como para quaisquer outras aplicações que necessitem de ganho de intensidade luminosa. Além das caracterizações para aplicação como camada de bloqueio, verificamos o uso destes filmes como revestimento protetivo em células solares a base de silício, onde não obtivemos ganho, significativo, nem perda de eficiência na conversão energética, indicando aplicações multifuncionais, como autolimpeza e proteção anticorrosiva. Para a construção das DSSCs foram sintetizados pós cerâmicos de óxido de zinco e dióxido de titânio, que por sua vez foram caracterizados por

difratometria de raio-x, que corroboraram o sucesso da síntese. Pretende-se, futuramente, construir DSSCs utilizando camadas de bloqueio com topografias distintas. As células serão construídas de modo padrão utilizando-se substratos de *Fluorine-doped Tin Oxide* (FTO), usando os pós cerâmicos confeccionados e os depositando via *casting*, usando rutênio para a sensibilização e o par iodeto/triodeto como par redox. O objetivo final seria testar estas células solares frente a um simulador solar, utilizando um potenciostato, a fim de aferir a existência de ganho de eficiência na conversão energética.

Palavras-chave: Camadas de bloqueio. DSSC. Deposição física de vapor. PTFE.

ABSTRACT

BERGONSI BARCELLOS, Lucas Luís. **PTFE Blocking layers built by thermal evaporation** . Advisor: Pedro Lovato Gomes Jardim. 2022. 111 f. Dissertation (Masters in Physics) – Institute of Physics and Mathematics, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

This work focuses on the construction of blocking layers, built by thermal evaporation, for application in dye-sensitized solar cells. For that, we carried out the assembly and instrumentation of a thermal evaporator for the deposition of these layers, validating its functionality, producing and characterizing the samples produced. Thin films of polytetrafluoroethylene (PTFE) deposited on a common glass substrate were produced. The heat treatment of the deposited films was optimized and it was found that the best method was the hot plate at a constant temperature of 240°C, showing excellent adhesion. These films were characterized by UV-Vis spectroscopy, mechanical profilometry, optical profilometry and ellipsometry. Ellipsometry showed inconclusive results due to high roughness which generated light scattering, making the theoretical adjustment impossible. The mechanical profilometry, due to the low vertical resolution, made it impossible to measure the thickness of the films, as well as the accurate measurement of the roughness. Optical profilometry allowed the resolution of the profile of the structures present on the surface of the films, as well as the quantification of thickness and roughness for different deposition rates. The transmittance of these films, obtained by UV-VIS spectroscopy measurements, show an increase in value for a wide spectrum of wavelengths for different deposition configurations. In addition to the anti-reflection effect generated by the PTFE deposition, the results suggest the presence of luminescence in the films, something already recorded in the literature. The luminescence, by hypothesis, would be generated by the hybridization of the carbon orbitals due to temperature during the deposition and drying process. PTFE films deposited via thermal evaporation are promising for application as a blocking layer for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), due to the gain in light intensity that can lead to an increase in efficiency, as well as for any other applications that need to gain light intensity. In addition to the characterizations for application as a blocking layer, we verified the use of these films as a protective coating on silicon-based solar cells, where we did not obtain a significant gain or loss of efficiency in energy conversion, indicating multifunctional applications, such as self-cleaning and anti-corrosion protection. Ceramic powders of zinc oxide and titanium dioxide were synthesized for the construction of DSSCs, which in turn were characterized by X-ray diffractometry, which corroborated the success of the synthesis. It is intended, in the future, to build DSSCs using blocking layers with different topographies. The cells will

be constructed in a standard way using Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) substrates, using the prepared ceramic powders and depositing them via casting, using ruthenium for sensitization and the iodide/triodide pair as a redox pair. The final objective would be to test these solar cells against a solar simulator, using a potentiostat, in order to verify the existence of an efficiency gain in energy conversion.

Keywords: Blocking layers. DSSC. Physical vapor deposition. PTFE.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Representação da DSSC incluindo uma camada de bloqueio para prevenir recombinação eletrônica. | 22 |
| Figura 2 | Representação da câmara de vácuo detalhando os principais componentes de um sistema de PVD resistivo. | 31 |
| Figura 3 | Representação esquemática e simplificada do DRX destacando seus principais componentes. | 34 |
| Figura 4 | Representação esquemática de uma possível configuração de aparato experimental. | 35 |
| Figura 5 | Ilustração da esfera integradora. | 36 |
| Figura 6 | Representação esquemática do perfilômetro. | 38 |
| Figura 7 | Representação esquemática de um ciclo de movimento de rotação das palhetas e exaustão de gases. Em destaque, os ciclos de movimento de admissão (a), compressão (b) e (c), e exaustão (d). . . . | 40 |
| Figura 8 | Bomba de vácuo rotativa por palheta, Hitachi 160VP. | 41 |
| Figura 9 | Representação esquemática do sistema de refrigeração. | 42 |
| Figura 10 | Sistema de refrigeração. | 43 |
| Figura 11 | Amperímetro digital Tholz PRL132N-110/220VCA - P114 | 44 |
| Figura 12 | Transformador de corrente Renz RH-78 200/5A tipo janela. | 45 |
| Figura 13 | Autotransformador Auje M-2407. | 46 |
| Figura 14 | Chaveadora Lumyna LCH6. | 47 |
| Figura 15 | Vacuometro Nuova Fima. | 48 |
| Figura 16 | Representação esquemática do equipamento detalhando os principais componentes. | 50 |
| Figura 17 | Evaporadora em sua configuração final, com a câmara de vácuo montada, imagem a) e sem a câmara, imagem b). | 51 |
| Figura 18 | Ilustração do projeto de caixa, impressa em 3D, para fixação da placa de controle. | 52 |
| Figura 19 | Ilustração do projeto da válvula borboleta para contensão de gases da bomba difusora. | 53 |
| Figura 20 | Protótipos da válvula borboleta e caixa de suporte. | 54 |
| Figura 21 | Fluxograma. | 55 |
| Figura 22 | Ilustração mostrando as relações de distância utilizadas na deposição. | 57 |
| Figura 23 | Chapa Aquecedora Retangular 40×30 cm Digital-220 V. | 59 |
| Figura 24 | Fotografia dos filmes de PTFE depositados e sem tratamento térmico. | 60 |
| Figura 25 | Fotografia dos filmes de PTFE depositados e com tratamento térmico. | 60 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figura 26 | Representação esquemática do aparato experimental para medir transmitância. | 61 |
| Figura 27 | Aparato experimental para medir transmitância. | 62 |
| Figura 28 | Ilustração esquemática das medidas elétricas. | 63 |
| Figura 29 | Difratograma das amostras de TiO_2 e ZnO sintetizadas pelo método HAM. | 65 |
| Figura 30 | Gráfico da repetibilidade da transmitância para amostras depositadas com distância de 50 mm substrato-material. | 66 |
| Figura 31 | Gráfico da repetibilidade da transmitância para amostras depositadas com distância de 70 mm substrato-material. | 67 |
| Figura 32 | Gráfico da transmitância para amostras depositadas com distância de 50 mm substrato-material com diferentes quantidades de massa. | 68 |
| Figura 33 | Gráfico da transmitância para amostras depositadas a diferentes distâncias substrato-material. | 69 |
| Figura 34 | Gráfico do espectro de transmitâncias para filmes depositados nas duas faces do substrato. | 72 |
| Figura 35 | Mapa bidimensional da topografia das amostras de 50 mm. | 73 |
| Figura 36 | Topografia das amostras de 70 mm. | 74 |
| Figura 37 | Topografia das amostras de 110 mm e 120 mm. | 75 |
| Figura 38 | Gráfico da espessura em função da distância de deposição, com indexação do gráfico de transmitância. | 76 |
| Figura 39 | Gráfico da Rugosidade em função da distância de deposição, com indexação do gráfico de transmitância. | 77 |
| Figura 40 | Gráfico da transmitância, rugosidade e espessura em função da distância de deposição, por amostra, para um comprimento de onda de 380 nm. | 78 |
| Figura 41 | Gráfico da transmitância, rugosidade e espessura em função da distância de deposição, por amostra, para um comprimento de onda de 550 nm. | 79 |
| Figura 42 | Relação do espectro de transmitância com a rugosidade para diferentes comprimentos de onda de cada amostra. | 80 |
| Figura 43 | Relação do espectro de transmitância com a espessura para diferentes comprimentos de onda de cada amostra. | 80 |
| Figura 44 | Gráfico de V_{xl} com incidência de luz em 0° | 82 |
| Figura 45 | Gráfico de V_{xl} com incidência de luz em 15° | 83 |
| Figura 46 | Gráfico de V_{xl} com incidência de luz em 30° | 83 |
| Figura 47 | Gráfico de V_{xl} com incidência de luz em 45° | 84 |
| Figura 48 | Gráfico da elipsometria. | 109 |
| Figura 49 | Gráfico da perfilometria para a amostra 4-70 mm. | 110 |
| Figura 50 | Gráfico da perfilometria para a amostra 3-50 mm. | 111 |
| Figura 51 | Gráfico da perfilometria para a amostra 6-70 mm. | 111 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | Tabela de especificações da bomba de vácuo. | 41 |
| Tabela 2 | Tabela de especificações do autotransformador Auje M-2407 | 46 |
| Tabela 3 | Tabela de parâmetros de deposição. | 58 |
| Tabela 4 | Tabela de especificações da chapa aquecedora. | 59 |
| Tabela 5 | Tabela de medidas de eficiência. | 85 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| UFPEL | Universidade Federal de Pelotas |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| CCAF | Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica |
| ABSOLAR | Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica |
| DRX | Difratometria de Raio-X |
| MHAM | Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas |
| PVD | Physical Vapor Deposition |
| DSSC | Dye Sensitized Solar Cells |
| CB | Camadas de Bloqueio |
| TCO | Transparent Conducting Oxide |
| FTO | Fluorine-doped Tin Oxide |
| HTM | Hole-transport material |
| PTFE | Polytetrafluoroethylene |
| HOMO | Highest occupied molecular orbital |
| LUMO | Lowest unoccupied molecular orbital |
| UV-Vis | Ultra Violeta-Visível |
| WLI | White Light interferometry |
| ISO | International Organization for Standardization |
| KF | Klein Flansche |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | Energias Renováveis | 18 |
| 1.2 | Células Solares | 18 |
| 1.2.1 | Tipos de Células Solares | 19 |
| 1.3 | Camadas de bloqueio | 23 |
| 2 | MOTIVAÇÃO | 28 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 28 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 28 |
| 3 | REVISÃO TEÓRICA | 30 |
| 3.1 | Método de síntese: Método Hidrotermal assistido por micro-ondas | 30 |
| 3.2 | Deposição Física de Vapor via aquecimento resistivo | 30 |
| 3.3 | Técnicas de Caracterização | 32 |
| 3.3.1 | Difratometria de raio-x (DRX) | 32 |
| 3.3.2 | Espectroscopia UV-Vis | 34 |
| 3.3.3 | Perfilometria óptica | 36 |
| 4 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 39 |
| 4.1 | Bomba de vácuo rotativa Hitachi 160VP | 39 |
| 4.2 | Bomba difusora | 41 |
| 4.3 | Sistema de refrigeração | 41 |
| 4.4 | Sistema elétrico e componentes | 43 |
| 4.4.1 | Amperímetro microprocessado PRL132N-110/220VCA - P114 | 43 |
| 4.4.2 | Transformador de corrente Renz RH-78 200/5A | 44 |
| 4.4.3 | Autotransformador variável Auje | 45 |
| 4.4.4 | Chaveadora Lumyna LCH6 | 46 |
| 4.4.5 | Vacuômetro Nuova Fima | 47 |
| 4.5 | Montagem da Evaporadora | 48 |
| 4.6 | Montagem da Válvula Borboleta | 51 |
| 5 | METODOLOGIA | 55 |
| 5.1 | Síntese do Dióxido de Titânio | 56 |
| 5.2 | Síntese do Óxido de Zinco | 57 |
| 5.3 | Deposição de filmes finos | 57 |
| 5.4 | Tratamento térmico | 58 |
| 5.5 | Caracterizações | 60 |
| 5.5.1 | Espectroscopia UV-Vis | 60 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.5.2 | Parâmetros elétricos dos Painéis Fotovoltaicos | 62 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 64 |
| 6.1 | Difratometria de raio-x | 64 |
| 6.2 | Espectroscopia UV-Vis | 65 |
| 6.3 | Perfilometria óptica | 72 |
| 6.4 | Parâmetros elétricos dos Painéis Fotovoltaicos | 81 |
| 7 | CONCLUSÕES | 86 |
| 8 | EXPECTATIVAS FUTURAS | 88 |
| 8.1 | Pesquisas futuras | 88 |
| 8.2 | Instrumentação | 88 |
| | REFERÊNCIAS | 90 |
| | APÊNDICE A DESENHOS TÉCNICOS | 95 |
| | APÊNDICE B OUTRAS MEDIDAS | 109 |
| B.1 | Elipsometria | 109 |
| B.2 | Perfilometria mecânica | 109 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Energias Renováveis

Nas últimas três décadas a demanda energética tem crescido consideravelmente, fazendo com que muitos pesquisadores busquem soluções alternativas de geração de energia, entre as quais enfatizam-se as energias renováveis. A busca pela melhor relação entre custo e eficiência é a principal motivação nas pesquisas neste tipo de energia. Neste contexto, as células solares se destacam por seu baixo custo de produção, mesmo não tendo uma eficiência que supere outros sistemas de energias renováveis. A conversão de energia solar em eletricidade, utilizando o efeito fotovoltaico e as propriedades físicas de muitos materiais, é um processo que gera pouco ou nenhum resíduo, fazendo com que esta seja uma alternativa extremamente limpa para a conversão de energética. Além disso, o processo de produção de células solares gera menos impacto ambiental e é de mais rápida implementação do que outros meios, como, por exemplo, energia eólica ou usinas hidroelétricas. Atualmente, segundo a associação brasileira de energia solar fotovoltaica (ABSOLAR), dentro da matriz elétrica brasileira, a energia solar representa uma parcela de 1,6%, superando a energia nuclear e estando muito próximo ao carvão mineral (ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA, 2020). A agência internacional de energia projeta que as energias renováveis irão superar, muito em breve, o carvão mineral e estima que os 25%, que representam hoje as energias renováveis na matriz energética mundial, passarão a ser 40% até 2040, enquanto o carvão irá perder posição e decairá em seu uso (IEA, 2018).

1.2 Células Solares

O mecanismo de conversão de energia solar em eletricidade se baseia no efeito fotovoltaico e nas características físicas de materiais semicondutores. O efeito fotovoltaico foi observado pela primeira vez em 1839 por Alexandre Edmond Becquerel, mas a conversão de energia solar em eletricidade foi descoberta, muitos anos depois, por Charles Fritts, um inventor americano, que através da observação desenvolveu a primeira célula solar que utilizava selênio, calcina e ouro, porém com aproximada-

mente 1% de eficiência, o que limitava sua aplicabilidade na época (FRITTS, 1883). Em 1954, os pesquisadores Chapin, Fuller e Pearson desenvolveram os primeiros dispositivos fotovoltaicos com uma eficiência considerável, utilizando silício cristalino com heterojunção tipo p-n. O melhoramento destes dispositivos levou a uma eficiência de 25% no final da década de 90, o que coloca este dispositivo no patamar das maiores eficiências já alcançadas para células fotovoltaicas (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954).

1.2.1 Tipos de Células Solares

De forma geral, as células solares hoje comercializadas ainda são baseadas em silício cristalino, porém existem outros tipos de células sendo pesquisadas, muitas delas com a eficiência superior às convencionais. Devido, principalmente, à ausência de produção em larga escala, muitas destas células com alta eficiência possuem alto custo de produção o que inviabiliza sua comercialização, mas as contínuas pesquisas de novos materiais e de suas propriedades físicas podem acabar por viabilizá-las. As células solares são classificadas em três gerações, brevemente apresentadas nas subseções seguintes.

1.2.1.1 Primeira geração

A primeira geração de células solares são aquelas que utilizam materiais policristalinos e monocristalinos, como o silício, dopados de modo a gerar uma junção p-n. Esse tipo de célula possui bom desempenho e estabilidade. No entanto, a sua fabricação demanda custos altos devido à pureza necessária. São atualmente as mais comercializadas, apesar de seu custo, devido sua alta eficiência (MACHADO; MIRANDA, 2015).

1.2.1.2 Segunda geração

As células solares de segunda geração são dispositivos fotovoltaicos feitos a partir de filmes finos de materiais amorfos, tipicamente de silício amorfo (a-Si), disseleneto de cobre e índio (CIS), disseleneto de índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdeT). Têm baixo custo de produção, pois a deposição de filmes finos utiliza menos material e seu processo de fabricação é feito em baixas temperaturas com menor custo energético. São células versáteis, já que os filmes podem ser depositados em materiais comuns como o vidro ou flexíveis como o plástico (MACHADO; MIRANDA, 2015).

1.2.1.3 Terceira geração

A terceira geração são células associadas à alta eficiência e baixo custo de produção, ainda, amplamente pesquisadas. Utilizam-se de tecnologias ainda não disponíveis no mercado como, por exemplo, células solares multijunção, células solares de

pontos quânticos (QDSSC, do inglês *Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*) (KAMAT, 2008), células solares de perovskitas (PKSC, do inglês *Perovskite Solar Cells*) (LIU; JOHNSTON; SNAITH, 2013), células de portadores quentes (*Hot Spot*)(DHIMISH et al., 2017), tecnologia de *upconversion, downshifting e downconversion* (BÜNZLI; CHAUVIN, 2014), e também por células orgânicas (OPV, do inglês para *organic photovoltaic*)(WÖHRLE; MEISSNER, 1991), que pertencem ao grupo de células de filmes finos e possui algumas variações como, por exemplo, as células solares sensibilizadas por corantes (CSSC, ou DSSC, do inglês *Dye Sensitized Solar Cells*)(GONG et al., 2017).

A primeira DSSC foi desenvolvida por Grätzel e O'Regan em 1991 (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991) e se caracteriza, de modo geral, por possuir baixo custo de produção. Ela apresenta como principais desvantagens sua baixa eficiência (em torno de 11%) se comparada com as demais gerações, baixa durabilidade, devido à degradação do corante orgânico, e ausência de uma linha de produção, que poderia favorecer a relação entre custo e benefício em sua utilização. A eficiência destas células é sensível ao processo e aos materiais utilizados em sua confecção. Por exemplo, pode-se alterar significativamente a eficiência simplesmente trocando o tipo de corante utilizado para a absorção de luz (SONAI et al., 2015). Isso torna essas células um excelente objeto de pesquisa e abre portas para o desenvolvimento de novas tecnologias.

A DSSC ou célula solar de Grätzel é, em geral, composta por duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor, como, por exemplo, FTO (do inglês *fluorine-doped tin oxide*), onde em uma delas é depositado uma camada de um filme nanocristalino de óxido metálico, em geral TiO_2 , utilizado como semicondutor. Na outra placa, é depositado uma camada catalisadora de nanopartículas de platina, cujo papel é servir como eletrodo positivo e auxiliar na rápida regeneração do sensibilizador. Para facilitar a geração de pares elétron-buraco, uma camada de corante é depositada sobre o TiO_2 , fazendo com que a transferência de portadores de carga entre os eletrodos seja mais eficiente. Esse tipo de célula possui uma grande flexibilidade no uso de seus componentes, principalmente em relação ao corante sensibilizador usado. Essa confecção e o ciclo de transferência de um elétron do corante para a banda de condução do TiO_2 é mostrado na figura 1 e o processo eletroquímico associado é explicado a seguir.

Quando exposto à luz solar, os elétrons do corante são excitados e transferidos para banda de condução do TiO_2 , de onde serão transferidos por corrente de difusão até o eletrodo de FTO. Isso ocorre devido a energia de LUMO (do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*) do corante ser maior que a energia da banda de condução do TiO_2 . O corante ancorado no semicondutor, forma a parte fotosensível da célula, responsável por converter a radiação luminosa em corrente elétrica. Com a perda de elétrons o corante se decompõe, mas é regenerado pelos elétrons doados pelo sis-

tema redox do eletrólito de iodo, tal como o par I^-/I_3^- . O iodeto é recuperado pela redução do triiodeto na camada de platina do contra-eletrodo, e a carga se desloca por sucessivas reações de oxiredução até o corante. Como a energia de redução é maior que a do HOMO (do inglês *Highest occupied molecular orbital*), estes elétrons acabam sendo doados para o corante. Essas reações de troca de carga no eletrólito e entre o eletrólito e o corante ocorrem muito rapidamente, na ordem de fentosegundos, o que acaba evitando o processo de recombinação de elétrons no corante e favorecendo o transporte de cargas para o FTO via o TiO_2 . Uma vez no eletrodo de trabalho, os elétrons percorrem o circuito até o contra-eletrodo, onde o processo se reinicia (JANG; HONG; KIM, 2012).

Como esse trabalho tem como foco o fotoeletrodo, citaremos alguns aspectos importantes a respeito dos seu componentes. Em geral, o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais mais utilizados na produção destas células, por possuir um baixo custo em comparação com o silício, utilizado em células solares convencionais. Além disso, ele é facilmente encontrado na natureza, inclusive em reservas minerais brasileiras, e facilmente sintetizado por métodos convencionais de síntese. Outrossim, é um material com boa biocompatibilidade e não tóxico, possui boa estabilidade e é muito pouco sujeito a corrosão. No entanto, muito outros óxidos semicondutores são empregados na construção destas células, tais como: Nb_2O_5 , ZnO e SnO_2 .

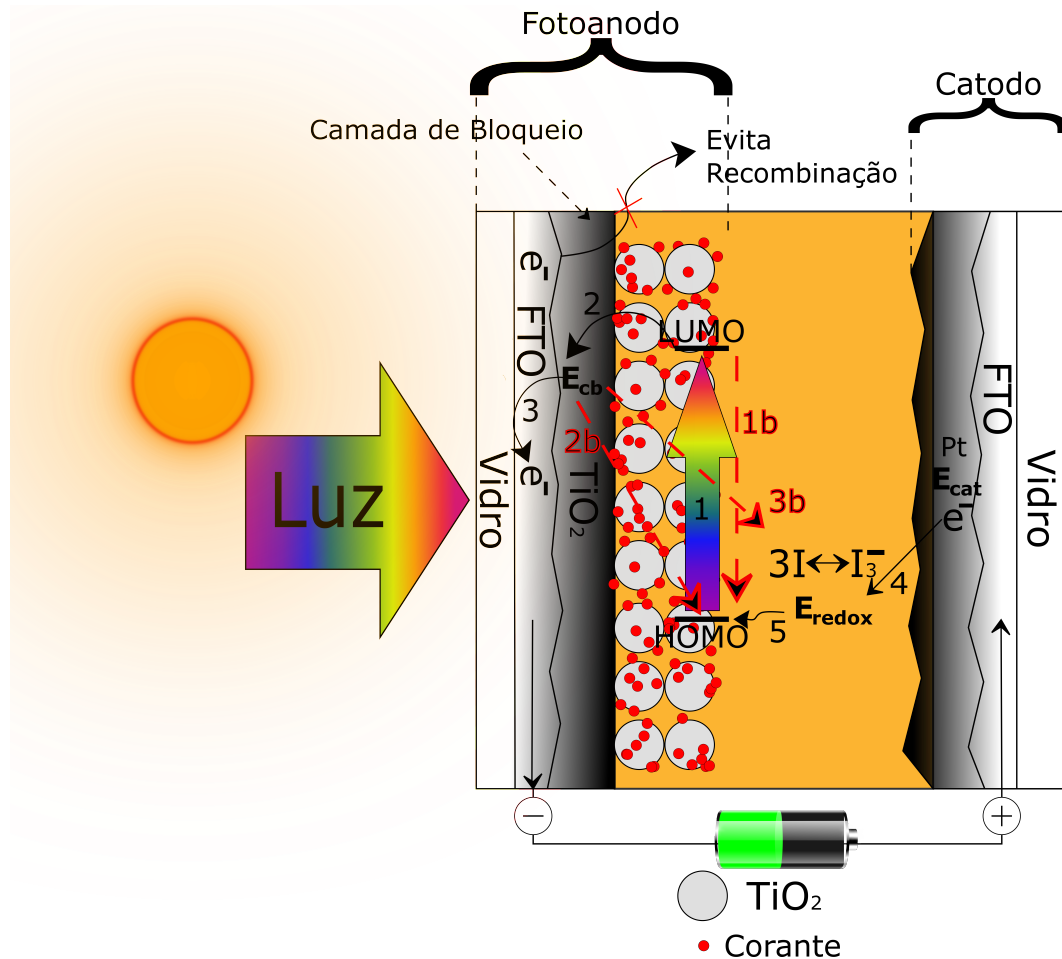


Figura 1 – Representação do processo de troca iônica da DSSC incluindo uma camada de bloqueio para prevenir recombinação eletrônica. A luz solar incidente é absorvida pelo corante que por sua vez faz transferência de elétrons para banda de condução do dióxido de titânio. As cargas do semiconductor fluem para o eletrodo de trabalho ligado a um circuito. O par redox captura os elétrons do contraeletrodo, lado direito da figura, e essas cargas se difundem até o corante fechando o ciclo eletrônico.

Fonte: Autor.

Outro ponto importante sobre esse tipo de células é o corante utilizado. Por ser o principal responsável em absorver a energia solar, suas características são fortemente ligadas ao comportamento e eficiência destas células. Naturalmente, o corante ideal seria aquele que absorvesse todos os comprimentos de onda presentes no espectro solar.

Muitas técnicas de deposição física e química são empregadas na produção das DSSCs, tanto para deposição do semiconductor quanto para a deposição da camada de bloqueio, e suas propriedades físicas estão diretamente ligadas a estes processos (AHMADI et al., 2014). Neste trabalho, aplicaremos a técnica de deposição física por vapor (PVD, do inglês *Physical vapor deposition*) através de aquecimento resistivo para

a camada de bloqueio que será discutida posteriormente. Essa técnica é relativamente simples no que diz respeito à sua aplicação e economicamente viável na fabricação de filmes finos.

Estamos interessados em avaliar as mudanças na eficiência de conversão de energia quando utilizamos materiais diferentes como semicondutores nessas células. Nosso foco principal, está na construção da camada de bloqueio via método PVD, e mais especificamente, nos parâmetros topográficos da superfície e suas relações com a transmitância de luz, conseqüentemente, nas mudanças de eficiência frente a dois semicondutores distintos, quando variamos espessura e rugosidade via taxa de deposição dos filmes bloqueadores.

Compreender a influência dos métodos de deposição nas propriedades físicas dos filmes depositados e criar procedimentos para prevenir o processo de recombinação, discutido abaixo, é fundamental no desenvolvimento das DSSCs no que diz respeito à sua eficiência e durabilidade.

Na seção seguinte, discutiremos em detalhes o foco principal deste trabalho, as camadas de bloqueio. Faremos uma introdução ao problema e uma breve revisão da literatura, de modo a fazer a ligação entre as metodologias escolhidas e o problema em questão.

1.3 Camadas de bloqueio

No ciclo de transferência de elétrons, descrito na seção anterior, existem algumas possibilidades a serem consideradas que podem influenciar negativamente na eficiência destas células. Muitas características construtivas e de materiais podem influenciar nas eficiências destas células, onde podemos destacar a porosidade e morfologia da camada de TiO_2 (JAUHARI et al., 2017).

No que diz respeito à injeção de elétrons pelo corante, pode-se verificar que existem os seguintes fenômenos ligados à eficiência da DSSC: desativação, retroinjeção e recombinação. Existem outros fenômenos ligados a transferência de elétrons, porém, são fenômenos pouco relevantes comparados aos então citados. Esses efeitos, estão associados com a velocidade de injeção dos elétrons no óxido semicondutor e a velocidade de regeneração do corante pelo eletrólito. Para esse trabalho, teremos como foco o fenômeno de recombinação eletrônica, visto que este está intimamente ligado às técnicas de construção das camadas bloqueadoras que o previne.

O fenômeno de desativação é quando um elétron excitado recai no seu estado fundamental antes mesmo de ser injetado no semicondutor, como é indicado na figura 1 item 1b. Perceba que esse efeito pode ser radiativo, embora não seja comum, caso haja emissão de um fóton em vez da liberação de energia na forma de calor. Isto é, podemos ter o feito de luminescência.

No fenômeno de retroinjeção, depois de os elétrons serem injetados no semicondutor, eles se recombinam novamente com a molécula de corante oxidado, indicado no item 2b da figura 1.

A recombinação eletrônica, que ocorre na interface entre a camada de TiO_2 e o substrato, é um dos principais problemas envolvidos nas células de Grätzel, afetando diretamente a sua eficiência. O fenômeno de recombinação surge devido à porosidade da camada semicondutora, como é indicado na figura 1 item 3b. O eletrólito percola por entre as cavidades, atingindo o substrato de FTO que promove a recombinação deste. A interação eletrostática entre os elétrons injetados no FTO e as moléculas de corante oxidado intensificam este fenômeno. Uma maneira de evitar isso é a construção de uma barreira isolante, que precisa ter uma espessura ideal. Uma camada muito fina não impede o processo, enquanto uma camada muito espessa pode ser muito resistiva, o que afeta também a eficiência. Ainda que o TiO_2 seja um material que possui alta constante dielétrica, formando assim uma proteção eletrostática ao elétron injetado e diminuindo a chance de recombinação com o mediador, ela não evita completamente este efeito, pois os nanoporos, e outras imperfeições deste semicondutor, favorecem o contato direto entre eletrólito e o substrato condutor (KALYANASUNDARAM, 2010).

Muitas técnicas de deposição de filmes finos foram utilizadas na construção de camadas de bloqueio na tentativa de encontrar um processo ideal de recobrimento do substrato, uma vez que as características e propriedades destas camadas são sensíveis ao processo de sua fabricação. Assim como as técnicas de construção destas camadas, os materiais empregados na sua confecção também foram amplamente estudados. Não somente óxidos metálicos, mas também foram estudados os não-metálicos, os polímeros, os materiais cerâmicos e os materiais híbridos.

Cameron e Peter estudaram as características da camada de bloqueio de TiO_2 construída por *spray pyrolysis* e mostram que, nessa configuração, a camada de bloqueio evita consideravelmente o efeito recombinação eletrônica com o eletrólito em condições de curto-circuito, mas não apresenta bons resultados em condições de circuito aberto devido ao acúmulo de elétrons na superfície da camada bloqueadora do filme fino de dióxido de titânio (CAMERON; PETER, 2003).

Gómez e outros pesquisadores, utilizaram como método de construção a pulverização catódica reativa de magnetron, *reactive DC magnetron sputtering*, para a preparação de filmes finos de TiO_2 em diferentes condições de temperatura do substrato. Eles constataram um ganho na eficiência de conversão fotoelétrica para filmes com espessura da ordem de $0.8 \mu\text{m}$, além da formação de uma estrutura com excelente capacidade de incorporação do corante (GÓMEZ et al., 2000).

Woo e Jang realizaram um estudo comparativo entre diferentes óxidos metálicos aplicados como camada de bloqueio (TiO_2 , Nb_2O_5 e ZnO), utilizando como método de

deposição *Radio Frequency magnetron sputtering* em condições iguais de fabricação. Esta investigação revelou que a DSSC preparada com Nb_2O_5 , quando comparada a DSSC padrão, apresentou um ganho substancial na eficiência de conversão e corrente de curto-circuito, embora a tensão de circuito aberto tenha sido levemente diminuída. Além disso, apresentou uma maior eficiência em relação aos outros materiais, sendo a DSSC com a camada de bloqueio de TiO_2 a que apresentou a menor eficiência dentre elas (WOO; JANG, 2013).

Lellig e outros, utilizaram uma camada de bloqueio híbrida, TiO_2 embutido em uma matriz de material cerâmico isolante, mais fina que as utilizadas nas células clássicas e fabricada pela técnica de *screen-printing*, o que levou a uma condutividade maior e mantendo a função de bloqueio de recombinação na interface de FTO/HTM. Isso resultou em um aumento da corrente de curto-circuito, cerca de 17%, levando à um aumento da eficiência na conversão de cerca de 6% quando comparado com células que utilizam camadas bloqueadoras convencionais (LELLIG et al., 2015).

Wang, Su e Hwang desenvolveram uma nova arquitetura de eletrodo, com partículas de TiO_2 imersas em uma estrutura de PTFE, variando sua espessura entre 20 e 160 μm e concluindo que a espessura que alcança melhores resultados era de 60 μm , resultando em 9.04% na eficiência de conversão de energia. Isso induz a utilização do PTFE como meio bloqueador para DSSCs (WANG; SU; HWANG, 2009).

Além disso, o PTFE apresenta outra propriedade que pode ser interessante para a sua aplicação como meio bloqueador. Valenta estudou a fotoluminescência do PTFE (spectralon-PTFE de alta densidade) utilizado em esferas integradoras devido ao seu grande espalhamento de luz. Concluiu que o efeito luminescente no PTFE se dá através da contaminação por componentes orgânicos (VALENTA, 2018).

Scanni e outros pesquisadores, estudaram a luminescência em alvos de PTFE para a pulverização catódica, bem como em filmes obtidos através deste processo. Perceberam que a luminescência em alvos aumenta com a sua utilização, bem como o efeito luminescente é maior nos filmes do que nos alvos. Atribuiu a luminescência às ligações π que seriam induzidas pelo bombardeamento do alvo. A luminescência estaria associada, então, à hibridização sp^2 do átomo de carbono, que por possuir *band gap* menor que a hibridização sp^3 favoreceria o fenômeno (SCANNI et al., 2000). Por outro lado, Araujo, Pollmann e Ulrich investigaram a resposta fotoluminescente de amostras de acrílico e PTFE para luz de excitação no comprimento de onda 130 nm e 250 nm e emissão para 400 nm e 550 nm para filme de espessura 1.2 μm , à temperatura ambiente, encontrando uma resposta muito baixa (ARAUJO; POLLMANN; ULRICH, 2019). Não distante disso, os pesquisadores Nikolskii, Allayarov e Dixon mostraram o efeito luminescente do PTFE associado à temperatura, indicando maiores picos de intensidade luminosa em regiões de temperaturas próximas da ambiente e abaixo dela (NIKOLSKII; ALLAYAROV; DIXON, 2014).

Em um estudo de um filme interferométrico de PTFE feito por evaporação térmica, usando temperaturas de deposição de 360 °C, 380 °C e 450 °C, Yi e outros pesquisadores, observaram um caráter super-hidrofóbico na amostra a 360 °C, invariância estrutural para todas as amostras e ganho de transmitância em relação ao substrato para todas as temperaturas. Parece haver aumento de transmitância com a temperatura, mas essa afirmação é comprometida pelo aparecimento de franjas de interferência no gráfico da transmitância. Concluíram que o caráter super-hidrofóbico dos filmes finos de PTFE decorre da presença de fluor e é favorecido pela topografia (YI et al., 2016).

Com base no levantamento do atual estado de desenvolvimento destas células apresentado nesta seção, e nas pesquisas sobre os principais materiais hoje aplicados na sua construção, conclui-se que um forte candidato para a construção de camadas bloqueadoras eficientes é o PTFE. Este material apresenta muitas características que podem beneficiar a eficiência de conversão de energia e também a preservação física das células solares, além de ser um material comercialmente abundante. Segundo a literatura revisada, este material apresenta boas chances de diminuir a recombinação e também atuar como um amplificador da transmitância em um amplo espectro de frequências (OHNISHI et al., 2016).

Visando propriedades anticorrosivas e de autolimpeza (DHANUMALAYAN; JOSHI, 2018), a deposição de PTFE via PVD pode proporcionar um excelente recobrimento para quaisquer tipos de dispositivos, como, por exemplo, células solares convencionais.

Outra motivação para este trabalho é o fato de que até o presente momento, não foram encontradas referências na literatura que indiquem a construção de camadas de bloqueio com estrutura de PTFE via método de deposição física de vapor por efeito Joule. Por fim, a fabricação de filmes finos de materiais poliméricos pelo método PVD resistivo é altamente viável, visto que o ponto de evaporação desse tipo de material é geralmente baixo, sendo 327 °C para o PTFE (OSHIMA et al., 1995), comparado a materiais metálicos, fazendo com que a deposição de impurezas oriundas da deterioração do cadiño, que ocorre em temperaturas muito elevadas, diminua significativamente.

A busca por novos materiais que possam auxiliar na solução dos problemas associados com a construção das DSSC's é de suma relevância. O desenvolvimento destas células, visando um aumento expressivo na eficiência de conversão de energia, acarreta em forte impacto econômico e social, uma vez que a redução do custo de fabricação destas células viabiliza sua produção em massa, podendo levar a uma distribuição desta tecnologia às populações de poucos recursos, além de possibilitar a implementação desta tecnologia em localidades remotas e de difícil acesso.

No capítulo 2 apresentaremos a motivação deste trabalho, assim como os objetivos principais e específicos. No capítulo 3 apresentamos uma revisão teórica das princi-

tais técnicas utilizadas neste trabalho, explicitando sua fundamentação e justificando seu uso.

Já no capítulo 4, além de uma revisão sistemática dos componentes técnicos do equipamento utilizado, será apresentado todo o processo de instrumentação e montagem do equipamento essencial para este trabalho.

Em seguimento ao capítulo 4, no capítulo 5 apresentaremos a metodologia completa, abordando os métodos de estudo e confecção das camadas de bloqueio estudadas neste trabalho.

Não distante, apresentaremos no capítulo 6 os resultados, fazendo uma forte discussão destes em comparação com outros resultados conhecidos na literatura, onde alguns destes já foram apresentados previamente nesta introdução.

Em conclusão, no capítulo 7 faremos o encerramento deste trabalho, apresentando o que se conclui deste estudo de forma objetiva e direta, fazendo conexão com o capítulo 8 onde deixamos nossas perspectivas futuras, seguido das referências.

2 MOTIVAÇÃO

A compreensão dos parâmetros que influenciam na eficiência destas células é de suma importância no seu desenvolvimento, pois, podemos através deles melhorar a relação de custo e benefício, possibilitando maior viabilidade de produção em grande escala.

Utilizar métodos de deposição de filmes finos, que são viáveis do ponto de vista econômico e que empregam de mecânicos simples e de rápida aplicação, favorece a diminuição do custo de fabricação das DSSC's.

Visando melhorar a eficiência e a relação entre custo e benefício para a utilização das células de Grätzel, será testado a técnica PVD resistivo com parâmetros de deposição distintos para a deposição de uma camada de bloqueio sobre o vidro condutor na construção da DSSC. A ideia é correlacionar a topografia e as propriedades ópticas e elétricas das camadas obtidas com diferentes taxas, tempos de deposição, e diferentes tratamentos térmicos, com a eficiência na conversão energética das células construídas, procurando a otimização destas. Para tanto, nos focaremos, primeiramente, nas caracterizações topográficas e ópticas dos filmes produzidos.

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é construir camadas de bloqueio via PVD resistivo para a utilização em DSSCs.

2.2 Objetivos Específicos

1. Montar a câmara de alto vácuo, com bomba difusora, gerador e controlador de corrente para a deposição física de vapor obtido por efeito Joule.
2. Depositar o PTFE por PVD com parâmetros de deposição distintos sobre substratos de vidro.
3. Otimizar o tratamento térmico dos filmes.

4. Caracterizar as amostras, *ex situ*, topograficamente e opticamente.
5. Sintetizar o dióxido de titânio e o óxido de zinco pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas para a construção da DSSC.

3 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo será feita uma revisão bibliográfica dos métodos de síntese e deposição, bem como dos métodos de caracterização aplicados neste trabalho. Os tópicos que melhor focalizam esse trabalho serão apresentados de forma mais completa, e os tópicos que o complementam serão abordados de forma breve.

3.1 Método de síntese: Método Hidrotermal assistido por micro-ondas

O método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) é um método que tem como base a incidência de radiação eletromagnética, na faixa do micro-ondas (geralmente 2.45 GHz), sobre a solução aquosa de reagente contida por uma autoclave. A radiação incidente é responsável por aumentar a energia rotacional e vibracional das moléculas de água resultando em um aumento da energia térmica da solução. Como consequência, temos um aquecimento rápido e uniforme da solução, que por sua vez são os elementos necessários para a formação, crescimento e cristalização dos materiais. Ele é comumente usada por promover tempo de reação curto e custo energético baixo quando comparado a outros métodos mais convencionais de crescimento cristalino. Além disso, neste processo obtemos melhores resultados morfológicos, dado que ocorre uma nucleação rápida e homogênea, o que resulta no controle do tamanho das partículas. Podemos destacar então que as principais vantagens deste método são: alta taxa de aquecimento, temperaturas de síntese baixas, alta taxa cinética de cristalização, pureza das fases e alta reprodutibilidade (SCHMIDT; PRADO-GONJAL; MORÁN, 2015).

3.2 Deposição Física de Vapor via aquecimento resistivo

É uma das muitas técnicas de deposição no vácuo e consiste em sublimar ou vaporizar por efeito Joule os materiais a serem depositados. Os materiais são normalmente colocados em cadinhos/suportes condutores, geralmente feitos de grafite,

tungstênio ou tântalo, que são intensamente aquecidos por efeito Joule, até a sua evaporação. Esse material, ao entrar em contato com substrato, é condensado formando uma camada muito fina, geralmente da ordem de nanômetros, podendo chegar a ordem micrométrica. Nesses métodos usa-se uma câmara de vácuo para aumentar o livre caminho médio dos átomos na deposição essa baixa pressão da câmara, acaba também por facilitar a evaporação. A figura 2 mostra, de forma simplificada, a estrutura de uma câmara de vácuo e seus principais componentes.

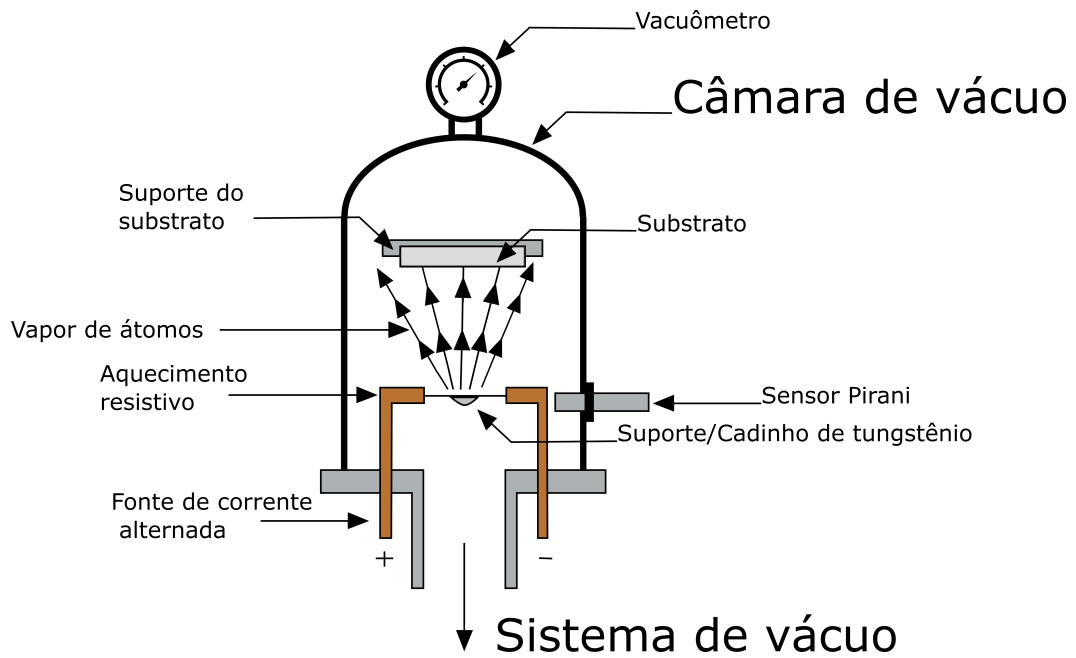


Figura 2 – Representação da câmara de vácuo detalhando os principais componentes de um sistema de PVD resistivo.

Fonte: Autor.

Este processo é indicado para a fabricação de produtos que requerem determinadas qualidades de superfície, tais como: resistência a abrasão, corrosão e dureza superficial. Geralmente aplicado na produção de dispositivos semicondutores, componentes ópticos e na indústria de peças mecânicas que necessitam de materiais resistentes ao desgaste, e de forma mais restrita, também pode ser utilizado na indústria nuclear (SHAHIDI; MOAZZENCHI; GHORANNEVISS, 2015; DIKSHIT; BHATIA, 2010).

Dentro do conjunto de técnicas de deposição por evaporação podemos ressaltar três métodos frequentemente usados: evaporação por aquecimento resistivo, evaporação por feixe de elétrons e evaporação por aquecimento indutivo. São muito utilizados por não necessitarem de gases adicionais na câmara de vácuo, como, por exemplo, argônio.

Na evaporação por aquecimento resistivo, o material é alocado em um suporte metálico, normalmente feito de tungstênio por ser um material que suporta altas temperaturas, que aquece-se ao ser percorrido por uma corrente elétrica, promovendo a

evaporação do material de deposição. É frequentemente utilizado para evaporação de materiais poliméricos e metálicos. Mesmo sendo um método muito usado na indústria e pesquisa, este método possui algumas limitações, tais como: baixa precisão e controle da espessura de filmes frente a outro método de PVD, evaporação do filamento e restrição de alguns materiais de deposição devido a altos pontos de fusão (SHAHIDI; MOAZZENCHI; GHORANNEVISS, 2015).

Na evaporação por feixe de elétrons, também chamado de *e-beam sputtering*, elétrons emitidos termionicamente são acelerados em altas energias e focalizados no material de deposição por um campo magnético que guia este feixe desde a origem até o material, sendo esse material bombardeado pelo feixe de alta densidade de potência. Neste método é possível atingir temperaturas superiores a 3000 °C em uma pequena região, possibilitando a deposição de materiais refratários e ligas de aço de alto ponto de fusão (DIKSHIT; BHATIA, 2010). Além disso, neste método é possível obter altas taxas de deposição e elevada pureza, mas possui como desvantagem a produção de raios-x que pode ocasionar danos nos dispositivos acoplados.

A evaporação por aquecimento indutivo é amplamente utilizada em diferentes campos devido à grande universalidade do processo, limpeza e possibilidade de automação total. Além disso, a indução eletromagnética não necessita de um meio condutor, podendo ser utilizado em ambiente de vácuo, gás, líquido e sólido. Essa particularidade possibilita a evaporação de substâncias químicas, radioativas e tóxicas. Existem muitas vantagens na utilização deste método, as quais se destacam: deposição em qualquer meio, alta qualidade de revestimento, nenhuma limitação de tipos de materiais a serem depositados, impurezas mínimas, eliminação do efeito de levitação de metal sólido e não produção de radiação ionizante (KUZMICHEV; TSYBULSKY; GRUNDAS, 2011).

Neste trabalho utilizamos o método de aquecimento resistivo que, embora possua algumas desvantagens, é um método muito acessível e economicamente viável. Além disso, no que diz respeito à finalidade de sua aplicação, este método cobre todas as exigências necessárias para o desenvolvimento deste trabalho e produz amostras com a qualidade necessária para a posterior caracterização.

3.3 Técnicas de Caracterização

Nesta seção, apresentaremos os métodos de caracterização utilizados neste trabalho, focando nos métodos *ex situ*.

3.3.1 Difractometria de raio-x (DRX)

É uma técnica baseada na difração de ondas eletromagnéticas, que consiste em incidir radiação na frequência dos raios-x em uma amostra e detectar a radiação es-

palhada decorrente da sua interação com os elétrons do material (FONSECA FILHO; CARVALHO LOPES, 2014). Seu objetivo principal é obter a estrutura tridimensional de cristais, moléculas e outros.

Ao incidirmos um feixe monocromatizado de raios-x em uma estrutura cristalina, ocorrem alguns fenômenos decorrente da interação entre o feixe e a matéria como, por exemplo, transmissão, calor, emissão de fótons e espalhamento. Em particular, no espalhamento temos interferência destrutiva, eliminando a maior parte da radiação incidente, porém, há espalhamento construtivo em algumas direções. Esse fenômeno é conhecido como difração, decorrente do espalhamento de raios-x pelos elétrons dos átomos que compõem o cristal. Para haver interferência construtiva, as diferenças nos caminhos percorridos pelas ondas devem ser iguais a múltiplos inteiros do comprimento de onda. Quando essa interferência construtiva ocorre, um feixe de raios-x difratado deixará o cristal em um ângulo igual ao do feixe incidente. Como resultado, observamos um padrão de difração característico, ou seja, a dependência das condições geométricas do cristal e intensidade do feixe gera um padrão único de difração (WOOLFSON, 1997). Essas condições são expressas matematicamente através da Lei de Bragg

$$2.d. \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

onde d é a distância interplanar do cristal, θ o ângulo de incidência, λ o comprimento de onda do raio-x incidente e n um número natural que representa a "ordem" de difração.

Os padrões de difração resultantes podem então ser processados, inicialmente para produzir informações sobre a simetria do cristal e o tamanho, ou seja, a forma e orientação da unidade de repetição que forma o cristal, a chamada célula unitária. Isso é obtido a partir do padrão dos pontos de difração, ou seja, as posições onde o efeito ocorre. As intensidades dos pontos podem ser usadas para determinar os fatores de estrutura a partir dos quais um mapa da densidade do elétron pode ser calculado, com isso temos as posições individuais dos átomos que compõem a célula (SMYTH; MARTIN, 2000; WOOLFSON, 1997).

A figura 3 mostra uma fonte emissora de raios-x que, após serem colimados, incidem sobre as camadas atômicas da amostra. A amostra é representada em duas dimensões e as linhas representam os planos atômicos separado por uma distância d .

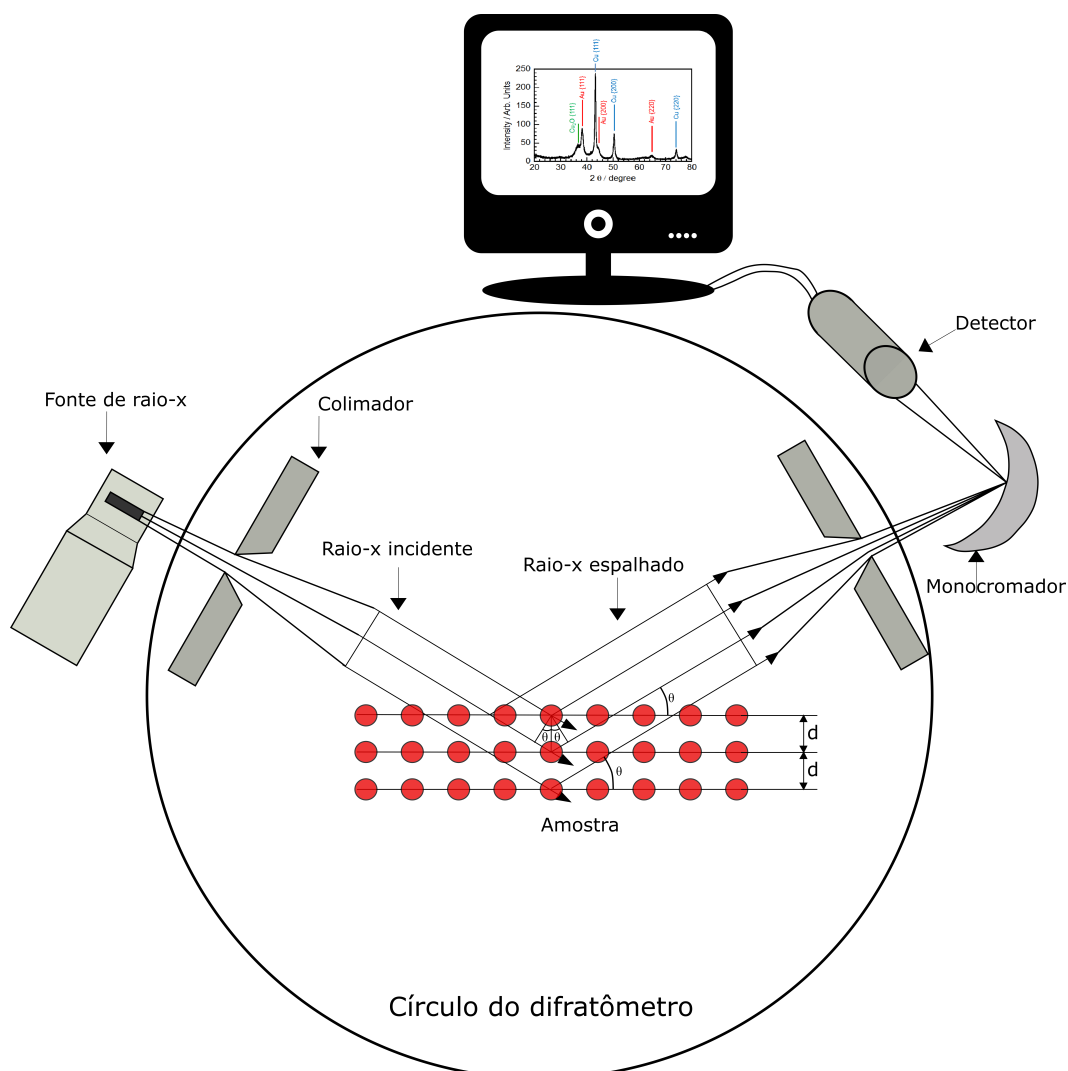


Figura 3 – Representação esquemática e simplificada do DRX destacando seus principais componentes. O feixe incidente difrata sobre o material cristalino gerando máximos de intensidade por interferência, que serão detectados em uma configuração 2θ .
Fonte: Autor.

A técnica de DRX é evidentemente importante nesse trabalho devido à necessidade de analisarmos a amostra após sua síntese, a fim de fazermos a identificação do dióxido de titânio e do óxido de zinco por meio da determinação da sua estrutura cristalina.

3.3.2 Espectroscopia UV-Vis

Espectroscopia é uma técnica para medir intensidade de diferentes tipos de radiações que interagem com a matéria. Existem diferentes métodos para medir essas interações, que utilizam de aparatos eletrônicos para interpretar os sinais eletromagnéticos como, por exemplo, o espectrofotômetro.

A espectrofotometria ultravioleta e visível (UV-Vis) é um dos métodos analíticos mais usados em diversas áreas da ciência, tais como análise de materiais, química, biotecnologia e indústria farmacêutica. Possui uma vasta aplicabilidade nestas áreas,

podendo ser usada para análise de filmes finos, revestimentos ópticos e anti-reflexivos, materiais nanocompostos, tintas, células solares, óculos, entre outras. Esse método se baseia na absorção, transmissão e reflexão de radiação ultravioleta e visível medindo-se a quantidade de luz absorvida, transmitida e refletida pela amostra. Essa luz espalhada pela amostra é interpretada pelo espectrômetro, sendo visualizado por um gráfico de intensidade (PERKAMPUS, 2013).

Em geral, utiliza-se de uma fonte de luz policromática, com estabilidade a longo prazo, podendo ser usado também fontes de luz monocromáticas. As fontes de luz que possuem essas características, e que são utilizadas normalmente em espectrofotômetros, são: lâmpada de deutério (UV) e tungstênio-halógena (Vis). Outros equipamentos, mais específicos, podem utilizar também de lâmpadas de xenônio, que produzem intensidade contínua em toda a faixa do ultravioleta e visível. Em espectrômetros de feixe único, é necessário que as lâmpadas atinjam uma temperatura constante para que haja estabilidade de emissão, sendo necessário que as medidas sejam realizadas somente após que essa estabilidade seja atingida (PICOLLO; ACETO; VITORINO, 2019).

A configuração da instrumentação desta técnica, irá depender do tipo de medida que será realizada. Uma possível configuração é mostrada na figura 4.

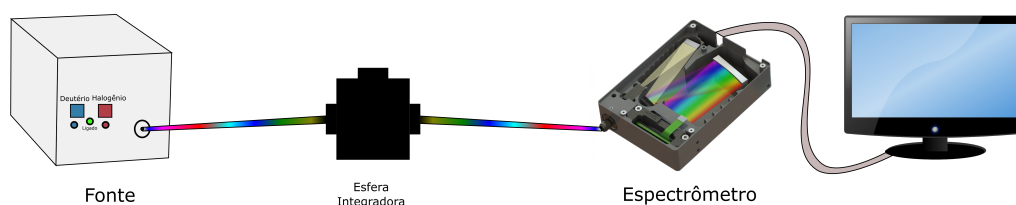


Figura 4 – Representação esquemática de uma possível configuração de aparato experimental.

Fonte: Autor.

Medidas na região UV-Vis são geralmente realizadas para determinar transmitância, refletância e absorvância. As medições de transmitância e refletância são medidas relativas, onde uma máximo e um mínimo de intensidade precisam ser determinados. Neste trabalho, usaremos esta técnica para medidas de transmitância. Para tanto, o aparato experimental foi montado em uma configuração específica, que será mostrada nos capítulos seguintes. Para ilustrar de forma mais técnica a justificativa desta montagem, na subseção seguinte faremos uma breve revisão de uma parte fundamental deste aparato, a esfera integradora.

3.3.2.1 Esfera integradora

A esfera integradora é um equipamento óptico que tem uma vasta aplicabilidade, mas de forma geral tem como principais aplicações medidas de transmitância, refletância difusas e medidas totais (soma de especular com difusa) de uma amostra,

determinação do fluxo luminoso de uma fonte e calibração de outros dispositivos com muita precisão. É formada, basicamente, por uma esfera oca com a superfície interna coberta uniformemente por uma camada de material de alta refletância de luz difusa como, por exemplo, spectralon e spectraflex, e aberturas para entrada de sinal e posicionamento da amostra e do sensor. Neste trabalho, estamos interessados em medir a transmitância difusa. Nesse sentido, a esfera integradora desempenha um papel fundamental nessas medidas, pois consegue captar toda a luz espalhada. Para a realização dessas medidas, a esfera integradora assume uma configuração específica, como mostra a figura 5.

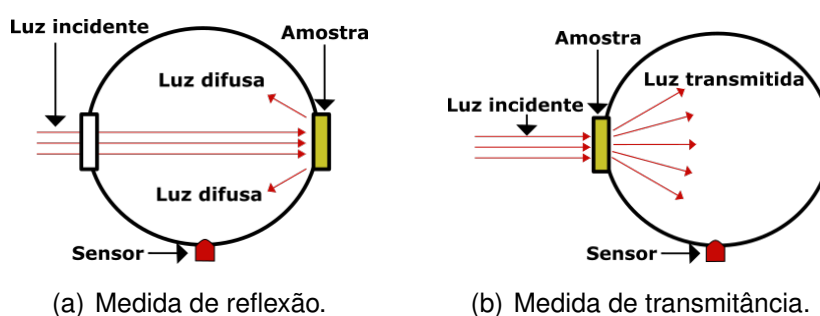


Figura 5 – Ilustração da esfera integradora.
Fonte: Adaptado de (HAMDY; MOHAMMED, 2021)

Na primeira configuração indicada na figura 5(a), a amostra é inserida na janela oposta à janela de entrada do feixe de luz da esfera integradora, para que seja atingida diretamente pelo feixe de luz incidente, fazendo com que a luz refletida pela amostra seja conduzida ao sensor. Esta é a configuração da medida de reflexão. De outro modo, ao fixarmos a amostra na entrada da esfera, ou seja, na entrada do feixe de luz, obtemos medidas de transmitância de luz, como indicado na figura 5(b). Em ambos os casos a detecção da luz espalhada é feita, normalmente, através de um sensor fixado numa janela da esfera. No caso do presente estudo, essa detecção será feita por uma fibra óptica que levará o sinal até o espectrômetro.

No capítulo 5, faremos uma demonstração mais clara da aplicabilidade deste dispositivo e sua importância fundamental neste trabalho.

3.3.3 Perfilometria óptica

É uma técnica amplamente utilizada para medição de rugosidade de superfícies, pois possui resolução vertical de ordem nanométrica e horizontal de ordem submicro-métrica. Normalmente é baseada sobre a técnica de interferometria de luz branca, do inglês *White Light Interferometry* (WLI), que utiliza o casamento de caminhos ópticos que a luz percorre. A perfilometria óptica é uma técnica que dispensa qualquer contato físico com a amostra, e por essa razão não a danifica. Quando comparada com outras técnicas de caracterização de superfícies, se destaca pela rapidez na medição

e produção de imagens em 3D (aproximadamente 10 segundos por medida), podendo atingir resoluções verticais da ordem de 0.1 nm, mapeando a topografia e rugosidade com excelente confiabilidade e exatidão na medida. Este tipo de equipamento usa em geral dois tipos de fonte de luz, branca e verde, onde a verde se baseia em picos de intensidade interferométricos, a depender da aplicação (NOVAK; SCHMIT, 2003). Possui como principal limitação, a curvatura da superfície, que pode não retornar a luz ao detector.

No caso do WLI, o feixe policromático oriundo da fonte transpassa o divisor de feixe que o divide em dois. Um desses feixes reflete no divisor e reflete novamente no espelho liso de referência dirigindo-se para o detector de intensidade de área CCD (do Inglês, *Charge Coupled Device*). O segundo feixe reflete sobre a amostra rugosa e reflete novamente no espelho divisor de feixe e interfere com o primeiro feixe no detector. Por se tratar de um feixe policromático as franjas de interferência desaparecem rapidamente à medida que o caminho óptico dos dois feixes diferem. Isto implica que o máximo de intensidade luminosa será obtido quando os caminhos ópticos dos dois feixes forem iguais. O perfilômetro óptico desloca-se em uma direção perpendicular à superfície, enquanto a amostra fica fixa. A medida que se desloca, pontos da superfície correspondentes ao mesmo caminho óptico da referência são registrados no CCD. Podemos medir a distância entre duas alturas distintas na amostra através do deslocamento do perfilômetro. Já que a distância percorrida pelo perfilômetro entre máximos em qualquer posição representa a variação da altura entre esses pontos (WYANT, 2002; DECK; DE GROOT, 1994), é então possível montar um mapa tridimensional da superfície durante a varredura na área iluminada. A representação esquemática dessa configuração pode ser vista na figura 6 a seguir.

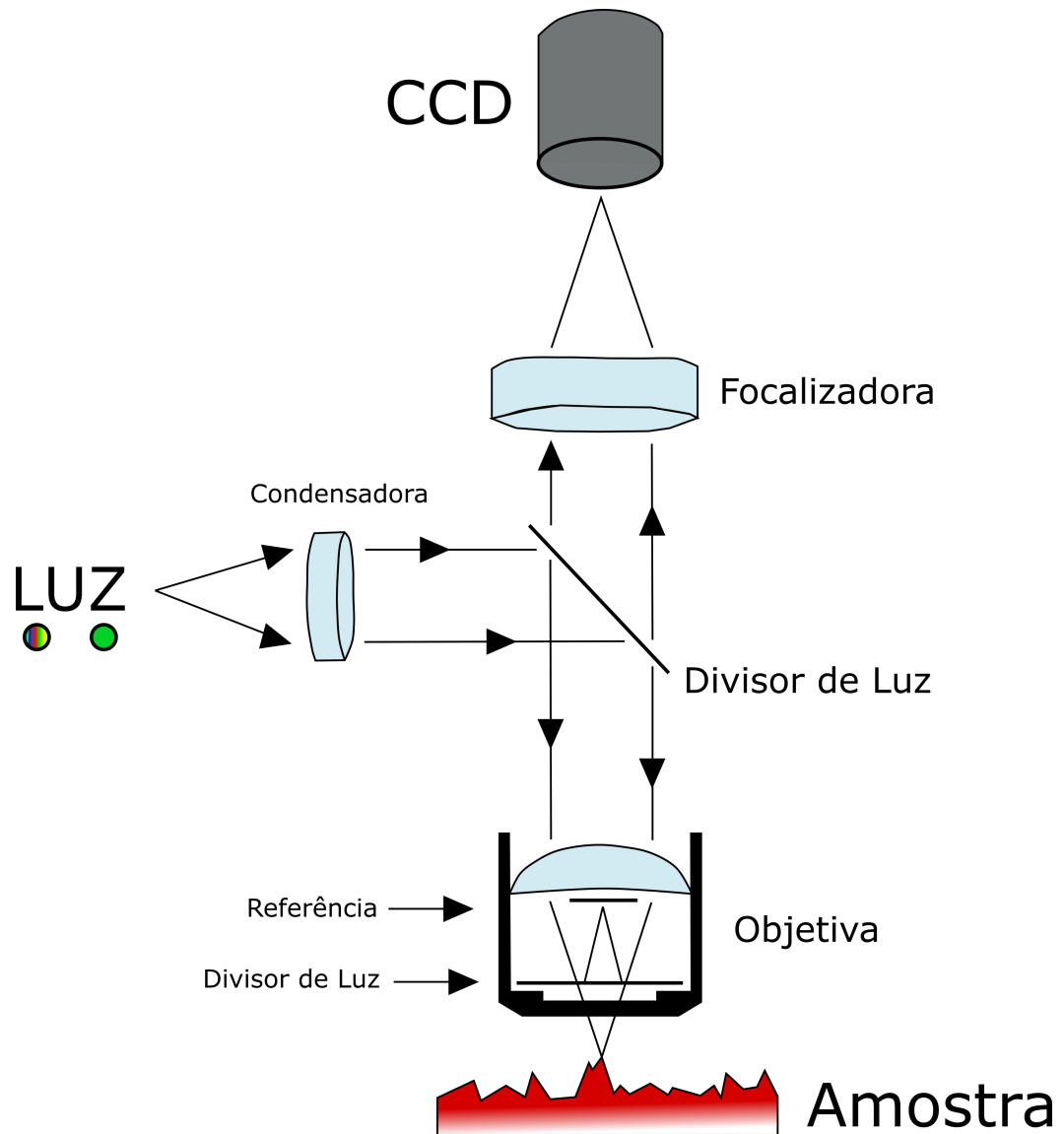


Figura 6 – Representação esquemática do perfilômetro.
 Fonte: Autor.

Em vista das vantagens que esse equipamento nos proporciona no estudo de filmes finos, fica evidente a fundamental importância deste dispositivo neste trabalho. Através dele, teremos a estimativa de espessura e rugosidade, possibilitando a análise completa em comparação com outros resultados.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os detalhes experimentais da montagem do equipamento de deposição e o detalhamento das peças utilizadas. Além disso, serão abordados temas como: calibração dos sensores de vácuo, controle de tensão e corrente, e também as configurações dos parâmetros de deposição.

4.1 Bomba de vácuo rotativa Hitachi 160VP

A bomba de vácuo Hitachi 160VP, de fabricação japonesa, é um bomba do tipo rotativa por palhetas com selamento em óleo. O movimento da bomba por palhetas é gerado por um motor elétrico monofásico, acoplado à bomba através de um eixo isolado. O gás que entra pela admissão da bomba é comprimido pelas palhetas e espulso através da exaustão, como pode ser visto a seguir. Na figura 7a, temos o movimento de admissão, retirando uma fração dos gases contidos na câmara de vácuo. Nas figuras 7b e 7c, temos o movimento de compressão e finalmente na figura 7d, a exaustão da fração de gás.

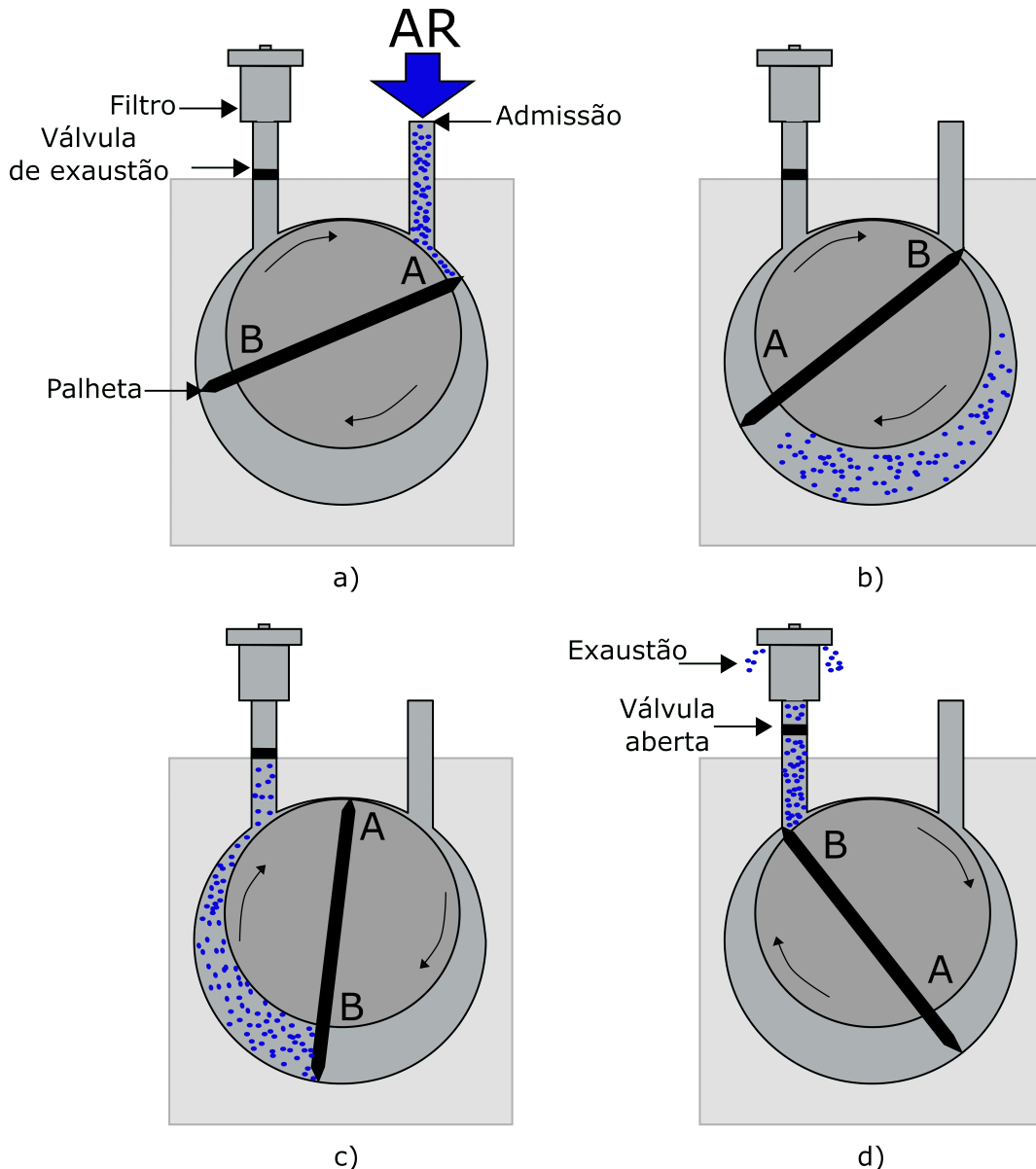


Figura 7 – Representação esquemática de um ciclo de movimento de rotação das palhetas e exaustão de gases. Em destaque, os ciclos de movimento de admissão (a), compressão (b) e (c), e exaustão (d).

Fonte: Autor.

Essa bomba é projetada para rodar a partir da pressão atmosférica, reduzindo rapidamente a pressão e entrando no seu estado comum de funcionamento. Isso acontece devido à construção do motor elétrico, composto por um bobina primária e uma secundária. A primeira é responsável pelo arranque do motor, que ao atingir 80% da velocidade nominal, aciona a bobina secundária e isola a primária. O uso fora das condições de pressão pode danificar suas partes e prejudicar seu funcionamento. Esta bomba possui proteção térmica para prevenção de danos causados por superaquecimento.

A seguir, temos a tabela 1 com as especificações técnicas da bomba e a imagem real, figura 8, do equipamento utilizado na montagem da evaporadora.

| Especificações | Bomba de vácuo rotativa Hitachi | | | | |
|----------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|-------------------------------|-----------|
| | Tipo | Fase/Deslocamento | Tensão/Pressão Final | Frequência/Capacidade de óleo | RPM |
| Motor | Indução | Monofásico | 110 V-220 V | 50 Hz-60 Hz | 1420-1720 |
| Vácuo | 160VP | 145-174 L/Min | 10^{-2} Pa | 0.9 L | - |

Tabela 1 – Tabela de especificações da bomba de vácuo.

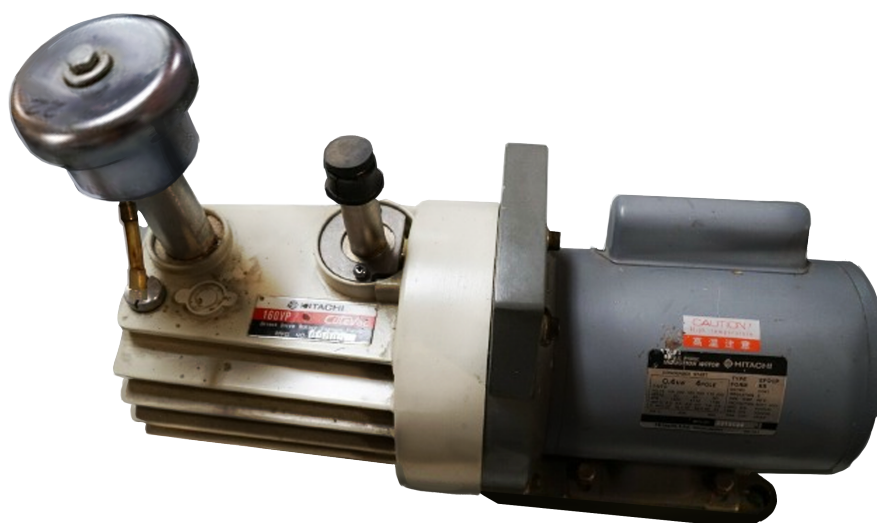


Figura 8 – Bomba de vácuo rotativa por palheta, Hitachi 160VP.
Fonte: Autor.

4.2 Bomba difusora

Não foi possível verificar o fabricante da bomba difusora utilizada, no entanto, em buscas na internet, com base nas configurações físicas da bomba, estima-se que a fabricante seja a JEOL LTD, Japão. Fabricada especialmente para microscópios de varredura e transmissão eletrônicos. Seu funcionamento e ilustração serão mostrados nas seções seguintes.

4.3 Sistema de refrigeração

O sistema de refrigeração por água foi construído integralmente com materiais de baixo custo e reciclados, com a finalidade de refrigerar a bomba difusora, a armadilha e os eletrodos através de um circuito fechado de água. A primeira parte do sistema de refrigeração foi construído com uma eletrobomba d'água comercial, geralmente utilizada em máquina de lavar, como pode ser visto na imagem 10(a). Esta foi acoplada

a um reservatório de água feito com uma garrafa de 5 L reciclada. A transmissão de água para o sistema de refrigeração foi feita através de mangueiras de TPU (termoplástico de poliuretano) 6x1,0 mm com capacidade para 10 bar. Algumas conexões de mangueira e a conexão da eletrobomba d'água com o circuito foram fabricadas em latão, por processo de usinagem, como também pode ser visto na imagem 10(a) e na figura 9. Os desenhos técnicos destas conexões podem ser verificados no apêndice A. Para a bomba difusora foi acoplado uma segunda refrigeração, com um ventilador extraído de um aparelho de micro-ondas, como mostra a imagem 10(b) e a figura 9. Este ventilador foi posto em série com um relé térmico (termostato), que ao atingir a temperatura determinada, aciona a segunda refrigeração. A ligação elétrica deste sistema pode ser também verificada no apêndice A.

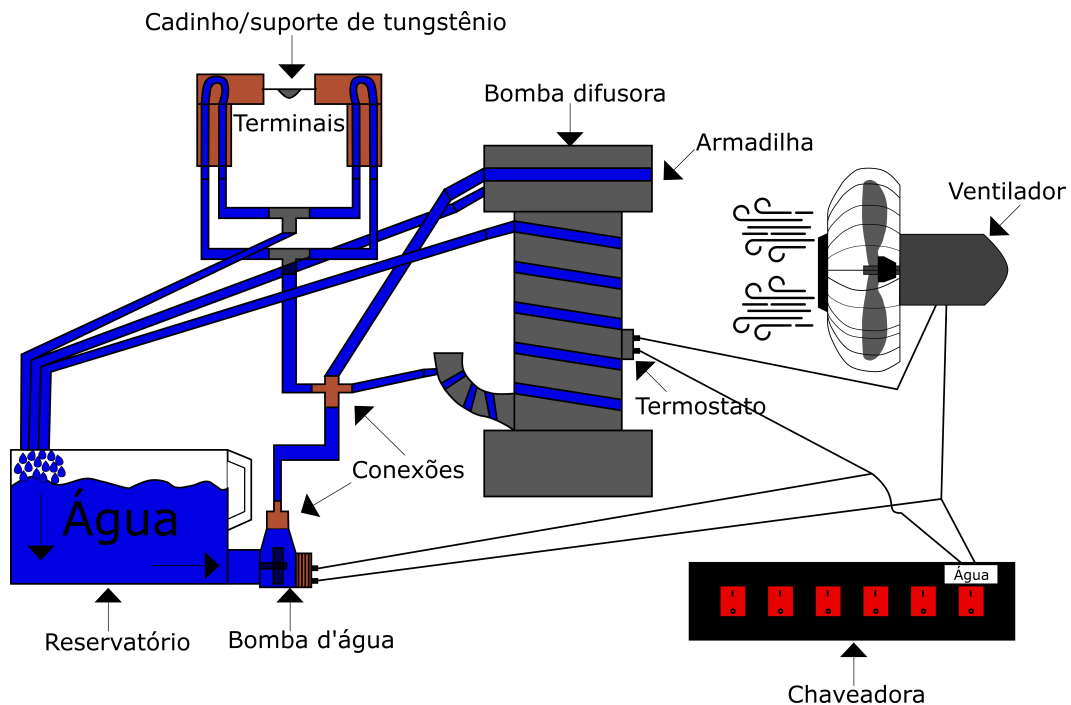
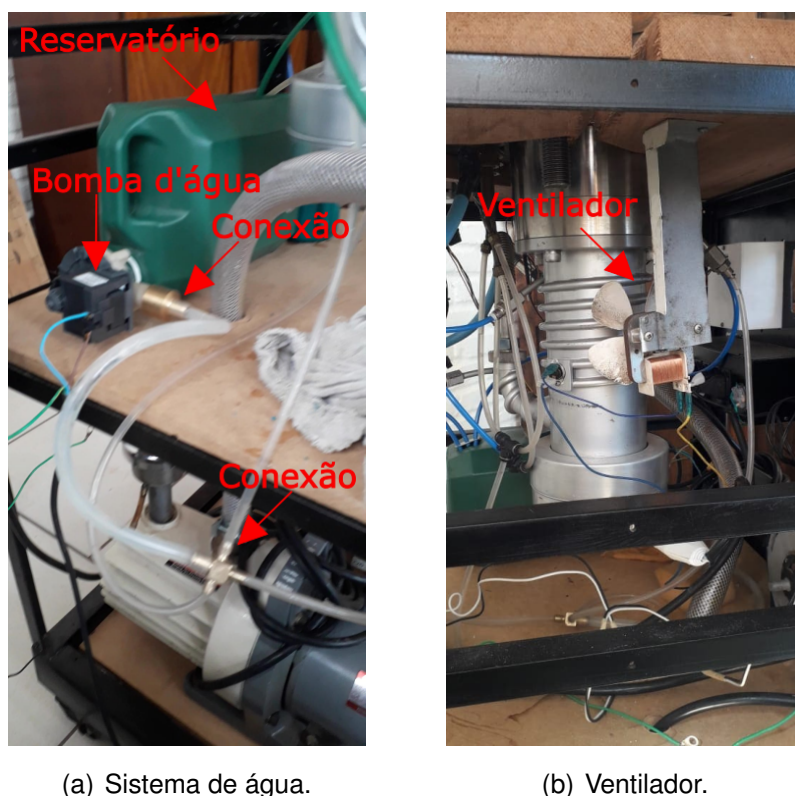


Figura 9 – Representação esquemática do sistema de refrigeração.

Fonte: Autor.



(a) Sistema de água.

(b) Ventilador.

Figura 10 – Fotografica do sistema de refrigeração com destaque para os principais componentes e conexões.

Fonte: Autor.

4.4 Sistema elétrico e componentes

4.4.1 Amperímetro microprocessado PRL132N-110/220VCA - P114

O PRL132N-110/220Vca-P114 consiste em um amperímetro digital empregado na indicação e monitoramento indireto de uma corrente alternada na faixa de 0 a 999 Ampères, utilizando para isto um transformador de corrente (TC) externo. A programação deste equipamento é feita com base no TC aplicado na instrumentação, uma vez que esse é responsável pela redução/tranformação da corrente para que o amperímetro realize a leitura. Este equipamento possui uma saída de alarme configurável de 3 A, que pode ser programada para desligar a corrente caso esta esteja acima ou abaixo dos valores de alarme inferior e superior programados ou ainda acionar alarmes de outra natureza, como, por exemplo, alarmes sonoros e luminosos. A programação foi feita com base no manual de instruções do equipamento disponibilizado pelo fabricante.



Figura 11 – Amperímetro digital Tholz PRL132N-110/220VCA - P114
Fonte: Fotografia extraída do site do fabricante.

Para verificar se os valores indicados pelo amperímetro estavam corretos, foi utilizado um alicate amperímetro na mesma posição do TC. Foi variada a tensão de alimentação de 0 V à 220 V e avaliada a resposta da corrente em ambos os leitores de corrente. A leitura dos equipamentos estavam em concordância em todos os valores.

4.4.2 Transformador de corrente Renz RH-78 200/5A

Os Transformadores de Corrente (TCs), também chamados de transformadores de instrumento, são equipamentos a serem utilizados em baixa tensão (até 600 VCA/ 50 e 60 Hz) ou alta tensão em alguns casos. Permitem aos instrumentos de medição, como no caso do amperímetro digital, e instrumentos de proteção, por exemplo um relé, funcionarem em baixas correntes. Além disso, torna o circuito de potência isolado, eletricamente, do circuito de controle, de modo a não gerar riscos aos usuários. A sua classificação é feita de acordo com o modelo do enrolamento primário, enquanto a relação de transformação é determinada pelo enrolamento secundário. Os tipos construtivos mais comuns são: enrolado, barra, bucha e janela. Os TCs são dispositivos multi-enrolamentos que possuem um circuito primário, geralmente constituído de poucas espiras, e um secundário, no qual a corrente nominal inserida no primário é transformada em uma corrente mais baixa, geralmente 5 A(CA) ou 1 A(CA), e reproduzida proporcionalmente no circuito secundário, conforme a relação de transformação da sua construção. Dessa forma, os instrumentos de medição, controle e proteção são dimensionados em tamanhos reduzidos, o que diminui seu custo de fabricação e facilita a medição. Geralmente são utilizados em conjunto com aparelhos que apresentam baixa resistência elétrica, tais como: amperímetros, medidores de energia, medidores de potência, multimedidores de grandezas elétricas, controladores de fator de potência e demais itens em que a corrente de trabalho não possa ultrapassar 5

A(CA).

O modelo que utilizamos na instrumentação da evaporadora, como pode ser visto na figura 12, é do tipo janela. Esse modelo não possui um circuito primário fixo e é constituído por uma abertura através do núcleo, por onde passa o condutor que forma o circuito primário.



Figura 12 – Transformador de corrente Renz RH-78 200/5A tipo janela.
Fonte: Fotografia extraída do site do fabricante.

4.4.3 Autotransformador variável Auje

Um autotransformador, em termos simples, é um transformador cuja bobina secundária é variável, ou seja, o número de espiras do enrolamento secundário pode ser controlado por um mecanismo externo, geralmente um botão rotativo com indicador sobre uma escala graduada. Como para qualquer transformador a razão entre as tensões nas bobinas primária e secundária é igual à razão entre o número de espiras nos respectivos enrolamentos, a tensão de saída (e portanto a corrente no circuito) pode ser controlada diretamente. Esse controle é feito com um cursor que corre sobre um enrolamento com fios parcialmente descascados de modo a fechar os contatos. De modo geral, são dispositivos simples e robustos, muitas vezes aplicados em testes de bancada quando é necessária a variação da tensão. Na imagem 13 temos o modelo de autotransformador utilizado na construção da evaporadora, seguido da sua tabela de especificações.



Figura 13 – Autotransformador Auje M-2407.
Fonte: Imagem extraída do site do fabricante.

| Autotransformador Auje | | | | | |
|------------------------|------------|-----------|-------------------|-----------------|----------|
| Tipo | Frequência | Amperagem | Tensão de entrada | Tensão de saída | Potência |
| M-2407 | 50/60 Hz | 7.5 | 220 V | 0-220/240 V | 1800 KVA |

Tabela 2 – Tabela de especificações do autotransformador Auje M-2407

4.4.4 Chaveadora Lumyna LCH6

Com a finalidade de individualizar o acionamento de cada componente do circuito de controle, uma chaveadora de 6 canais independentes Lumyna LCH6 foi utilizada. A figura 14 mostra este equipamento.



Figura 14 – Chaveadora Lumyna LCH6.
Fonte: Imagem extraída do site do fabricante.

Características da chaveadora:

- 6 canais independentes
- 2000 W por canal em 220 V
- 1000 W por canal em 110 V
- Interruptor luminoso por canal
- Fusível de proteção individual
- Padrão de tomadas universal
- Potência de saída: 1000 W

Este componente foi utilizado apenas para o chaveamento do sistema de controle, de modo que, a potência dos itens ligados a ela não ultrapasse seu limite. Esta ligação pode ser vista do diagrama elétrico do apêndice A.

4.4.5 Vacuômetro Nuova Fima

Para medir a diminuição da pressão da câmara de vácuo, foi utilizado como medidor principal o vacuômetro de ponteiro com caixa de inox da marca Nuova Fima com dupla escala, de 0 à -720 mm Hg e 0 à -30 in Hg, rosca BSP DN 1/4, como mostra a imagem 15.



Figura 15 – Vacuometro Nuova Fima.
Fonte: Autor.

4.5 Montagem da Evaporadora

A montagem do equipamento se deu a partir da revisão sistemática dos componentes pré adquiridos. Inicialmente, foram testados os componentes de formação de vácuo: bomba mecânica e bomba difusora.

A bomba mecânica apresentou excelente funcionamento e rapidez na formação de vácuo, levando pouco menos de 2 min para atingir um vácuo da ordem de 10^{-3} Pa, sendo necessária apenas a troca do filtro separador de ar-óleo, para fins de preservação da quantidade de óleo lubrificante contido no interior da bomba. A bomba difusora apresentou pleno funcionamento, sendo revisados os componentes internos e a fonte de aquecimento.

Após esses testes, foram usinados os componentes de conexão dos medidores de pressão: vacuômetro e sensor Pirani. Para a instalação do vacuômetro, foi necessário a confecção de uma peça em inox nas medidas correspondentes para o acoplamento e feito uma rosca BSP 1/4 para o rosqueamento do vacuômetro. Esta peça foi cons-

truída por processo de usinagem, em específico, no torno mecânico. Para a instalação do sensor Pirani, também foi necessária a usinagem de uma peça em inox, porém com uma entrada para o sensor com 18 mm de diâmetro e vedação de anéis de borracha. Para o acoplamento de ambas as peças com a câmara de vácuo, foram utilizados anéis de vedação e abraçadeira ISO KF40, como pode ser visto na figura 15. A figura 16 mostra esquematicamente os principais componentes da evaporadora e sua configuração. Os desenhos técnicos destas conexões fabricadas, podem ser vistos no apêndice A.

Nesse sistema, a bomba mecânica é responsável por formar o vácuo primário, chegando à ordem de 10^{-3} Pa. A partir deste valor de pressão, a bomba difusora entra em funcionamento, sendo ela a responsável por expulsar as moléculas de gás no interior da câmara de vácuo, podendo atingir pressões da ordem de 10^{-6} Pa, a depender do tempo de funcionamento e capacidade de bombeamento da bomba primária.

O funcionamento da bomba difusora segue alguns princípios básicos. Ao acionarmos a fonte de aquecimento, também chamada de "prato quente" ou "caldeira", o óleo, geralmente um hidrocarboneto e de baixa pressão, contido no seu interior entra em processo de vaporização. O óleo vaporizado é então guiado pelo "castelo" e ejetado por orifícios. O jato de vapor denso de óleo empurra as moléculas de ar contidas na câmara da bomba difusora para as suas paredes, por transferência de momento. Essa mistura, ao entrar em contato com as paredes de arrefecimento, perde energia e se desloca para o fundo da bomba difusora que, auxiliada pela bomba mecânica, expulsa as moléculas de ar, e mantém as de óleo, através da exaustão da bomba. A armadilha é responsável por não permitir a passagem das moléculas de volta para a câmara de vácuo, seja pela sua configuração geométrica, que dificulta o retorno da moléculas para a câmara, quanto pelo resfriamento da área de contato, que reduz a energia cinética da moléculas transferidas da câmara de vácuo para a bomba difusora, impedindo seu retorno.

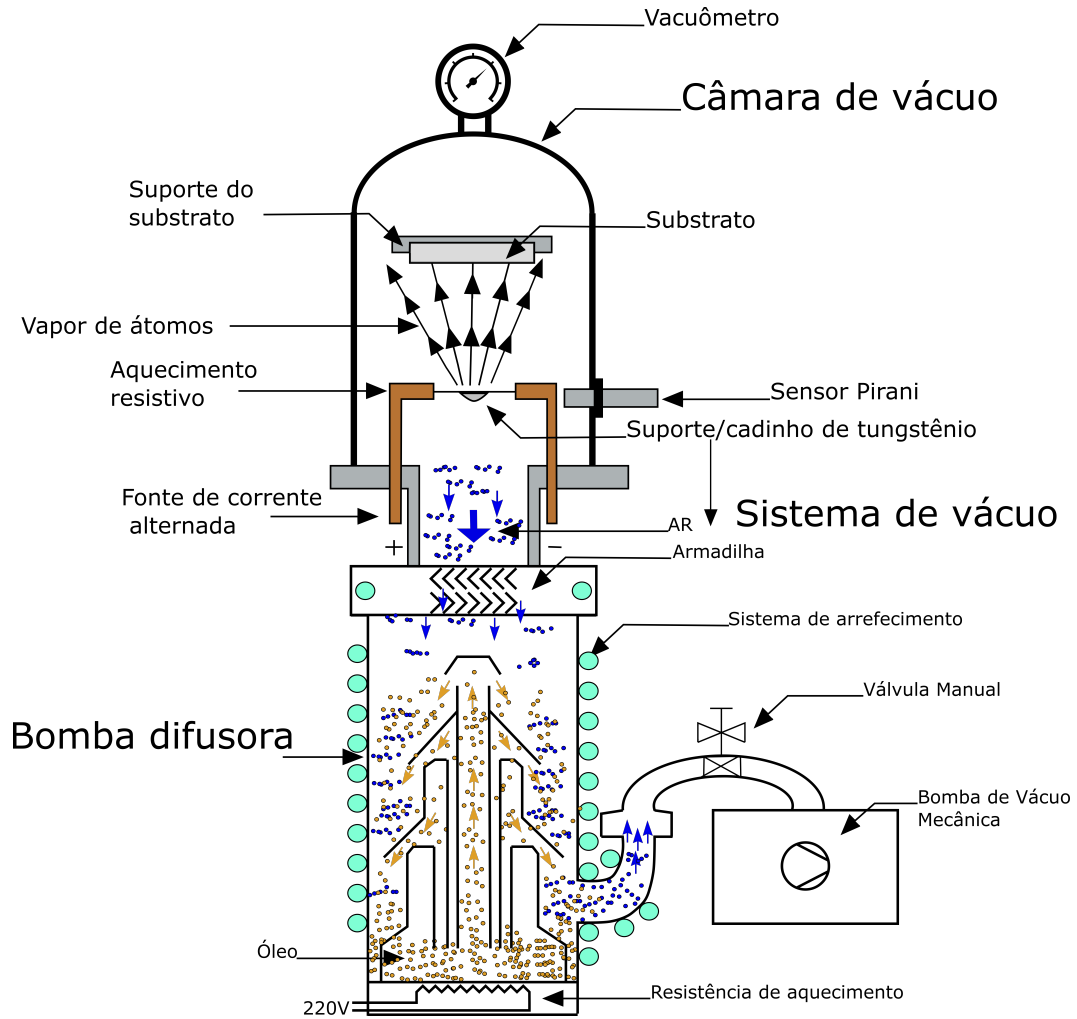
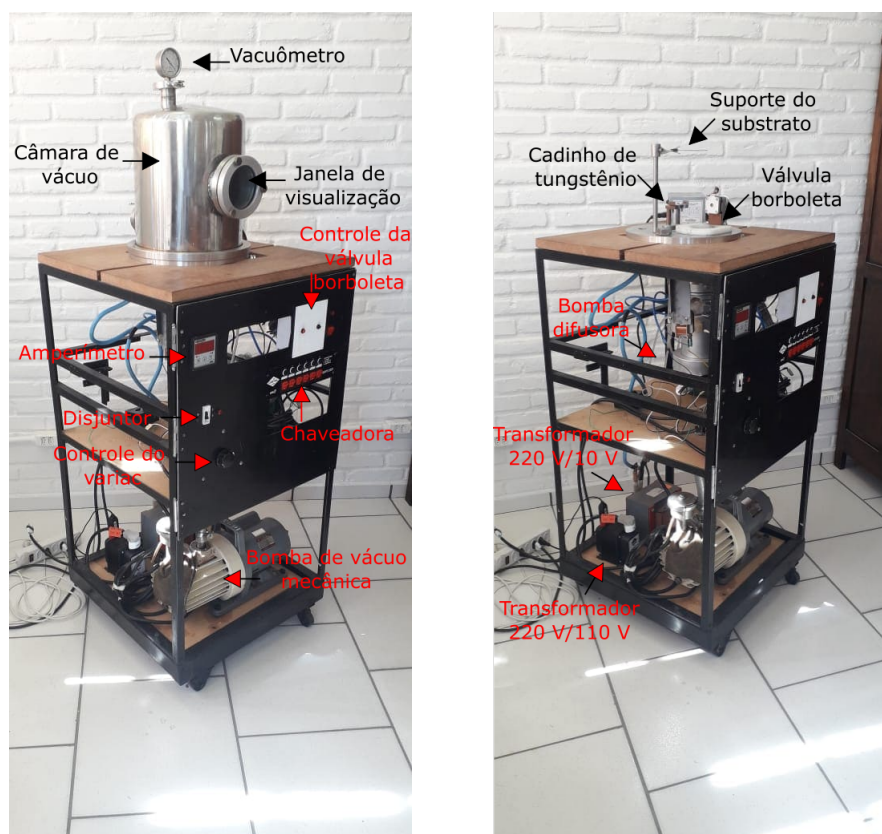


Figura 16 – Representação esquemática do equipamento detalhando os principais componentes.

Fonte: Autor.

Uma vez que o vácuo é formado, outros componentes entram em operação, dando início ao processo de deposição do material no substrato. Com a câmara em alto vácuo, é ligado o aquecimento resistivo no suporte de tungstênio onde é alocado o material. O controle da corrente alternada que passa pelos terminais é feito através de um autotransformador com tensão máxima de 220 V e um transformador de 220 V para 10 V. Essa relação de transformação faz com que tenhamos alta corrente, necessária para o aquecimento rápido do material contido no suporte. Como as temperaturas no suporte são muito elevadas, o material entra em processo de evaporação, sendo ejetado diretamente no substrato.

A imagem 17 mostra a configuração final da montagem do equipamento.



(a) Com câmara.

(b) Sem câmara.

Figura 17 – Evaporadora em sua configuração final, com a câmara de vácuo montada, imagem a) e sem a câmara, imagem b).

Fonte: Autor.

A verificação das ligações elétricas dos componentes que compõe o sistema elétrico, sistema de arrefecimento e o sistema de vácuo podem ser verificadas no apêndice A, através do diagrama elétrico e desenhos técnicos de todos os componentes fabricados.

4.6 Montagem da Válvula Borboleta

Foi observada a necessidade de um dispositivo que contivesse o gás de óleo oriundo da bomba difusora, pois, ao abrirmos a câmara de vácuo, o gás em alta temperatura potencialmente contamina os filmes, uma vez que a dissipação do vácuo é turbulenta. Para este fim, foi criado um dispositivo controlado eletronicamente para a abertura e fechamento da bomba difusora, logo acima da armadilha. Inicialmente, foi usinada uma plataforma/suporte em plástico, como mostra a figura 20(a). Após, foram feitos o eixo principal e a comporta da válvula, ambos em material inox, que também são apresentados na figura 20(a). Esta comporta, consiste em uma chapa circular capaz de rotacionar em torno de um eixo paralelo ao seu plano. Este eixo é manca-lizado e sua rotação é controlada pelo motor de passo. A vedação deste sistema é

feita através de uma anél de borracha fixado em uma cavidade localizada no centro da comporta. Esta é uma configuração característica de válvulas borboleta.

Para a abertura e o fechamento da entrada da bomba difusora, foi utilizado um motor de passo NEMA 17 controlado por um *drive* integrado, fixado através de uma haste. A transmissão foi feita com polias e correia dentada, com redução GT2 3:1.

Com a finalidade de melhorar o uso e a fixação da placa eletrônica, foi projetada uma caixa de suporte, como mostra a figura 18. Esta caixa, após ser construída por processo de manufatura aditiva (impressora 3D), foi montada no painel do sistema como mostra a figura 20(b)

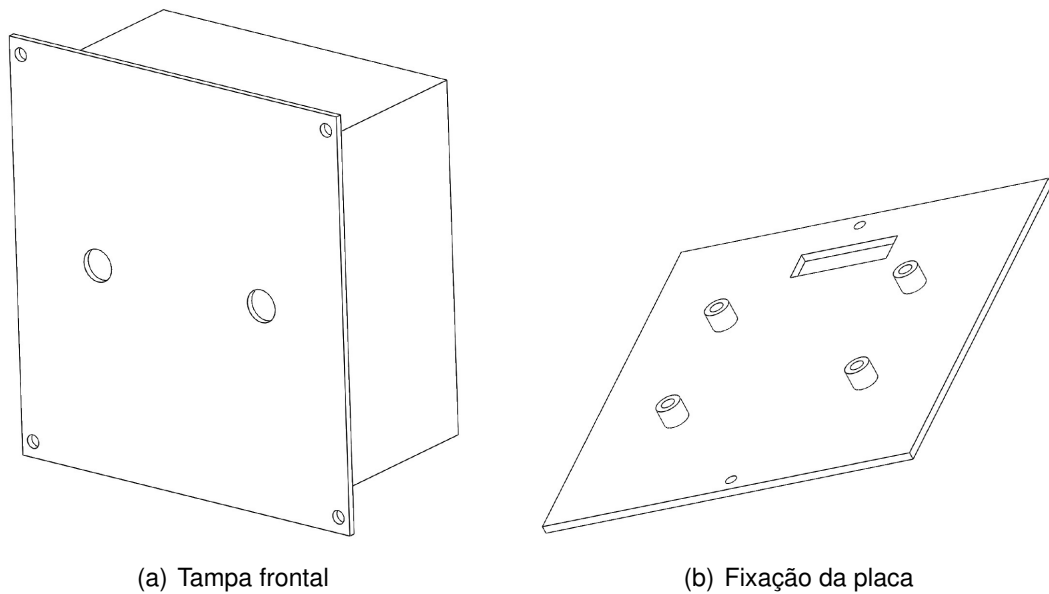


Figura 18 – Ilustração do projeto de caixa, impressa em 3D, para fixação da placa de controle.
Fonte: Autor.

A figura 19 mostra o conjunto montado do dispositivo criado.

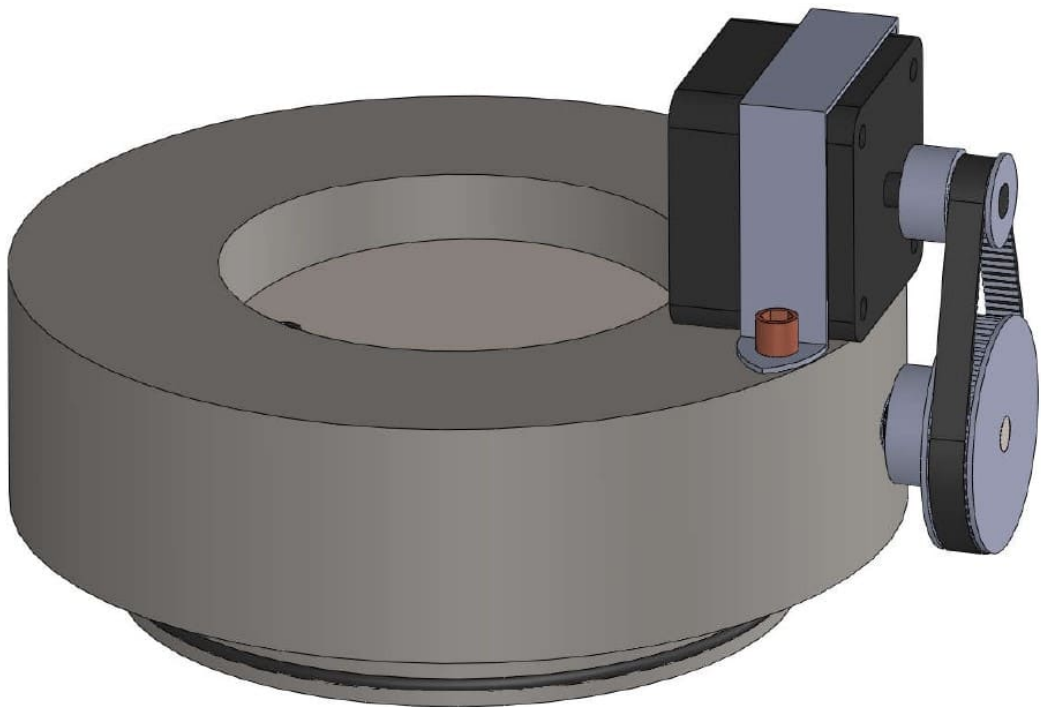


Figura 19 – Ilustração do projeto da válvula borboleta para contenção de gases da bomba difusora.

Fonte: Autor.



(a) Terminais e tampa.



(b) Comando da tampa.

Figura 20 – Protótipos da válvula borboleta e caixa de suporte.
 Fonte: Autor.

O projeto completo da válvula borboleta e da caixa de suporte, pode ser visto em detalhes no apêndice A.

5 METODOLOGIA

Nesse capítulo descreveremos detalhadamente todo o processo de síntese dos pós TiO_2 (dióxido de titânio) e do ZnO (óxido de zinco), deposição e caracterizações dos filmes de PTFE depositados sobre os substratos de vidro. De forma a elucidar as etapas deste trabalho, o fluxograma abaixo representa a metodologia utilizada.

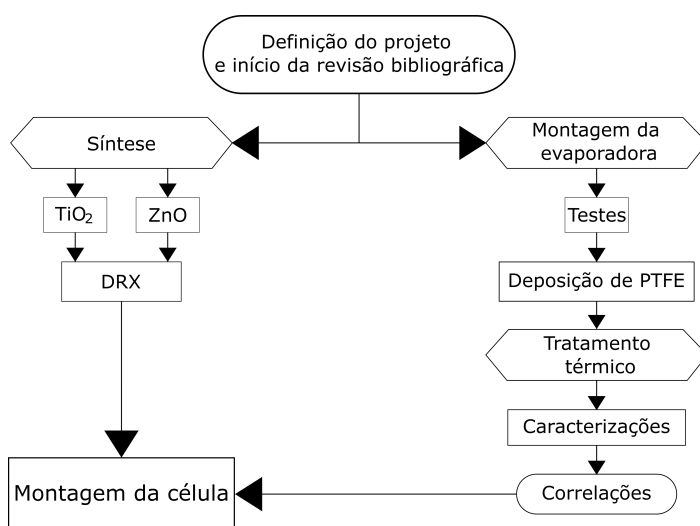


Figura 21 – Fluxograma.
Fonte: Autor.

O fluxograma apresentado na figura 21 é dividido em três partes, uma delas consiste na montagem da evaporadora, deposição da camada bloqueadora (PTFE) através de PVD na forma de filmes finos sobre substratos condutores e posterior tratamento térmico destas amostras para a melhorar a adesão dos filmes e posterior caracterização. As caracterizações topográficas das amostras foram realizadas via WLI, enquanto a caracterização óptica foi desenvolvida através de medidas de transmitância. Espera-se com isso, poder correlacionar as grandezas aferidas de modo a otimizar a produção dos filmes para sua utilização como camada bloqueadora em DS-SCs. Outra parte do fluxograma, consiste na síntese dos semicondutores usados nas DSSCs e posterior caracterização por DRX do pós sintetizados. A escolha pela síntese dos pós e não por sua compra se deu por fatores econômicos. A última parte da

metodologia consiste na montagem da DSSC, onde pretende-se utilizar os semicondutores sintetizados, as camadas de bloqueio depositadas, um corante padrão como, por exemplo, rutênio, um par redox padrão como, por exemplo, o par iodeto/triodeto, e um contra eletrodo de platina depositada via PVD sobre um substrato condutor. Por fim, essas DSSCs terão suas eficiências medidas via simulador solar AAA e potenciostato. Espera-se poder correlacionar a eficiência na conversão energética com as propriedades ópticas, elétricas e topográficas das camadas bloqueadoras produzidas.

5.1 Síntese do Dióxido de Titânio

A preparação da solução de TiO_2 seguiu a rota descrita na sequência e que é bem estabelecida na literatura. Primeiramente, em um béquer de 150 ml contendo 20 ml de álcool isopropílico, foi adicionado, em massa, aproximadamente 7,11 g de Isopropóxido de Titânio. Essa mistura foi mantida em constante agitação magnética durante 10 minutos, com a finalidade de homogeneizar integralmente a solução. Após o tempo inicial de agitação, foi adicionado 20 ml de álcool isopropílico e em seguida 40 ml de água destilada, mantendo a solução em constante agitação magnética durante 20 minutos. Ao adicionar a água destilada na solução, observa-se uma reação química que forma uma solução viscosa branca e que apresenta alguns aglomerados. Essa mistura, totalmente homogeneizada após o tempo de agitação, resultada em um líquido branco. Em seguida, a solução foi colocada no copo reacional de Teflon, que foi posicionado na cela reacional do micro-ondas, perfeitamente vedada para fins de evitar vazamento de líquidos e pressão. Durante o processo, a pressão dessa solução oscilou entre 4 e 8 bar, não apresentando aumento ou queda expressiva em função dos tempos de acionamento do magnetron. Nesta síntese foi utilizada uma rampa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, até atingir o patamar de 140°C , e manteve-se essa temperatura por 10 minutos, tendo o processo uma duração de 16 minutos, uma vez que a amostra é preparada em condições de temperatura ambiente de 20°C . Após o procedimento de síntese, foi retirada a cela reacional do micro-ondas para resfriamento e redução da pressão até condições ambientes. Finalmente, após a retirada da solução da cela reacional, descartou-se a mistura de água e álcool restantes da solução em um recipiente adequado, restando uma pasta contendo o pó, cujo pH aferido apresentou valores entre 6 e 9. Para fins de obtenção de um pó de pH neutro, essa pasta com o pó foi lavada, em uma centrífuga, repetidamente com água destilada até a obtenção de $\text{pH} = 7$. Ao atingir o pH neutro foi feita uma última lavagem com álcool Isopropílico. O excesso de álcool foi descartado e a solução com pó foi colocada em uma placa de petri e levada para estufa para secagem em temperatura de 100°C durante 24 horas. Após as 24 horas, obteve-se o TiO_2 . Este foi macerado em pequenas partículas utilizando um almofariz e pistilo, após esse procedimento o pó foi preservado em um

ependorf para ser utilizados nas deposições de filmes finos.

5.2 Síntese do Óxido de Zinco

Esta síntese é feita em duas etapas. Na primeira, põe-se em agitação uma solução com 4 g de Hidróxido de Sódio, NaOH, e 40 ml de H₂O destilada. Paralelamente, põe-se em agitação uma solução com 1,7 g de Acetato de Zinco e 40 ml de água destilada, ambas mantidas em agitação constante por 10 min. A segunda etapa consiste na adição das soluções de acetato de zinco e de hidróxido de sódio, mantendo-a em agitação por 10 min. Verificou-se que essa solução possuía um pH=14. Após esse processo, a solução resultante foi levada a célula reacional e mantida a 130°C por 40 min. Com isso, foi obtida a síntese, que após ser lavada 5 vezes com água destilada e 1 vez com álcool isopropílico, atingiu pH=6. Retirado o excesso de álcool restante, a síntese foi levada à estufa e mantida a temperatura constante de 90°C por 24 h.

5.3 Deposição de filmes finos

Realizadas as sínteses das amostras, a etapa seguinte deste trabalho foi realizar a deposição do PTFE no substrato de vidro de boro silicato (vidro comum). Inicialmente, para termos uma melhor compreensão do equipamento, foram realizados testes sistemáticos, variando a massa de deposição, tempo de corrente e distância entre o substrato e o material de deposição. Essa distância foi medida com um paquímetro, segundo a relação ilustrada na figura 22. Além destes testes, observamos a repetibilidade das deposições, realizando várias deposições respeitando os mesmos parâmetros. A tabela 3 a seguir, mostra o conjunto de parâmetros adotados na construção dos filmes depositados.

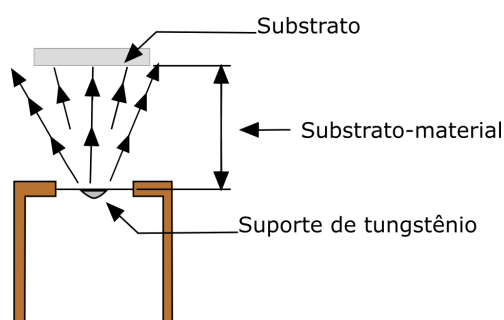


Figura 22 – Ilustração mostrando as relações de distância utilizadas na deposição.
Fonte: Autor.

| Parâmetros de deposição | | | | |
|--------------------------------|----------------|-----------------|----------|----------------|
| Amostra (1° grupo) | Distância (mm) | Corrente-CA (A) | Massa(g) | Pressão (mmHg) |
| 1°-3° | 50 | 80 | 0,15 | -700 |
| 4° | 50 | 80 | 0,05 | -700 |
| 5° | 50 | 80 | 0,10 | -700 |
| 6° | 50 | 80 | 0,15 | -700 |
| 7° | 50 | 80 | 0,20 | -700 |
| 8° | 50 | 80 | 0,15 | -700 |
| 9° | 60 | 80 | 0,15 | -700 |
| 10° | 70 | 80 | 0,15 | -700 |
| 11° | 80 | 80 | 0,15 | -700 |
| 12° | 90 | 80 | 0,15 | -700 |
| 13° | 100 | 80 | 0,15 | -700 |
| 14° | 110 | 80 | 0,15 | -700 |
| 15° | 120 | 80 | 0,15 | -700 |
| 16° | 130 | 80 | 0,15 | -700 |
| Amostra (2° grupo) | Distância (mm) | Corrente-CA (A) | Massa(g) | Pressão (mmHg) |
| 1°-6° | 70 | 80 | 0,15 | -700 |

Tabela 3 – Tabela de parâmetros de deposição.

Para todas as deposições, a conclusão da atividade foi com base na extinção total da massa contida no cadinho. O vácuo sofreu pouca variação, entre -710 mmHg e -690 mmHg, evidenciando um bom selamento da câmara.

Visualmente, todas as amostras confeccionadas adotando estes parâmetros, apresentaram boa uniformidade, porém, com pouca adesão no substrato, sendo estas levadas ao tratamento térmico descrito na seção seguinte.

Um ponto importante que deve ser ressaltado, é a tentativa de deposição do dióxido de titânio e óxido de zinco. Estes materiais apresentam um alto ponto de fusão e evaporação, não sendo possível a deposição neste equipamento. Testamos a deposição de ambos no limite de corrente máxima do equipamento, mas não obtivemos sucesso na deposição. Com isso, dedicamo-nos exclusivamente na deposição de filmes de PTFE.

5.4 Tratamento térmico

Para o tratamento térmico dos filmes finos de PTFE depositados por PVD, foi utilizada uma chapa quente da marca Warmnest, que pode ser vista na figura 23, seguida de suas especificações técnicas na tabela 4. As amostras foram colocadas sobre a chapa com temperatura de 240°C e mantidas até que todo o material depositado sobre o substrato ficasse transparente. Após isso, as amostras foram resfriadas natu-

ralmente até a temperatura ambiente.



Figura 23 – Chapa Aquecedora Retangular 40×30cm Digital-220 V.
Fonte: Autor.

| Ficha técnica-Chapa Aquecedora | | | | | |
|--------------------------------|----------|-------------------------|---------------|-------|----------|
| Aquecimento máx. | Potência | Dimensões da plataforma | Tensão | Peso | Precisão |
| 300 c° | 2500 W | 400x300 mm | 110 V e 220 V | 15 kg | ±1 °C |

Tabela 4 – Tabela de especificações da chapa aquecedora.

A temperatura de tratamento foi escolhida em função dos resultados produzidos. Testamos temperaturas maiores, o que gerou aglomeração de filme, e temperaturas mais baixas foram insuficientes para produzir clareamento dos filmes. Esse tratamento térmico é rápido, tomando cerca de 2 min por amostra. Além disso, demonstrou ser o mais aplicável aos filmes de PTFE devido à sua rapidez e eficiência. Outros métodos foram testados, porém demonstraram péssimos resultados, como, por exemplo, a aglomeração ou perda de filme. Os resultados obtidos a partir deste tratamento foram muito satisfatórios, pois os filmes passaram a apresentar forte adesão aos substratos de vidro.

Na imagem 24, temos a fotografia dos filmes de PTFE que foram depositados à uma distância de 70 mm substrato-material. Podemos notar que estes filmes não possuem transparência, mas sim uma cor branca. São uniformes em toda a superfície depositada e não apresentam defeitos visíveis a olho nú. Além disso, possuem baixa aderência a superfície do vidro.

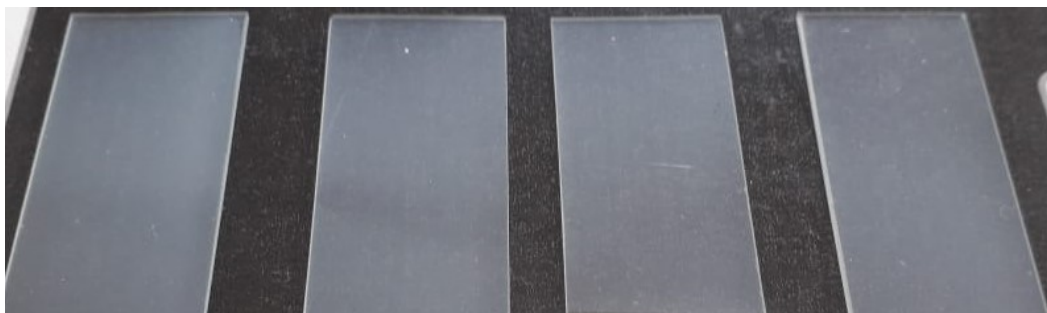


Figura 24 – Fotografia dos filmes de PTFE depositados na distância de 70 mm substrato-material sem tratamento térmico.

Fonte: Autor.

Na imagem 25, temos o resultados do tratamento térmico dos filmes vistos na imagem anterior. Note que após esse tratamento, os filmes adquiriram transparência, mas perderam uniformidade. Além desses resultados, houve um alto ganho de adesão na superfície do vidro, que foi testado grosseiramente através de raspagem e "teste de fita adesiva".

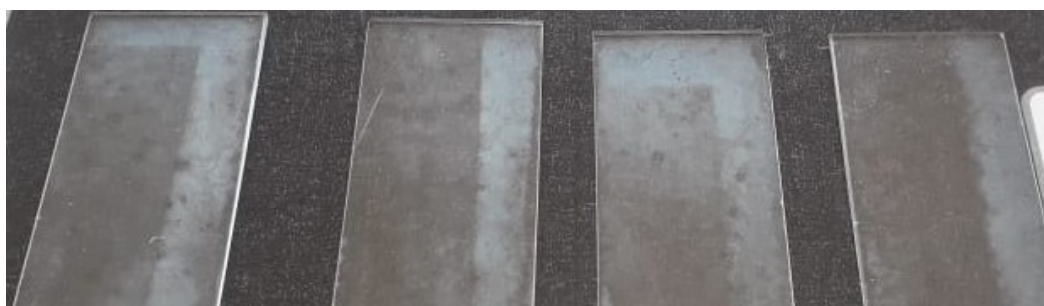


Figura 25 – Fotografia dos filmes de PTFE depositados na distância de 70mm substrato-material com tratamento térmico.

Fonte: Autor.

5.5 Caracterizações

5.5.1 Espectroscopia UV-Vis

Para realizar as medidas de transmitância montou-se o seguinte aparato experimental: utilizando uma fonte de luz policromática modelo Ocean Optics DH-2000, um espectrômetro modelo Ocean Optics HR2000+, uma esfera integradora modelo Thorlabs IS200-4, cabos de fibra óptica para UV-Vis modelo Ocean Optics QP1000-2 (*numerical aperture* de 0.22) e uma lente de sílica com íris para regular o foco da fonte de luz e colimar o feixe de luz, nesse sentido esperasse a absorção de luz típica para o vidro, abaixo da faixa de 300 nm de comprimento de onda. O aparato foi montado na configuração ilustrada esquematicamente na figura 26, e conforme mostra a fotografia apresentada na figura 27.

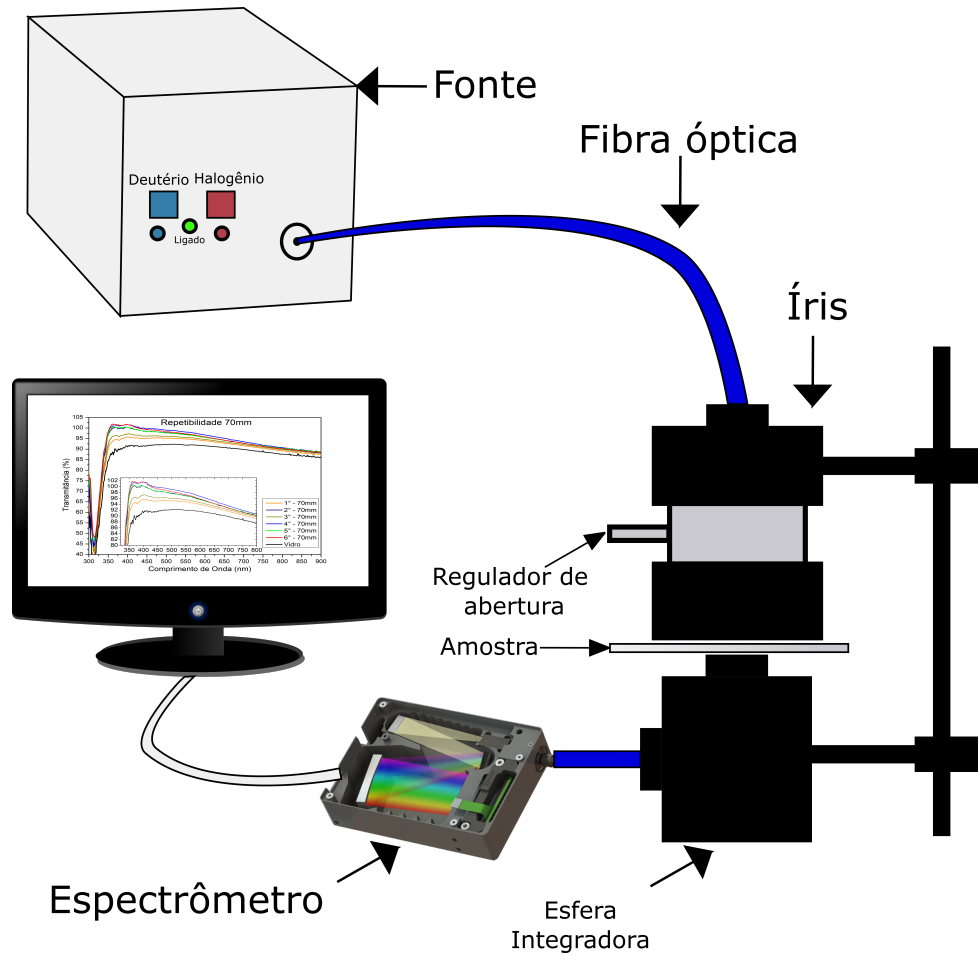


Figura 26 – Representação esquemática do aparato experimental para medir transmitância.
Fonte: Autor.

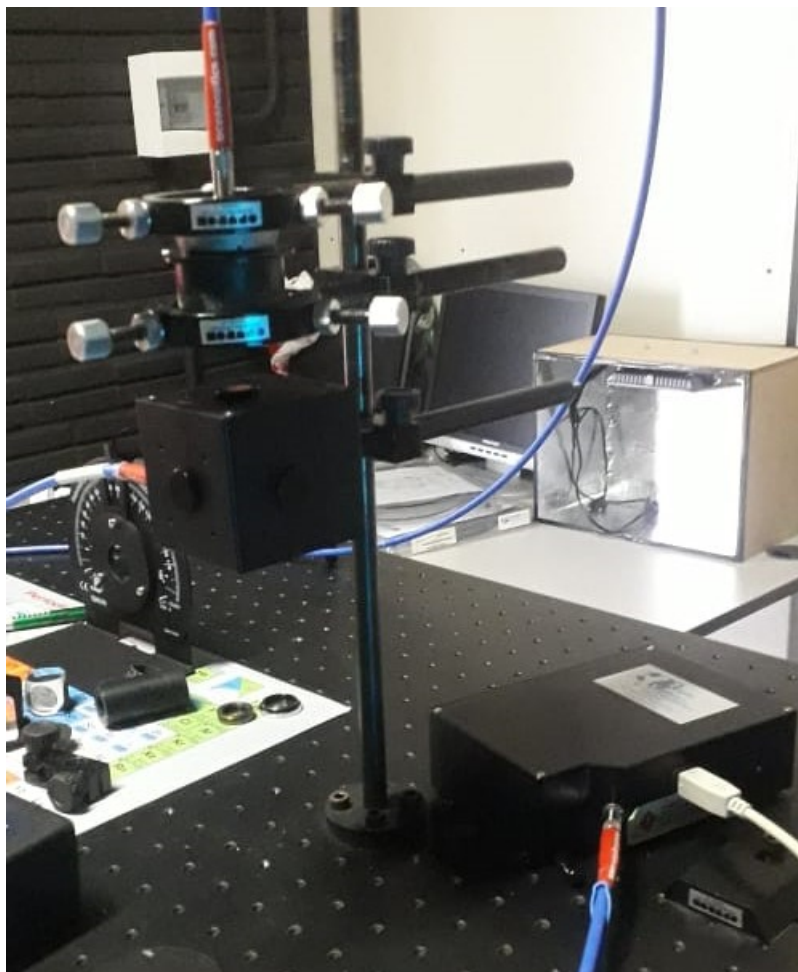


Figura 27 – Aparato experimental para medir transmitância.
Fonte: Autor.

Nessa configuração, o aparato foi calibrado usando como referência a luz transmitida pelo ar, sendo esta 100%. Já o escuro, foi calibrado fechando a entrada da fibra no espectrômetro.

5.5.2 Parâmetros elétricos dos Painéis Fotovoltaicos

Embora o foco deste trabalho esteja na construção de camadas de bloqueio para fins de eliminar, ou mesmo reduzir, os efeito de recombinação eletrônica, buscamos uma aplicação que venha a colaborar com o atual estudo sobre as DSSC's, uma vez que os filmes produzidos apresentam características passíveis de outras aplicações. Além da aplicação principal como camada de bloqueio (que até o momento ainda não foi aplicada na DSSC), testamos a aplicação em vidro protetivo para painéis fotovoltaicos de silício policristalino. Em específico, usamos uma painel de dimensões 19×39 mm para que o vidro recobrisse totalmente o painel, evitando erros de medição. Para tanto, utilizamos um simulador solar da marca sciencetech com potência de fonte luminosa de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ com potenciostato. A configuração utilizada é ilustrada esquematicamente na figura 28.

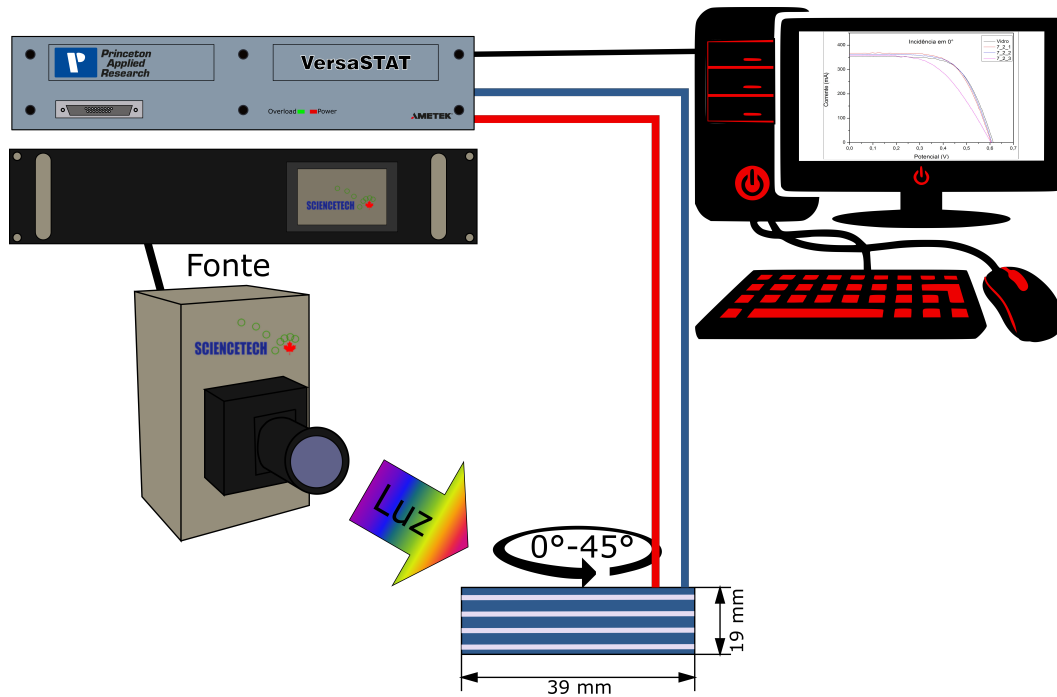


Figura 28 – Ilustração esquemática das medidas elétricas.
Fonte: Autor.

Nessa configuração, utilizamos um goniômetro, sobre o qual foi fixado painel fotovoltaico, para a variação do ângulo de incidência de luz. Essa é uma técnica de medição recorrente na literatura, uma vez que a medida que varia o ângulo de incidência do sol sobre o painel, temos uma variação da resposta de eficiência.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados que melhor qualificam este trabalho, acompanhados de uma discussão sobre as conclusões extraídas da realização das atividades experimentais comparadas com os dados existentes na literatura. Além dos resultados apresentados neste capítulo, outros foram adicionados no apêndice B.2, com a intenção de fornecer uma visão mais ampla deste estudo.

Com vistas a futura montagem da células, os pós de óxido de zinco e dióxido de titânio sintetizados, foram caracterizado por DRX, posteriormente discutiremos os resultados de transmitância total das medidas de espectroscopia UV-Vis sobre os substratos de vidro com PTFE depositados via PDV. Por último apresentaremos os resultados das medidas de perfilometria óptica via interferometria de luz branca realizadas sobre as amostras de PTFE. Ainda, nos apêndices constam os resultados das medidas de elipsometria e perfilometria mecânica realizadas sobre as amostras. No entanto, estas medidas mostraram-se inconclusivas. As medidas de elipsometria foram realizadas com o intuito de aferir a espessura e o índice de refração, nos comprimentos de onda de interesse, dos filmes de PTFE confeccionados. Infelizmente, o grande espalhamento de luz produzido por esses filmes gerou uma incerteza muito grande na determinação destes parâmetros. Como segunda tentativa de aferir espessura dos filmes, optamos por realizar medidas de perfilometria mecânica. A baixa resolução vertical, não permitiu a aferição da espessura para a grande maioria dos filmes depositados, e a trepidação da ponta de prova do perfilômetro gerou grande incerteza na aferição da rugosidade.

6.1 Difratomia de raio-x

Inicialmente, para analisarmos a estrutura cristalina dos pós e confirmarmos a síntese, utilizamos a técnica de Difração de raios-x, realizada com um difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima IV, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e 2θ no intervalo de varredura de 10° a 90° com uma taxa de $10^\circ/\text{min}$. As figuras 29(a) e 29(b) apresentam os resultados dos padrões de difração, obtidos a partir da síntese HAM,

da caracterização estrutural do dióxido de titânio e óxido de zinco. A figura 29(a), apresenta picos bem definidos, isto é, obtivemos um material com boa cristalinidade e formação de uma única fase, anatase, confirmando assim a formação de Dióxido de Titânio Anatase indexado com a ficha cristalográfica 73-1764. A largura dos picos indica características nanométricas dos cristais, o que já era previsto pelo método de síntese utilizado.

Na figura 29(b), temos a confirmação da formação de óxido de zinco hexagonal, indexado com a ficha cristalográfica 79-205. De mesma forma, temos picos bem definidos sem a presença de picos não relacionados com a fase cristalina, o que indica a pureza dos materiais obtidos.

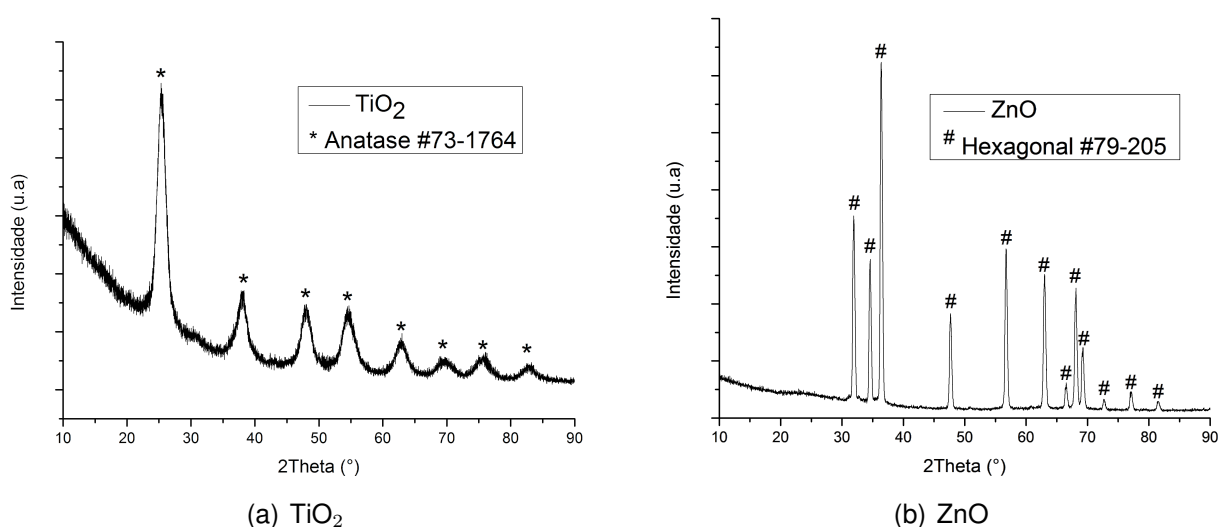


Figura 29 – Difratoograma das amostras de TiO_2 e ZnO sintetizadas pelo método HAM.
Fonte: Autor.

Então, podemos assumir que possuímos dois candidatos a semicondutor para a construção das DSSCs.

6.2 Espectroscopia UV-Vis

No gráfico da figura 30, temos as medidas de transmitância difusa realizadas sobre as amostras de PTFE. O objetivo desta medida foi aferir a repetibilidade da deposição, e por esta razão foram selecionadas amostras depositadas a uma mesma distância substrato-material. Selecionamos a distância de 50 mm por esta ser a menor distância possível de deposição sem que se gere gradiente de espessura nos filmes. Por outro lado esta distância também representaria a maior taxa de deposição. A princípio se verificamos repetibilidade com alta taxa de deposição espera-se obter repetibilidade também para amostras depositadas a taxas menores.

Perceba que as curvas possuem o mesmo comportamento e pouco diferem umas das outras em transmitância para todo o espectro medido. Essas pequenas variações

devem decorrer de pequenas variações de espessura e rugosidade oriundas da flutuação da taxa de deposição. Podemos dizer que possuímos repetibilidade em um intervalo de espessura. Além disso, todas as curvas quando vistas em comparação ao vidro, têm ganho de transmitâncias considerável ao longo de todo, ou quase todo, o espectro medido.

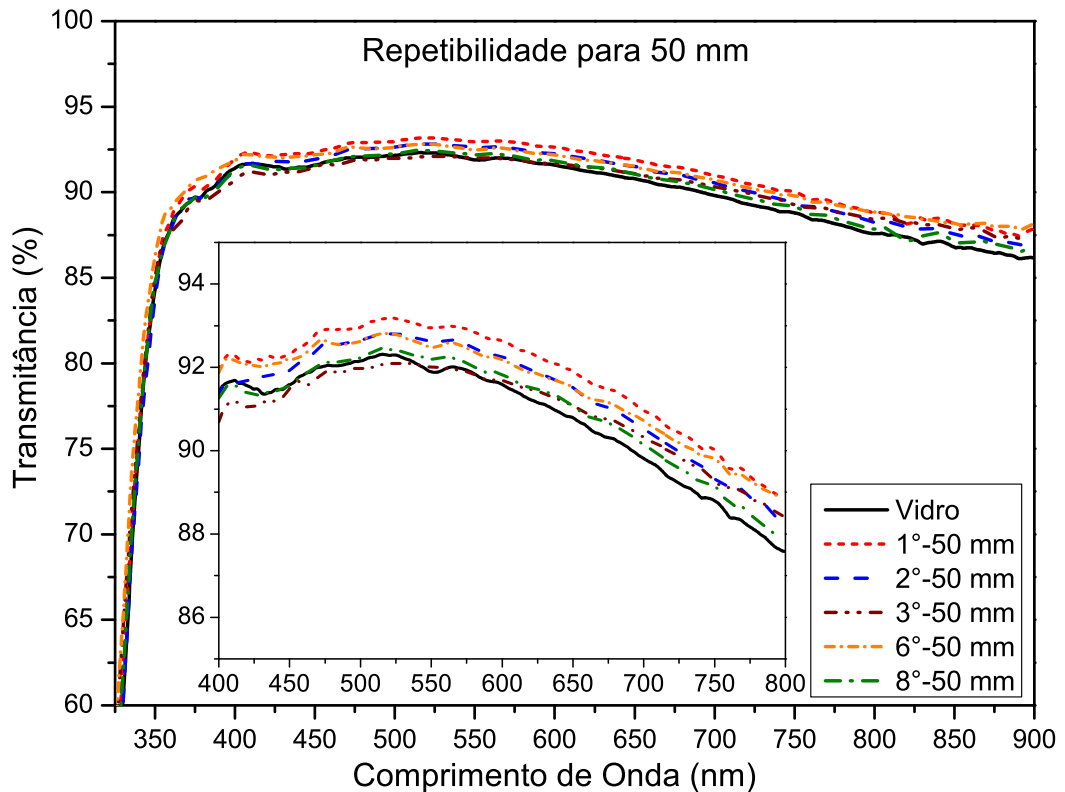


Figura 30 – Gráfico da repetibilidade da transmitância para amostras depositadas com distância de 50 mm substrato-material.

Fonte: Autor.

Testamos também a repetibilidade para uma distância de 70 mm substrato-material. Observamos na figura 31, que embora as curvas possuam o mesmo comportamento, suas amplitudes diferem amplamente. Para todas as amostra há um ganho de transmitância com relação ao vidro, mais especificamente, temos um ganho de transmitância na região entre 350 nm e 800 nm, com um pico acentuado ao redor do 380 nm. Observamos também que para uma faixa específica de comprimento de onda, a transmitância fica acima de 100%. Acreditamos que esse resultado obtido seja um artifício de medida, ocasionado, possivelmente, por uma maior rugosidade nessas amostras, o que levaria a um acoplamento mais efetivo de luz na fibra óptica.

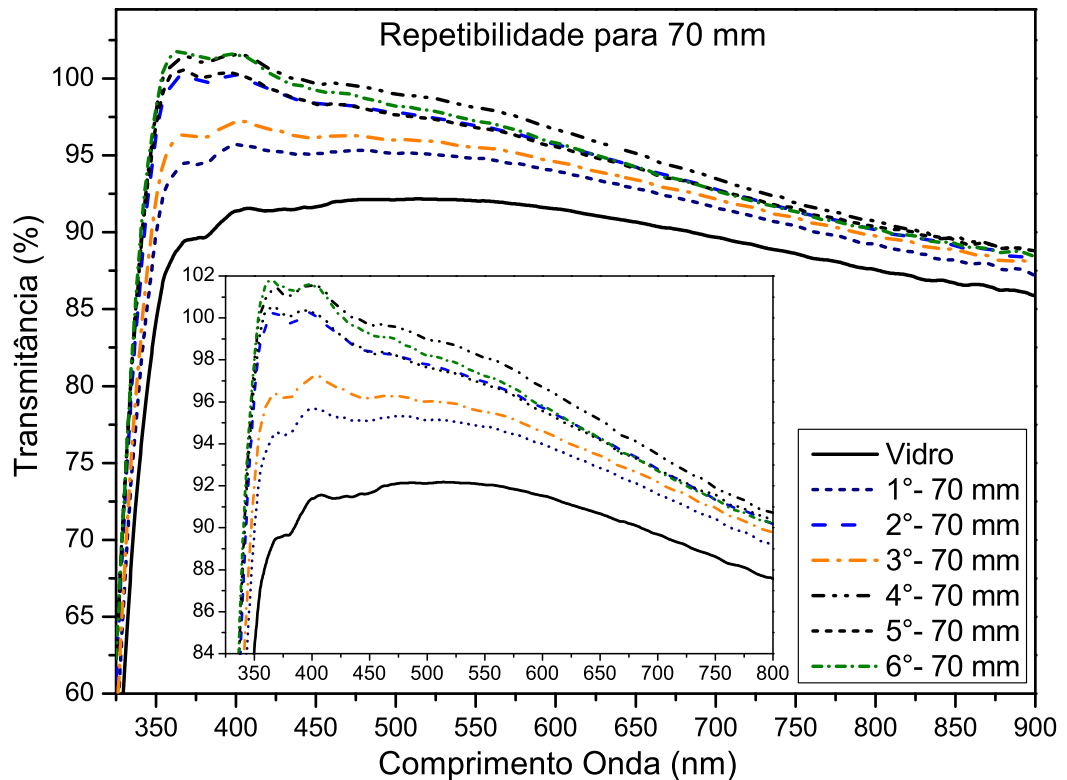


Figura 31 – Gráfico da repetibilidade da transmitância para amostras depositadas com distância de 70 mm substrato-material.

Fonte: Autor.

Testamos também a influência da quantidade massa de PTFE no cadinho sobre o perfil da transmitância das amostras a uma distância de 50 mm substrato-material.

No gráfico da figura 32, podemos ver que a variação da massa do material, dentro dos mesmos parâmetros de deposição, tem pouca influência na transmitância, embora possa ser visto um ganho em amplo espectro da transmitância em relação ao vidro.

Não foi possível observar uma relação coerente entre quantidade de massa e transmitância nos resultados medidos, isso pode decorrer das variações de espessura decorrentes da flutuação da taxa de deposição.

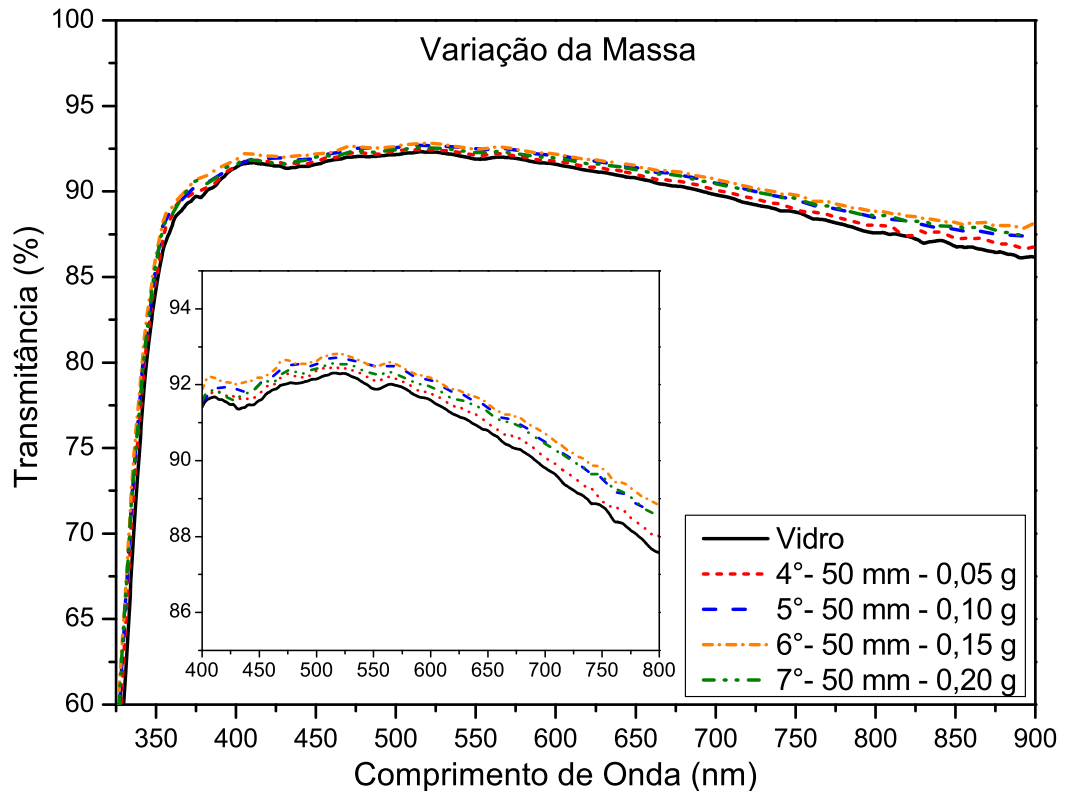


Figura 32 – Gráfico da transmittância para amostras depositadas com distância de 50 mm substrato-material com diferentes quantidades de massa.

Fonte: Autor.

E finalmente aferimos a influência da distância substrato-material sobre o perfil de transmittância. A figura 33, indica que há influência da distância de deposição sobre o perfil de transmittância. Podemos notar que para deposições feitas a grandes distâncias, como no caso de 120 mm, temos uma transmittância menor que a do vidro em todo o espectro, enquanto as curvas de transmittâncias das outras amostras ficam muito próximas do perfil de transmittância do vidro. Novamente, a exceção é vista na distância de 70 mm e regiões adjacentes a esta, que apresenta a maior transmittância em todo o espectro medido.

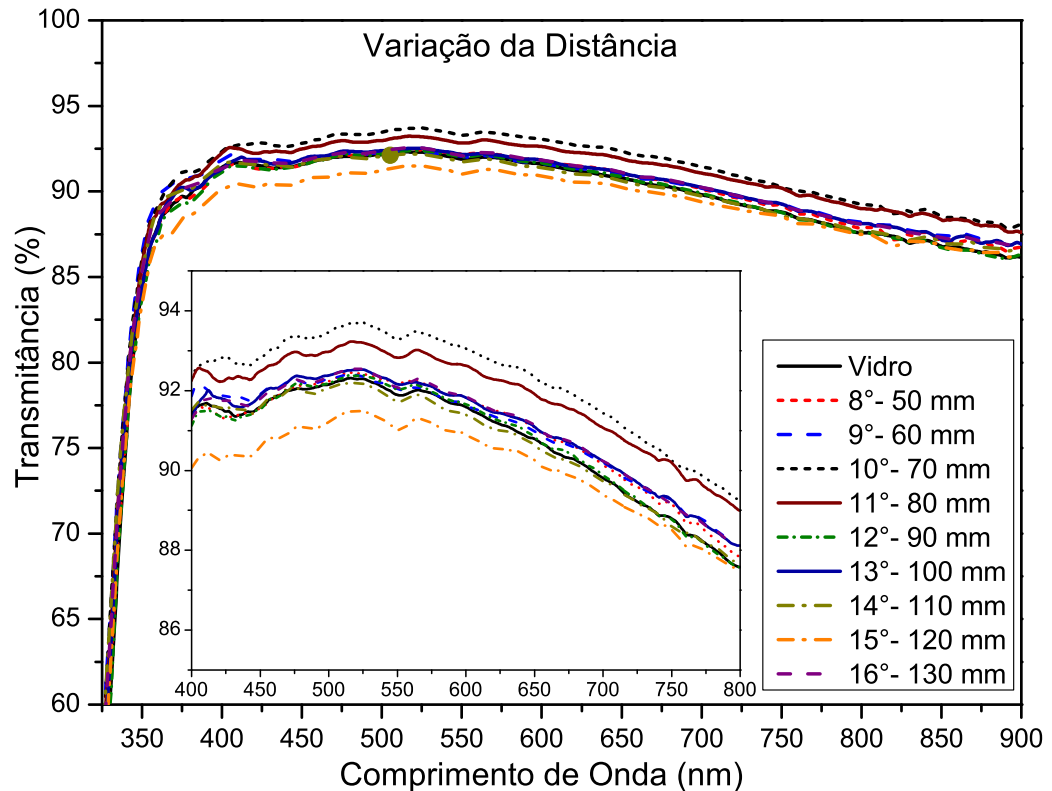


Figura 33 – Gráfico da transmitância para amostras depositadas a diferentes distâncias substrato-material.

Fonte: Autor.

Observando os perfis de transmitância das figuras 30, 31, 32 e 33, excetuando os perfis da distância substrato-material 110 mm e 120 mm na figura 33, percebemos um aumento da transmitância em todo o espectro. Podemos então, excluir fenômenos interferométricos para o ganho de transmitância, pois nesse caso, o ganho se daria periodicamente ou em uma região definida do espectro.

O aumento de transmitância é esperado, uma vez que o PTFE possui um índice de refração menor que o do substrato de vidro, gerando um efeito antireflexão. Adicionalmente, como já discutido na literatura (SCANNI et al., 2000; VALENTA, 2018; ARAUJO; POLLMANN; ULRICH, 2019; NIKOLSKII; ALLAYAROV; DIXON, 2014; YI et al., 2016) o PTFE possui propriedade luminescente, principalmente quando associados a processo de deposição por PVD. Nossa hipótese é que as temperaturas envolvidas na sublimação do PTFE, favorecem a transição eletrônica dos elétrons de carbono para níveis mais energéticos, favorecendo a hibridização sp^2 e, logo, a ligações π ao se depositar no substrato. Estas ligações possuem *band gap* menor (1,5 eV-3 eV) em relação à ligação σ (8 eV), referentes a hibridização sp^3 , favorecendo o processo luminescente, gerados por comprimento de onda mais energéticos, como os

emitidos pela lâmpada de deutério. Especificamente, nossa observação pode estar sendo gerada pela lâmpada de deutério, que possui alta intensidade no comprimento de onda de excitação da luminescência do PTFE (RIEDO et al., 2010). Lembrando que o PTFE é uma cadeia linear de carbono ligadas ao flúor, idealmente contendo somente ligações σ . Nosso processo de deposição então, pode favorecer significativamente a ocorrência de luminescência em PTFE, o que explicaria parte do aumento na transmitância observada.

Outra possibilidade para a origem da luminescência em nosso processo de deposição é a contaminação por compostos orgânicos oriundos da bomba difusora, que, especificamente nesse caso, é um hidrocarboneto. Esta é uma hipótese pouco provável, pois, não houve alterações significativas na transmitância com a construção da válvula borboleta para contenção de gases da bomba difusora e, além disso, a bomba primária tende a puxar todos os gases presentes na câmara.

A intensidade luminescente deve depender do volume, no sentido que, duas moléculas luminescentes emitem o dobro da intensidade luminosa do que uma molécula. Nesse sentido, o aumento da luminescência pode depender de dois fatores topográficos, a espessura e a rugosidade, que gera espalhamento. O aumento da espessura ou da rugosidade, aumenta o volume de material luminescente na amostra, aumentando assim a intensidade luminosa. Assim, espera-se que, as amostras obtidas com a distância de 70 mm substrato-material sejam mais espessas e/ou mais rugosas. Isto está em contradição com o que era esperado para as amostras depositadas a distância de 50 mm substrato-material, que seriam supostamente mais rugosas e mais espessas.

Tanto a rugosidade quanto a espessura tendem a aumentar com a taxa de deposição, logo a taxa de deposição de 50 mm deveria ser maior que a de 70 mm substrato-material. Uma explicação possível para isso, se encontra na forma com que o material é colocado no cadinho. Por ter forma de um paralelepípedo, durante a sublimação, jatos de matéria são ejetados pelas suas laterais. Como o substrato em 50 mm substrato-material está muito próximo do cadinho, boa parte do material não é depositado no substrato, mas sim ejetado para fora do alvo, aderindo nas paredes da câmara de vácuo. Então a 70 mm substrato-material receberia mais material sublimado por estar um pouco mais distante do cadinho. Sendo assim, a medida que aumentamos a distância substrato-material, em distâncias maiores que 70 mm, esperamos uma taxa menor de deposição e, em consequência, menor espessura e rugosidade. Isso é uma tendência observada na figura 33, onde distâncias maiores tendem a ter transmitância menor e as distâncias menores, até o limite de 70 mm, onde a taxa é maior, tende a ter uma transmitância maior.

O desordenamento entre as distâncias substrato-material e as transmitâncias, gráfico 33, para os valores intermediários de distâncias substrato-material pode ser expli-

cado por flutuações na taxa de deposição. Essas flutuações seriam geradas por vibrações observadas, do PTFE dentro do cadinho, e também explicariam as variações nas medidas de repetibilidade da distância de 50 mm e 70 mm substrato-material, gráfico 30 e 31 respectivamente, sendo as de 70 mm mais proeminentes por esperarmos que possuam maior taxa de deposição, pois possuem a maior espessura e rugosidade. Isso também explicaria a ausência de correlação entre a variação de massa de PTFE no cadinho e os perfis de transmitância, tal como indicado na figura 32.

Em relação às medidas de transmitância para as distâncias 110 mm e 120 mm substrato-material, no gráfico da figura 33, a intensidade abaixo da transmitância do vidro, se explicaria por flutuações nas medidas de transmitância ou pela mudança de propriedades ópticas durante o processo de tratamento término especificamente para essas amostras.

Finalmente, o gráfico 34 apresenta o espectro de transmitâncias para filmes depositados nas duas faces de vidro comum, seguindo os mesmos parâmetros de deposição descritos anteriormente. Na legenda inserida no gráfico, o número 70 indica a distância substrato-material, 70 mm, o segundo número a quantidade de faces e o terceiro número a referência de amostra.

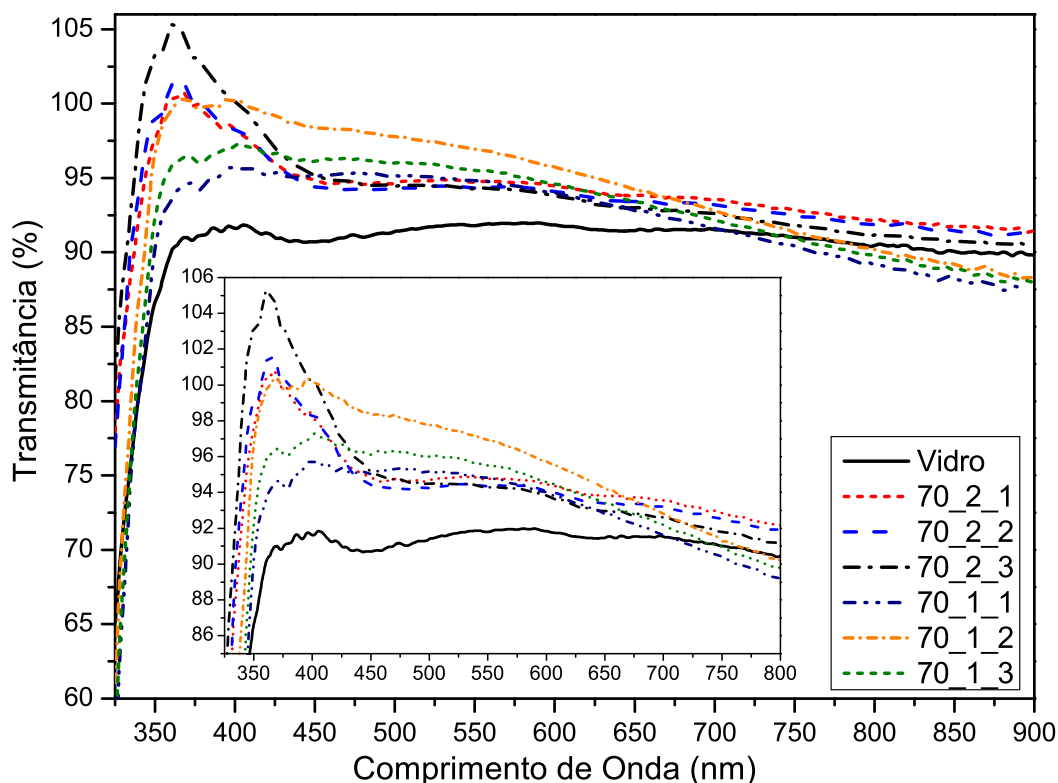


Figura 34 – Gráfico do espectro de transmitâncias para filmes depositados nas duas faces do substrato.

Fonte: Autor.

Com o revestimento dos dois lados da face do substrato, as transmitâncias aumentaram, o que é esperado a princípio, já que o índice de refração é reduzido em ambos os lados do substrato aumentando o efeito de antirreflexão. Além disso, efeitos de espalhamento de luz e fotoluminescência também podem ser fatores que tornam esses valores mais elevados.

6.3 Perfilometria óptica

Com a finalidade de quantificar a topografia, rugosidade e espessura, dos filmes depositados via PVD, foram realizadas medidas de perfilometria óptica. Em cada amostra foi obtido um perfil da topografia sobre o filme depositado para aferição da rugosidade e outro perfil do degrau entre filme e substrato para aferição da espessura.

Para o tratamento de dados obtidos por esta técnica, normalmente chamada de WLI, foi utilizado o software Gwyddion, que possibilita o cálculo da espessura e dos parâmetros estatísticos relacionados a topografia dos filmes. Foi utilizado um perfilômetro óptico da marca Bruker, modelo Contour GT que usa interfaces Vision 64TM da

Bruker, do Laboratório Lamas (Laboratório Multiusuários de Análises de Superfície) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Para obtermos a espessura dos filmes de PTFE depositados no substrato de vidro, foi feita a diferença entre a mediana da altura dos filmes finos e a mediana da altura dos substratos. Para o cálculo da rugosidade, foi calculado o desvio padrão da distribuição de alturas da superfície depositada.

Na figura 35 temos o resultados para duas das amostras de 50 mm substrato-material, que apresentam espessuras e rugosidade dentro da escala nanométrica. Observando as imagens de perfil de topografia do topo, figuras 35(b) e 35(d), percebemos que a deposição foi uniforme de perfil aleatório sem a existência de fissuras. Olhando para as imagens de degrau (ou *step*), figuras 35(a) e 35(c), conseguimos distinguir nitidamente o substrato do filme, cuja a interface possui borda bem definida. Os valores de rugosidade e espessura, estão presentes nas legendas das figuras.

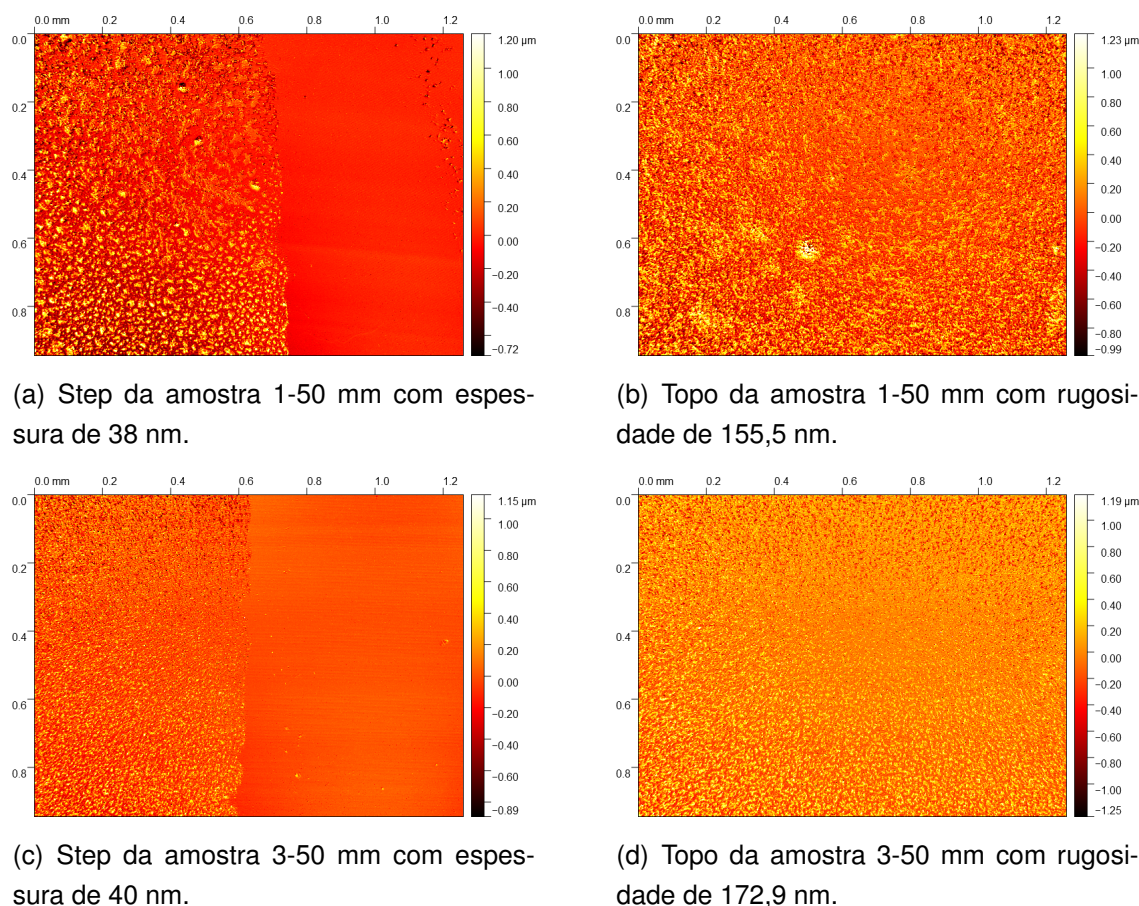
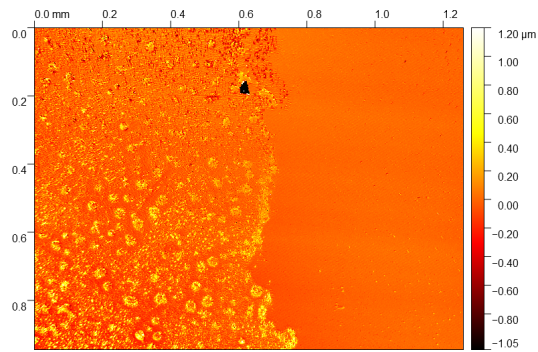


Figura 35 – Mapa bidimensional da topografia das amostras de 50 mm.

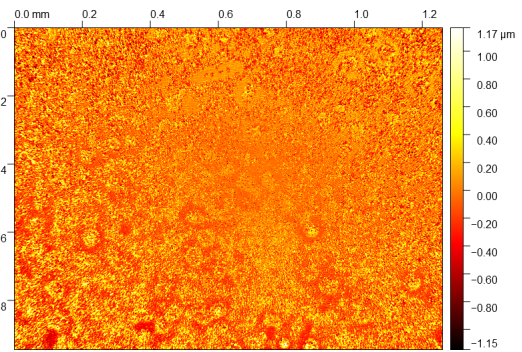
Fonte: Autor.

Na figura 36 temos os resultados para três das amostras de 70 mm substrato-material. Novamente, para as imagens de topo, figuras 36(b), 36(d) e 36(f), percebemos que a deposição foi uniforme de perfil aleatório sem a existência de fissuras. As imagens de degrau, figuras 36(a), 36(c) e 36(e), mostram nitidamente o filme e

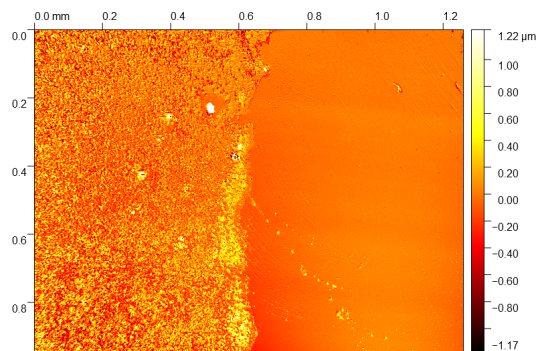
substrato com borda bem definida.



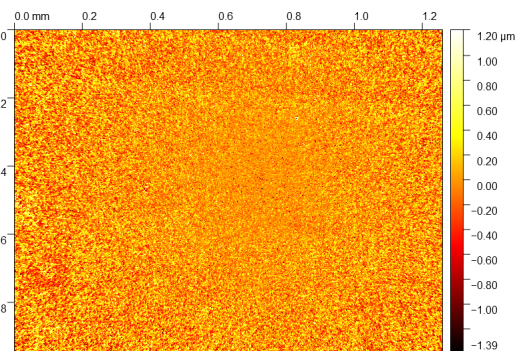
(a) Step da amostra 1-70 mm com espessura de 56,3 nm.



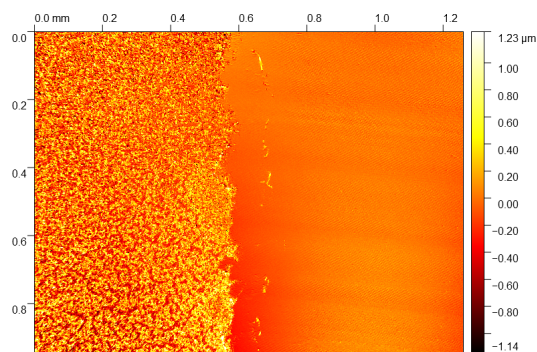
(b) Topo da amostra 1-70 mm com rugosidade de 156,1 nm.



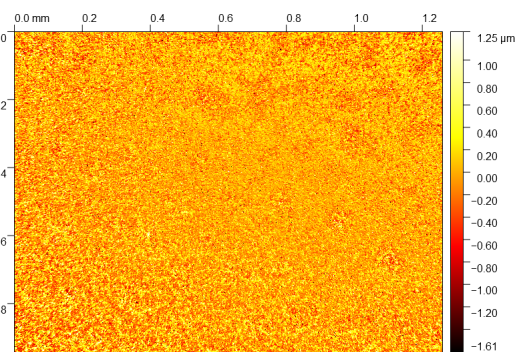
(c) Step da amostra 4-70 mm com espessura de 37 nm.



(d) Topo da amostra 4-70 mm com rugosidade de 221,8 nm.



(e) Step da amostra 6-70 mm com espessura de 70 nm.



(f) Topo da amostra 6-70 mm com rugosidade de 210 nm.

Figura 36 – Topografia das amostras de 70 mm.
Fonte: Autor.

Na figura 37 são apresentados os resultados para uma amostra de 110 mm e uma amostra de 120 mm substrato-material respectivamente. Olhando para as imagens de topo, a figura 37(b) apresenta o perfil topografia da amostra de 110 mm que possui uniformidade, perfil aleatório e ausência de fissura. Já na figura 37(d) que apresenta o perfil da topografia da amostra de 120 mm, apesar da ausência de fissuras, notamos as ranhuras do substrato de vidro. Nas figuras de degrau, para ambas as amostras

não é possível diferenciar filme de substrato, mesmo assim uma tentativa de calcular espessura foi realizada na amostra de 120 mm. Ainda na amostra de 120 mm é possível perceber fragmentos de contaminação (sujeira) depositado sobre a amostra.

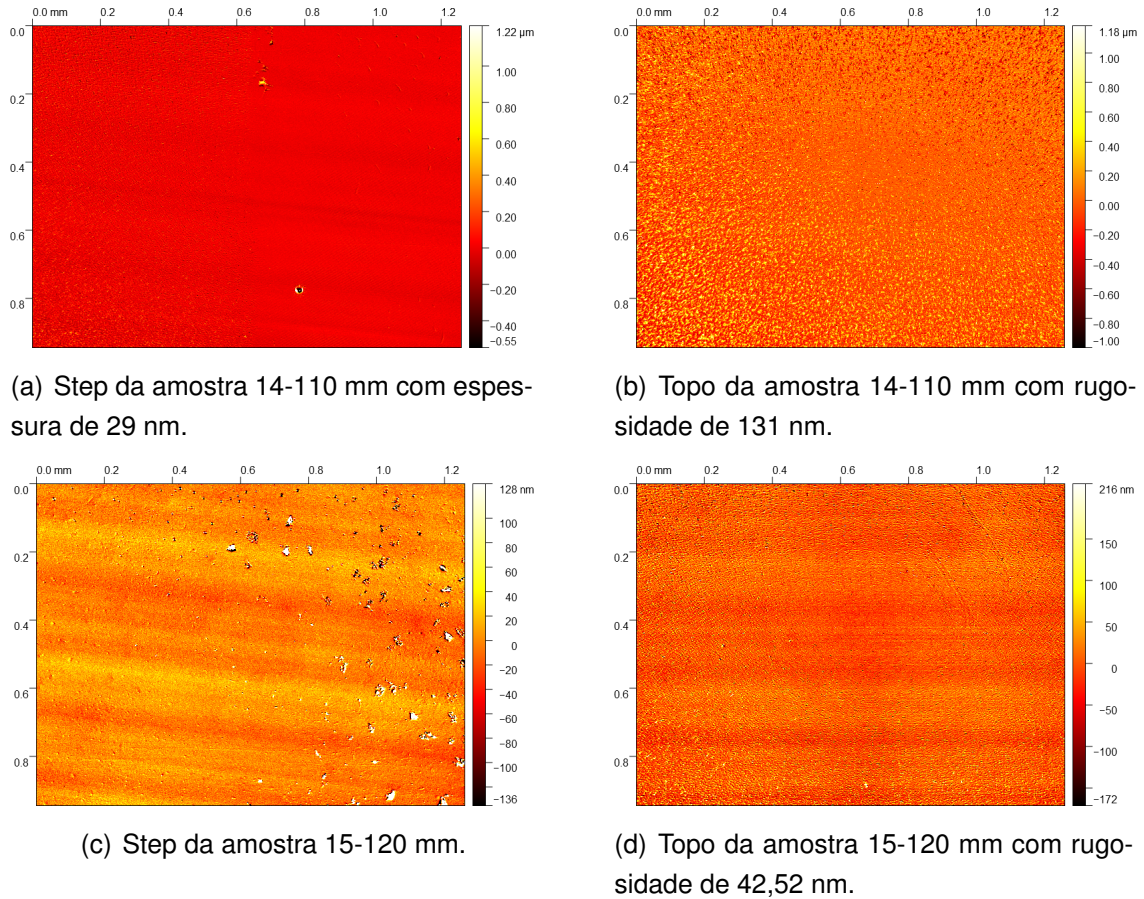


Figura 37 – Topografia das amostras de 110 mm e 120 mm.
Fonte: Autor.

Esses resultados então em concordância com os resultados de perfilometria mecânica, em ordem de grandeza das espessuras. Os filmes que foram possíveis de medir a espessura através do perfilômetro mecânico, são os filmes mais espessos, da ordem de 100 nm. Em específico, a amostra mais espessa é a 6°-70 mm, que foi aferido 70 nm por perfilometria óptica e 100 nm em perfilometria mecânica. Novamente, essas espessuras entram em concordância com os resultados já conhecidos da literatura (OHNISHI et al., 2016), que indicam que deposições a 70 mm de distância substrato-material, formam filmes da ordem de 100 nm de espessura, conferindo a este filmes alta transmitância de luz.

Os baixos valores de espessura, frente aos valores de rugosidade, para as medidas de WLI se explicam pelos valores positivos de obliquidade das distribuições alturas. Para obliquidades positivas, a distribuição tende a ter um pico deslocado a esquerda (para espessuras menores), formando uma calda mais longa a direita. Isso desloca a média e a mediana para direita, no nosso caso, mais próximo do zero de es-

pequena, definido pelo nosso substrato, não alterando, necessariamente, os valores de rugosidade, que medem a dispersão dos valores de altura levando em consideração a calda mais longa a direita. Acreditamos que essa obliquidade positiva, decorra do processo de secagem, que funde os filmes nas proximidades do substrato, preenchendo os vales e mantendo os picos.

Em uma análise mais detalhada sobre as causas do aumento de transmitância em determinadas amostras, observamos a relação da espessura adquirida destes filmes à medida que variamos a distância de deposição. Na figura 38 temos a relação entre a distância e a espessura, ainda, foi indexado o gráfico da transmitância para fins de comparação. Neste gráfico, o x representa a média das espessuras e a barra representa o desvio padrão da média, apesar da pouca amostragem.

Em princípio, consideramos que o método de deposição pudesse fornecer filmes idênticos quando usamos a mesma taxa de deposição. No entanto, não é o que se observa nas medidas realizadas. O que podemos ver, através da média e desvio padrão, é que em média, os filmes mais espessos são os de 70 mm.

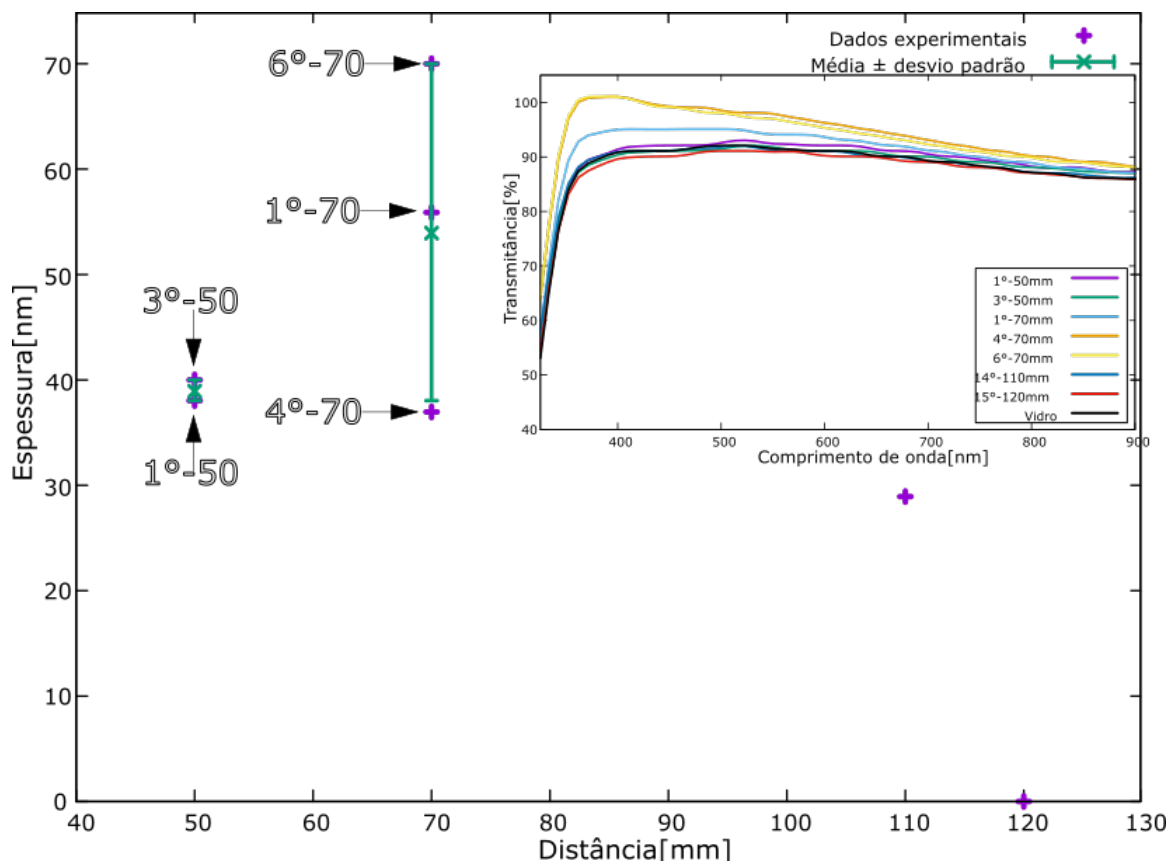


Figura 38 – Gráfico da espessura em função da distância de deposição, com indexação do gráfico de transmitância.

Fonte: Autor.

Podemos notar que há uma tendência de aumento da espessura quando feita a deposição em 70 mm de distância e que as amostras que apresentam maior espes-

sura correspondem as amostras com maior transmitância, com exceção da amostra 4°-70 mm, levando a crer que a transmitância aumenta com a espessura, conforme discutido na subseção anterior.

Não distante desta análise, observamos também o comportamento da rugosidade com a distância de deposição, que pode ser visualizado na figura 39. Neste gráfico o x representa a média da rugosidade e a barra o desvio padrão da média, ainda, indexado o gráfico da transmitância. Analogamente, as amostras que apresentam maior rugosidade também são as amostras que têm a maior transmitância, com exceção da amostra 1°-70 mm, nos levando ao entendimento de que há pelo menos dois fatores envolvidos que favorecem o aumento de transmitância, sendo eles a espessura e a rugosidade.

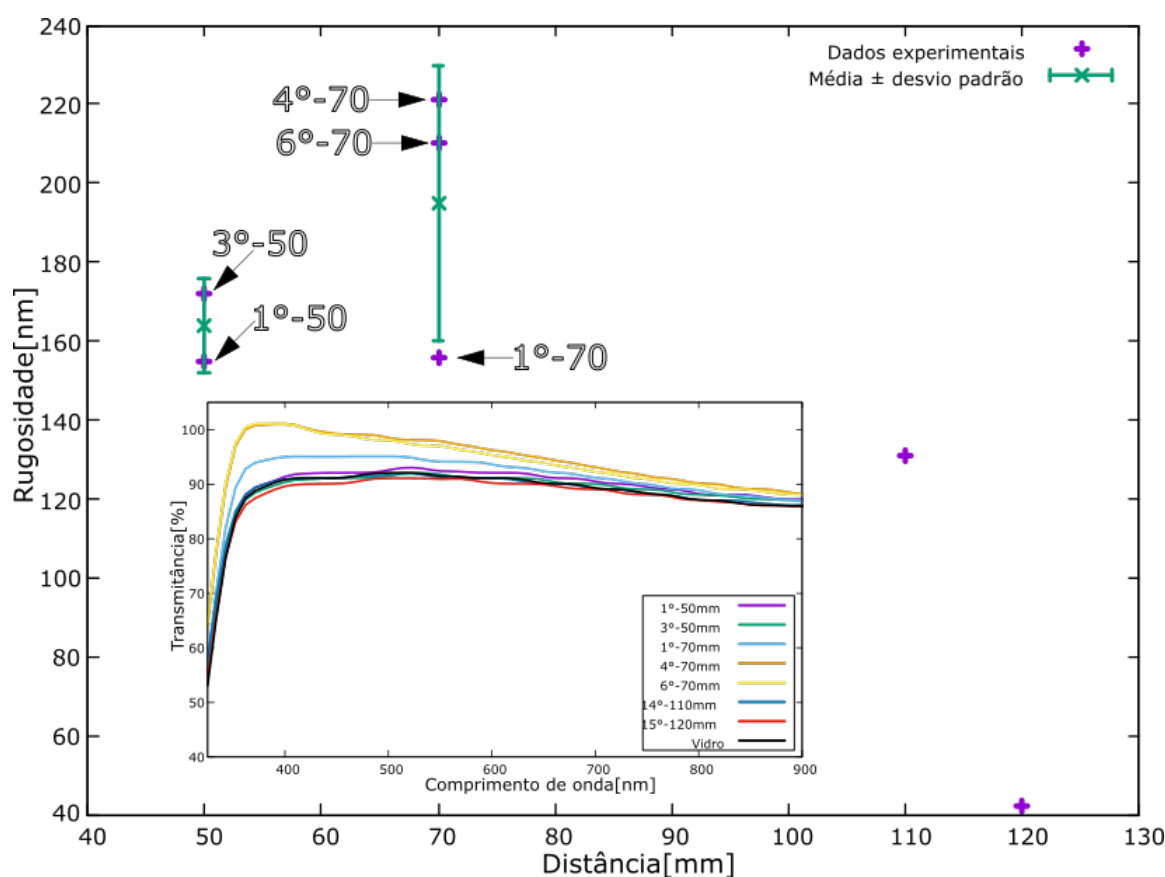


Figura 39 – Gráfico da Rugosidade em função da distância de deposição, com indexação do gráfico de transmitância.

Fonte: Autor.

Aparentemente a transmitância aumenta com o volume de PTFE depositado no filme, através da espessura e com a rugosidade que aumenta o montante de volume através de espalhamento. Lembrando que quanto maior o volume maior a luminescência.

Com a finalidade de aferir o papel distinto da rugosidade e da espessura na transmitância, o gráfico da figura 40 mostra a transmitância para o comprimento de onda

de 380 nm, pico da irradiação luminescente, em conjunto com a rugosidade e a espessura de cada amostra. Para a amostra de 120 mm foi atribuída uma espessura de ordem zero. Olhando para esta figura, podemos observar que a espessura tende a acompanhar a rugosidade, o que era esperado, pois a taxa de deposição é a mesma, e que a transmitância acompanha simultaneamente essas grandezas.

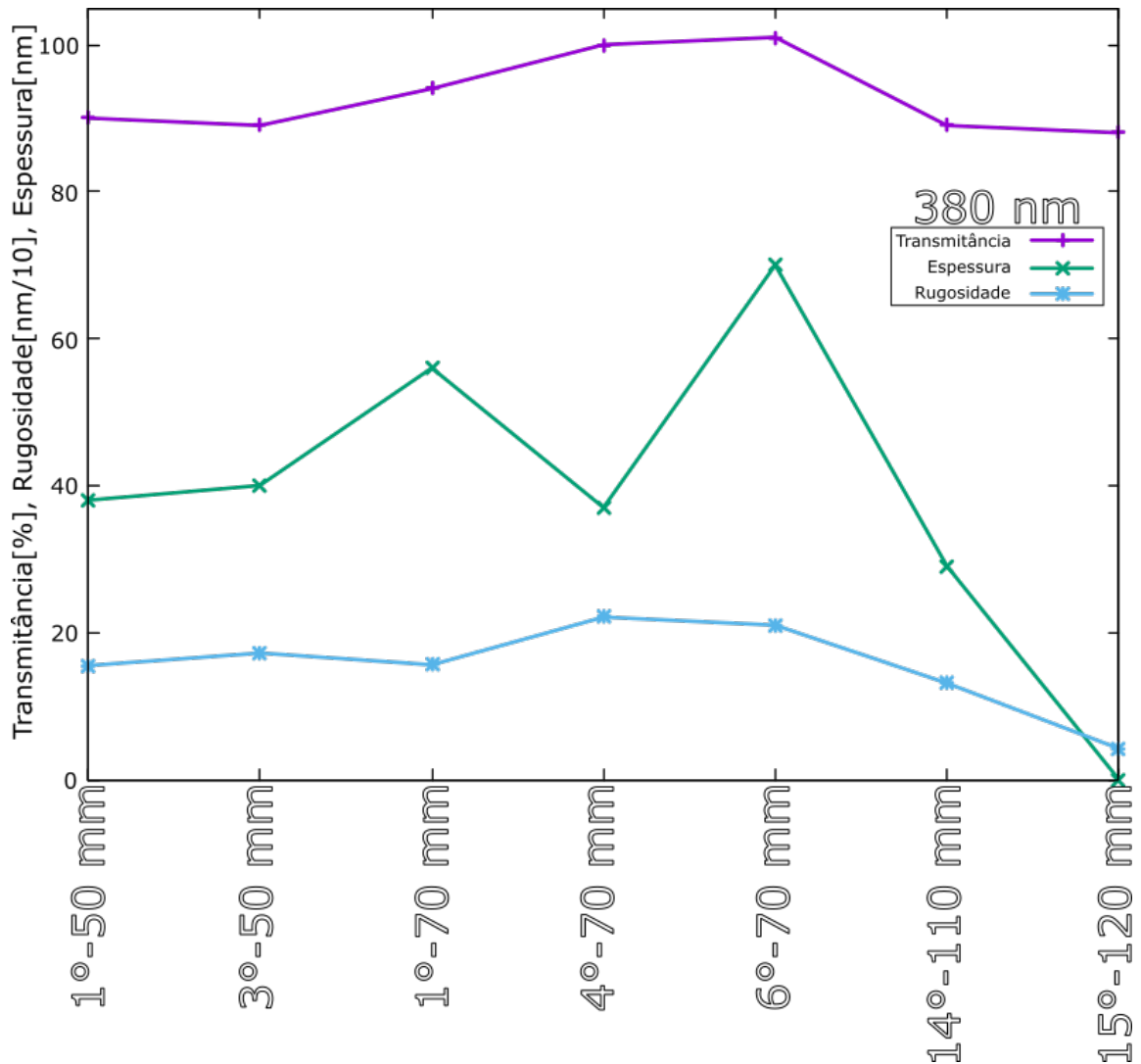


Figura 40 – Gráfico da transmitância, rugosidade e espessura em função da distância de deposição, por amostra, para um comprimento de onda de 380 nm.

Fonte: Autor.

Olhando para o comprimento de onda de interesse, 550 nm, pico da irradiação solar, visando a aplicação em DSSC's (ou células de Grätzel), construímos o gráfico da transmitância, rugosidade e espessura para as amostras caracterizadas, figura 41. Novamente, a rugosidade parece acompanhar a espessura e a transmitância parece acompanhar simultaneamente esse valores.

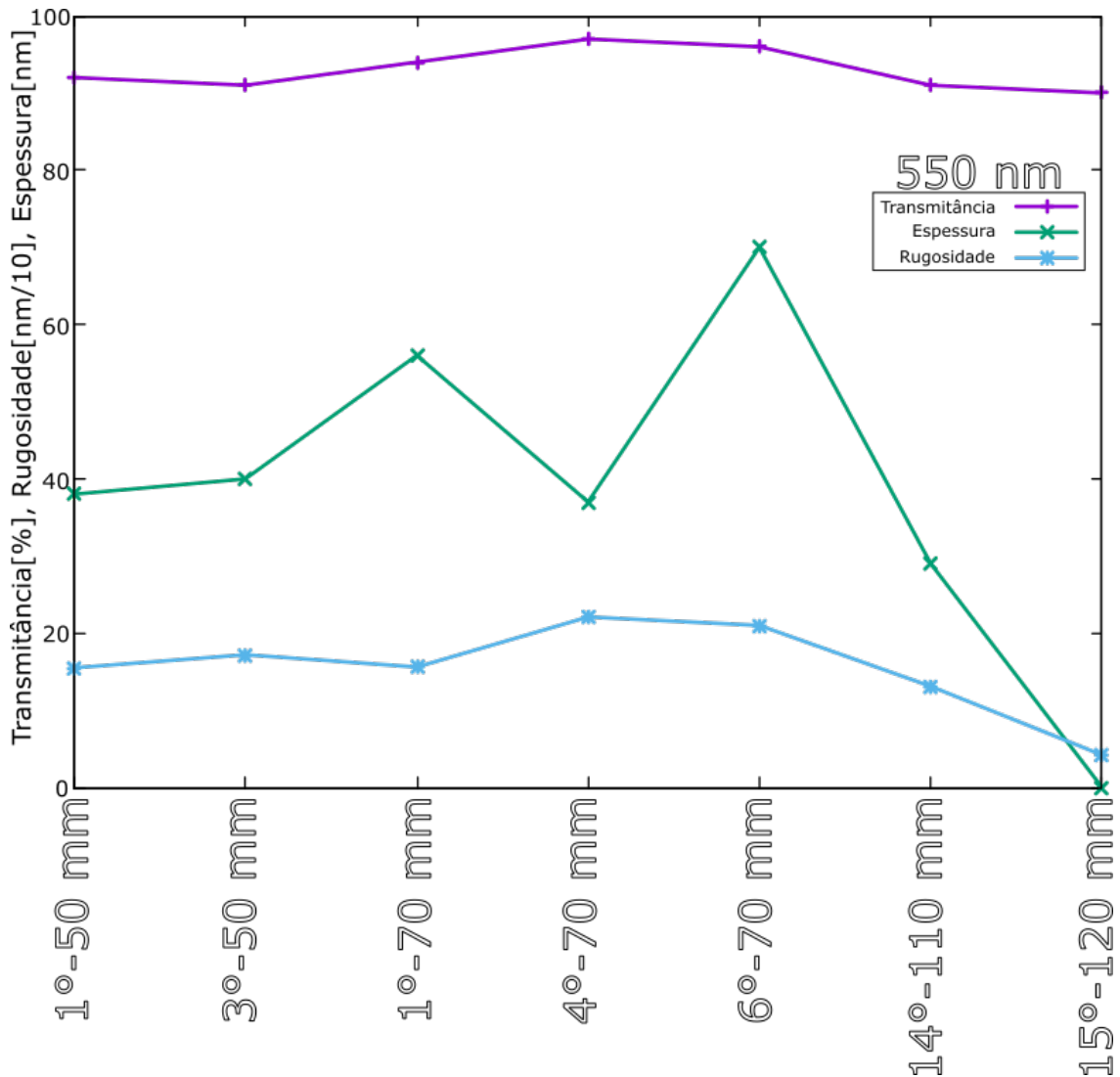
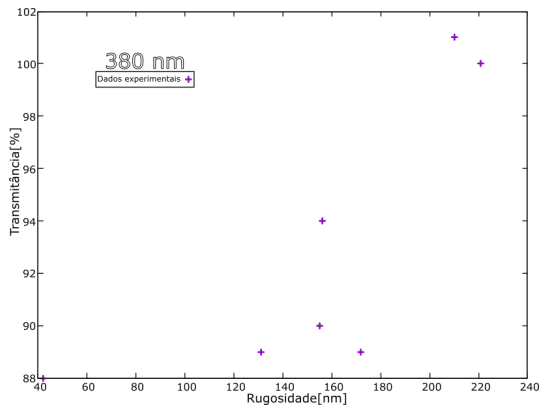


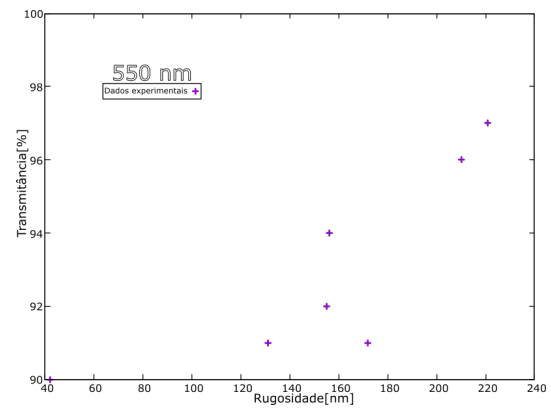
Figura 41 – Gráfico da transmitância, rugosidade e espessura em função da distância de deposição, por amostra, para um comprimento de onda de 550 nm.
Fonte: Autor.

Aparentemente através destes gráfico, não é possível discriminar o papel da espessura e da rugosidade na intensidade da transmitância.

Analizando separadamente essas relações, a figura 42 mostra a variação da transmitância com a rugosidade para os comprimentos de onda de 380 nm e 550 nm. A transmitância cresce com a rugosidade seguindo um comportamento não bem definido, mas que se repete para os comprimentos de onda de 380 nm e 550 nm.



(a) Para 380 nm.

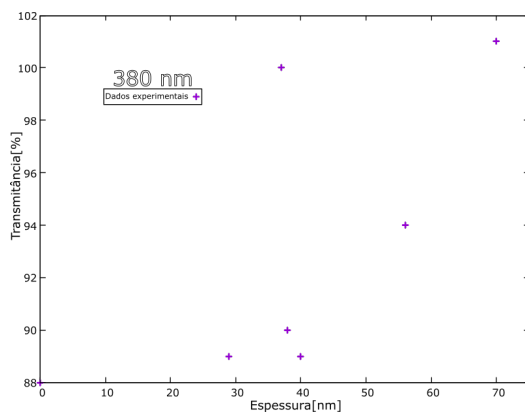


(b) Para 550 nm.

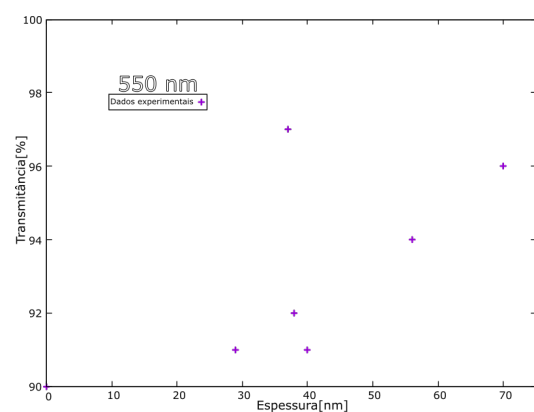
Figura 42 – Relação do espectro de transmitância com a rugosidade para diferentes comprimentos de onda de cada amostra.

Fonte: Autor.

A figura 43 apresenta o comportamento a transmitância com a espessura, para os comprimento de onda de 380 nm e 550 nm. Novamente, a transmitância parece aumentar com a espessura para ambos o comprimento de onda, com um comportamento não bem definido.



(a) Para 380 nm.



(b) Para 550 nm.

Figura 43 – Relação do espectro de transmitância com a espessura para diferentes comprimentos de onda de cada amostra.

Fonte: Autor.

Ajustar curvas nos gráficos de transmitância X espessura e transmitância X rugosidade, pode ser bastante difícil. Se não houvesse espalhamento, a intensidade da luminescência deveria aumentar linearmente com a espessura, ao mesmo tempo, em que a intensidade de luz, de modo geral, deve decair exponencialmente com a lei de Beer-Lambert. Há uma contraposição entre absorção de luz e geração de luz luminescente.

O espalhamento para materiais não luminescentes tende a reduzir a intensidade de luz transmitida pelo filme. Modelos de espalhamento para transmitância podem

ser muito complicados, pois dependem, não somente da rugosidade da superfície, mas também do espalhamento no meio interno do filme, além de depender das reflexões nas interfaces. De todo modo, para retroespalhamento, a intensidade refletida depende do quadrado da razão entre a rugosidade e o comprimento de onda. O espalhamento para frente, deve em alguma intensidade, depender dessa razão. Este é o motivo pelo qual, escolhemos a rugosidade como parâmetro topográfico de interesse.

No caso da luminescência, o espalhamento tende a aumentar o volume de material que gera esse efeito, gerando novamente uma contraposição com a perda de luz devido ao espalhamento, citada anteriormente. Há nos dois casos uma competição entre geração a absorção de luz, que dependerá do comprimento de onda, pois temos comprimentos de onda responsáveis pela excitação luminescente e outros comprimentos de onda gerados por esta excitação. E no caso de nossos filmes, para as espessuras e rugosidades medidas, a geração de luz parece ser mais proeminente. Adicionalmente, algumas variações observadas na transmitância podem também estar relacionadas à instrumentação utilizada. A geometria de uma pequena esfera integradora, em conjunto com a abertura numérica da fibra óptica que coleta a luz para o detector, podem estar afetando a quantidade de luz que chega ao detector em função do espalhamento de luz causado pelas amostras.

Em virtude disso, será necessária uma avaliação mais extensa nas análises de transmitância, com melhoria nos procedimentos de medida e instrumentação, além da caracterização de um número maior de amostras e novas taxas de deposição. Em especial, pretendemos realizar medidas de fotoluminescência nos novos filmes que serão produzidos, bem como medidas de perfilometria óptica e espectroscopia UV-VIS. Para aferir a influência da hibridização na luminescência, medidas de FTIR e XPS serão necessárias.

Com isso, esperamos dar uma explicação completa ou satisfatória sobre o que ocorre de fato, e otimizar uma rugosidade e espessura a fim de encontrar a topografia ideal para aplicação de PTFE como camada de bloqueio para DSSC. Enquanto isso, as características de bloqueio ainda não foram estudadas, pois ainda falta montarmos as DSSCs.

Uma vez dominada essa técnica de deposição e verificado o comportamento dos elementos que favorecem a transmitância de luz destas camadas de PTFE, construiremos a DSSC e verificaremos a resposta da eficiência da conversão de energia, comparando com os resultados presentes na literatura .

6.4 Parâmetros elétricos dos Painéis Fotovoltaicos

Com a finalidade de aferirmos a qualidade dos filmes depositados sobre duas faces, os quais medimos as transmitâncias, para aplicação como revestimento externo

de painéis fotovoltaicos. Medimos as eficiências de conversão de energia solar em elétrica segundo a metodologia apresentada no capítulo precedente, cujos resultados obtidos são apresentados a seguir. Na figura 44, temos o gráfico da corrente em função do potencial para luz incidente a 0° , ou seja, incidência normal, para um painel encapsulado com substrato de vidro comum e para os três substratos de vidro comum revestidos com camadas de filmes finos de PTFE nas duas faces.

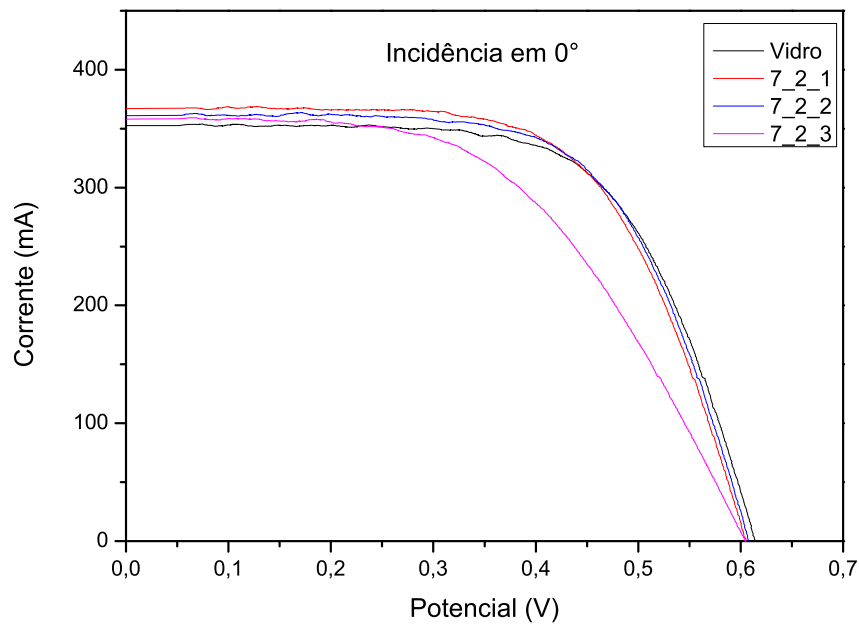


Figura 44 – Gráfico de V_{xI} com incidência de luz em 0° .

Fonte: Autor.

Na figura 45, temos incidência de luz em 15° , diferindo pouco com relação à incidência normal.

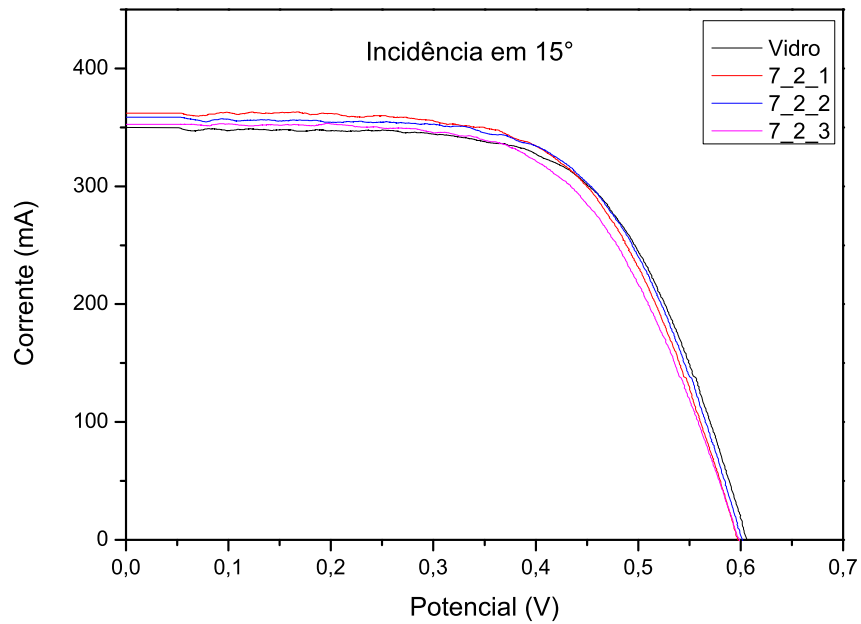


Figura 45 – Gráfico de Vxl com incidência de luz em 15°.
Fonte: Autor.

Na figura 46, temos a incidência de luz em 30°. Da mesma forma, pouco difere com relação a outros ângulos de incidência.

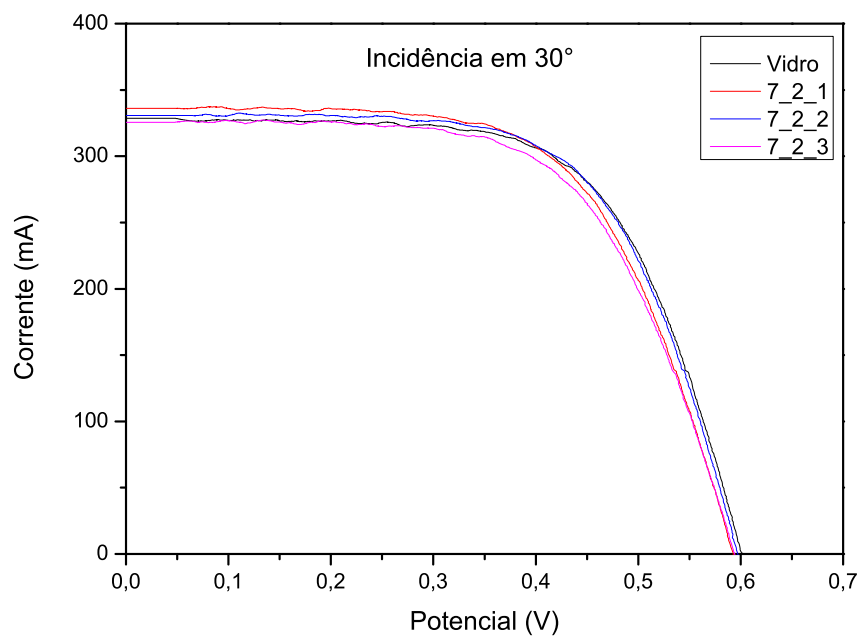


Figura 46 – Gráfico de Vxl com incidência de luz em 30°.
Fonte: Autor.

Por fim, temos na figura 47 o gráfico da incidência de luz em 45°.

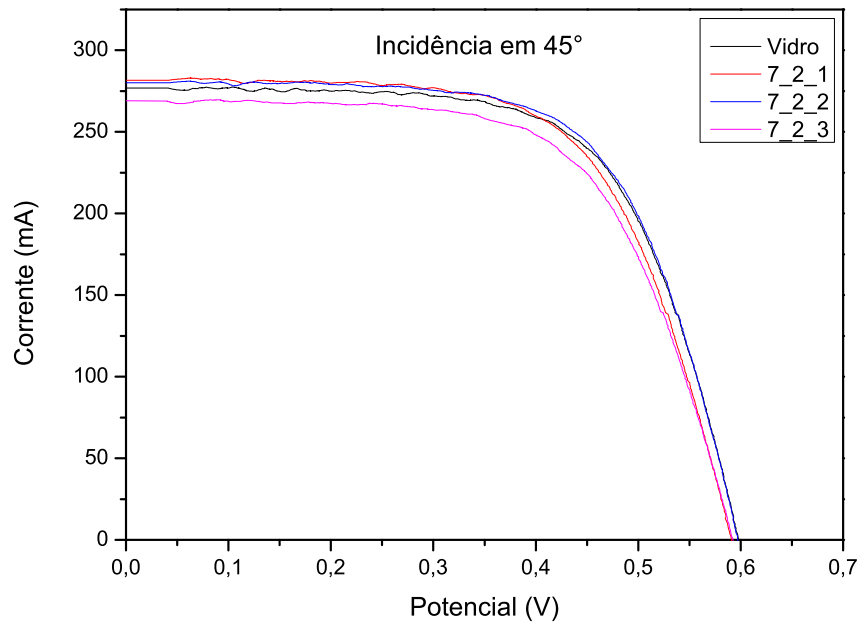


Figura 47 – Gráfico de Vxl com incidência de luz em 45°.
Fonte: Autor.

Realizadas as medidas, calculamos o fator de preenchimento, do inglês *Fill Factor*, e a eficiência de conversão, do inglês *photon conversion efficiency* (PCE), que são expostas na tabela a seguir.

| Ângulo de incidência-0° | Parâmetros | | | | |
|--------------------------|----------------------|---------------------|----------|----------|---|
| | I _{sc} (mA) | V _{oc} (V) | FF | PCE(%) | - |
| Vidro | 352,5523 | 0,63764 | 63,15433 | 12,10 | - |
| 7-2-1 | 367,16677 | 0,63458 | 61,71178 | 11,97 | - |
| 7-2-2 | 361,09311 | 0,6355 | 62,03658 | 11,91 | - |
| 7-2-3 | 358,23305 | 0,63918 | 50,69773 | 7,94 | - |
| Ângulo de incidência-15° | Parâmetros | | | | |
| | I _{sc} (mA) | V _{oc} (V) | FF | PCE(%) | - |
| Vidro | 349,97679 | 0,63519 | 62,12706 | 11,57941 | - |
| 7-2-1 | 362,1327 | 0,63212 | 60,26891 | 11,22111 | - |
| 7-2-2 | 359,64 | 0,63274 | 61,10844 | 11,46773 | - |
| 7-2-3 | 353,08 | 0,63335 | 59,12487 | 10,54967 | - |
| Ângulo de incidência-30° | Parâmetros | | | | |
| | I _{sc} (mA) | V _{oc} (V) | FF | PCE(%) | - |
| Vidro | 327,07 | 0,63304 | 62,07087 | 10,76538 | - |
| 7-2-1 | 336,33 | 0,6312 | 59,12854 | 10,01633 | - |
| 7-2-2 | 327,75 | 0,63181 | 61,91003 | 10,71107 | - |
| 7-2-3 | 322,59 | 0,63274 | 59,94627 | 9,89879 | - |
| Ângulo de incidência-45° | Parâmetros | | | | |
| | I _{sc} (mA) | V _{oc} (V) | FF | PCE(%) | - |
| Vidro | 276,96 | 0,63304 | 62,46338 | 9,23168 | - |
| 7-2-1 | 282,66 | 0,63089 | 60,56007 | 8,82617 | - |
| 7-2-2 | 278,92 | 0,63274 | 62,8594 | 9,41081 | - |
| 7-2-3 | 268,43 | 0,63243 | 60,26903 | 8,32173 | - |

Tabela 5 – Tabela de medidas de eficiência.

Podemos concluir que, embora o ganho de eficiência seja baixo ou nulo, essa camada de revestimento de PTFE, com vistas às características de hidrofobicidade e resistência mecânica (DHANUMALAYAN; JOSHI, 2018; YI et al., 2016) é de ótima aplicabilidade. Quando comparadas às proteções revestidas de PTFE e o vidro comum sem revestimento não temos mudanças na conversão de energia. No entanto, também não temos perdas significativas, o que favorece o uso desta camadas como proteção. De modo específico, essas camadas podem ser aplicadas não somente como proteção, mas também como agente de autolimpeza, uma vez que a aderência de sujeira e outras impurezas, diante destas camadas, se torna fraca.

7 CONCLUSÕES

Seguindo a ordem apresentada nos objetivos específicos do capítulo 2 deste trabalho. A montagem da Evaporadora foi concluída, possibilitando o funcionamento dos diversos dispositivos que foram descritos neste trabalho. Os sistemas formados pelos dispositivos compuseram a instrumentação que possibilita a operação controlada das funcionalidades da evaporadora, dentro da proposta inicial deste trabalho. A evaporadora já está em operação, ampliando a capacidade de produção de filmes finos do Laboratório Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) da UFPEL.

Os filmes finos foram depositados com sucesso na evaporadora e o processo de deposição demonstrou ser eficaz, rápido e fácil de ser realizado.

O tratamento térmico dos filmes de PTFE foi otimizado. Foram realizadas diferentes metodologias de tratamento térmico e observados em detalhes os resultados. Concluindo que, para os filmes de PTFE, o melhor método é o de chapa quente com temperatura constante.

Foi realizada a caracterização de transmitância dos filmes depositados sobre vidro comum. Foi constatado um ganho de transmitância nos substratos recobertos com PTFE para diversas amostras em configurações de deposição distintas. Além disso, os resultados revelam que outros parâmetros de deposição têm pouca ou quase nenhuma relevância para a transmitância, mas são passíveis de outras aplicações. Os filmes de PTFE mostraram alta adesão e resistência mecânica além de propriedades super-hidrofóbicas.

Medidas de WLI foram realizadas para aferir a topografia dos filmes e aferir quantitativamente a rugosidade e espessura. As medidas de elipsometria e perfilometria mecânica, mostraram-se ineficazes.

Os parâmetros de rugosidade e espessura dos filmes depositados foram analisados e comparados com os resultados de transmitância. Foi constatado que a transmitância de luz aumenta quando temos maior rugosidade e espessura, provavelmente por efeito luminescente.

Foram realizadas as sínteses do dióxido de titânio e do óxido de zinco, bem como a verificação da sua obtenção através da técnica DRX. Ambos os pós demonstra-

ram boa cristalinidade e pureza, estando aptos para sua utilização na construção das DSSCs.

Além das caracterizações convencionais, foram realizadas medidas de eficiência de conversão energética para painéis de silício encapsulados com vidro comum, onde, neste vidro foram depositadas camadas de PTFE sobre as duas faces. Tais medidas não demonstram perdas nem ganhos, o que pode indicar aplicações como revestimento protetivo.

Os filmes depositados mostram grande aplicabilidade, podendo ser usados não somente como camadas de bloqueio, mas também como camadas protetivas, autolimpantes, antioxidantes e com ganho de transmitância, mostrando caráter excepcional em multifuncionalidade.

Esperamos em trabalhos futuros aplicar essas camadas de bloqueio de PTFE otimizadas na construção das DSSCs e caracterizar eletricamente essas células. Além disso, aplicaremos essas camadas como revestimento externo de outros tipos de células, visando ampliar a capacidade de aplicação destas camadas.

8 EXPECTATIVAS FUTURAS

Este trabalho apresentou realizações feitas até o presente momento com base no projeto de trabalho proposto ao programa de pós-graduação em física da UFPEL. Esperamos, futuramente, realizar novas pesquisas neste contexto. Para tanto, realizaremos um melhoramento do equipamento, que especificaremos a seguir.

8.1 Pesquisas futuras

Os resultados apresentados nos dão uma boa visão sobre a vasta aplicabilidade das camadas de PTFE depositadas via método de deposição física de vapor resistivo. Em vistas destes resultados, pretendemos futuramente realizar as seguintes pesquisas e aplicações:

- Buscar novas taxas de deposições que amplifiquem os efeitos até então observados e que sejam repetíveis do ponto de vista comercial e de produção;
- Melhorar as caracterizações ópticas dos filmes para sanar questões relativas aos resultados de transmitância, espessura e rugosidade obtidos.
- Buscar novos métodos de tratamento térmico a fim de unir características de super-hidrofobicidade e alta transmitância;
- Realizar medidas de microscopia eletrônica de varredura e resistividade elétrica;
- Montar a DSSC e comparar a eficiência com a topografia oriunda de diferentes parâmetros de deposição via método PVD.

8.2 Instrumentação

Esperamos, futuramente, após a conclusão deste trabalho, fazer o melhoramento do nosso equipamento, o que resulta num refinamento da produção de filmes finos, possibilitando resultados mais acurados. Esperamos concluir as seguintes etapas:

- Automatizar o processo de deposição da evaporadora, implementando um microcontrolador.
- Projetar e fabricar um suporte de substrato com movimentação tridimensional controlado eletronicamente e fonte de calor para realizar diferentes tipos de deposição e tratamento térmico imediado dentro da câmara de vácuo.
- Inserir um controlador e monitoramento de temperatura para terminal de aquecimento e plataforma de tratamento térmico.
- Instalar uma balança de quartzo para aferir a taxa de deposição em tempo real.
- Instalar o controlador de vácuo tipo Pirani, para aferir pressão em alto-vácuo.
- Projetar a implementação de um sistema indutivo de aquecimento.

REFERÊNCIAS

- AHMADI, S. et al. The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells. **International Journal of Photoenergy**, [S.l.], v.2014, 2014.
- ARAUJO, G.; POLLMANN, T.; ULRICH, A. Photoluminescence response of acrylic (PMMA) and polytetrafluoroethylene (PTFE) to ultraviolet light. **The European Physical Journal C**, [S.l.], v.79, n.8, p.1–8, 2019.
- BÜNZLI, J.-C. G.; CHAUVIN, A.-S. Lanthanides in solar energy conversion. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.l.]: Elsevier, 2014. v.44, p.169–281.
- CAMERON, P. J.; PETER, L. M. Characterization of Titanium Dioxide Blocking Layers in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v.107, n.51, p.14394–14400, 2003.
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C.; PEARSON, G. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.25, n.5, p.676–677, 1954.
- DECK, L.; DE GROOT, P. High-speed noncontact profiler based on scanning white-light interferometry. **Applied optics**, [S.l.], v.33, n.31, p.7334–7338, 1994.
- DHANUMALAYAN, E.; JOSHI, G. M. Performance properties and applications of polytetrafluoroethylene (PTFE)—a review. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, [S.l.], v.1, n.2, p.247–268, 2018.
- DHIMISH, M. et al. Output-power enhancement for hot spotted polycrystalline photovoltaic solar cells. **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability**, [S.l.], v.18, n.1, p.37–45, 2017.
- DIKSHIT, B.; BHATIA, M. Studies on Electron Beam Vapour Generation in PVD Processes. **In the Forthcoming issue**, [S.l.], p.10, 2010.

ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA, A. B. de. **INFOGRÁFICO ABSOLAR**. Disponível em: <<http://www.absolar.org.br/infografico-absolar.html>>.

FONSECA FILHO, H. D. da; CARVALHO LOPES, G. A. de. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, [S.l.], v.3, n.1, p.31–45, 2014.

FRITTS, C. E. On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use. **American Journal of Science**, [S.l.], n.156, p.465–472, 1883.

GÓMEZ, M. M. et al. Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium-Oxide-Based Solar Cells Prepared by Sputtering Influence of the Substrate Temperature During Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.], v.104, n.36, p.8712–8718, 2000.

GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v.68, p.234–246, 2017.

HAMDY, O.; MOHAMMED, H. S. Investigating the transmission profiles of 808 nm laser through different regions of the rat's head. **Lasers in Medical Science**, [S.l.], v.36, n.4, p.803–810, 2021.

IEA, A. internacional de energia. **Word Energy Outlook 2018-WEO**. Disponível em: <<https://webstore.iea.org/download/summary/190?fileName=Brazilian%20Portuguese-WEO-2018-ES.pdf>>.

JANG, K.-I.; HONG, E.; KIM, J. Effect of an electrodeposited TiO₂ blocking layer on efficiency improvement of dye-sensitized solar cell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v.29, 03 2012.

JAUHARI, H.; GROVER, R.; NANDA, O.; SAXENA, K. Effect of Blocking Layer on the Performance of Dye Sensitized Solar Cells. In: **Recent Trends in Materials and Devices**. [S.l.]: Springer, 2017. p.301–305.

KALYANASUNDARAM, K. **Dye-sensitized solar cells**. [S.l.]: CRC press, 2010.

KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S.l.], v.112, n.48, p.18737–18753, 2008.

KUZMICHEV, A.; TSYBULSKY, L.; GRUNDAS, S. Evaporators with induction heating and their applications. **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**, [S.l.], p.269–302, 2011.

LELLIG, P. et al. Application of hybrid blocking layers in solid-state dye-sensitized solar cells. **SpringerPlus**, [S.l.], v.4, n.1, p.1–8, 2015.

LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**, [S.l.], v.501, n.7467, p.395–398, 2013.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: uma breve revisão. **Revista virtual de química**, [S.l.], v.7, n.1, p.126–143, 2015.

NIKOLSKII, V.; ALLAYAROV, S.; DIXON, D. Thermo-stimulated luminescence of gamma-irradiated polytetrafluoroethylene. **High Energy Chemistry**, [S.l.], v.48, n.2, p.66–71, 2014.

NOVAK, E.; SCHMIT, J. White-light optical profiler with integrated primary standard. In: IMEKO WORLD CONGRESS METROLOGY IN THE 3RD MILLENNIUM, 17., 2003. **Proceedings...** [S.l.: s.n.], 2003. p.183–6.

OHNISHI, Y.; KITA, R.; TSUCHIYA, K.; IWAMORI, S. Optical characteristics of poly (tetrafluoroethylene) thin film prepared by a vacuum evaporation. **Japanese Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.55, n.2S, p.02BB04, 2016.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, [S.l.], v.353, n.6346, p.737–740, 1991.

OSHIMA, A.; TABATA, Y.; KUDOH, H.; SEGUCHI, T. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, [S.l.], v.45, n.2, p.269–273, 1995.

PERKAMPUS, H.-H. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

PICOLLO, M.; ACETO, M.; VITORINO, T. UV-Vis spectroscopy. **Physical sciences reviews**, [S.l.], v.4, n.4, 2019.

RIEDO, A. et al. Effect of long duration UV irradiation on diamondlike carbon surfaces in the presence of a hydrocarbon gaseous atmosphere. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v.108, n.11, p.114915, 2010.

SCANNI, A. et al. Photoluminescence analysis on Teflon bulk and Teflon-like films grown by ion-beam sputtering. **Journal of luminescence**, [S.l.], v.91, n.1-2, p.87–90, 2000.

SCHMIDT, R.; PRADO-GONJAL, J.; MORÁN, E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles. **CRC concise encyclopedia of nanotechnology**, [S.l.], v.3, p.101, 2015.

SHAHIDI, S.; MOAZZENCHI, B.; GHORANNEVISS, M. A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry. **The European Physical Journal Applied Physics**, [S.l.], v.71, n.3, p.31302, 2015.

SMYTH, M.; MARTIN, J. x Ray crystallography. **Molecular Pathology**, [S.l.], v.53, n.1, p.8, 2000.

SONAI, G. G. et al. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, [S.l.], 2015.

VALENTA, J. Photoluminescence of the integrating sphere walls, its influence on the absolute quantum yield measurements and correction methods. **AIP Advances**, [S.l.], v.8, n.10, p.105123, 2018.

WANG, H.-F.; SU, W.-N.; HWANG, B.-J. A novel architecture of poly (tetrafluoroethylene)-framed TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry communications**, [S.l.], v.11, n.8, p.1647–1649, 2009.

WÖHRLE, D.; MEISSNER, D. Organic solar cells. **Advanced Materials**, [S.l.], v.3, n.3, p.129–138, 1991.

WOO, J.-S.; JANG, G.-E. A comparative study on the various blocking layers for performance improvement of dye-sensitized solar cells. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, [S.l.], v.14, n.6, p.312–316, 2013.

WOOLFSON, M. M. **An introduction to X-ray crystallography**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997.

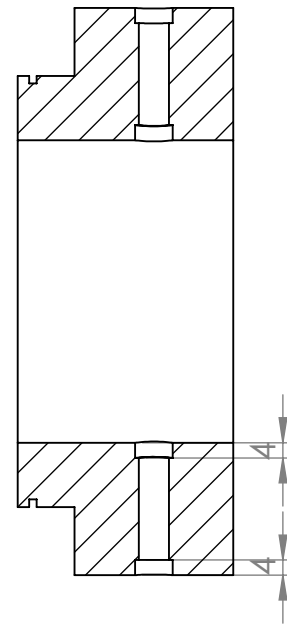
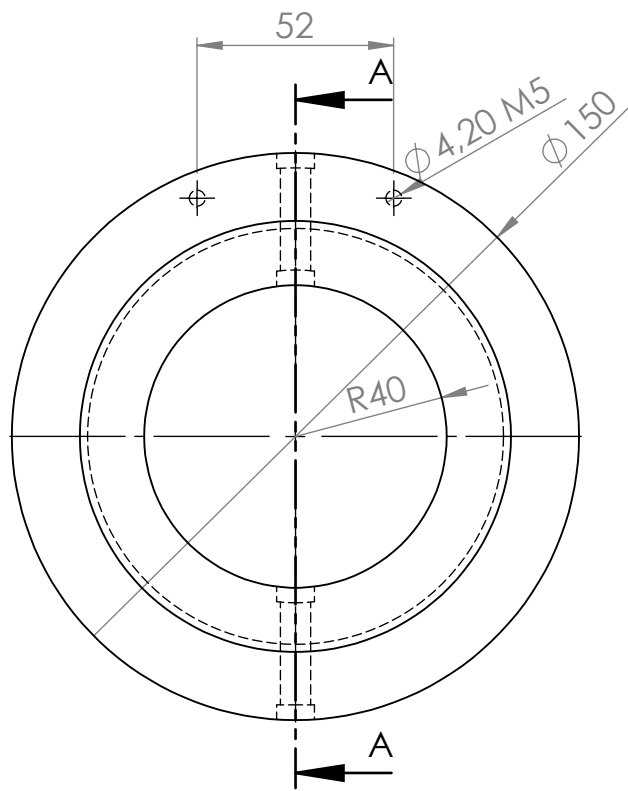
WYANT, J. C. White light interferometry. In: HOLOGRAPHY: A TRIBUTE TO YURI DENISYUK AND EMMETT LEITH, 2002. **Anais...** [S.l.: s.n.], 2002. v.4737, p.98–107.

YI, N. et al. Preparation of microstructure-controllable superhydrophobic polytetrafluoroethylene porous thin film by vacuum thermal-evaporation. **Frontiers of Materials Science**, [S.l.], v.10, n.3, p.320–327, 2016.

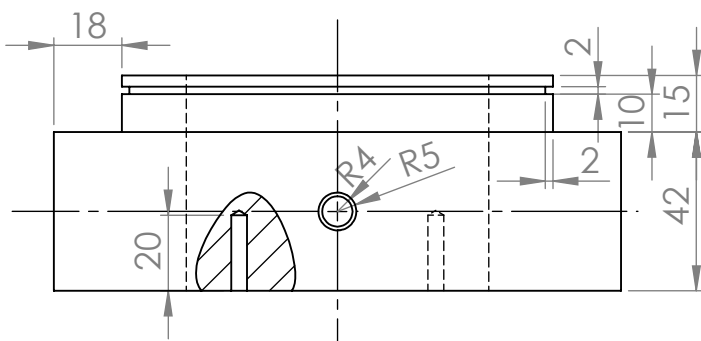
Apêndices

APÊNDICE A – DESENHOS TÉCNICOS

Neste apêndice foram incluídos os desenhos técnicos de todas as peças desenvolvidas, e construídas, na instrumentação da evaporadora. Em específico, foram detalhados os componentes do projeto **Válvula borboleta para contenção de gases**, que foi separado em duas partes: A primeira foi a estruturação e dimensionamento da tampa de contenção e a segunda foi a elaboração da caixa protetora para o circuito eletrônico que comanda os movimentos da tampa. Além disso, consta o diagrama elétrico da evaporadora, detalhando seus componentes.



SEÇÃO A-A



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi Barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | |
|---------|------|------------|------|-------------------|--|
| DES. | | | | | |
| VERIF. | | | | | |
| APROV. | | | | | |
| MANUF. | | | | | |
| QUALID. | | | | | |
| | | | | MATERIAL: | |
| | | | | Aço Inox AISI 430 | |
| | | | | Código: 01 | |

TÍTULO:

Tampa principal

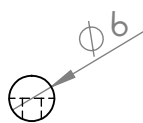
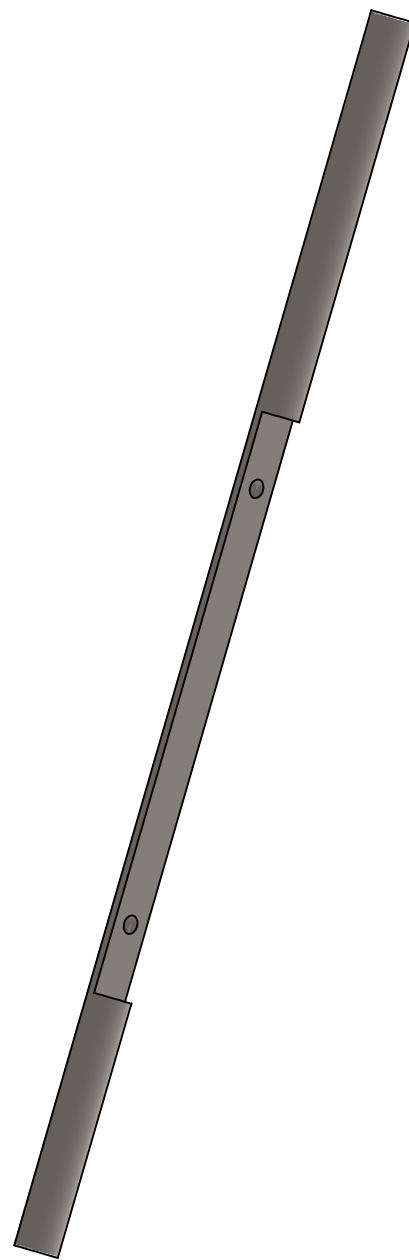
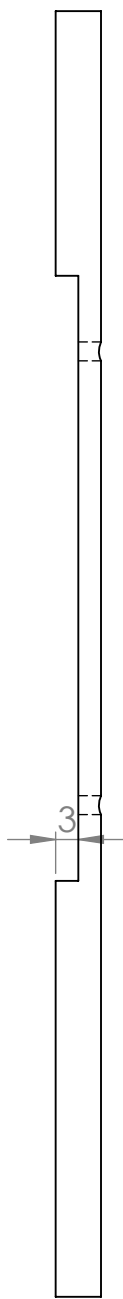
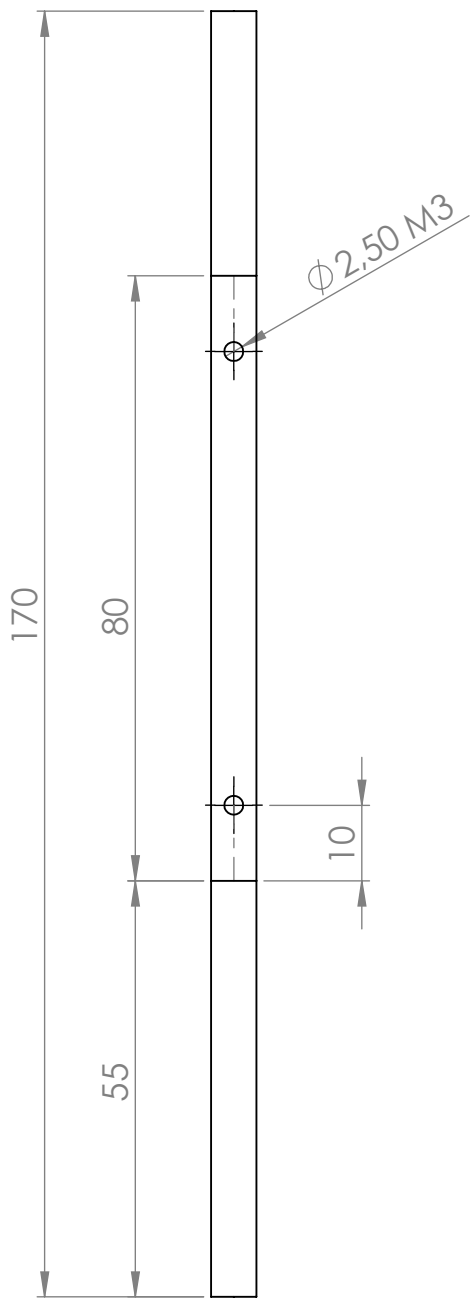
Projeto:

Valvula borboleta para
contenção de gases

A4

ESCALA: 1:2

FOLHA 1 DE 1



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Polido
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi Barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovatto Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | |
|--------|------|------------|------|-------------------|--|
| DES. | | | | | |
| VERIF. | | | | | |
| APROV. | | | | | |
| MANUF | | | | | |
| QUALID | | | | | |
| | | | | MATERIAL: | |
| | | | | Aço Inox AISI 430 | |
| | | | | Código: 02 | |

TÍTULO:

Eixo

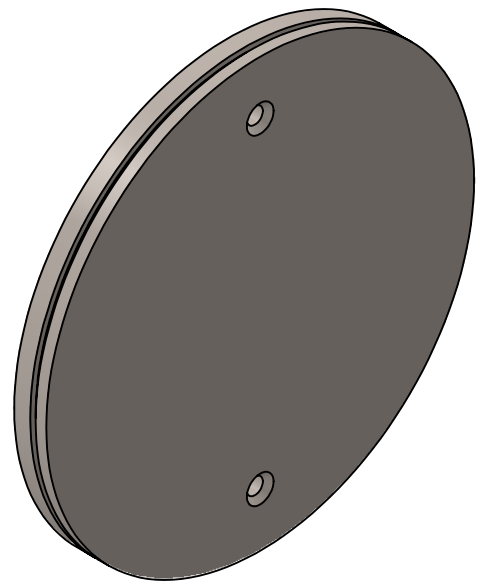
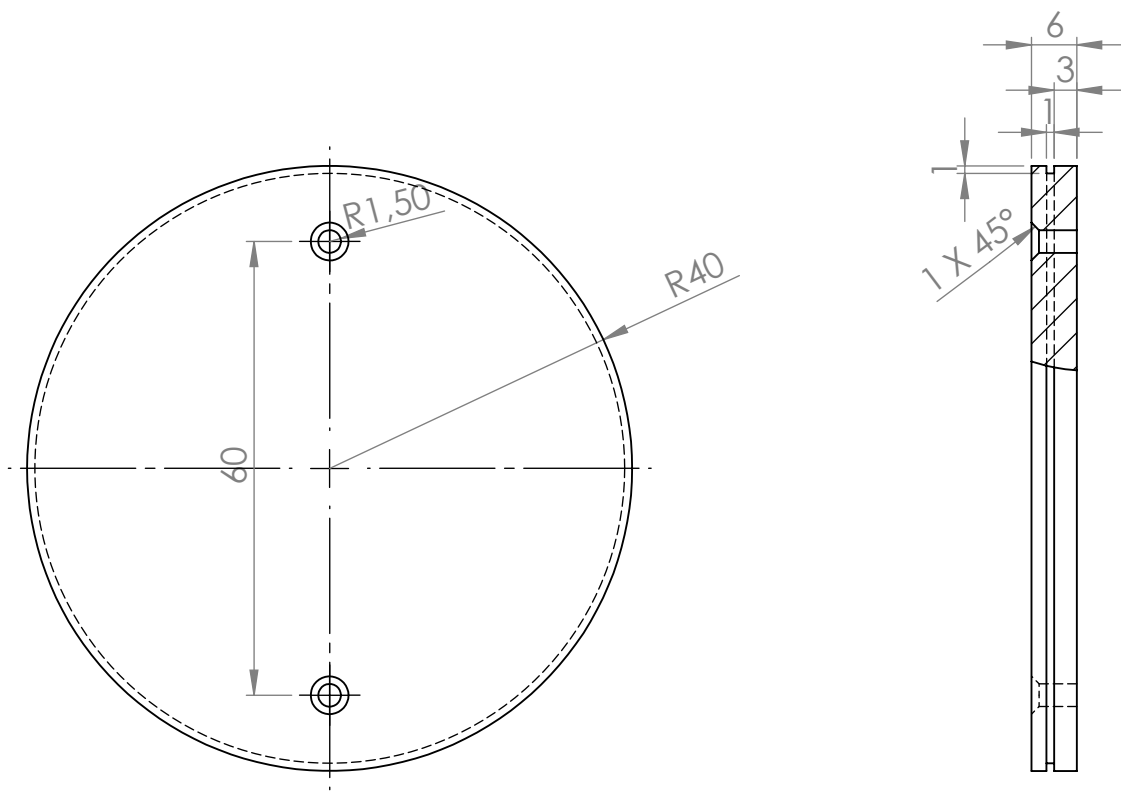
Projeto:

Válvula Borboleta para
contenção de gases

A4

ESCALA: 1:2

FOLHA 1 DE 1



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi Barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | | |
|--------|------|------------|------|---------------------------------------|--|--|
| DES. | | | | | | |
| VERIF. | | | | | | |
| APROV. | | | | | | |
| MANUF | | | | | | |
| QUALID | | | | | | |
| | | | | MATERIAL: Aço Inox AISI 430 | | |
| | | | | Código: 03 | | |

TÍTULO:

Chapa giratória

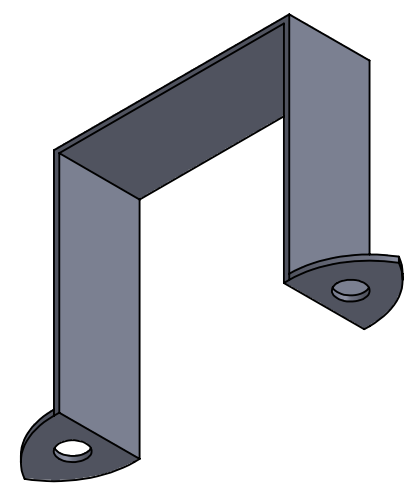
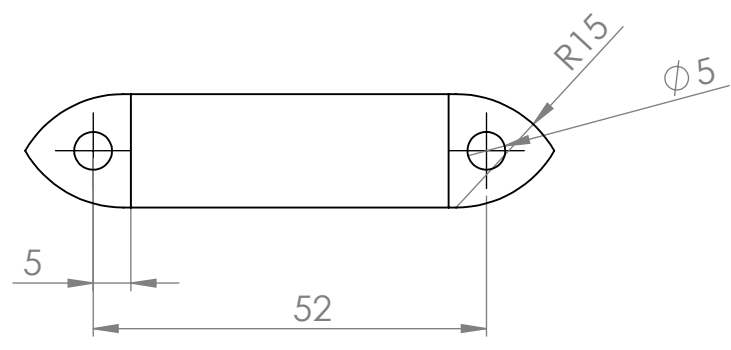
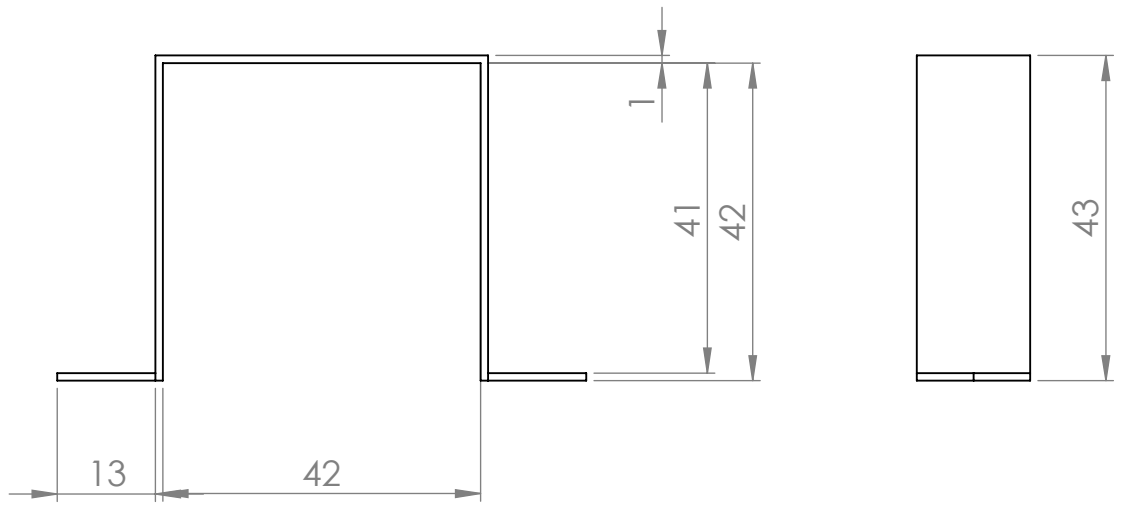
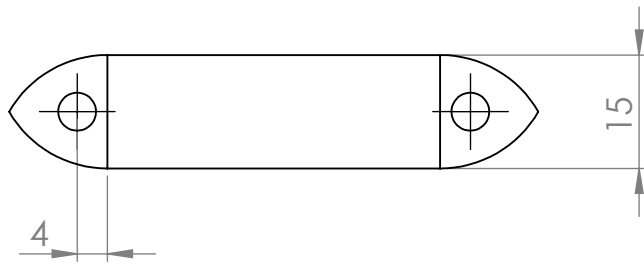
Projeto:

Válvula borboleta para
retenção de gases

A4

ESCALA: 1:1

FOLHA 1 DE 1



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | | |
|--------|------|------------|------|--|--|--|
| DES. | | | | | | |
| VERIF. | | | | | | |
| APROV. | | | | | | |
| MANUF | | | | | | |
| QUALID | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

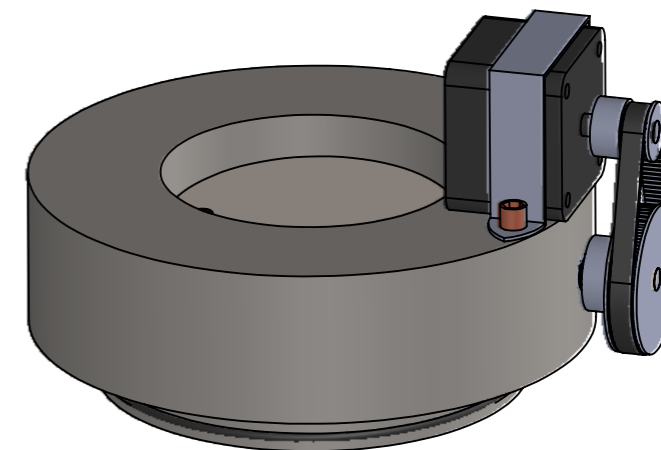
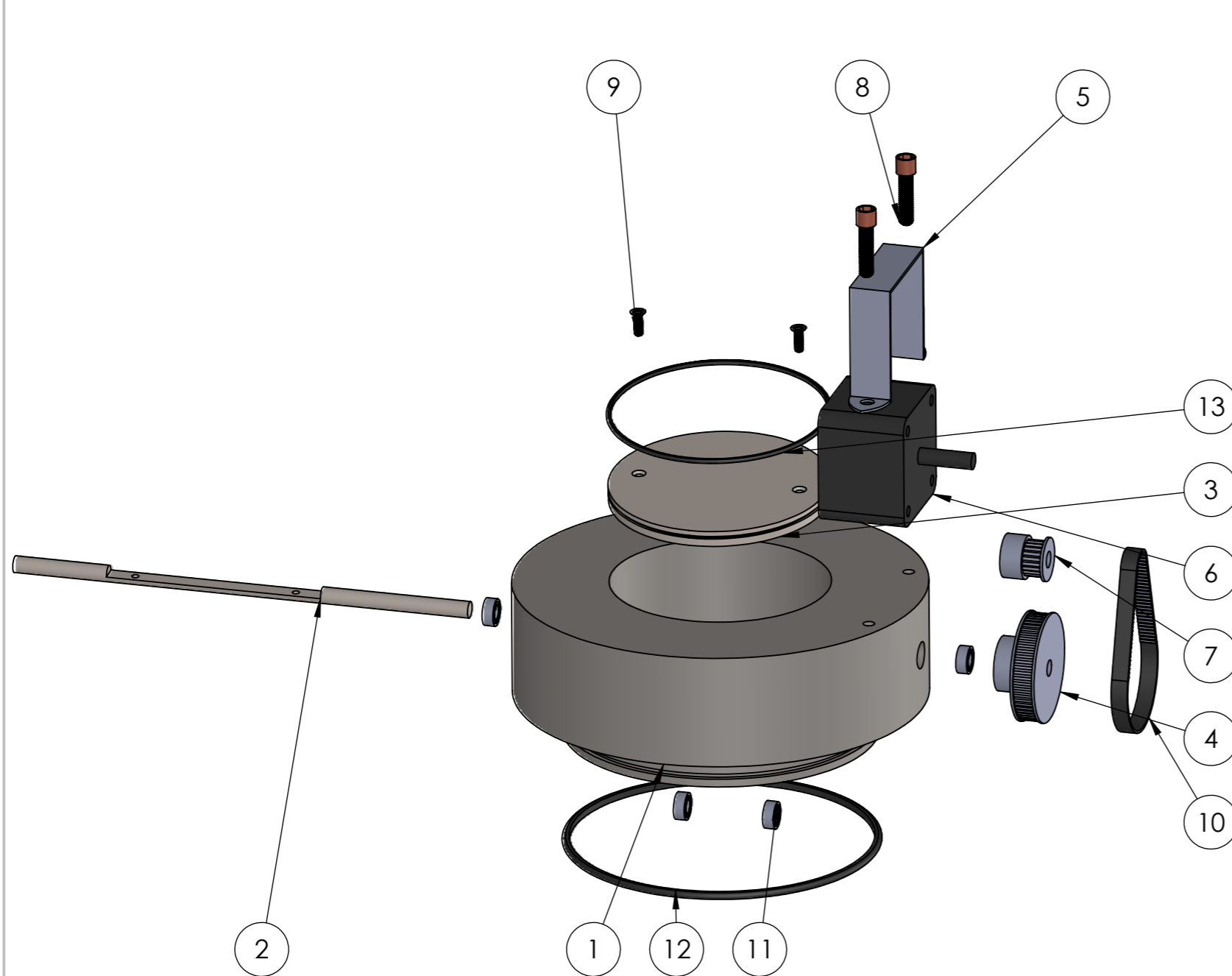
TÍTULO:
Fixação do motor

Projeto: **Válvula borboleta para contenção de gases** A4

Código: 04

ESCALA: 1:1

FOLHA 1 DE 1



| Nº DO ITEM | DENOMINAÇÃO | DESCRIÇÃO | Código | QTD. |
|------------|----------------------------|-----------------------------|--------|------|
| 1 | Tampa principal | Aço Inox AISI 430 | 01 | 1 |
| 2 | Eixo | Aço Inox AISI 430 | 02 | 1 |
| 3 | Chapa giratória | Aço Inox AISI 430 | 03 | 1 |
| 4 | Polia 60T | Alumínio 6061 | | 1 |
| 5 | Fixação do motor | Aço 1045 | 04 | 1 |
| 6 | Motor de passo | NEMA 17 | | 1 |
| 7 | Polia 20T | Alumínio 6061 | | 1 |
| 8 | Parafuso Sextavado Interno | Inox 304 M5-0.8X15 | | 2 |
| 9 | Parafuso sextavado interno | Inox 304 M3-0.5X8 | | 2 |
| 10 | Correia dentada | Neoprene com fibra de vidro | | 1 |
| 11 | Rolamento 6X10X3 | Padrão | | 4 |
| 12 | Anel O-ring 2.5mm | Padrão | | 1 |
| 13 | Anel O-ring 1.5mm | Padrão | | 1 |

SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi Barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

TÍTULO:
Desenho de Conjunto

Projeto: Válvula Borboleta para contenção de gases

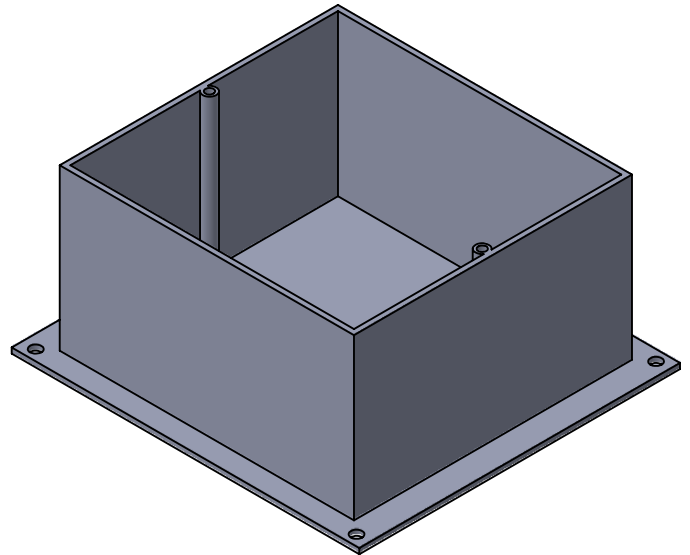
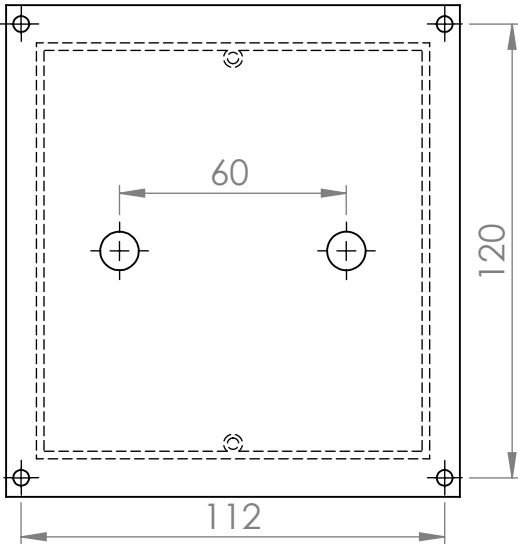
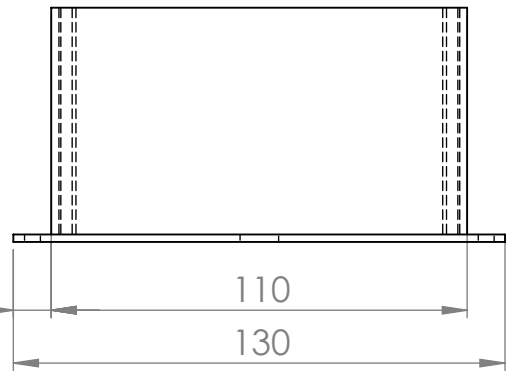
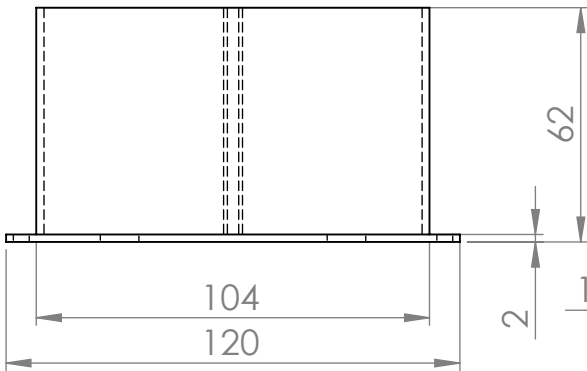
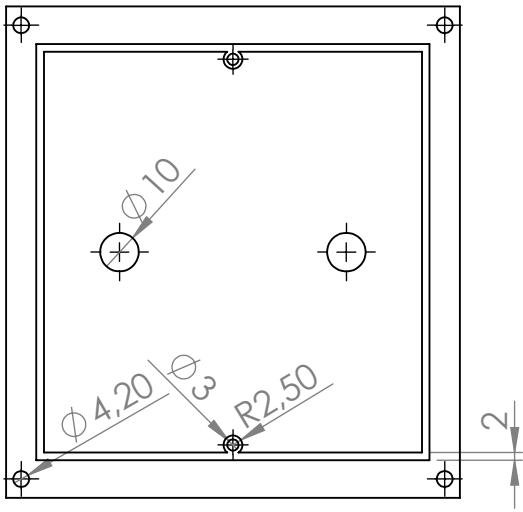
A3

ESCALA: 1:5 FOLHA 1 DE 1

| NOME | ASSINATURA | DATA |
|--------|------------|------|
| DESEN. | | |
| VERIF. | | |
| APROV. | | |
| MANUF | | |
| QUALID | | |

MATERIAL:

PESO:



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | |
|--------|------|------------|------|-------------------|--|
| DES. | | | | | |
| VERIF. | | | | | |
| APROV. | | | | | |
| MANUF | | | | | |
| QUALID | | | | | |
| | | | | MATERIAL: | |
| | | | | Poliláctico (PLA) | |
| | | | | Código: 01 | |

TÍTULO:

Caixa de proteção do comando do motor de passo

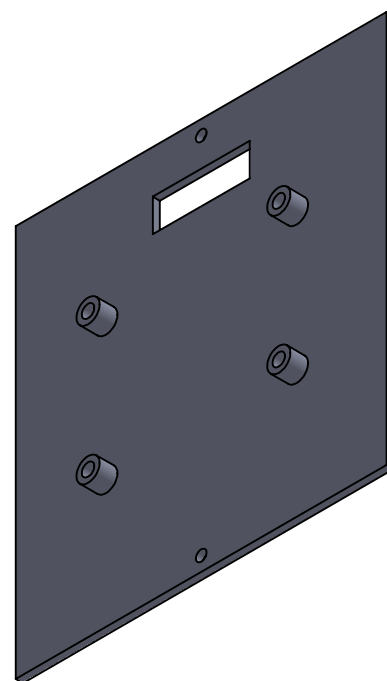
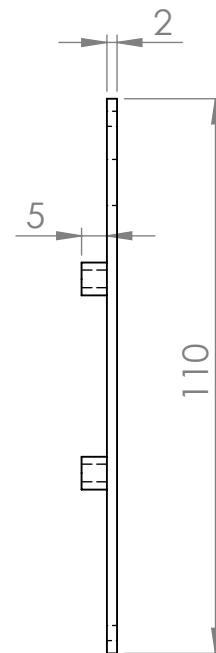
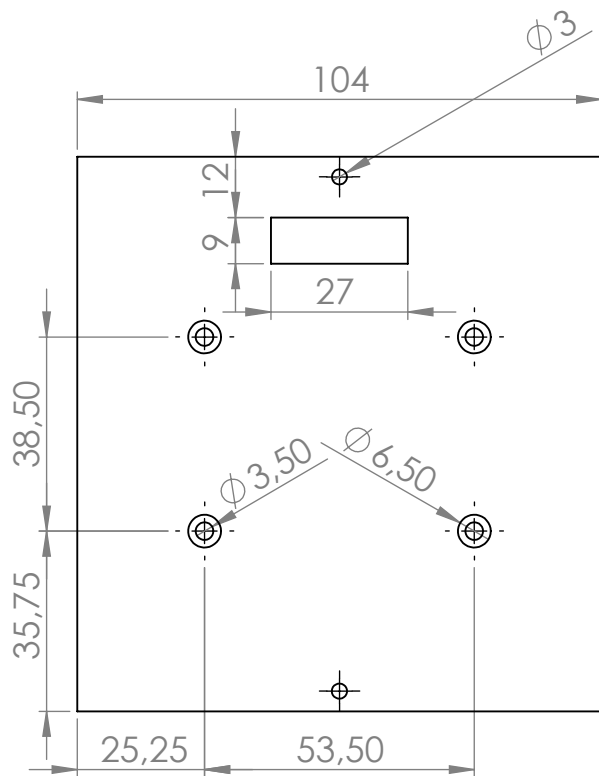
Projeto:

Válvula borboleta para contenção de gases

A4

ESCALA: 1:5

FOLHA 1 DE 1



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | | |
|--------|------|------------|------|--------------------------------------|--|--|
| DES. | | | | | | |
| VERIF. | | | | | | |
| APROV. | | | | | | |
| MANUF | | | | | | |
| QUALID | | | | | | |
| | | | | MATERIAL: Poliácido Lactíco (PLA) | | |
| | | | | Código: 02 | | |

TÍTULO:

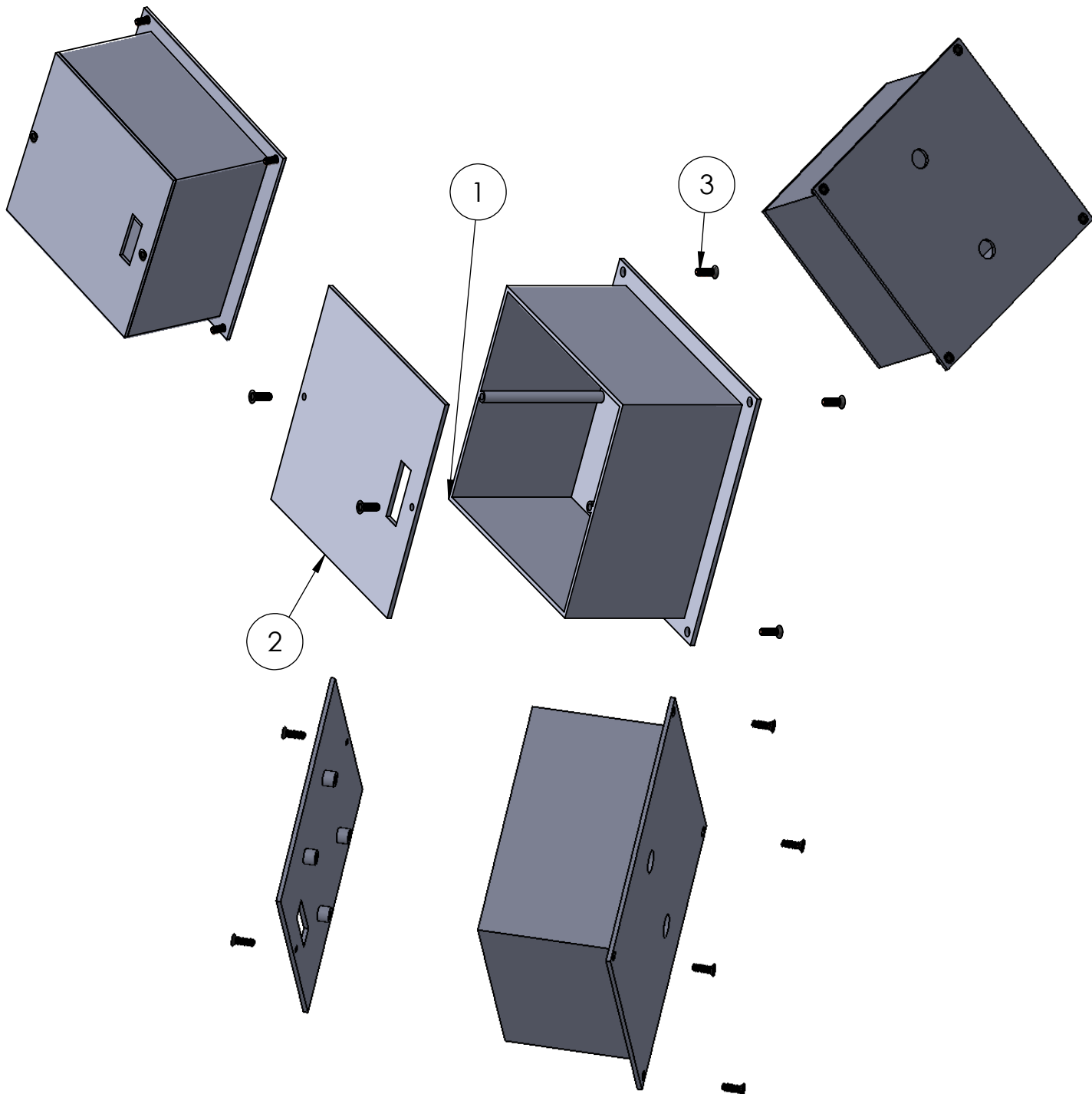
Tampa da caixa de proteção

Projeto: Válvula borboleta para
contenção de gases

A4

ESCALA: 1:1.5

FOLHA 1 DE 1



| Nº DO ITEM | DENOMINAÇÃO | DESCRIÇÃO | CÓDIGO | QTD. |
|------------|----------------------------|-------------------|--------|------|
| 1 | Caixa de proteção | Poliácido Láctico | 01 | 1 |
| 2 | Tampa da caixa de proteção | Poliácido Láctico | 02 | 1 |
| 3 | Parafuso sextavado interno | Inox 304 M3-0.5X8 | Padrão | 6 |

SE NÃO ESPECIFICADO:
 DIMENSÕES EM MILÍMETROS
 ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
 TOLERÂNCIAS:
 LINEAR: 0.01
 ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA |
|---------|------|------------|------|
| DES. | | | |
| VERIF. | | | |
| APROV. | | | |
| MANUF. | | | |
| QUALID. | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

TÍTULO:

Desenho de conjunto

Projeto:

Válvula borboleta para
 contenção de gases

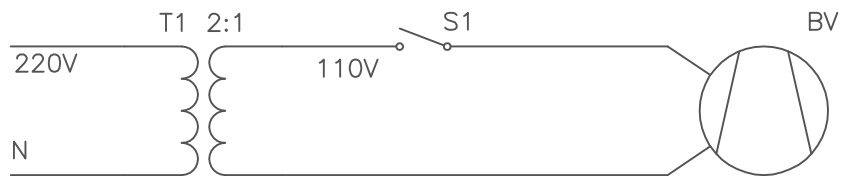
A4

Código:

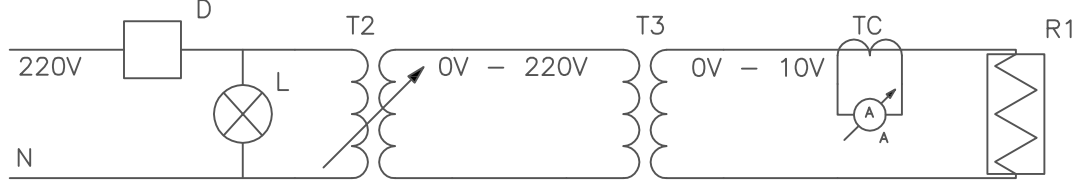
ESCALA:1:2

FOLHA 1 DE 1

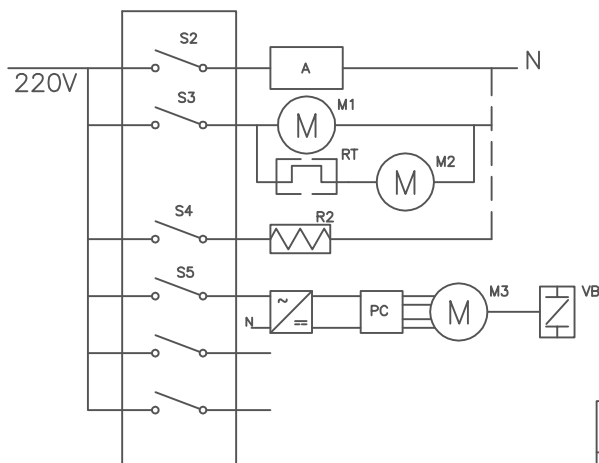
Circuito de potência da bomba de vácuo



Circuito de potência do suporte do cadinho



Circuito de comando



| Código | Denominação |
|--------|-------------------------------------|
| M1 | Eletrobomba de água |
| M2 | Ventilador de resfriamento |
| M3 | Motor de passo da válvula borboleta |
| BV | Bomba de vácuo mecânica |
| PC | Placa de controle do motor M3 |
| A | Amperímetro digital |
| D | Disjuntor 25A |
| T1 | Transformador 220V – 110V |
| T2 | Autotransformador variável |
| T3 | Transformador 220V – 10V |
| R1 | Suporte/resistor de cadinho |
| R2 | Prato quente da bomba de difusão |
| TC | Transformador de corrente |
| RT | Relé térmico |
| L | Lâmpada olho de boi 220V |
| VB | Válvula borboleta |

Autor: Lucas Luis Bergonsi Barcellos

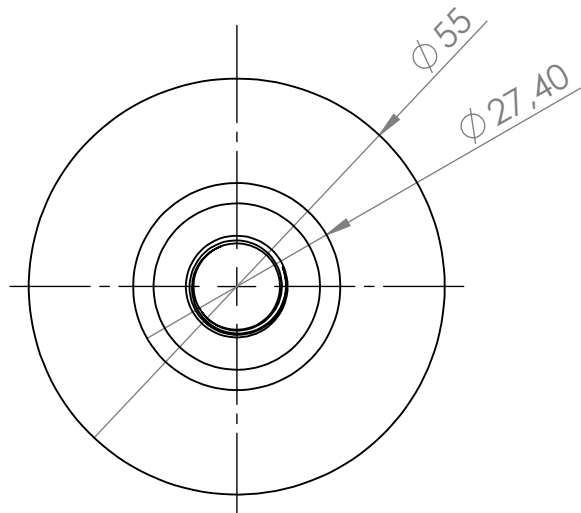
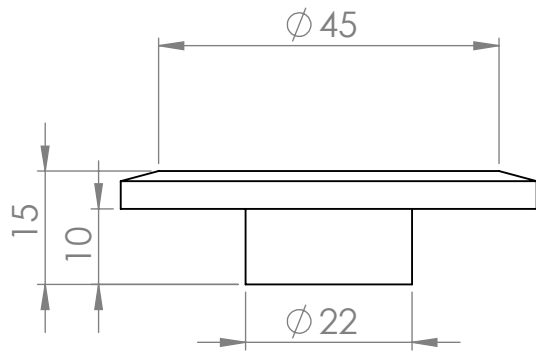
Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

Projeto: Evaporadora

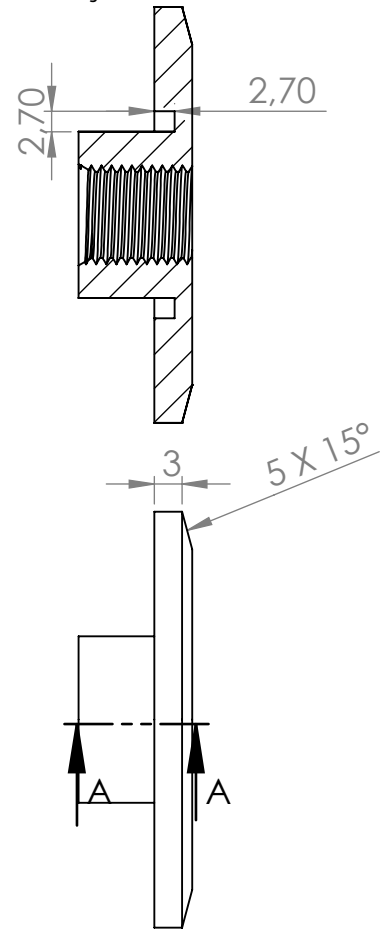
Título:
Diagrama Elétrico da evaporadora

Escala: 1:1

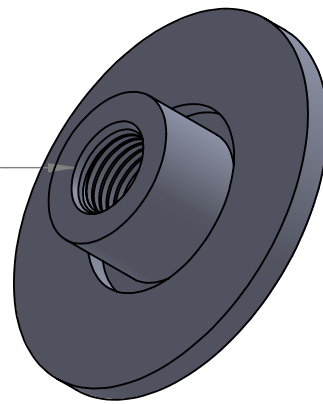
Folha A4



SEÇÃO A-A



BSP 1/4"



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | |
|--------|------|------------|------|-------------------|--|
| DES. | | | | | |
| VERIF. | | | | | |
| APROV. | | | | | |
| MANUF | | | | | |
| QUALID | | | | | |
| | | | | MATERIAL: | |
| | | | | Aço inox AISI 430 | |
| | | | | Código: 01 | |

TÍTULO:

Fixação do vacuômetro

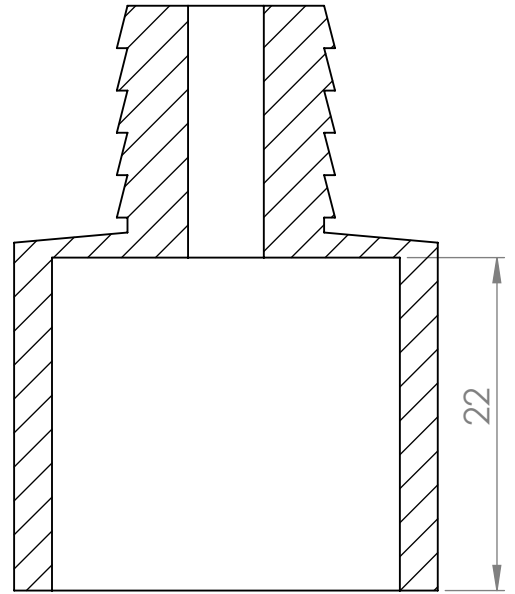
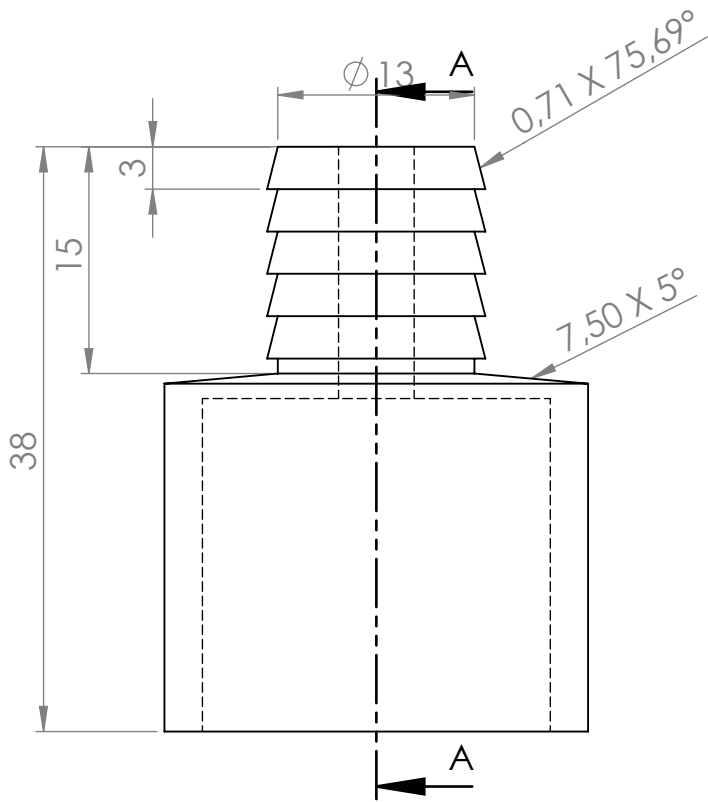
Projeto:

Evaporadora

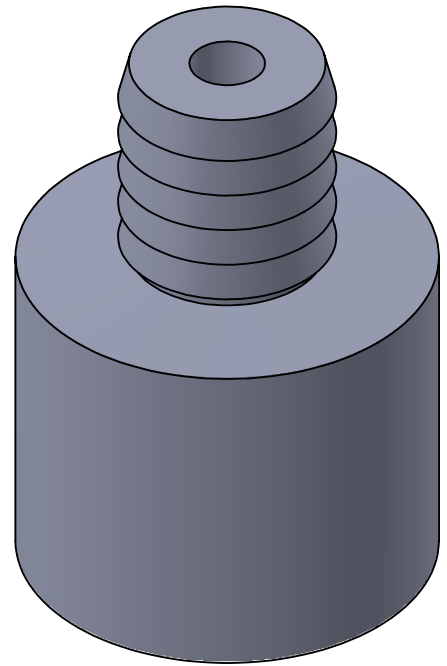
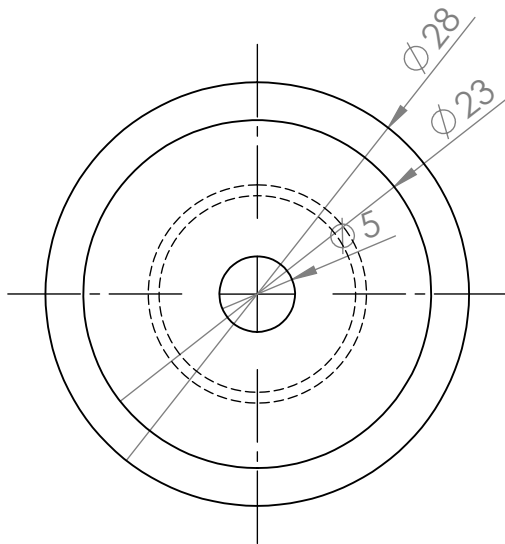
A4

ESCALA: 1:1

FOLHA 1 DE 1



SEÇÃO A-A



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Simple

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | |
|---------|------|------------|------|------------|--|
| DES. | | | | | |
| VERIF. | | | | | |
| APROV. | | | | | |
| MANUF. | | | | | |
| QUALID. | | | | MATERIAL: | |
| | | | | Latão | |
| | | | | Código: 03 | |

TÍTULO:

Conexão de mangueira da
eletrobomba

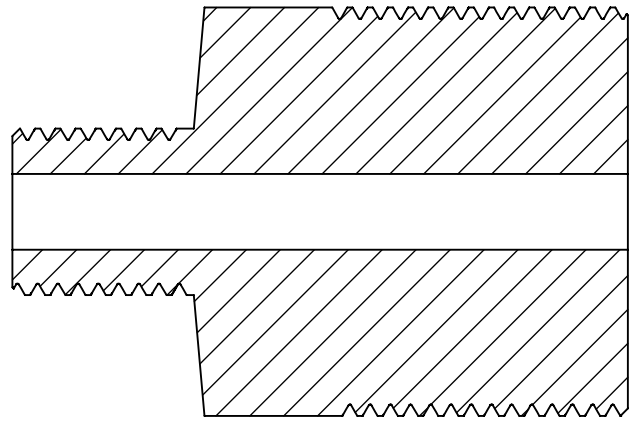
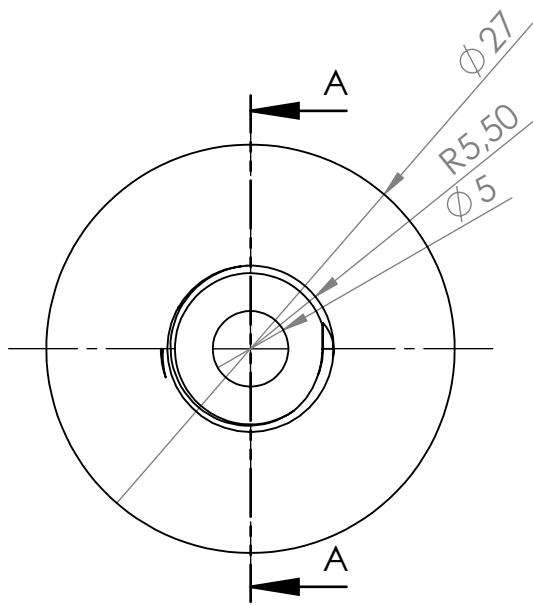
Projeto:

Evaporadora

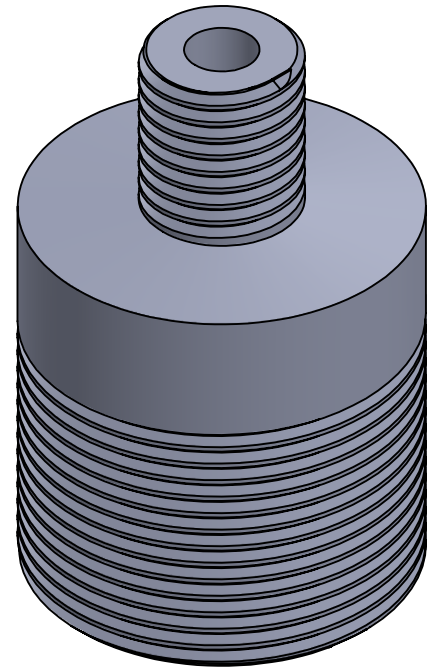
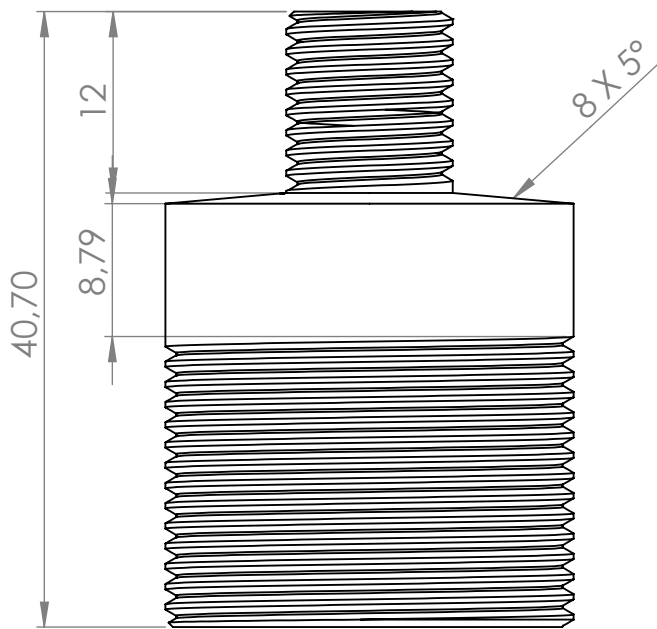
A4

ESCALA:2:1

FOLHA 1 DE 1



SEÇÃO A-A



SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Simple

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

TÍTULO:

Conexão da bomba
difusora

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | | |
|---------|------|------------|------|--|--|--|
| DES. | | | | | | |
| VERIF. | | | | | | |
| APROV. | | | | | | |
| MANUF. | | | | | | |
| QUALID. | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

MATERIAL:

Latão

Projeto:

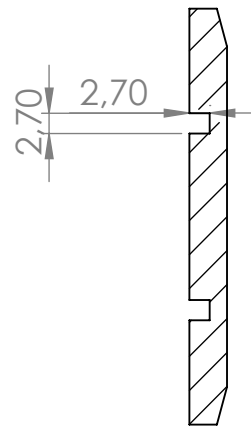
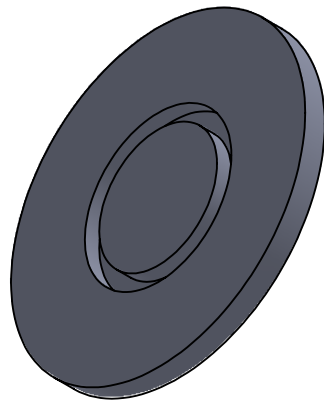
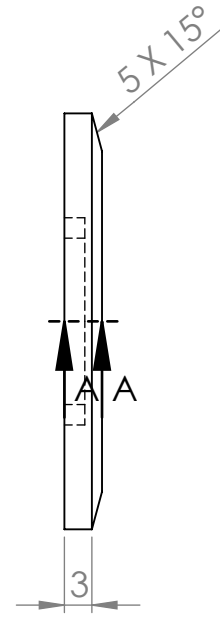
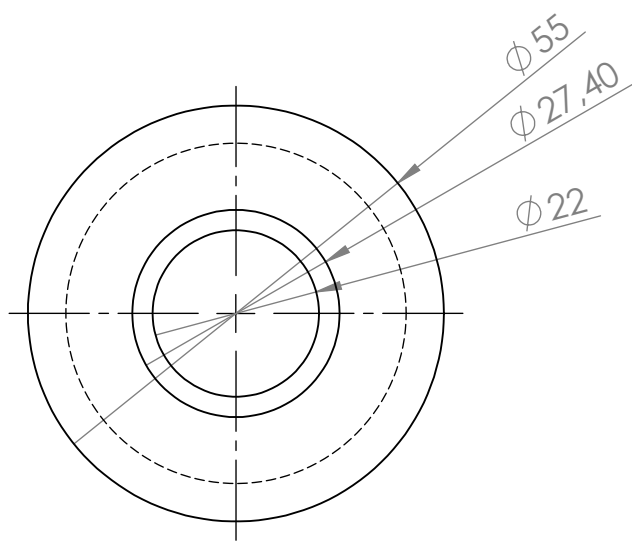
Evaporadora

A4

Código: 04

ESCALA:2:1

FOLHA 1 DE 1



SEÇÃO A-A
ESCALA 1 : 1

SE NÃO ESPECIFICADO:
DIMENSÕES EM MILÍMETROS
ACABAM. SUPERFÍCIE: Bruto
TOLERÂNCIAS:
LINEAR: 0.01
ANGULAR: 0.01

ACABAMENTO:

Autor: Lucas Luis Bergonsi barcellos

Revisor: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

| | NOME | ASSINATURA | DATA | | | |
|--------|------|------------|------|------------|-------------------|--|
| DES. | | | | | | |
| VERIF. | | | | | | |
| APROV. | | | | | | |
| MANUF | | | | | | |
| QUALID | | | | | | |
| | | | | MATERIAL: | | |
| | | | | | Aço Inox AISI 430 | |
| | | | | Código: 02 | | |

TÍTULO:

Tampa cega

Projeto:

Evaporadora

A4

ESCALA:2:1

FOLHA 1 DE 1

APÊNDICE B – Outras medidas

B.1 Elipsometria

Na imagem 48 temos o resultado da medida de elipsometria. A medição foi realizada pelo Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira da UFRGS. Note que não foi possível aferir o valor correto do índice de refração nos valores de interesse nem a espessura, devido a impossibilidade de ajustar a curva teórica dos parâmetros elipsométricos nos dados experimentais. Isso decorre do alto espalhamento de luz das amostras, indicando também que esses filmes possuem baixa espessura.

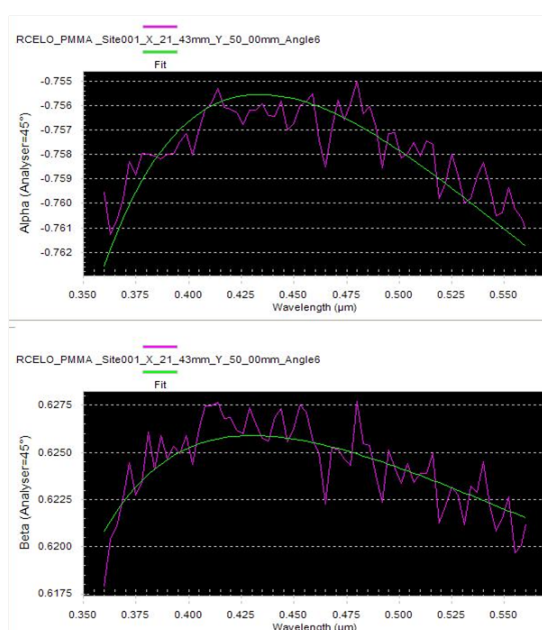


Figura 48 – Gráfico da elipsometria.

Fonte: Produzida pelo Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira.

B.2 Perfilometria mecânica

Após a realização das medidas de elipsometria, buscamos uma alternativa para entendermos melhor a formação destes filmes, através da medida de espessura destes, por perfilometria mecânica. A baixa resolução da técnica (em torno de 100 nm) não permitiu a aferição da espessura da maioria dos filmes, e as grandes flutuações, devido a alta rugosidade dos filmes, impossibilitou a aferição da rugosidade, indicando também que os filmes não são uniformes em espessura. Os gráficos a baixo mostram

as três amostras em que as medidas de degrau foram possíveis, mas novamente a alta rugosidade impossibilitou uma medida precisa da espessura.

Nos gráficos das figuras 49 e 51, a escala mostra que as amostras de 70mm tem espessura de ordem submicrométrica (aproximadamente 100 nm), enquanto o gráfico da figura 50 indica que a amostra de 50 mm é menos espessa ainda (aproximadamente 25 nm), o que faz mais sentido com os resultados das medidas ópticas uma vez que temos o indicativo de que as amostra depositadas a 70 mm de distância substrato material são mais espessas quando comparadas as demais. Note ainda que, essas três amostras correspondem as amostras mais espessas tanto pelo método de perfilometria mecânica quanto pelo óptico, podendo indicar que a uma discrepância apenas em escala.

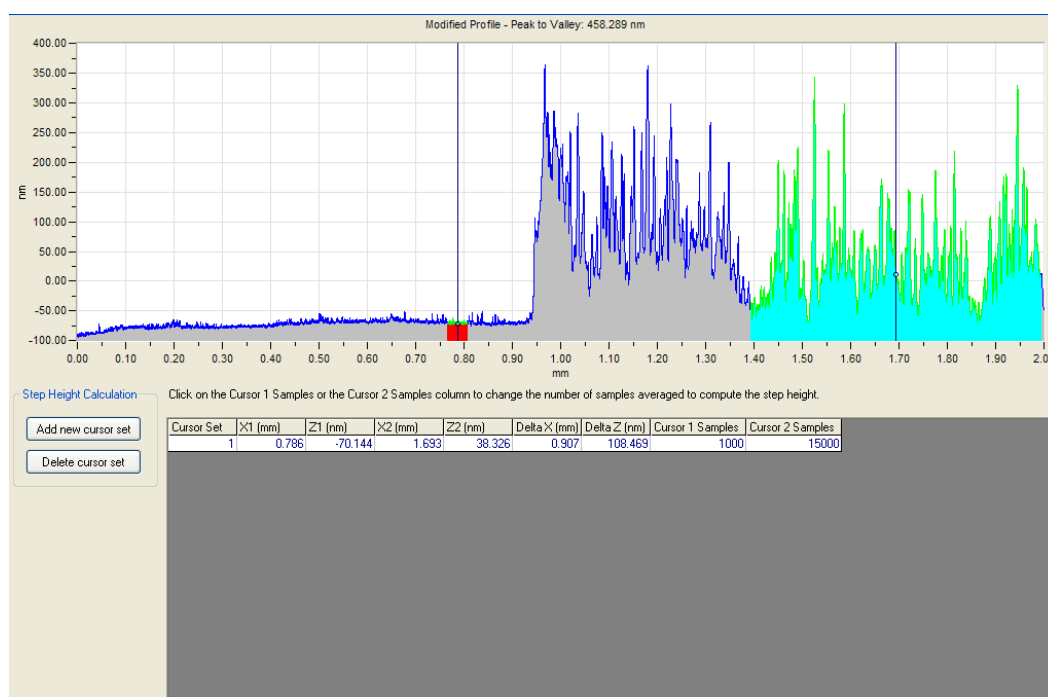


Figura 49 – Gráfico da perfilometria para a amostra 4-70 mm.
Fonte: Produzida pelo Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira.

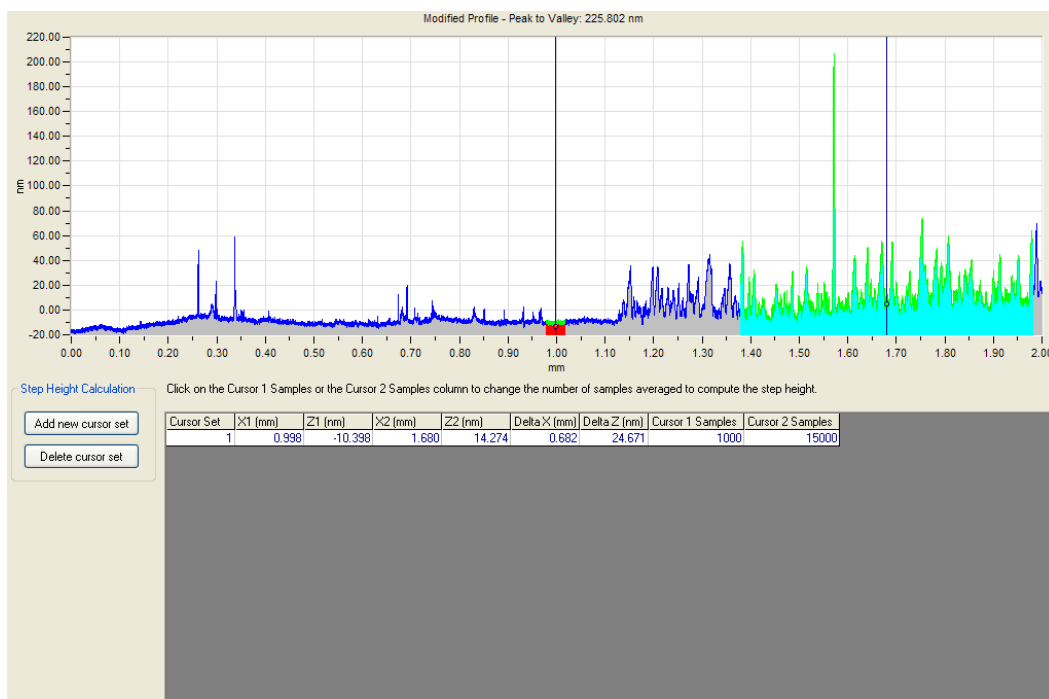


Figura 50 – Gráfico da perfilometria para a amostra 3-50 mm.
 Fonte: Produzida pelo Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira.

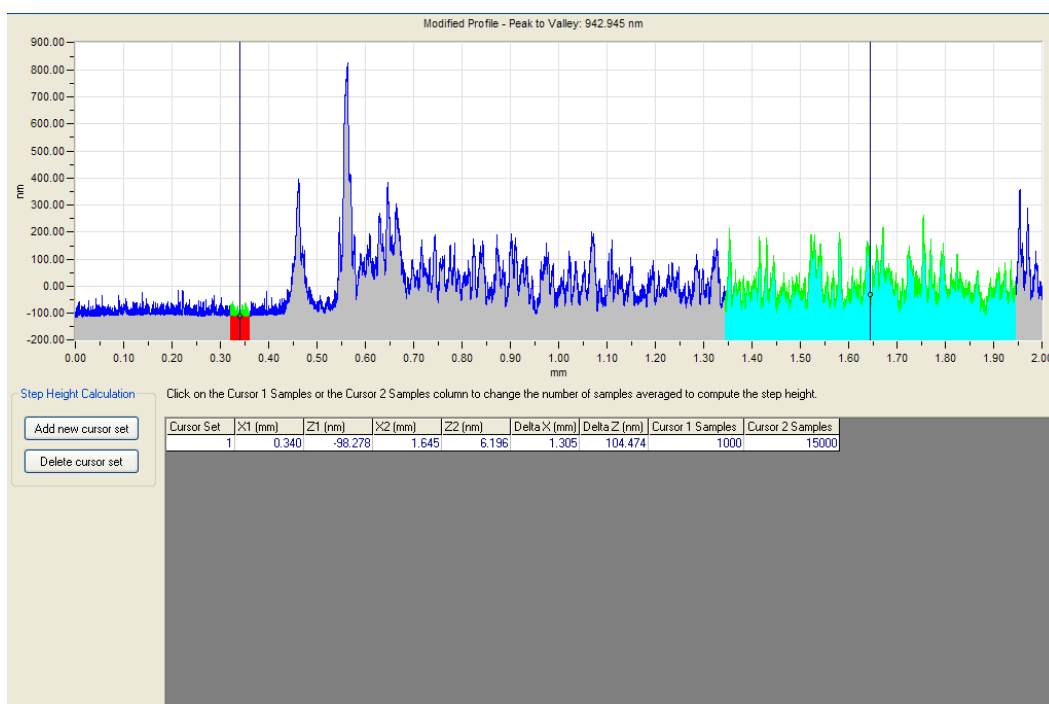


Figura 51 – Gráfico da perfilometria para a amostra 6-70 mm.
 Fonte: Produzida pelo Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira.