



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Desenvolvimento de Superfícies para Sistemas Fotovoltaicos de Elevado Rendimento**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

**Autor**

**Gabriela Rodrigues Egídio Reis**

**Orientadores**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**

**Doutora Ana Sofia Figueira Ramos**

**Júri**

**Presidente** Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogais** Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade  
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Orientadora** Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

---

**Coimbra, Setembro, 2015**

“The more I learn, the more I realize  
how much I don’t know.”

Albert Einstein

Aos meus pais.

## Agradecimentos

À **Professora Teresa Vieira** pela oportunidade de trabalho e aprendizagem ao realizar este estudo, pela confiança depositada em mim e por todos os conselhos que me deu, um Muito Obrigada.

À **Doutora Sofia Ramos** por todo o apoio e ajuda incansável no decorrer deste estudo de 8 meses, pela correção da dissertação. Sem estes gestos não teria sido possível finalizar esta etapa. Um enorme Muito Obrigada e nunca esquecerei tudo o que fez por mim.

À **ISA Energy** pela compreensão e disponibilidade que me deu, por ainda estar a finalizar esta etapa, apesar de ter iniciado um nova em simultâneo. Aos Colegas da empresa, **Ana Graça, António Pereira, Tiago Rocha**, pelos momentos de descontração e apoio, e pela ajuda na escrita e debate de ideias.

Aos meus **Amigos e Colegas** por todo o meu percurso académico, pelas saídas e vivências, pelos conselhos, debates e discussões, que me moldaram e me tornaram na pessoa que sou hoje. São memórias que guardarei para todo o sempre comigo e espero que me continuem a aturar durante muito mais anos.

Ao **José Miguel Nunes**, este percurso foi feito ao teu lado, sempre com o teu apoio e conselhos, mesmo em momentos complicados quando existiam divergências. Pelo que cresci ao teu lado e aprendi ao lidarmos um com o outro, sou uma pessoa mudada e espero que para melhor. Há tantas coisas para dizer e as palavras tornam-se poucas para descrever o que significas e tudo o que fizeste por mim e comigo.

Aos meus **Pais e Irmã**, que foram fundamentais nesta jornada, por não me deixarem cair e desanimar, mesmo e principalmente quando não acreditava em mim. Por aturarem o meu mau humor e desabafos alterados, e mesmo assim fazerem com que visse a razão e não deixasse de lutar. Esta conquista não é só minha é deles também.

## Resumo

Este estudo incidiu sobre o desenvolvimento de superfícies para a produção de um sistema fotovoltaico de elevado rendimento. Por um lado, estas superfícies foram otimizadas de modo a maximizar a sua área específica. Por outro lado, devido às suas excelentes propriedades foram desenvolvidos filmes finos à base de grafeno para revestir as superfícies com vista à sua utilização em células fotovoltaicas.

Filmes bicamada de carbono e níquel, e filmes de níquel com diferentes teores em carbono, foram depositados por pulverização catódica magnetrão. Os filmes produzidos foram caracterizados com o objetivo de avaliar a sua rugosidade, espessura e tipo de morfologia, identificar as fases cristalinas presentes e confirmar a presença de grafeno através da análise por espectroscopia de Raman. Foram efetuados tratamentos térmicos para avaliar a sua possível contribuição para a formação de materiais à base de grafeno. Os filmes mais promissores foram analisados em termos de molhabilidade e condutividade.

A microtopografia otimizada neste trabalho permite uma maior captação de energia solar, captação essa que é essencial para as células fotovoltaicas do sistema em desenvolvimento.

Os filmes de carbono e níquel, com espessuras entre 120 e 350 nm, possuem tamanho de grão nanométrico e rugosidades superficiais médias da ordem de 1-2 nm. Após deposição, a fase Ni cúbica de faces centradas é a única fase detetada por difração de raios X. A presença de carbono amorfo é também comprovada pelos espectros de Raman. Nos filmes tratados termicamente é possível identificar picos Raman característicos do grafeno. A molhabilidade dos filmes mais promissores indica um aumento do carácter hidrofílico após tratamento térmico, o que corrobora a presença de materiais à base de grafeno.

**Palavras-chave:** Grafeno, Pulverização catódica, Microtopografia, Células Fotovoltaicas, Espectroscopia de Raman

## Abstract

This study focused on the development of surfaces for producing photovoltaic cells with high power conversion efficiency. On one hand, these surfaces were optimized in order to maximize its specific surface area. On the other hand, due to its excellent properties thin films based on graphene were developed to coat these surfaces aiming at their use in photovoltaic cells.

Carbon and nickel bilayer films, and nickel films with different carbon content were deposited by magnetron sputtering. The films produced were characterized in order to evaluate their roughness, thickness and type of morphology, to identify the crystalline phases and to confirm the presence of graphene through Raman spectroscopy. Heat treatments were carried out to evaluate their possible contribution to the formation of graphene based materials. The most promising films were analyzed in terms of wettability and conductivity.

The microtopography optimized in this work allows solar energy harvesting to be increased, which is essential for the photovoltaic system under development.

The carbon and nickel films with thicknesses between 120 and 350 nm, possess nanometer grain size and average surface roughness close to 1-2 nm. After deposition, the Ni face-centered cubic phase is the only phase detected by X-ray diffraction. The presence of amorphous carbon is also confirmed by Raman spectra. In the heat treated films, Raman peaks characteristic of graphene can be identified. The wettability of the most promising films indicates an increased hydrophilic character after heat treatment, which confirms the presence of graphene based materials.

**Keywords** Graphene, Sputtering, Microtopography, Photovoltaic cells, Raman spectroscopy

## Índice

Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	vi
INTRODUÇÃO.....	1
1. Revisão bibliográfica.....	3
1.1. Grafeno .....	3
1.1.1. Propriedades .....	3
1.1.2. Métodos de Síntese.....	4
1.1.3. Aplicações .....	7
1.2. Microtopografia .....	9
1.2.1. Microgravação a Quente.....	9
2. Materiais e métodos.....	12
2.1. Materiais .....	12
2.1.1. Alvos.....	12
2.1.2. Substratos .....	12
2.2. Produção dos filmes.....	12
2.2.1. Equipamento e condições de deposição .....	13
2.3. Tratamentos Térmicos .....	16
2.4. Técnicas de Caracterização.....	17
2.4.1. Microscopia de Força Atômica.....	17
2.4.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	18
2.4.3. Difração de Raios X .....	18
2.4.4. Espectroscopia de Raman.....	19
2.4.5. Medição do ângulo de contacto .....	20
2.4.6. Medição da resistividade elétrica .....	20
3. Resultados e discussão .....	21
3.1. Otimização da Área Superficial .....	21
3.2. Caracterização dos Filmes .....	23
3.2.1. Microscopia de Força Atômica.....	23
3.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	25
3.2.3. Difração de Raios X .....	28
3.2.4. Espectroscopia de Raman.....	29
3.3. Filmes Mais Promissores .....	36
Conclusões.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40
ANEXO A .....	43

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Ilustração de Fulereo 0D, Nanotubos de Carbono 1D e Grafite 3D, imagem adaptada de [5].	4
Figura 1.2. Processo de microgravação a quente [31].	10
Figura 2.1. Equipamento de pulverização catódica.	15
Figura 3.1. Imagem 3D de um após hot-embossing [27].	22
Figura 3.2. Modelo replicado em Inventor a partir do componente da figura 3.1.	22
Figura 3.3. Microtopografia de meias esferas de diâmetro 33 mm.	23
Figura 3.4. Imagens AFM topográficas dos filmes bicamada a) Ni <sup>+</sup> /C, b) C/Ni <sup>+</sup> , c) Ni/C e d) C/Ni (5x5 μm).	24
Figura 3.5. Imagens AFM topográficas dos filmes co-depositados a) Ni+CC e b) Ni+C (5x5 μm).	25
Figura 3.6. Imagens SEM (SE e BSE) do filme Ni <sup>+</sup> /C.	26
Figura 3.7. Imagens SEM (a) SE e b) BSE do filme C/Ni <sup>+</sup> e c) BSE do filme Ni/C.	27
Figura 3.8. Imagens SEM (SE e BSE) do filme Ni+CC.	27
Figura 3.9. Difratogramas de raios X dos filmes Ni <sup>+</sup> /C e C/Ni.	28
Figura 3.10. Difratogramas de raios X dos filmes C/Ni e Ni+CC.	29
Figura 3.11. Espectro de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni <sup>+</sup> /C.	30
Figura 3.12. Espectro de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni/C.	30
Figura 3.13. Espectro de Raman do filme C/Ni <sup>+</sup> .	31
Figura 3.14. Espectro de Raman do filme de carbono depositado sobre Si.	31
Figura 3.15. Espectro de Raman do filme Ni+CC.	32
Figura 3.16. Espectros de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni/C com TT a) a 600°C e b) a 800°C.	33
Figura 3.17. Espectros de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni+CC com TT a) a 600°C e b) 800°C.	34
Figura 3.18. Espectros de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni+C com TT a) a 600°C e b) 800°C.	35
Figura 3.19. Imagens das gotas de água na superfície do filme Ni+C a) após deposição e b) após tratamento térmico a 600°C.	37

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Principais propriedades do grafeno [3,4,8-10]. .....	4
Tabela 1.2. Condições de deposição por pulverização catódica.....	6
Tabela 2.1. Filmes produzidos por pulverização catódica DC magnetrão. ....	16
Tabela 2.2. Condições dos ensaios de difração de Raios X. ....	19
Tabela 3.1. Rugosidade superficial dos filmes avaliada por AFM.....	25
Tabela 3.2. Posição do pico G2 ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos filmes tratados termicamente. ....	36
Tabela 3.3. Ângulo de contacto ( $^{\circ}$ ) dos filmes com a água. ....	37

## INTRODUÇÃO

Desde que foi isolado em 2004, o Grafeno tem sido sintetizado e explorado através de vários métodos e com vários objetivos no horizonte. As suas propriedades, nomeadamente elevadas condutividades térmica e elétrica, estrutura maleável e transparência ótica, tornam este material bidimensional numa alternativa promissora para inúmeras aplicações eletrónicas, biomédicas e energéticas. Todas estas aplicações dependem de materiais dispendiosos, escassos e difíceis de maquinar, pelo que a sua substituição por grafeno tem sido o foco dos estudos efetuados até aos dias de hoje.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver superfícies à base de grafeno, que sejam capazes de substituir os materiais usados atualmente em células fotovoltaicas. Para tal, foram utilizadas duas abordagens: filmes bicamadas e em co-deposição. Os materiais selecionados foram a grafite (fonte de carbono) e o níquel, para atuar como catalisador. Como técnica de deposição foi selecionada a pulverização catódica magnetrão, por ser um método versátil que permite a produção de filmes de elevada qualidade, e também por ser uma técnica ambientalmente benigna.

Os filmes produzidos foram caracterizados por microscopia de força atómica, microscopia eletrónica de varrimento, difração de raios X e por último, espectroscopia de Raman. Estas técnicas permitiram analisar a topografia, morfologia e estrutura cristalina dos filmes e confirmar a presença de grafeno ou materiais à base de grafeno, tais como óxido de grafeno e grafeno multicamada. De modo a promover a formação de grafeno foram efetuados tratamentos térmicos. Os filmes tratados termicamente foram novamente analisados por espectroscopia Raman. Por fim, foram efetuadas novas deposições dos filmes mais promissoras para determinação do ângulo de contato e da condutividade elétrica.

Paralelamente, ao trabalho experimental, foi desenvolvido um estudo com vista à otimização da área superficial, pois as qualidades das superfícies à base de grafeno serão potenciadas se a sua área específica for maior, permitindo aumentar o rendimento das células fotovoltaicas.

Esta dissertação está dividida em três capítulos. No primeiro capítulo é apresentado brevemente o grafeno, as suas propriedades e métodos de síntese, e em particular as suas aplicações energéticas. O segundo capítulo refere os materiais selecionados para este estudo, o processo utilizado para produzir os filmes e as técnicas de caracterização são descritos de forma sucinta. O capítulo três é dedicado à apresentação e discussão dos resultados e está organizado em três subcapítulos: otimização da área superficial, caracterização dos filmes e filmes mais promissores. Por último, são apresentadas as conclusões retiradas deste estudo e proposto trabalho futuro.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Grafeno

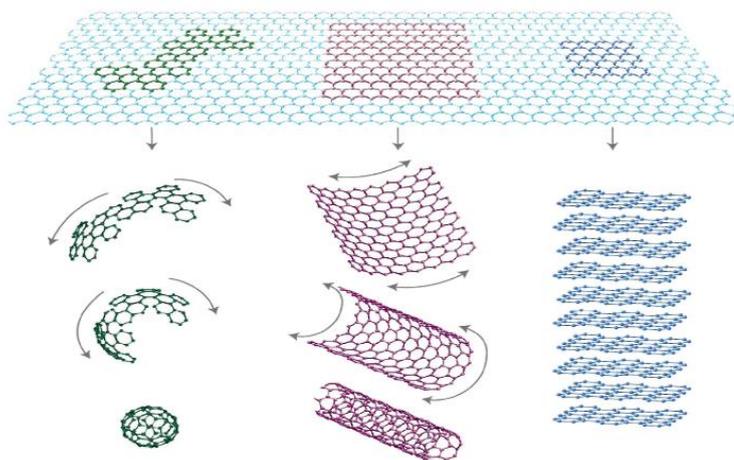
Durante muitos anos, Grafeno foi um mero conceito até Geim e colaboradores terem isolado pela primeira vez, em 2004, uma só camada de grafite. Este feito levou a uma explosão de interesse por parte da comunidade científica, em parte por até então se pensar que cristais bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis. A esfoliação mecânica foi a técnica utilizada em Manchester para separar os cristais bidimensionais da grafite tridimensional (3D), deste processo resultaram flocos de elevada qualidade estrutural e eletrônica, com uma ou algumas camadas, fixados ao substrato e posteriormente decapados para estudo das suas propriedades [1-3].

Grafeno é então, o nome dado a uma monocamada plana de átomos de carbono unidos por ligações  $sp^2$ , com estrutura versátil e bidimensional, em favo de mel (hexagonal), com a capacidade de ser disposta em fulereno de dimensão zero (0D) e nanotubos de carbono com uma dimensão (1D), e provém da grafite 3D (Figura 1.1) [1-6]. Apesar de este ser o conceito, vários autores referem incorretamente “grafeno”, pois ao analisar os artigos é possível constatar que afinal se trata de óxido de grafeno ou flocos de grafite esfoliados, tornando o discurso contraditório e confuso. Por este motivo, é comum encontrar referências a grafeno “monocamada” ou “uma só camada” de grafeno para indicar que se trata do verdadeiro material. É necessário assim, ter cuidado e saber diferenciar grafeno de materiais à base de grafeno [7].

### 1.1.1. Propriedades

O grafeno é um material com propriedades únicas e singulares, de grande interesse para um variado número de aplicações. Em particular, o grafeno possui uma boa mobilidade de elétrons, elevadas condutividades térmica e elétrica, reduzida absorção da luz visível, estrutura maleável e por último, um módulo de Young extremamente elevado (Tabela 1.1) [3,4,8-10]. De salientar, que o grafeno devido à reduzida espessura é

considerando, por alguns autores, “transparente” em termos de molhabilidade (por exemplo [11]). Já o óxido de grafeno possui características hidrofílicas [12].



**Figura 1.1.** Ilustração de Fulereo 0D, Nanotubos de Carbono 1D e Grafite 3D, imagem adaptada de [5].

**Tabela 1.1.** Principais propriedades do grafeno [3,4,8-10].

Mobilidade de Eletrões	$2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
Condutividade Térmica	$> 3000 \text{ WmK}^{-1}$
Condutividade Eléctrica	$10^6 \text{ S.cm}^{-1}$
Absorção Ótica	2,3%
Transparência Ótica	97,7%
Módulo de Young	1 TPa
Resistência à Tração	130 GPa

### 1.1.2. Métodos de Síntese

Atualmente estão a ser estudados e desenvolvidos vários métodos para a produção de Grafeno, de cada um resultam materiais com diferentes qualidades, tamanhos e formas. Os que se destacam são, Exfoliação Mecânica, Crescimento Epitaxial sobre SiC e Deposição Química em Fase de Vapor (CVD<sup>1</sup>) [1,4]. Nesta Dissertação iremos explorar e estudar a Deposição Física em Fase de Vapor (PVD<sup>2</sup>), mais especificamente a Pulverização Catódica (*Sputtering*).

<sup>1</sup>Do inglês, *Chemical Vapor Deposition*

<sup>2</sup> Do Inglês, *Physical Vapor Deposition*

A Pulverização Catódica é um processo realizado dentro de uma câmara com atmosfera controlada, onde existem um ou mais alvos e substratos (materiais a revestir). Existem diversas variantes deste método, sem ou com polarização do substrato, reativo ou não reativo, díodo, tríodo ou magnetron e ainda corrente contínua (DC<sup>3</sup>) ou radiofrequência (RF) [13]. A pulverização catódica apresenta inúmeras vantagens como, versatilidade, baixa temperatura do substrato (aumenta a variedade de substratos a que se pode aplicar), boa adesão dos revestimentos/filmes aos substratos, elevadas taxas de deposição, boa uniformidade de espessura e elevada densidade dos filmes, controlo e estabilidade a longo termo. De notar ainda, que a técnica de pulverização catódica é ambientalmente benigna. Esta técnica é utilizada para revestimentos industriais, circuitos integrados e painéis de visualização planos, tendo também um papel significativo em aplicações decorativas [14,15].

Na literatura são escassas as referências à produção de grafeno, ou materiais à base de grafeno (GBM<sup>4</sup>), por técnicas PVD. No entanto, recentemente, Ionescu, Sun e Luan [16] sintetizaram com sucesso um material à base de grafeno, por pulverização catódica magnetron RF, utilizando um alvo de carbono puro e diferentes substratos (Si, Cu, Ni e Al). Os filmes apresentaram características idênticas, tanto em silício, como nos substratos metálicos [16]. Já Shin e colaboradores [17], anteriormente, escolheram utilizar alvos compósitos de Grafite/Ni, com diferentes teores em peso de carbono (2 a 12% pd), tendo produzido filmes com espessuras entre 40 e 400 nm. Os resultados indicaram que a espessura e concentração de carbono ótimas, ou seja, que geraram multi camadas de grafeno de melhor qualidade, foram, respetivamente, 160 nm e 8 % pd [17].

Por outro lado, Sato e colaboradores [18] fabricaram grafeno diretamente sobre substratos de silício com uma camada superficial de óxido (SiO<sub>2</sub>). A produção foi realizada depositando carbono no substrato escolhido, seguido de uma camada de catalisador (essencialmente cobalto). De seguida, foram efetuados recozimentos a várias temperaturas. Através de espectroscopia Raman e medidas de resistividade foi constatado que o tratamento térmico conduziu à formação de grafeno multicamada, e também que o cobalto possui maior efeito como catalisador a 800°C do que a 600°C [18,19]. Os resultados

---

<sup>3</sup> Do inglês, *Direct Current*

<sup>4</sup> Do inglês, *Graphene Based Materials*

mostraram que com esta abordagem, a parte do filme mais afastada da camada de Co permanecia como grafite, enquanto na restante se formou grafeno multicamada.

Pan e colaboradores [20] utilizaram uma abordagem semelhante à anterior depositando camadas de carboneto silício (ou carbono) e níquel (catalisador) sobre um substrato de silício com uma camada isolante de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sofrendo de seguida um recozimento a uma taxa de  $100^\circ\text{C}/\text{s}$  durante 120s. Independentemente da sequência de deposição, era sempre formado grafeno na superfície dos filmes. No entanto, foi constatado que a configuração substrato/Ni/SiC produziu grafeno com uma cobertura de superfície superior do que na configuração inversa (substrato/SiC/Ni), mas com pior qualidade (mais defeitos). No recozimento a taxa de aquecimento não é crucial, mas uma taxa de arrefecimento mais rápida favorece o crescimento de grafeno [20].

Em 2014, Aiji e Darma [20] realizaram uma abordagem diferente das anteriormente referidas, a mudança consiste em ter sido utilizada corrente DC ao invés de corrente RF. Através de um alvo de grafite com 5% de ferro, para aumentar a taxa de deposição, foi depositado um filme sobre um substrato de Si com uma camada de alumina  $\gamma$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Segundo os autores, a análise do filme por espectroscopia Raman confirmou a presença de grafeno [21].

Na tabela 1.2 estão sumariadas as principais condições de deposição dos trabalhos acima descritos. Existem ainda na literatura algumas referências à produção de grafeno por pulverização catódica, mas utilizando plasma de hidrogénio (por exemplo [22]).

**Tabela 1.2.** Condições de deposição por pulverização catódica.

Corrente	Alvo	Substrato	Distância Alvo/Substrato [mm]	Gás	Pressão Inicial [Pa]	Pressão de Deposição [Pa]	Temp. de Deposição [ $^\circ\text{C}$ ]	Potência [W]	Ref.
RF	Carbono	Si, Cu, Ni, Al	150	Ar	-	2	620	100	[15]
RF	Grafite/Níquel	Si/SiO <sub>2</sub>	-	-	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-1}$	-	-	[16]
-	Carbono	Si/SiO <sub>2</sub>	-	Ar	$1 \times 10^{-6}$	1	-	250 ( $\Phi \approx 102$ mm)	[17] [18]
RF	Carbono	Si/SiO <sub>2</sub>	-	Ar	$2,7 \times 10^{-5}$	0,4	-	-	[19]
DC	Grafite c/ 5% Ferro	Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Ar	-	6,3	300	-	[20]

### 1.1.3 Aplicações

Existem várias aplicações para o grafeno, nesta secção iremos abordar apenas as relacionadas com Energia, destacando assim as Células Solares Orgânicas e as Células Solares Sensibilizadas por Corante. As Células Solares ou Fotovoltaicas são dispositivos que convertem a energia da radiação solar diretamente em energia elétrica tirando partido do efeito fotovoltaico [23].

#### ***Células Solares Orgânicas***

As células solares orgânicas ou de polímero (OPV<sup>5</sup>) estão a ser alvo de investigação com o objetivo de substituírem as células solares de silício, por serem de baixo custo e flexíveis. Contudo, existe um aspeto crítico, a condução elétrica do equipamento não é a ideal, visto que o eletrodo deve ser transparente e ter uma boa condutividade. Dois materiais preenchem estes requisitos atualmente: o óxido de índio e estanho (ITO<sup>6</sup>) e o óxido de flúor e estanho (FTO<sup>7</sup>), sendo o ITO mais eficaz que o FTO. Porém, este apresenta algumas desvantagens tais como, recursos limitados na Terra, difundir ionicamente para as camadas poliméricas das células solares orgânicas diminuindo assim a eficiência, baixa transparência perto da região do infravermelho, o que restringe a possibilidade de reunir uma gama maior de energia solar, instabilidade em condições ácidas ou básicas, e a sua fragilidade, o que limita a sua aplicação [9,24]. O grafeno é um material bidimensional, ideal como eletrodo transparente devido às suas propriedades únicas, espessura atômica que exhibe uma transparência elevada em ambas as regiões (visível e no limiar do infravermelho), e por fim baixo custo [9].

Os materiais baseados em grafeno apresentam boa condutividade elétrica, transparência ótica e uma área de superfície específica elevada, tendo sido extensamente estudados. No entanto, para ser realizada uma aplicação com sucesso é necessário fabricar grafeno sob a forma de filmes finos com uma grande área, estrutura intacta e baixo número de defeitos [23,25].

As células OPV são constituídas por uma camada orgânica colocada entre dois eletrodos coletores de carga, em que um deve ser transparente, e o outro é habitualmente alumínio. Estas células possuem inúmeras vantagens em relação aos equipamentos de

---

<sup>5</sup> Do inglês, *Organic Photovoltaic*

<sup>6</sup>Do inglês, *Indium Tin Oxide*

<sup>7</sup>Do inglês, *Flourine Tin Oxide*

recolha de energia solar clássicos, são flexíveis e semitransparentes, podem ser fabricadas num processo de impressão contínuo, revestindo grandes áreas, podem ser integradas em vários equipamentos, e são rentáveis e amigas do ambiente. Os principais desafios a superar são, a eficiência e serem um substituto competitivo e duradouro para o ITO [26].

Dai [10] afirma que a eficiência depende da estrutura e propriedades dos materiais utilizados, contrapondo no entanto, que é muito raro um material baseado em grafeno possuir as propriedades e as características de superfície necessárias para certas aplicações [10].

Concluindo, as principais vantagens em aplicar grafeno em várias células são, a inclusão de vastas gamas de energia dos fotões no interior destas, desde ultravioleta a infravermelho, a exibição de uma elevada transferência de carga na interface da célula, a manufatura de um dispositivo flexível com uma arquitetura robusta e ser permitida a dissipação de calor [26].

### ***Células Solares Sensibilizadas por Corante***

As células solares sensibilizadas por corante (DSSC<sup>8</sup>) têm recebido bastante atenção no desenvolvimento da próxima geração de células solares graças, ao seu baixo custo de produção, processo de fabricação simples e elevada eficiência em conversão de energia [9,23]. As DSSC são constituídas por um eléctrodo condutor transparente (foto ânodo), uma camada semicondutora (habitualmente TiO<sub>2</sub>), uma monocamada de tinta, um eletrólito e um contra eléctrodo [23]. De entre estes componentes o contra eléctrodo tem um papel chave, pois é o responsável por promover a redução do I<sub>2</sub> em I<sup>-</sup>, após a injeção de electrões. Para as células possuírem um elevado desempenho é necessário que o contra eléctrodo possua elevado poder catalítico e condutor, daí ser utilizada a Platina (Pt), o que aumenta significativamente o seu custo. Explorar materiais alternativos e melhorar o desempenho deste contra eléctrodo é essencial para aumentar a eficiência da conversão energética e reduzir simultaneamente o custo, com a vantagem que as DSSC não possuem componentes tóxicos o que as torna um dispositivo fotovoltaico ideal para o ambiente [23,27,28].

---

<sup>8</sup>Do inglês, *Dye Sensitised Solar Cells*

Dispersões aquosas de camadas de grafeno foram preparadas através de funcionalização com PB<sup>-9</sup> [9]. O G-PB<sup>-10</sup> foi depositado por “spin-coating” num substrato de FTO, dando origem a grafeno-modificado (G/FTO) para atuar como contra elétrodo nas DSSCs. Como controlo da experiência, foram utilizados dentro das mesmas condições, FTO e FTO revestido por platina (Pt/FTO). Os desempenhos das células foram medidos com luz solar simulada e os PCE<sup>11</sup> foram, 0,048%, 2,2% e 3,98%, para FTO, G/FTO, Pt/FTO, respetivamente. Estes resultados demonstram que as células G/FTO são mais eficientes que as de FTO, mas ainda inferiores às Pt/FTO, o que pode ser explicado pela sua baixa condutividade [9,29].

Apesar do impressionante progresso da aplicação do grafeno em sistemas de energia solar, é necessário continuar a explorar, funcionalizar e fabricar novos materiais para melhorar a eficiência da conversão energética destes dispositivos [28-30].

## 1.2. Microtopografia

Para um determinado tipo de célula fotovoltaica, o rendimento poderá sempre ser incrementado aumentando a área superficial, por exemplo através de microgravação a quente.

### 1.2.1. Microgravação a Quente

A microgravação a quente (*Hot-embossing*) é uma técnica de moldação que permite reproduzir microdetalhes com elevada precisão, na qual podem ser identificados três princípios diferentes de formação da microgravação: rolo contra rolo, entre chapas e gravação a quente por rolo. O princípio rolo contra rolo consiste em passar um filme de material entre os dois rolos, onde um deles é microestruturado e a área de contato entre o material e o rolo é feita segundo uma linha, apresenta como vantagem a produção em série. Entre chapas, o filme é posicionado entre as mesmas e o molde microestruturado está integrada numa ou nas duas. Tem como vantagem a pressão ser totalmente aplicada sobre a área da microestrutura, o que permite uma elevada razão de proporção. Por fim, a gravação a quente por rolo, é caracterizada por um cilindro rotativo a ser contraposto a uma chapa,

---

<sup>9</sup>Do inglês, *1-pyrenebutyrate*

<sup>10</sup>Do inglês, *Graphene-(1-pyrenebutyrate)*

<sup>11</sup>Do inglês, *Power Conversion Efficiency*

onde este se pode desenrolar, é similar ao primeiro princípio, o cilindro rola sob o molde microestruturado e na zona de contato é formada a microgravação. No entanto, este apresenta como desvantagem a falta de sistema de desmoldagem, sendo apenas indicado para microestruturas com baixos fatores de forma. Existem também vários processos de microgravação, por rolos, por ultrassons, por radiações UV e assistida por gás [31,32].

O processo de hot-embossing está dividido em quatro grandes passos, tal como está ilustrado na figura 1.2:

1. Aquecimento do produto a ser moldado até à temperatura de moldação;
2. Conformação isotérmica por gravação (controlando a força e o deslocamento);
3. Arrefecimento do molde até à temperatura de desmoldação, mantendo a força;
4. Desmoldação do componente por abertura das ferramentas [31,32].

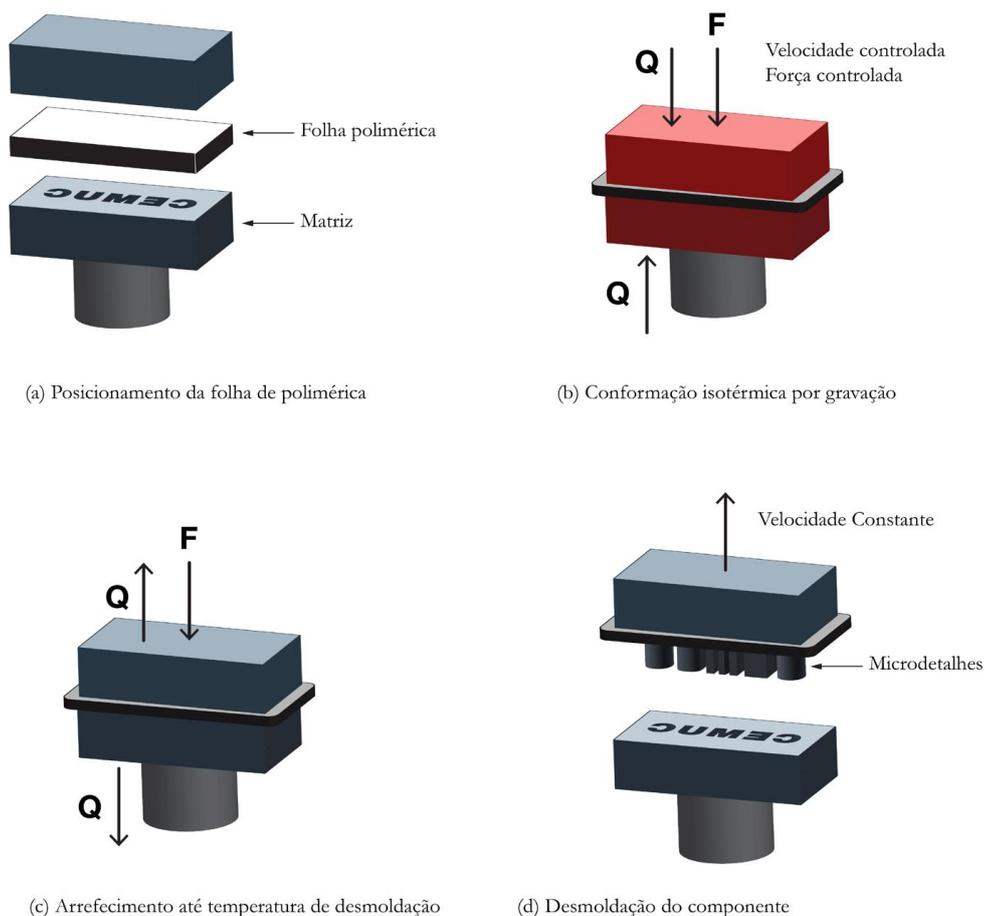


Figura 1.2. Processo de microgravação a quente [31].

Este processo apresenta baixo custo e é um processo largamente utilizado em comparação com outras técnicas de microfabricação. A sua popularidade pode ser parcialmente atribuída à simplicidade da ferramenta e à organização do processo. Nos últimos anos, os equipamentos e dispositivos manufaturados por microgravação a quente têm demonstrado grande potencial comercial, especialmente em aplicações biomédicas e óticas [33].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Alvos

Neste estudo foram utilizados dois alvos (150 x 150 mm), um de grafite com 99,5% de pureza e um de níquel com 99,95% de pureza e 7% em peso de vanádio, ambos fornecidos pela *Testbourne*. O alvo Ni-7V (%pd) é não magnético o que facilita o processo de pulverização catódica em modo magnetron.

#### 2.1.2. Substratos

Foram selecionados para as deposições substratos de silício, níquel e vidro. Para evitar que estes apresentassem uma rugosidade elevada foi necessário proceder ao polimento dos substratos de níquel. O processo foi efetuado com a seguinte ordem, polimento com lixas de carboneto de silício 320, 500, 800, 1200 e 2500 mesh, seguido de polimento com panos MD Mol e NAP com suspensões de diamante de granulometria 3 e 1  $\mu\text{m}$ , respetivamente. O silício já se encontrava com acabamento espelhado de um dos lados. Todos os substratos foram limpos em ultrassons, em banhos de acetona e álcool, e posteriormente secos sob fluxo de ar quente. Nos substratos de silício foi intencionalmente colocada uma marca, para posteriormente avaliar a espessura dos filmes por microscopia de força atómica ou perfilometria.

### 2.2. Produção dos filmes

Neste trabalho foi utilizada a técnica de pulverização catódica, também conhecida por “sputtering”. Esta técnica de deposição física em fase de vapor é muito

utilizada na produção de revestimentos/filmes, devido à sua relativa simplicidade e grande versatilidade. O processo de pulverização catódica compreende três etapas [13]:

1. Criação de uma fase gasosa por arranque de átomos ou agregados de átomos do material dos alvos (cátodo);
2. Transporte para os substratos (ânodo) das espécies ejetadas;
3. Deposição e crescimento do filme no substrato.

A deposição é realizada numa câmara de vácuo na qual está presente um gás inerte a baixas pressões, geralmente árgon. Por aplicação de um campo elétrico os átomos de Ar são ionizados, dando origem a iões  $Ar^+$ . Ao aplicar uma diferença de potencial de algumas centenas de volts entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato), os iões de  $Ar^+$  são acelerados e bombardeiam o alvo, produzindo várias partículas, tais como átomos do material que constitui o alvo e que são depositados no substrato, átomos carregados e eletrões secundários. O conjunto destas partículas constitui o plasma incandescente. Os eletrões secundários, que quando acelerados podem dar origem a novos iões  $Ar^+$ , desempenham um importante papel na manutenção do plasma [13]. Na pulverização catódica em modo magnetron são colocados ímãs na parte posterior do(s) alvo(s). Os campos magnéticos criados auxiliam o processo de ionização do árgon e conseqüentemente o processo de remoção dos átomos do(s) alvo(s). Os campos magnéticos criam trajetórias preferenciais para os iões  $Ar^+$ , confinando o plasma junto dos alvos, o que torna o processo mais eficaz [13].

### **2.2.1. Equipamento e condições de deposição**

Filmes finos de carbono e níquel foram produzidos por pulverização catódica magnetron em corrente contínua num protótipo semi-industrial da empresa alemã *Hartec* (Figura 2.1). Este é constituído por um sistema de vácuo, uma câmara de deposição, um canhão de iões, sensores de monitorização e fontes de potência. O sistema de vácuo é constituído por duas bombas, uma rotativa (primária) e uma turbomolecular (secundária), sendo atingidas pressões da ordem dos  $10^{-4}$  Pa. A câmara

de deposição conta com dois cátodos permitindo a utilização de dois alvos distintos. O arrefecimento dos alvos durante a deposição é possível através da circulação de água entre cada alvo e o respetivo magnetron. O canhão de iões permite o aquecimento e decapagem iónica dos substratos. Para além da fonte de potência do canhão de iões e das fontes de alimentação utilizadas na criação e conservação do plasma de cada alvo, existe uma fonte de potência responsável pela polarização dos substratos.

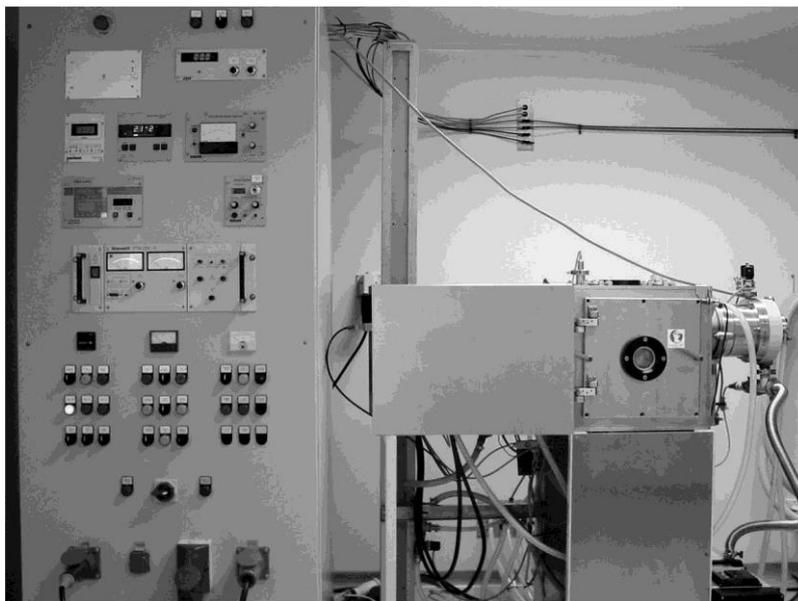
Resumidamente o procedimento de deposição compreendeu os seguintes passos:

- i. Câmara colocada sob vácuo até atingir uma pressão de aproximadamente  $5 \times 10^{-4}$  Pa;
- ii. Introdução de um fluxo contínuo de argon ( $P = 1-1,5 \times 10^{-1}$  Pa);
- iii. Limpeza dos substratos com auxílio do canhão de iões, de modo a melhorar a adesão dos filmes aos substratos. Esta limpeza consistiu num aquecimento por bombardeamento eletrónico, seguido de uma decapagem por ação de iões de argon ( $\text{Ar}^+$ );
- iv. Deposição dos filmes, através da aplicação de potência nos alvos de grafite e Ni-7V (%pd.);
- v. Arrefecimento no interior da câmara.

Os filmes de carbono e níquel foram produzidos utilizando duas estratégias diferentes: filmes bicamada e filmes co-depositados (Tabela 2.1).

Nos filmes bicamada foi depositada uma camada de Ni seguida de uma camada de C, e vice-versa. Enquanto a espessura de C foi mantida constante ( $\sim 20-30$  nm), filmes com espessuras de Ni da ordem de 300 e 100 nm foram depositados sobre Si, Ni e vidro. De modo a estabelecer as potências e tempos de deposição a utilizar, foram previamente realizadas deposições teste de filmes simples de C e de Ni, e avaliadas as respetivas espessuras por perfilometria ou microscopia de força atómica. Após limpeza dos substratos, foi ligada a fonte associada ao alvo correspondente à 1ª camada, após o que foi ligada a fonte do alvo correspondente à camada de topo e desligada a fonte

inicial. O tempo que cada fonte esteve ligada foi estabelecido de modo a obter as espessuras desejadas. A densidade de potência aplicada a cada um dos alvos foi de  $2,22 \times 10^{-2} \text{ Wmm}^{-2}$ .



**Figura 2.1.** Equipamento de pulverização catódica.

No caso da co-deposição os alvos funcionaram em simultâneo e a potência aplicada ao alvo de Ni variou permitindo obter diferentes teores de carbono. O tempo de deposição foi ajustado de modo a que a espessura de todos os filmes co-depositados fosse cerca de 200 nm. Com base nas espessuras expectáveis para cada um dos elementos é possível ter uma ideia muito aproximada do teor de carbono: 5, 9 e 16 % pd para os filmes Ni+C, Ni+CC e Ni+CCC, respetivamente. Tal como indicado na tabela 2.1 a polarização do substrato durante a deposição das camadas de carbono foi de 0 V. Segundo T. Kamata e colaboradores [34], ao polarizar negativamente os substratos durante a deposição de filmes de carbono por pulverização catódica magnetrão a relação  $sp^3/sp^2$  aumentava.

**Tabela 2.1.** Filmes produzidos por pulverização catódica DC magnetrão.

<b>Filmes</b>	<b>Alvos</b> (150x150 mm)	<b>Tempo</b> (min)	<b>Pressão</b> (Pa)*	<b>Polarização</b> (V)
<b>C (teste)</b>	C (500W) Ni (—)	5	$4 \times 10^{-1}$	-40
<b>Filmes bicamada</b>				
<b>Ni<sup>+</sup>/C</b>	Ni (500W)	10	$2,2 \times 10^{-1}$	-40
	C (500W)	3	$4,0 \times 10^{-1}$	0
<b>C/Ni<sup>+</sup></b>	C (500W)	3	$4,0 \times 10^{-1}$	0
	Ni (500W)	10	$2,2 \times 10^{-1}$	-40
<b>C/Ni</b>	C (500W)	3	$4,0 \times 10^{-1}$	0
	Ni (500W)	3	$2,4 \times 10^{-1}$	-40
<b>Ni/C</b>	Ni (500W)	3	$2,0 \times 10^{-1}$	-40
	C (500W)	3	$4,0 \times 10^{-1}$	0
<b>Filmes em co-deposição</b>				
<b>Ni+C</b>	Ni (450W)	5,5	$4,0 \times 10^{-1}$	-40
	C (500 W)			
<b>Ni+CC</b>	Ni (250W)	8	$4,0 \times 10^{-1}$	-40
	C (500 W)			
<b>Ni+CCC</b>	Ni (110W)	12,5	$4,0 \times 10^{-1}$	-40
	C (500 W)			

\* Para a pressão de  $4,0 \times 10^{-1}$  Pa a válvula da bomba turbomolecular foi parcialmente fechada

### 2.3. Tratamentos Térmicos

Os filmes produzidos foram tratados termicamente num forno horizontal *Adamel Lhomargy* tipo *CT5HT* com controlador *Eurotherm 2216L*, com vista a promover a formação de filmes à base de grafeno. As amostras revestidas foram introduzidas no forno dentro de um tubo de quartzo colocado em vácuo com recurso a uma bomba primária rotativa. Após atingir uma pressão da ordem de 5 Pa foi introduzido árgon hidrogenado e iniciado o aquecimento a uma taxa de  $30^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Foram efetuados tratamentos até temperaturas de 600 e  $800^\circ\text{C}$  com patamares

isotérmicos de 30 min. O arrefecimento foi efetuado dentro do tubo em atmosfera de Ar hidrogenado. O tubo era removido do forno de modo a tornar o processo mais rápido.

## 2.4. Técnicas de Caracterização

Os filmes produzidos foram caracterizados no decurso deste estudo por um conjunto de técnicas listadas abaixo, juntamente com uma descrição resumida dos seus princípios, equipamentos e principais parâmetros de funcionamento.

### 2.4.1. Microscopia de Força Atómica

A microscopia de força atómica (AFM<sup>12</sup>) constitui um dos tipos de microscopia de varrimento por sensor (SPM<sup>13</sup>). Esta técnica permite observar à escala nanométrica a topografia de uma dada amostra. Através de um microscópio de força atómica é possível medir a rugosidade de uma superfície com uma elevada resolução e ainda efetuar microfabricação do mesmo. O AFM é composto por uma sonda constituída por um cantilever e uma ponta. A informação topográfica é obtida através da deflexão do cantilever durante o varrimento da superfície. A deflexão do cantilever é amplificada pela deflexão de um laser que incide sobre este. Existem três modos de operação: modo de contacto, a ponta está sempre em contato com a superfície do material; modo contacto intermitente (tapping), o cantilever oscila a uma frequência próxima da sua frequência de ressonância; e modo não contacto, mas neste modo a ponta nunca toca na superfície.

O AFM utilizado neste trabalho foi um equipamento da marca *Veeco*, modelo *Innova*, tendo sido utilizadas pontas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> da *Bruker*. Os ensaios foram realizados em modo de tapping em filmes depositados sobre Si (20x20 µm, 5x5 µm e 1x1 µm). Os dados foram tratados pelo programa informático *Gwyddion*, permitindo avaliar a rugosidade das superfícies em estudo.

---

<sup>12</sup>Do inglês, Atomic Force Microscopy

<sup>13</sup>Do inglês, Scanning Probe Microscopy

### 2.4.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM<sup>14</sup>) produz imagens de um material, através da sua interação com um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. A interação dos elétrons com o material produz um conjunto de sinais que podem ser detetados e posteriormente convertidos em imagem. De entre os sinais gerados, destacam-se os elétrons secundários (SE<sup>15</sup>) que fornecem informação sobre a morfologia/topografia e os elétrons retrodifundidos (BSE<sup>16</sup>) que fornecem uma imagem de contraste como consequência das diferenças de composição química. O sinal SE resulta das interações entre o feixe de elétrons e os átomos à ou próximo da superfície do material, produzindo imagens de elevada resolução e aparência tridimensional. Por sua vez, o sinal BSE provém da metade superior do volume de interação [34].

A secção transversal dos filmes depositados sobre Si foi observada num microscópio de alta resolução com canhão de elétrons de emissão de campo da marca *FEI*, modelo *Quanta 400FEG ESEM*. Nas análises por SEM foi utilizada uma tensão de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV.

### 2.4.3. Difração de Raios X

A Difração de Raios X (XRD<sup>17</sup>) é a técnica ideal para identificar a estrutura cristalina de um material. Um feixe de raios X incide no material e, ao interferir construtivamente com os planos cristalinos do material, é difratado segundo a Lei de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $n$  representa um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  representa a distância entre os planos cristalinos e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X [36].

Neste estudo foi utilizado um difratómetro *PANalytical*, modelo *X'Pert PRO*, e os ensaios foram realizados em modo rasante (1°) segundo as condições sumariadas na tabela 2.2. Os dados foram analisados no programa informático da *Philips*, que permite

---

<sup>14</sup>Do inglês, *Scanning Electron Microscope*

<sup>15</sup>Do inglês, *Secondary Electrons*

<sup>16</sup>Do inglês, *Back-scattered Electrons*

<sup>17</sup>Do inglês, *X-ray Diffraction*

a identificação das fases presentes comparando a posição dos picos dos difratogramas com fichas padrão ICDD<sup>18</sup>.

**Tabela 2.2.** Condições dos ensaios de difração de Raios X.

Tensão	Intensidade de Corrente	$2\theta$	Passo	Tempo por Passo	Anticátodo
45 kV	40 mA	20° a 80°	0,026°	1 seg	Cobre $\lambda K\alpha 1=0,1540598$ nm

#### 2.4.4. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica rápida e não destrutiva utilizada para a observação de modos de baixa frequência vibracional e rotacional, ou seja, fornece uma “impressão digital” das moléculas a identificar [1]. O material é iluminado com um feixe de laser, gama visível, limiar do infravermelho ou ultravioleta, que interage com as vibrações moleculares e com os fonões. [37]. A espectroscopia Raman permite distinguir os diferentes materiais à base de carbono, nomeadamente grafite, diamante, carbono amorfo e grafeno [38].

Neste estudo foi utilizado um equipamento de Raman da *HORIBA*, modelo *LabRAM HR Evolution* e as condições do ensaio foram: comprimento de onda do laser 532 nm, potência à saída do laser de 20 mW, tempo de aquisição de 3 segundos e 20 acumulações ou 5 segundos e 20 acumulações, objetiva de 100x, proporcionando um feixe de laser de 0,72  $\mu\text{m}$  e uma profundidade de análise de 3,21  $\mu\text{m}$ . Nalgumas análises foram utilizados filtros para evitar que as amostras fossem danificadas durante as aquisições. Os espectros Raman foram tratados no programa *Origin*.

<sup>18</sup>Do inglês, *International Centre for Diffraction Data*

#### **2.4.5. Medição do ângulo de contacto**

O ângulo de contacto ( $\theta\gamma$ ) estático permite avaliar a molhabilidade de um sólido quando em contacto com um líquido. No caso da água é possível determinar o carácter hidrofílico ( $\theta\gamma < 65^\circ$ ) ou hidrófobo ( $\theta\gamma > 65^\circ$ ) de um material [39]. É possível determinar o ângulo de contacto por colocação de uma gota de líquido sobre uma superfície plana. Este corresponde ao ângulo formado pela interseção da interface sólido-líquido com a interface líquido vapor.

A molhabilidade dos filmes, após deposição e após tratamento térmico, foi avaliada utilizando um equipamento da marca *DataPhysics*, modelo *QCA-20* colocando gotas de água de 5  $\mu\text{l}$  nas superfícies revestidas (substrato Si). Para cada caso foram realizadas 6 medições, à exceção de 2 dos filmes tratados termicamente, pois ocorreu interação destes com a água o que limitou o número de gotas possível.

#### **2.4.6. Medição da resistividade elétrica**

A resistividade elétrica das superfícies em estudo foi avaliada recorrendo a uma sonda de 4 pontos. Para o efeito foi utilizado um equipamento do departamento de Física constituído por uma fonte de alimentação e um multímetro de precisão para medição da diferença de potencial. Através destes valores é possível determinar a resistividade e por conseguinte a condutividade elétrica (inverso da resistividade) dos filmes após deposição e após tratamento térmico.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

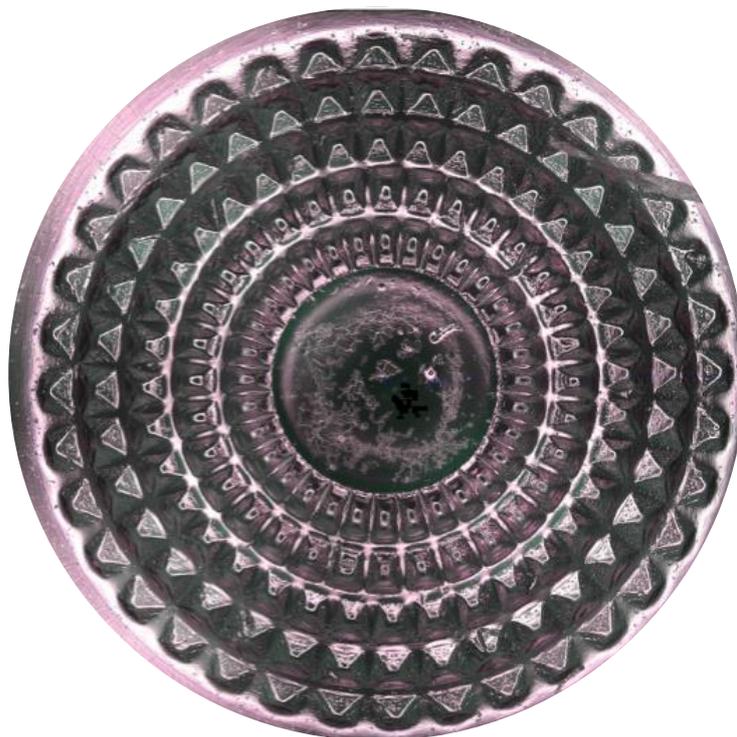
### 3.1. Otimização da Área Superficial

O processo de otimização da área superficial passou por duas fases, analisar qual a melhor estrutura para aumentar a área da superfície sem causar efeitos de sombra, e colmatar a dificuldade em replicar a estrutura por hot-embossing.

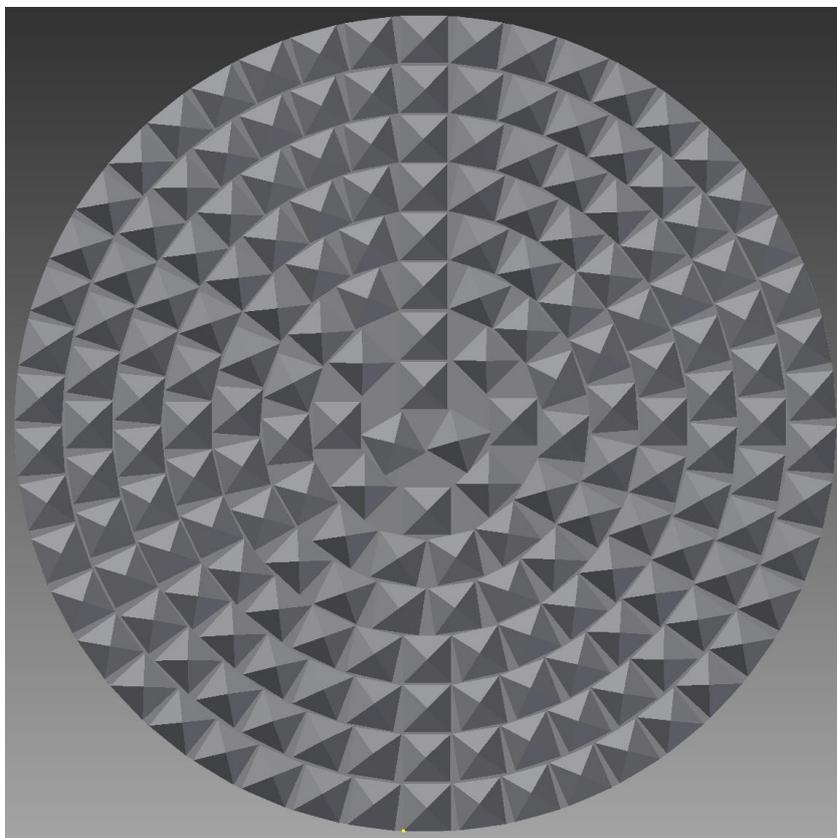
Partindo do componente apresentado na Figura 3.1 foi feito um modelo com pirâmides quadrangulares dispostas ao longo de várias coroas circulares até ao centro da superfície (Figura 3.2). O lado da pirâmide foi estipulado através de medições e da proporção da imagem da microtopografia em relação ao seu diâmetro real. Foi definido um diâmetro real de 5 mm, que na imagem correspondia a 121 mm. Medindo a diagonal da face da pirâmide, foi calculada a altura da pirâmide e de seguida a sua área. Tendo em conta que a dimensão das pirâmides vai reduzindo à medida que se avança nas coroas, foi analisado o aumento de área com que cada coroa contribuía de forma a escolher a dimensão ótima para as pirâmides.

O modelo apresentado na Figura 3.2 foi replicado com pirâmides equiláteras em todas as coroas, esta primeira opção gerou um aumento de área superficial da ordem de 41%. Como este valor não é muito significativo, foi necessário pensar numa alternativa, surgindo as meias esferas como passíveis de substituir as pirâmides. As meias esferas são mais fáceis de replicar por hot-embossing, o efeito de sombra é mínimo e conduzem a uma área de superfície que originou um aumento de 84%, otimizando o espaço desperdiçado pelas pirâmides anteriormente.

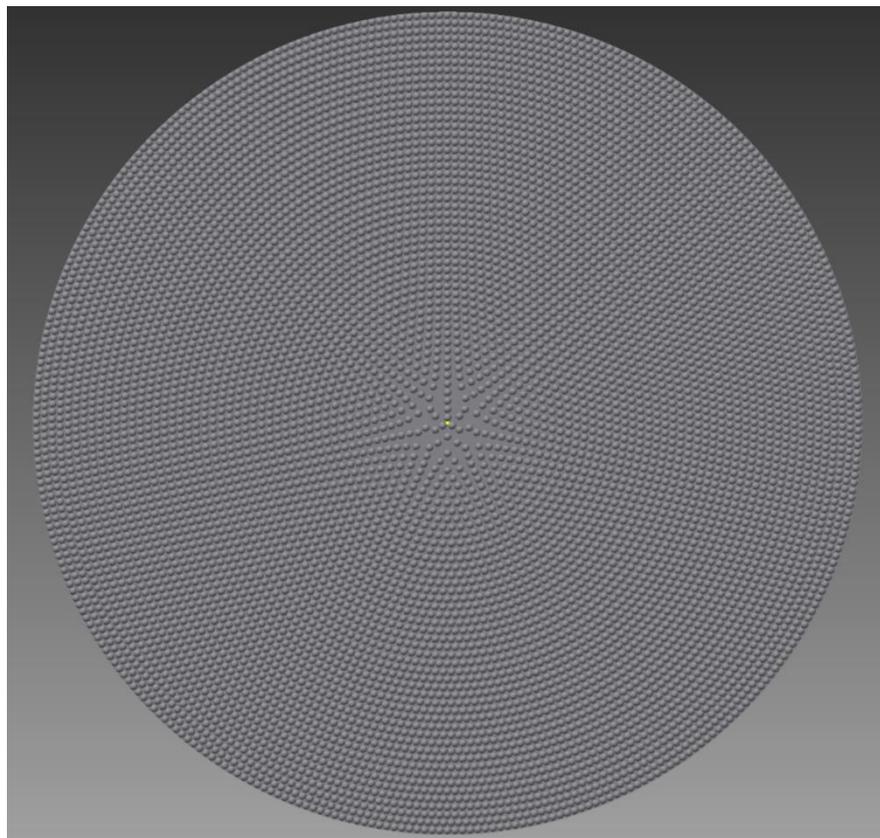
Por último, a micropografia de meias esferas foi revista e adaptada a um diâmetro real de 33 mm (Figura 3.3), esta escolha permitiu aumentar a área superficial em 100%. Tendo em conta este resultado a otimização da microtopografia foi dada como concluída.



**Figura 3.1.** Imagem 3D de um componente após hot-embossing [26].



**Figura 3.2.** Modelo replicado em Inventor a partir do componente da figura 3.1.



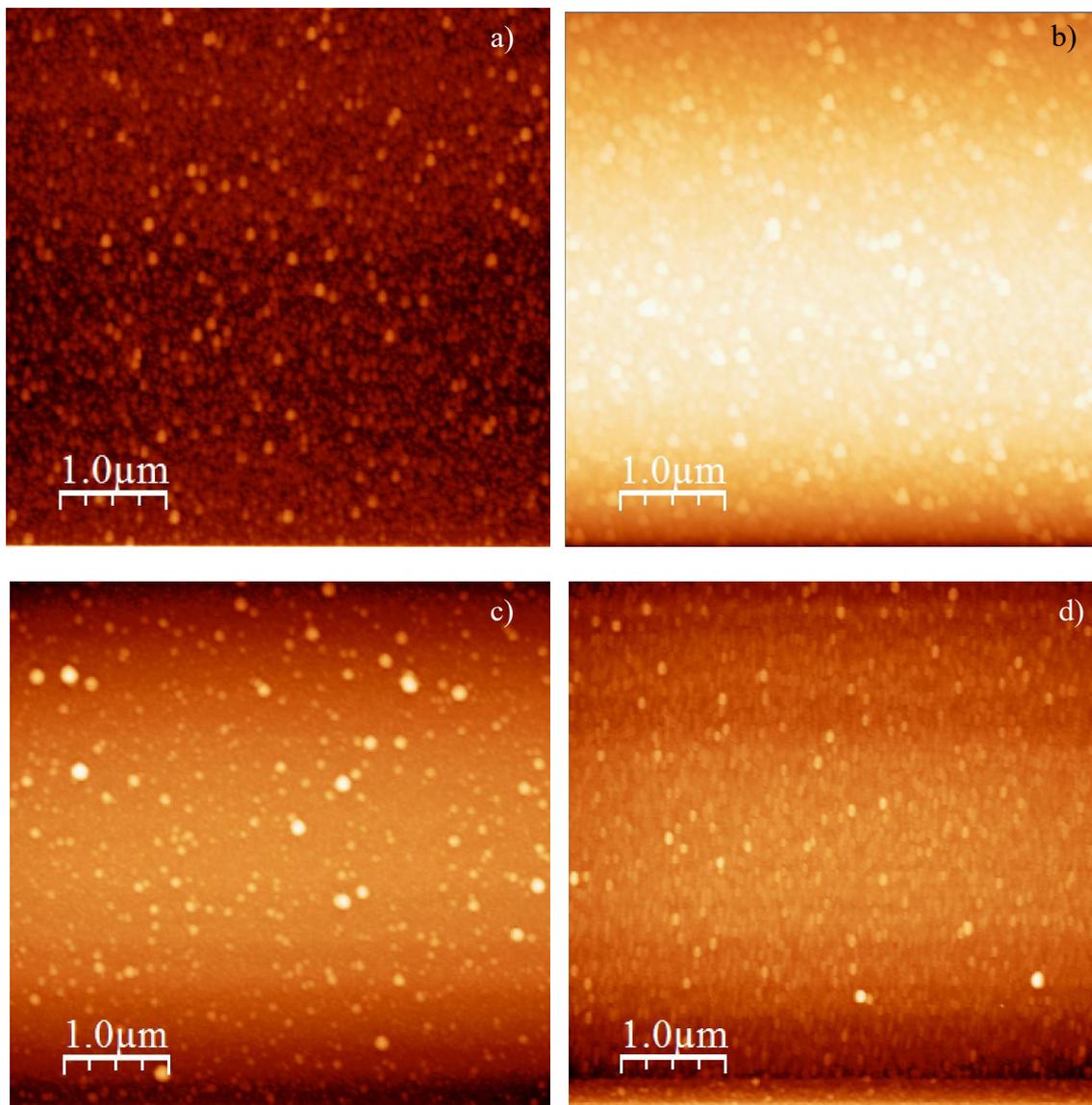
**Figura 3.3.** Microtopografia de meias esferas de diâmetro 33  $\mu\text{m}$ .

## **3.2. Caracterização dos Filmes**

### **3.2.1. Microscopia de Força Atômica**

A Microscopia de Força Atômica foi utilizada para analisar a topografia e rugosidade dos filmes depositados.

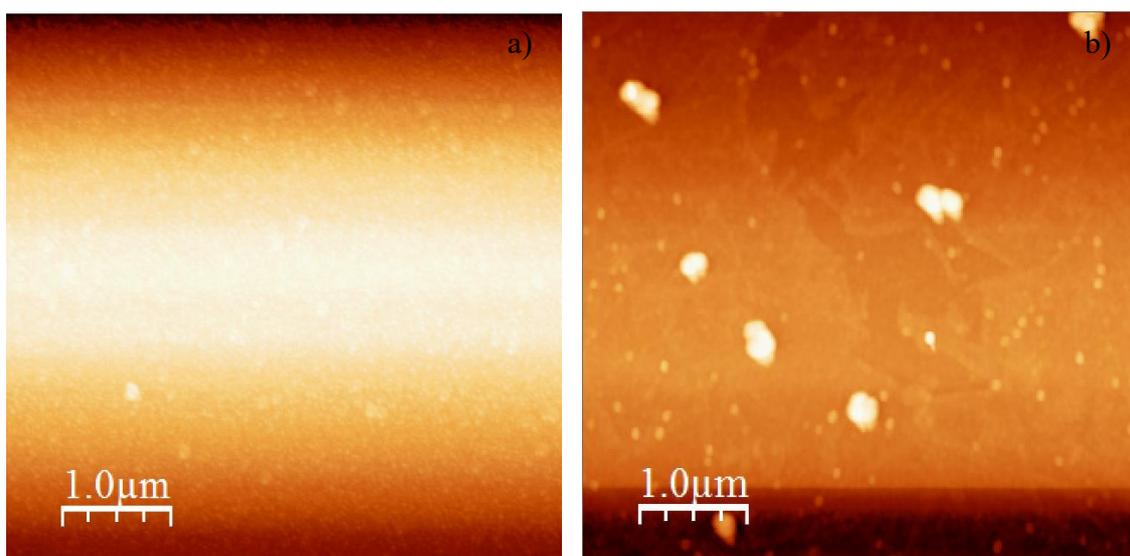
Na figura 3.4 – a) e b), são apresentados dois filmes bicamada onde é trocada a ordem do Ni e do C, destacando que ambos apresentam tamanho nanométrico mas tonalidades distintas, ou seja, com a camada de carbono no topo a imagem apresenta uma cor escura. Contudo, na figura 3.4 – c) e d) com uma menor espessura de Ni, variando a ordem entre as camadas de Ni e C, a topografia é ligeiramente diferente, sendo a superfície do filme Ni/C menos uniforme e homogênea.



**Figura 3.4.** Imagens AFM topográficas dos filmes bicamada a) Ni<sup>+</sup>/C, b) C/Ni<sup>+</sup>, c) Ni/C e d) C/Ni (5x5 μm).

Em co-deposição (Figura 3.5) a topografia do filme Ni+CC é uniforme e o grão nanométrico. Já o filme com um menor teor de carbono apresenta uma topografia distinta, na qual se destaca a presença de pequenos aglomerados.

Os valores de rugosidade média e quadrática média para cada superfície,  $S_a$  e  $S_q$ , respectivamente, após tratamento pelo programa *Gwyddion* são apresentados na Tabela 3.1. Os valores são válidos para efeitos de comparação e não como valores absolutos.



**Figura 3.5.** Imagens AFM topográficas dos filmes co-depositados a) Ni+CC e b) Ni+C (5x5 μm).

**Tabela 3.1.** Rugosidade superficial dos filmes avaliada por AFM.

Filmes	Sa (nm)	Sq (nm)
Ni <sup>+</sup> /C	1,7	2,5
C/Ni	9,6 x 10 <sup>-1</sup>	1,4
C/Ni <sup>+</sup>	1,9	2,70
Ni/C	1,7	3,1
Ni+CC	5,6 x 10 <sup>-1</sup>	8,0 x 10 <sup>-1</sup>
Ni+C	1,8	4,6
Ni+CCC	1,57	2,03

Pelos valores de Sa e Sq, é possível confirmar, como seria expectável, que a superfície do filme C/Ni<sup>+</sup> é mais rugosa do que a superfície do filme com menor espessura de Ni. No entanto, quando a camada de carbono se encontra no topo, as rugosidades são similares mesmo variando a quantidade de Ni presente no filme.

### 3.2.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A análise feita por SEM permitiu observar a morfologia em corte dos filmes depositados sobre Si e estimar as respetivas espessuras. Na Figura 3.6, é apresentada a morfologia do filme bicamada Ni<sup>+</sup>/C e é possível afirmar que na imagem BSE a camada de

carbono é mais visível do que na imagem SE. A análise por elétrons retrodifundidos é sensível ao número atômico ( $Z$ ) e os elementos com menor  $Z$  aparecem representados por uma cor mais escura, logo a camada de C corresponde à camada de topo do filme com uma espessura da ordem de 20 nm. A imagem SE permite uma melhor observação da morfologia do filme, correspondendo esta a uma morfologia de transição (tipo T) segundo o modelo de Thornton [40]. O aumento da espessura dos filmes deveria conduzir ao aparecimento de uma morfologia colunar.

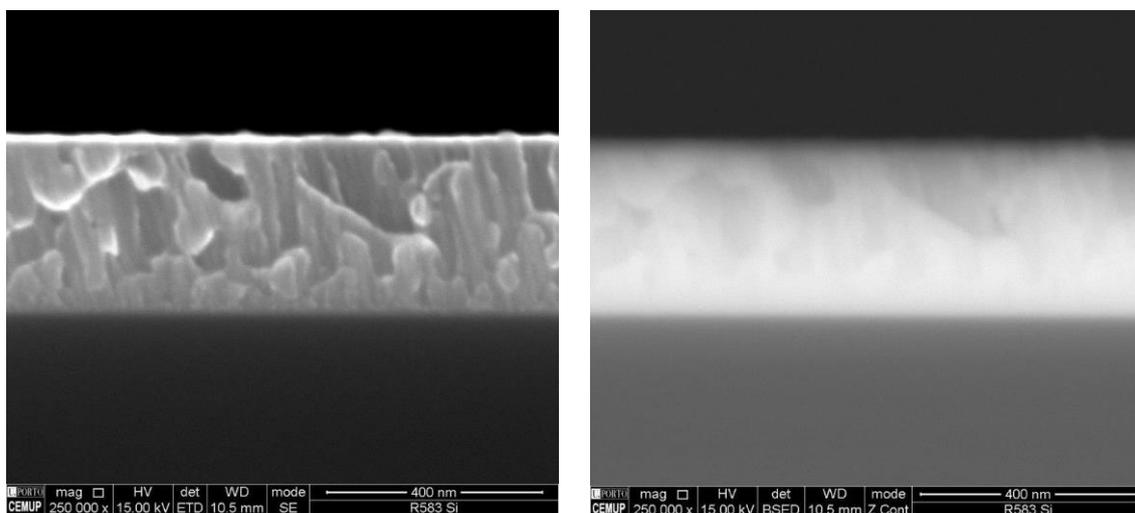


Figura 3.6. Imagens SEM (SE e BSE) do filme Ni<sup>+</sup>/C.

Comparando agora as Figuras 3.6. e 3.7. – a) e b), é visível a mudança de ordem das camadas, visto que na Figura 3.7 – a) e b) a camada de C aparece na interface. Na Figura 3.7. – c) é de notar a redução de espessura da camada de Ni, visto que foi reduzido o tempo durante o qual o alvo de níquel esteve ligado. Neste caso a camada de carbono está no topo.

Para a co-deposição (Figura 3.5), a imagem BSE do filme com teor intermédio de carbono apresenta uma homogeneidade explicada pela deposição simultânea dos dois elementos presentes no revestimento. Na imagem SE, é possível identificar uma morfologia do tipo T, mas menos acentuada do que nos filmes de maior espessura. Os restantes filmes co-depositados (Ni+C e Ni+CCC) apresentam uma morfologia idêntica. Tal como referido, foi possível confirmar as espessuras dos filmes depositados, e todas estão sensivelmente de acordo com o pretendido (capítulo 2).

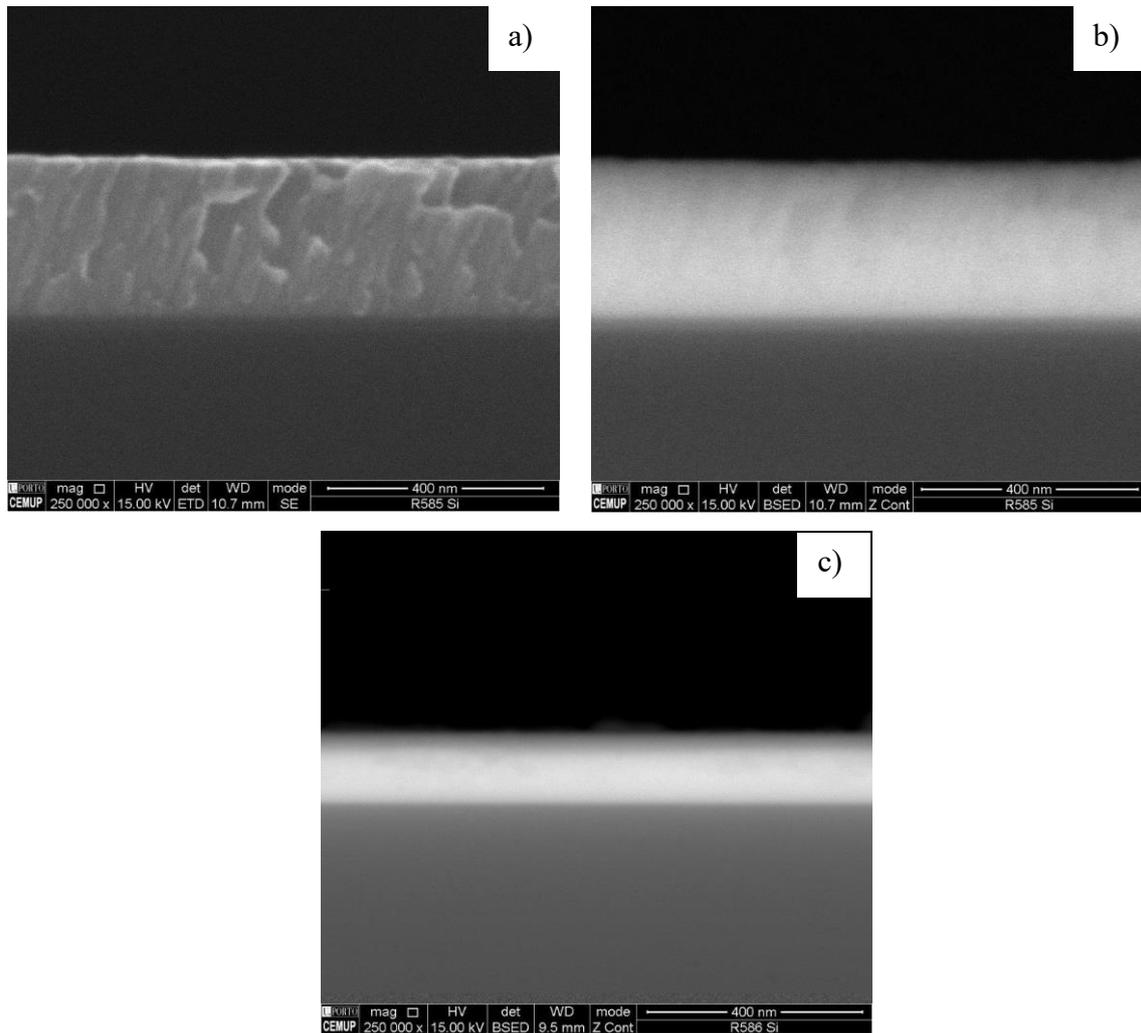


Figura 3.7. Imagens SEM (a) SE e b) BSE do filme C/Ni<sup>+</sup> e c) BSE do filme Ni/C.

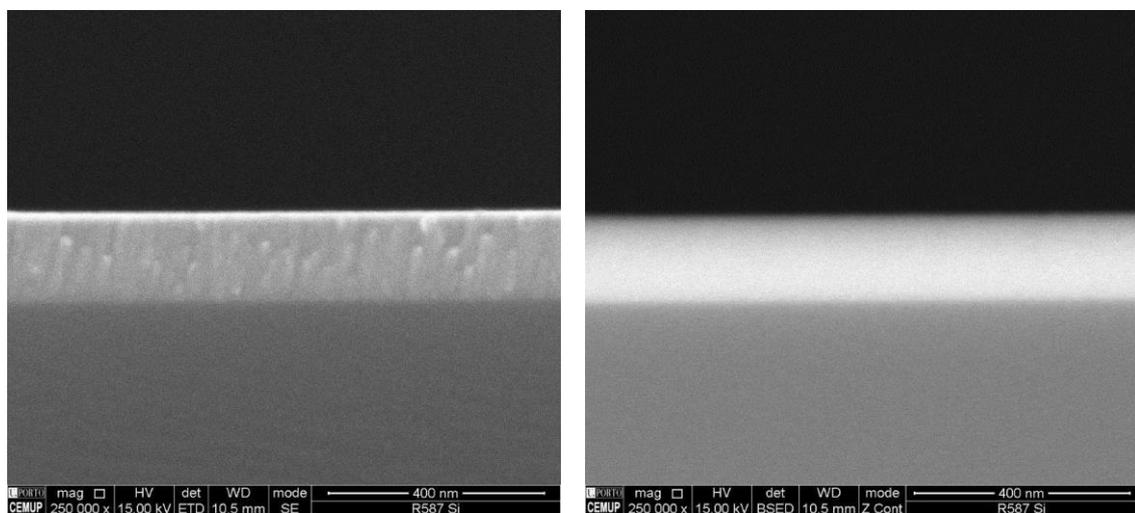


Figura 3.8. Imagens SEM (SE e BSE) do filme Ni+CC.

### 3.2.3. Difração de Raios X

A técnica XRD foi utilizada para confirmar as fases presentes nos filmes em estudo, através da identificação dos picos de difração. Como os ensaios foram realizados em modo rasante ( $1^\circ$ ), o pico (100) do substrato de silício monocristalino não pode ser detetado. Os picos presentes nos difratogramas foram identificados segundo as fichas ICDD presentes no Anexo A. Na Figura 3.9 estão representados dois difratogramas de filmes bicamada com a ordem das camadas trocada e com diferentes espessura de Ni. Em ambos os difratogramas se encontram picos correspondentes à fase Ni cúbica de faces centradas; porém, em nenhum é possível identificar o C, o que indica que o carbono presente nos filmes é amorfo. A maior intensidade dos picos de difração no caso do filme Ni<sup>+</sup>/C é atribuída à maior espessura da camada Ni. À parte da diferença nas intensidades dos picos, os difratogramas de raios X dos filmes bicamada são todos idênticos, incluindo os filmes C/Ni<sup>+</sup> e Ni/C.

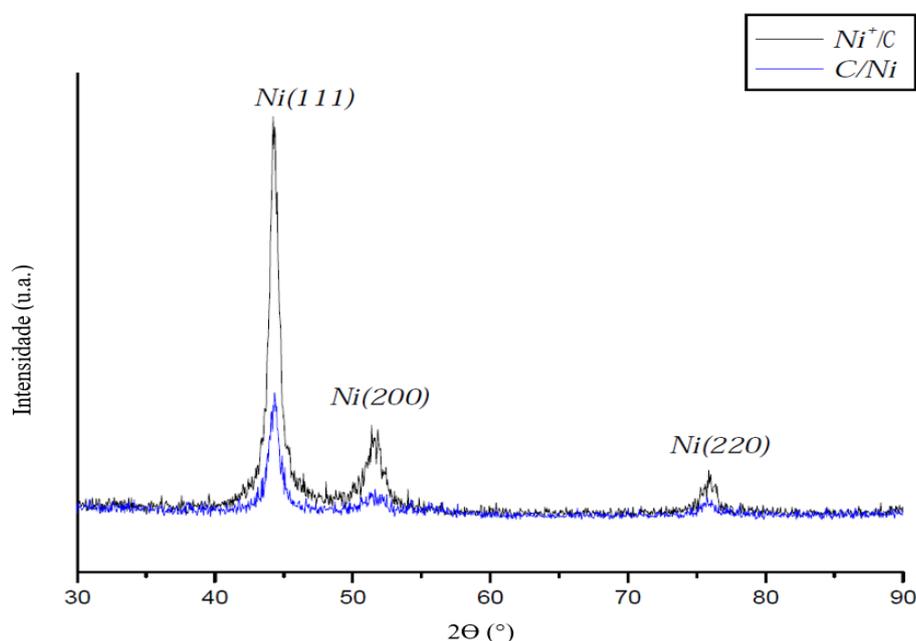


Figura 3.9. Difratogramas de raios X dos filmes Ni<sup>+</sup>/C e C/Ni.

Os difratogramas da Figura 3.10 correspondem ao filme em co-deposição Ni+CC e ao filme bicamada C/Ni (para efeitos comparativos). No primeiro caso apenas está presente um pico alargado e de baixa intensidade indicativo de uma estrutura amorfa ou quase

amorfa. Esta boça ocorre numa gama  $2\theta$  que engloba os três picos mais intensos da fase  $\text{Ni}_3\text{C}$  romboédrica, assim como o pico (111) do Ni.

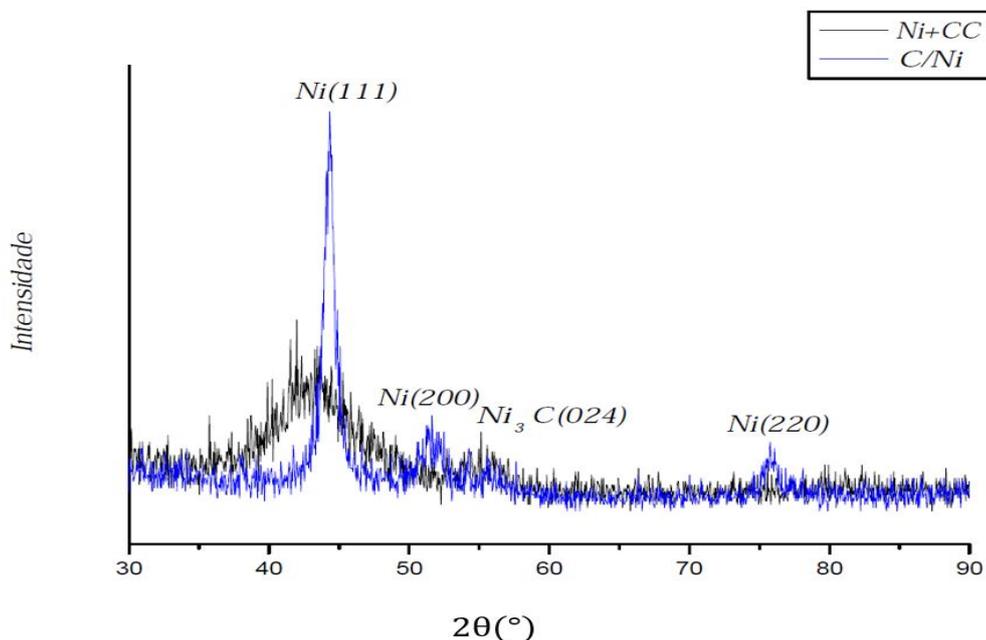


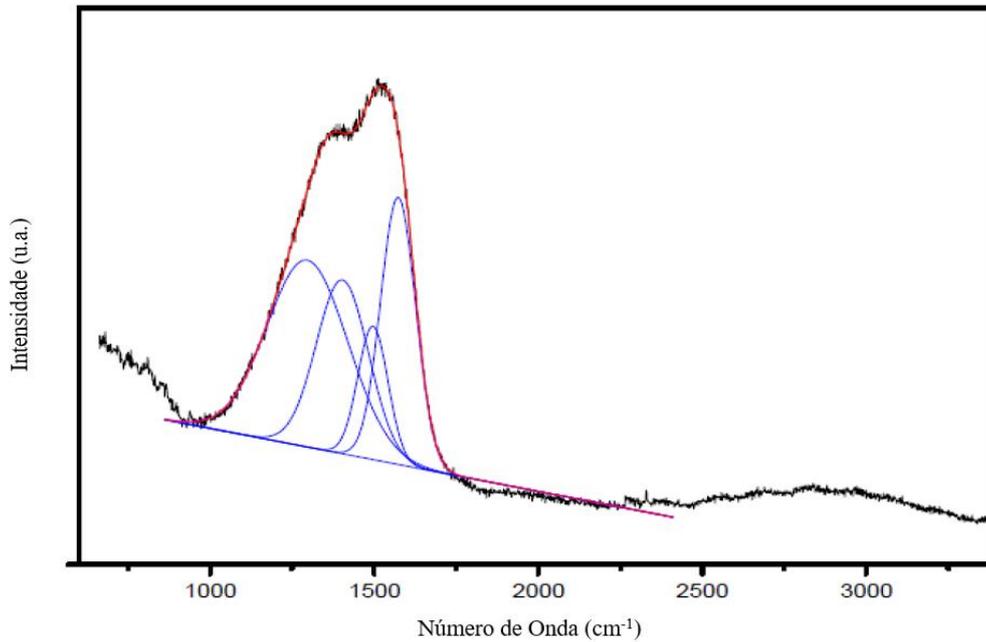
Figura 3.10. Difratogramas de raios X dos filmes C/Ni e Ni+CC.

#### 3.2.4. Espectroscopia de Raman

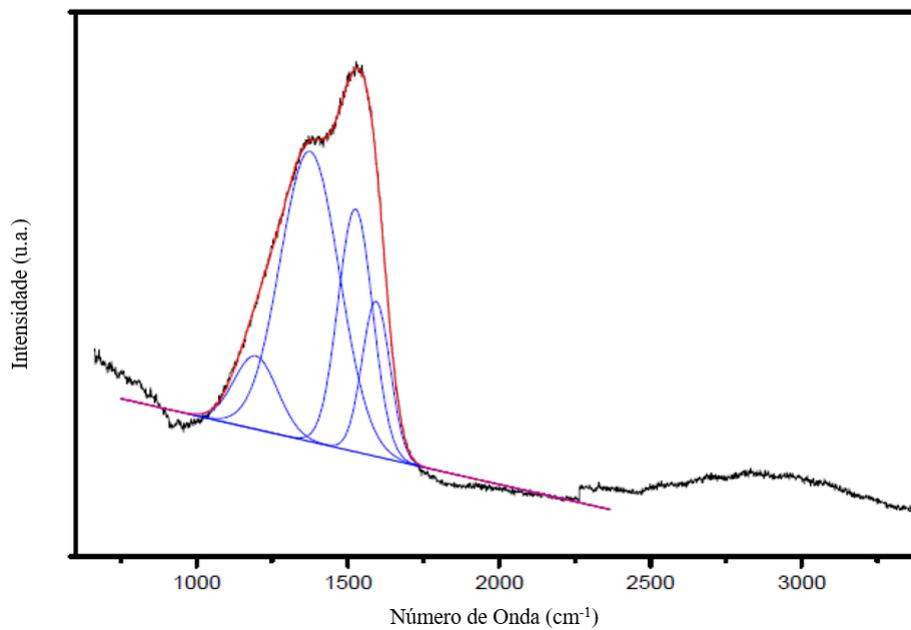
A espectroscopia de Raman foi utilizada para identificar se efetivamente foi produzido Grafeno (ou materiais semelhantes a grafeno) por *sputtering*. O espectro Raman do grafeno apresenta duas bandas características: a  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ , G, e a  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ , 2D ( $\lambda = 514\text{ nm}$ ) [38]. Na maioria dos espectros surge ainda um pico D a  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  associado ao grau de desordem estrutural, que é tanto mais intenso quanto maior o número de defeitos do material. No caso do grafeno monocamada a intensidade do pico 2D é cerca de 4x a intensidade do pico G e a largura a meia altura do pico 2D é inferior a  $35\text{ cm}^{-1}$  [38].

Nos filmes bicamada com carbono no topo, os picos G e D surgem bastante alargados e sobrepostos. Na literatura espectros idênticos têm sido atribuídos a filmes de carbono amorfo [18,41]. Comparando as Figuras 3.11. e 3.12., aparentemente o aumento de espessura de 100 para 300 nm da camada de níquel, utilizado como catalisador na produção de grafeno, não produz qualquer alteração na camada de carbono. Porém, os espectros apresentados indicam a possibilidade de produzir um material baseado em grafeno, pois ainda que sobrepostos é possível identificar a presença dos picos D e G característicos dos GBM. A desconvolução dos picos foi efetuada considerando 4

componentes Gaussianas correspondentes aos picos D1, D2, G1 e G2, tal como efetuado por R. Pandiyan et al. [41] em espectros idênticos.



**Figura 3.11.** Espectro de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni<sup>+</sup>/C.



**Figura 3.12.** Espectro de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni/C.

Quando a camada de carbono é diretamente depositada sobre o substrato de silício, o espectro de Raman (Figura 3.13) apresenta um pico a cerca de  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao carboneto de silício (SiC) [42], pelo que foi concluído que na configuração Si/C/Ni, o carbono presente na interface reagiu com o substrato Si formando SiC. O mesmo sucedeu no caso do filme monolítico de carbono depositado sobre silício (Figura 3.14).

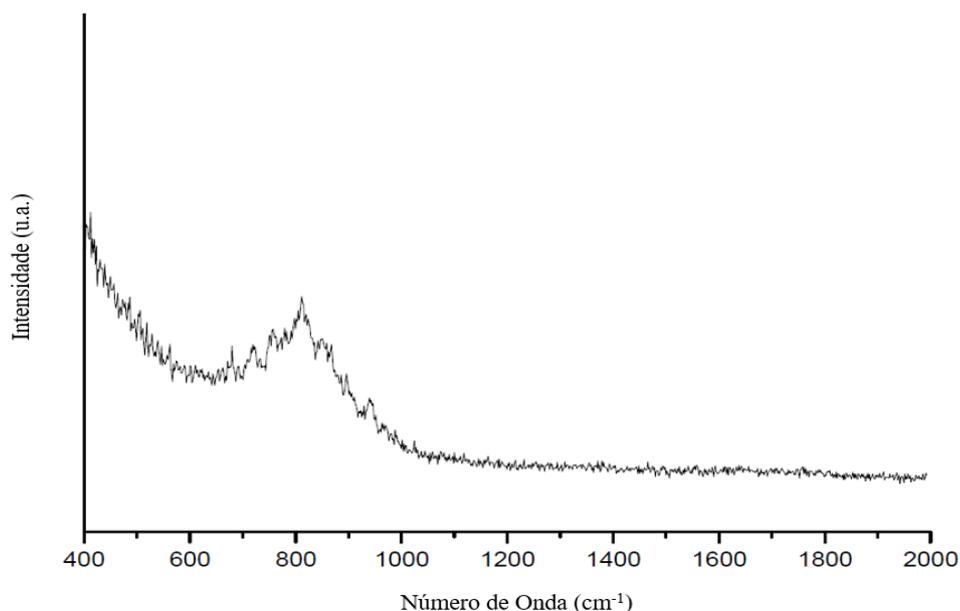


Figura 3.13. Espectro de Raman do filme C/Ni<sup>+</sup>.

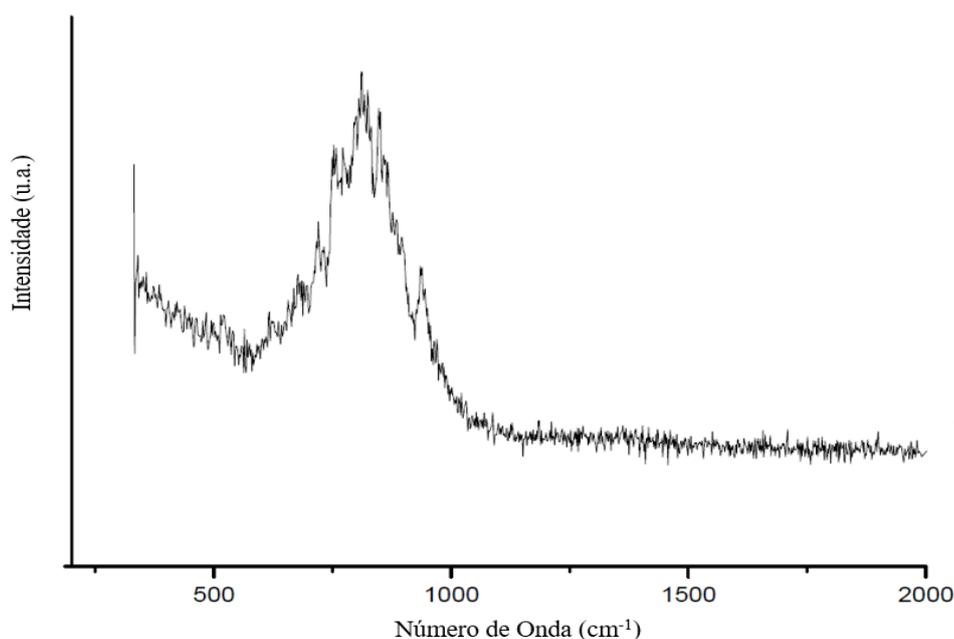
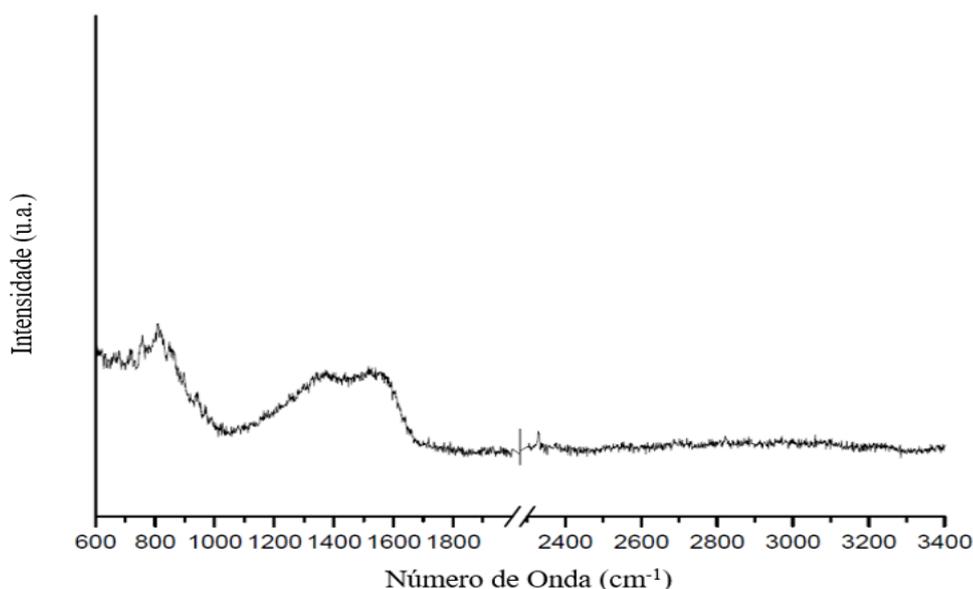


Figura 3.14. Espectro de Raman do filme de carbono depositado sobre Si.

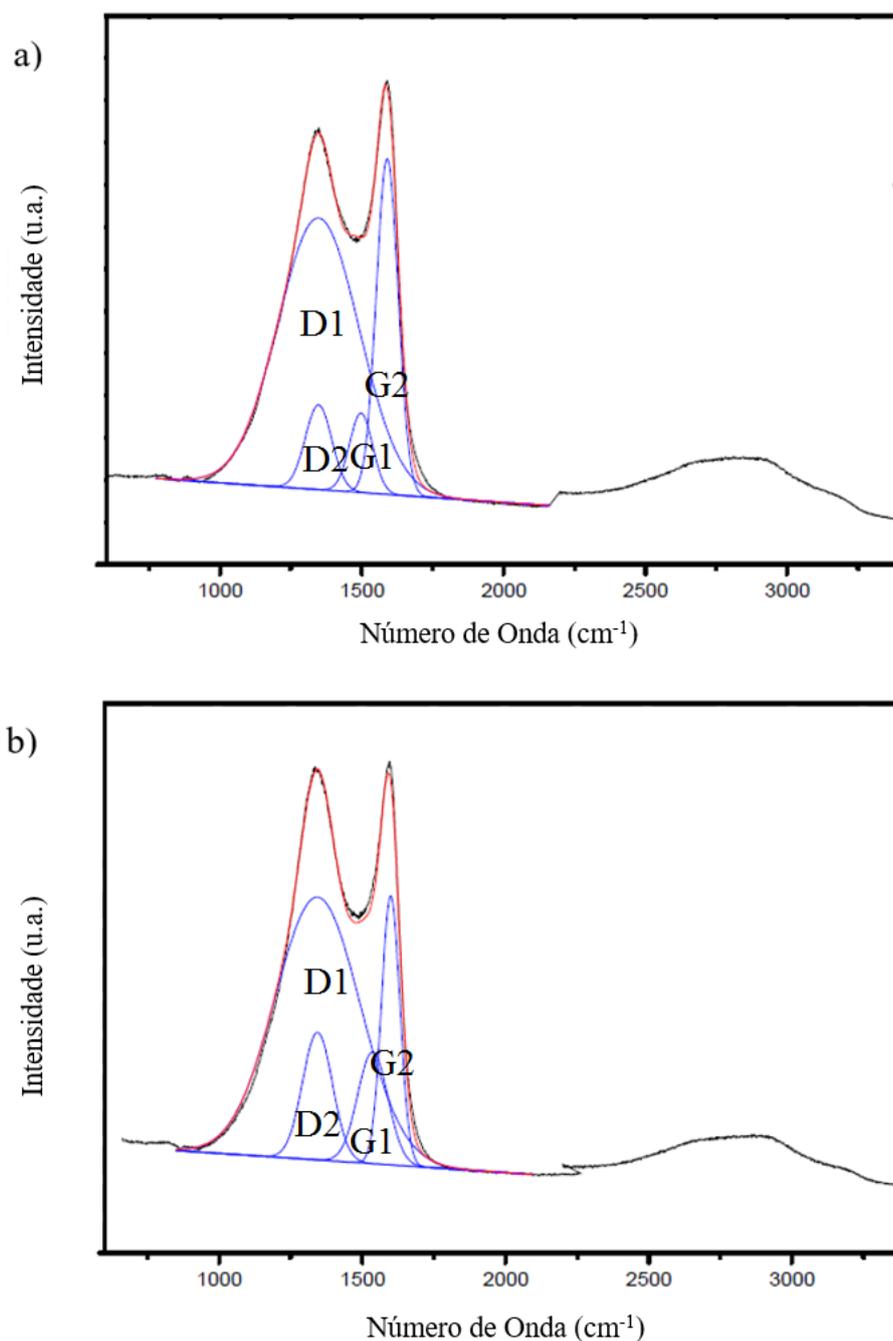
O espectro do filme Ni+CC produzido por co-deposição, para além dos picos D e G sobrepostos, apresenta também o pico correspondente ao SiC (Figura 3.15), provavelmente devido a um desfasamento entre a ligação dos alvos de grafite e níquel, aquando do arranque da deposição. Como referido, o carbono quando em contato com o silício reage e forma carboneto de silício.



**Figura 3.15.** Espectro de Raman do filme Ni+CC.

Com vista a promover o aumento das ligações  $sp^2$  (em detrimento das  $sp^3$ ) no sentido de ter estruturas químicas mais próximas do grafeno, os filmes em estudo foram tratados termicamente. Como os filmes Ni<sup>+</sup>/C e C/Ni destacaram durante o tratamento térmico, não foi efetuada a sua análise por espectroscopia de Raman.

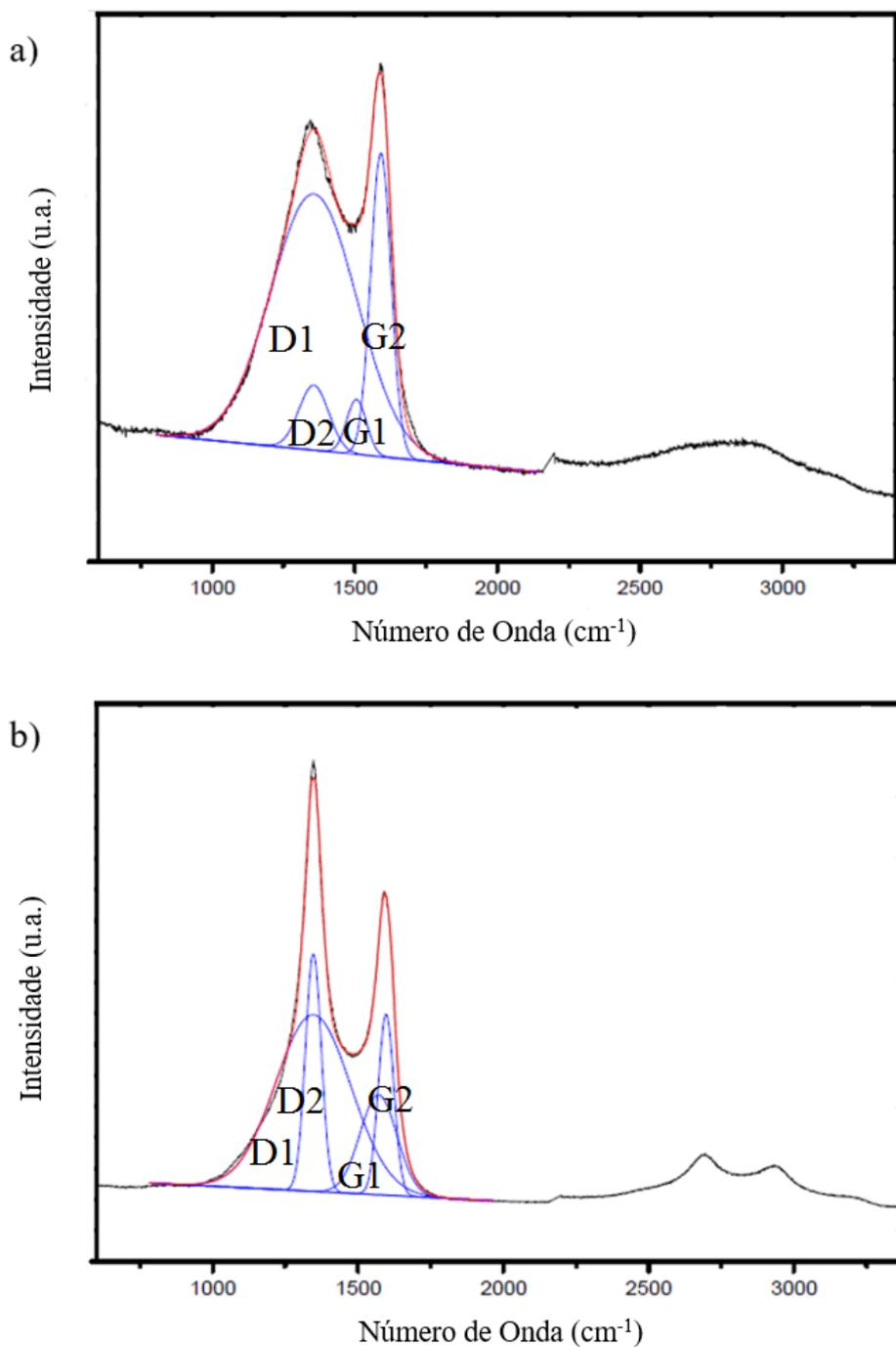
Na Figura 3.16 estão apresentados os dois espectros referentes aos tratamentos térmicos (TT) efetuados no filme Ni/C, em ambos ocorre uma separação dos picos D e G, o que é promissor. Contudo, no TT a 800°C o pico D aumentou relativamente ao pico G, indicando um aumento de defeitos, pelo que este tratamento térmico constitui uma opção desfavorável. Este comportamento também se manifestou nos TT a 800°C dos filmes C/Ni<sup>+</sup>, Ni+CC (Figura 3.17) e Ni+C (Figura 3.18). De notar contudo, que nos espectros a 800°C dos filmes co-depositados para os maiores números de ordem surgem picos mais bem definidos do que nos espectros a 600°C.



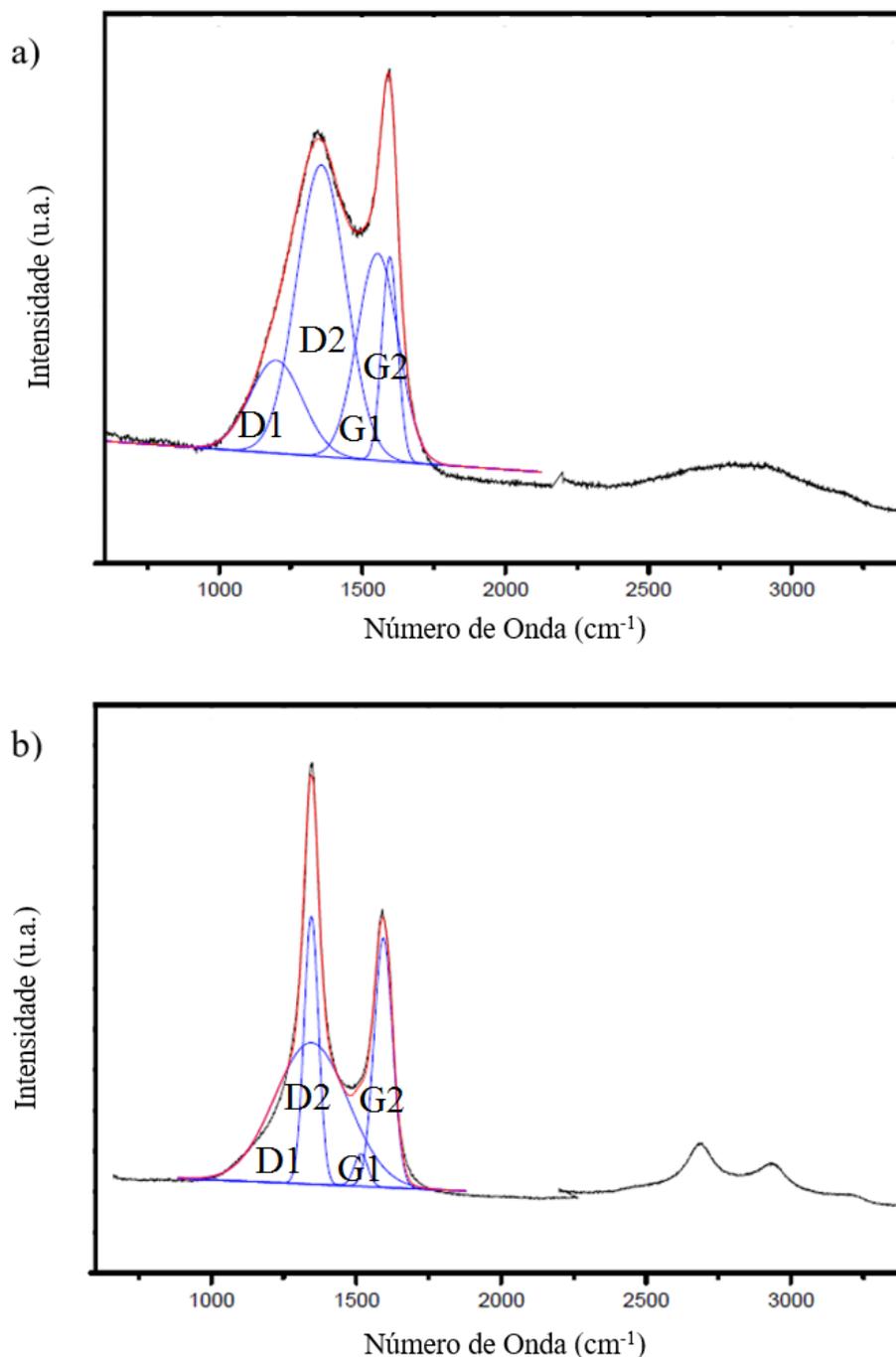
**Figura 3.16.** Espectros de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni/C com TT a) a 600°C e b) a 800°C.

Tal como no filme C/Ni<sup>+</sup>, também no filme monolítico de carbono foi constatado que apesar da existência de SiC após deposição, no espectro de Raman do filme tratado termicamente, para além de um pico para menores números de onda, foi possível observar

os picos D e G. Este resultado está de acordo com a estratégia de Pan e colaboradores [20], que utilizaram filmes de SiC com Ni como catalisador para produzir grafeno após TT. Neste caso foram realizados aquecimentos rápidos ( $\sim 10^{\circ}\text{C}\text{s}^{-1}$  e  $\sim 50^{\circ}\text{C}\text{s}^{-1}$ ) até  $1000^{\circ}\text{C}$  [20].



**Figura 3.17.** Espectros de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni+CC com TT a) a  $600^{\circ}\text{C}$  e b)  $800^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.18.** Espectros de Raman e desconvolução dos picos do filme Ni+C com TT a 600°C e 800°C.

Na Tabela 3.2 estão compiladas as posições do pico G2 resultantes das desconvoluções efetuadas. Conhecendo estas posições é possível estimar a fração de ligações sp<sup>3</sup> através da seguinte equação empírica proposta por A. Singha et al. [42]:

$$sp3 = 0,24 - 48,0 (\omega_G - 1580)$$

onde  $\omega_G$  corresponde à posição do pico G (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabela 3.2.** Posição do pico G2 ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos filmes tratados termicamente.

Ni/C		C/Ni <sup>+</sup>		Ni+C		Ni+CC		Ni+CCC	
600°C	800°C	600°C	800°C	600°C	800°C	600°C	800°C	600°C	800°C
1590	1599	1597	1598	1596	1594	1591	1596	1597	1594

Como é possível constatar a posição do pico varia pouco de filme para filme, bem como com a temperatura de TT. Nos filmes depositados, a posição do pico G2 encontra-se mais à esquerda, ou seja, o TT aumenta o valor do pico G2 para os valores indicados na tabela 3.2. Deste modo, utilizando a equação acima foram estimadas frações sp3 entre 0,15 e 0,19, que correspondem a uma percentagem de ligações sp2 entre 81 e 85%. De notar que A. Singha et al. [43] utilizaram um equipamento Raman cujo laser possuía um comprimento de onda ligeiramente inferior ao utilizado no presente trabalho.

Após caracterização, de entre os filmes bicamada foi considerado como mais promissor o filme Ni/C, pois o carbono não estava diretamente em contacto com o silício e o aumento da espessura de Ni não mostrou ser benéfico. Do mesmo modo, o filme com maior teor de carbono não conduziu a melhores resultados, pelo que de entre os filmes produzidos em co-deposição foram selecionados o Ni+C e Ni+CC.

### 3.3. Filmes Mais Promissores

Após caracterização por AFM, SEM, XRD e Raman, os filmes bicamada e em co-deposição mais promissores foram novamente depositados sobre substratos de silício de maior dimensão, de modo a permitir a medição do ângulo de contacto e da condutividade elétrica.

Os ângulos de contacto dos filmes, após deposição e após tratamento térmico a 600°C durante 30 min, constam da tabela 3.3. O ângulo de contacto com a água do Si (100) utilizado como substrato é 26° [44]. De notar que todas as superfícies se tornam mais

hidrofílicas após tratamento térmico. A título de exemplo são apresentadas na figura 3.19 as imagens correspondentes ao filme Ni+C onde é notório o aumento da molhabilidade.

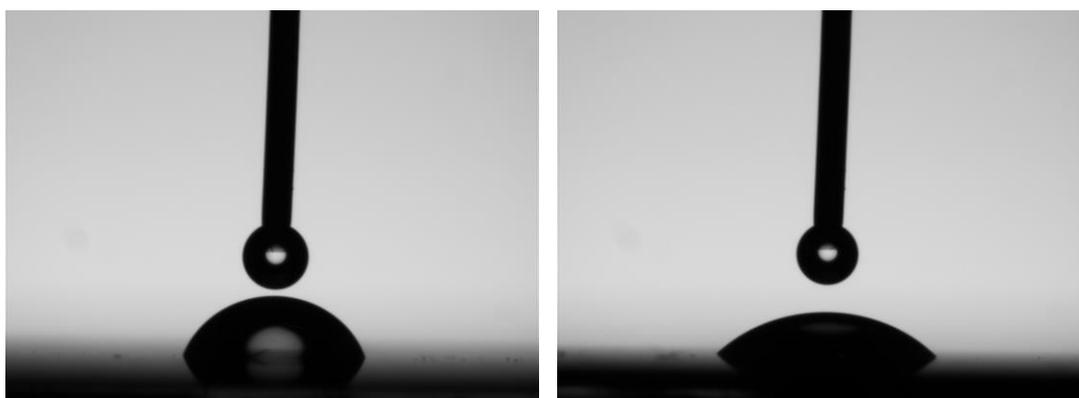
**Tabela 3.3.** Ângulo de contacto (°) dos filmes com a água.

Ni/C		Ni+C		Ni+CC	
AD	TT	AD	TT	AD	TT
53 ± 3	13 ± 2	72 ± 4	48 ± 2	73 ± 2	23 ± 1

AD – Após deposição

TT – Após tratamento térmico

De acordo com G. Pan et al. [20] o tratamento térmico de camadas de carbono e níquel depositadas por pulverização catódica promove a formação de grafeno sempre à superfície. De igual modo, nos filmes em estudo a formação de um material à base de grafeno (confirmada por espectroscopia Raman) deve ocorrer à superfície dos filmes tratados termicamente. A diminuição do ângulo de contacto corrobora este facto, pois tal como referido por A.M. Pinto et al. [12] a presença de óxido de grafeno aumenta o carácter hidrofílico das superfícies. Neste sentido, a diminuição do ângulo de contacto com o aumento do teor em carbono é igualmente expectável, pois quanto maior o teor em carbono maior a probabilidade em formar óxido de grafeno.



**Figura 3.19.** Imagens das gotas de água na superfície do filme Ni+C a) após deposição e b) após tratamento térmico a 600°C.

## CONCLUSÕES

Filmes finos bicamada e em co-deposição contendo carbono, e com níquel como catalisador, foram depositados por pulverização catódica DC magnetron e posteriormente caracterizados. Paralelamente, foi desenvolvida e otimizada uma microtopografia de meias esferas que possibilitou um aumento de área superficial da ordem de 100%.

Na análise por microscopia de força atômica, os filmes produzidos apresentaram grãos nanométricos e rugosidades superficiais médias inferiores a 2 nm. Os filmes bicamada com maior espessura de níquel na camada de topo eram ligeiramente mais rugosos. A observação por microscopia eletrônica de varrimento da secção transversal dos filmes permitiu confirmar que as espessuras das camadas depositadas correspondiam às inicialmente previstas. Para além deste facto, foi constatado que os revestimentos produzidos apresentam uma morfologia de transição do tipo T.

Nos difratogramas de raios X foram identificados apenas picos de níquel, pelo que foi concluído que todo o carbono presente nos filmes era amorfo.

Nalguns dos filmes produzidos, após deposição, foram identificados por espectroscopia de Raman os picos G e D característicos de um material à base de grafeno, embora bastante alargados e sobrepostos. Foi ainda possível concluir, que o carbono quando diretamente em contacto com o silício do substrato reage e forma SiC. Com vista a promover a formação de grafeno, traduzida por um aumento das ligações sp<sup>2</sup> em detrimento das sp<sup>3</sup>, foram efetuados tratamentos térmicos. Alguns filmes destacaram durante o tratamento térmico. Os espectros Raman indicaram que a 800°C a quantidade de defeitos aumenta comparando com os filmes tratados a 600°C. No entanto, a 800°C os picos D, G e a banda 2D eram mais bem definidos do que a 600°C. A desconvolução dos picos D e G permitiu identificar as suas posições. Através da posição do pico G foi estimada a percentagem de ligações sp<sup>2</sup> utilizando para o efeito uma equação empírica. Como desejado, os filmes tratados termicamente apresentavam maioritariamente ligações sp<sup>2</sup> (81 a 85% sp<sup>2</sup>).

Os filmes mais promissores foram novamente depositados sobre substratos de silício para avaliação do ângulo de contacto com a água e da condutividade elétrica. Após tratamento térmico a molhabilidade aumentou quando em comparação com os filmes após

deposição. Todas as superfícies tratadas a 600°C se apresentaram hidrofílicas, corroborando a formação de uma material à base de grafeno.

### **Trabalho Futuro**

Como trabalho futuro é proposto combinar as duas vias abordadas, ou seja, produzir por microgravação a quente a superfície otimizada e posteriormente revestir essa superfície com os filmes mais promissores. A opção por um material polimérico transparente pode obrigar à deposição dos filmes sobre um outro substrato de modo a permitir o seu tratamento térmico, e à sua posterior transferência para a superfície polimérica. A utilização de um material que permita o tratamento térmico a temperaturas da ordem de 600 a 800°C evita a necessidade de transferência do filme à base de grafeno. Em ambos os casos, é necessário eliminar o níquel usado como catalisador através de um tratamento com ácido.

Por fim, deve ser avaliado o rendimento de uma célula fotovoltaica utilizando como elétrodo o material revestido e com elevada área superficial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, 2010, “Production, properties and potential of graphene”, *Carbon*, **vol. 48**, pp. 2127-2150.
- [2] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, 2010, “Honeycomb Carbon: A Review of Graphene”, *Chemical Reviews*, **vol. 2010**, pp. 132-145.
- [3] A. K. Geim, 2009, “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, **vol. 324**, pp. 1530-1534.
- [4] K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, 2012, “A roadmap for graphene”, *Nature*, **vol. 490**, pp. 192-200.
- [5] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, C. E. Banks, 2014, “A decade of graphene research: production, applications and outlook”, *Materials today*, **vol. 17**, pp. 426-432.
- [6] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, 2011, “Graphene based materials: Past, present and future”, *Progress in Materials Science*, **vol. 56**, pp. 1178-1271.
- [7] A. Bianco et al., 2013, “All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials”, *Elsevier*, **vol. 65**, pp. 1-6.
- [8] I. A. Ovid’ko, 2013, “Mechanical Properties of Graphene”, *Reviews of Advanced Materials Science*, **vol. 34**, pp. 1-11.
- [9] Y. H. Hu, H. Wang, B. Hu, 2010, “Thinnest Two-Dimensional Nanomaterial – Graphene for Solar Energy”, *ChemSusChem*, **vol. 3**, pp. 782-796.
- [10] L. Dai, 2012, “Functionalization of Graphene for Efficient Energy Conversion and Storage”, *Accounts of Chemical Research*, **vol. 46**, pp. 31-41.
- [11] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A. V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P. M. Ajayan, N. A. Koratkar, 2012, “Wetting transparency of graphene”, *Nature Materials*, **vol. 11**, pp. 217-222.
- [12] A. M. Pinto, S. Moreira, I. C. Gonçalves, F. M. Gama, A. M. Mendes, F. D. Magalhaes, 2013, “Biocompatibility of poly(lactic acid) with incorporated graphene-based materials”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **vol. 104**, pp. 229-238.
- [13] A. Cavaleiro e M.T. Vieira, 1995, “Deposição Física em Fase de Vapor,” *Textos de apoio à lecionação da disciplina de Mestrado Degradação e Proteção de Superfícies. Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.*
- [14] K. Ellmer, 2000, “Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **vol. 33**, pp. R17-R32.
- [15] R. Constantin, B. Miremad, 1999, “Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications”, *Surface and Coatings Technology*, **vol. 120-121**, pp. 728-733.

- [16] M. I. Ionescu, X. Sun, B. Luan, 2015, “Multilayer graphene synthesized using magnetron sputtering for planar supercapacitor application”, *Canadian Journal of Chemistry*, **vol. 93**, pp. 160-164.
- [17] D. H. Shin, S. B. Yang, D. Y. Shin, C. O. Kim, S. Kim, S. Choi, 2012, “Graphene Synthesis from Graphite/Ni Composite Films Grown by Sputtering”, *Journal of Korean Physical Society*, **vol. 61**, pp. 563-567.
- [18] M. Sato, M. Inukai, E. Ikenaga, T. Muro, S. Ogawa, Y. Takakuwa, H. Nakano, A. Kawabata, M. Nihei, N. Yokoyama, 2012, “Fabrication of Graphene Directly on SiO<sub>2</sub> without Transfer Processes by Annealing Sputtered Amorphous Carbon”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **vol. 51**, pp. 04DB01-1-04DB01-6.
- [19] M. Sato, M. Takahashi, H. Nakano, Y. Takakuwa, M. Nihei, S. Sato, N. Yokoyama, 2014, “Intercalated multilayer graphene wires and metal/multilayer graphene hybrid wires obtained by annealing sputtered amorphous carbon”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **vol. 53**, pp. 04DB05-1-04DB05-1.
- [20] G. Pan, B. Li, M. Heath, D. Horsell, M. L. Wears, L. A. Taan, S. Awan, 2013, “Transfer-free growth of graphene on SiO<sub>2</sub> insulator substrate from sputtered carbon and nickel films”, *Carbon*, **vol. 65**, pp. 349-358.
- [21] A. S. Aiji, Y. Darma, 2014, “Spectroscopy analysis of graphene like deposition using DC unbalanced magnetron sputtering on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buffer layer”, *AIP Publishing*, **vol. 198**, pp. 198-201.
- [22] A. N. Yurkov, N. N. Melnik, V. V. Sychev, V. V. Savranskii, D. V. Vlasov, V. I. Konov, 2011, “Synthesis of carbon films by magnetron sputtering of graphite target using hydrogen as plasma-forming gas”, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **vol. 38**, pp. 263-266.
- [23] N. G. Sahoo, Y. Pan, L. Li, S. H. Chan, 2012, “Graphene-Based Materials for Energy Conversion”, *Advanced Materials*, **vol. 24**, pp. 4203-4210.
- [24] X. Wan, G. Long, L. Huang, Y. Chen, 2011, “Graphene – A promising material for Organic Photovoltaic Cells”, *Advanced Materials*, **vol. 23**, pp. 5342-5358.
- [25] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, 2011, “Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications”, *Small*, **vol. 14**, pp. 1876-1902.
- [26] L. Grande, V. T. Chundi, D. Wei, C. Bower, P. Andrew, T. Ryhanen, 2012, “Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics”, *Particuology*, **vol. 10**, pp. 1-8.
- [27] S. Das, P. Sudhagar, Y. S. Kang, W. Choi, 2014, “Graphene synthesis and application for solar cells”, *Materials Research Society*, **vol. 29**, pp. 299-319.
- [28] S. Han, D. Wu, S. Li, F. Zhang, X. Feng, 2014, “Porous Graphene for Advanced Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices”, *Advanced Materials*, **vol. 26**, pp. 849-864.
- [29] C. X. Guo, G. H. Guai, C. M. Li, 2011, “Graphene Based Materials: Enhancing Solar Energy Harvesting”, *Advanced Energy Materials*, **vol. 1**, pp. 448-452.
- [30] L. Dai, D. W. Chang, J. Baek, W. Lu, 2012, “Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage”, *Small*, **vol. 8**, pp. 1130-1166.

- [31] E. Sequeiros, 2014, “Microfabricação de Componentes Metálicos por Microgravação”, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- [32] M. Worgull, 2009, “Hot-Embossing – Theory and Technology of Microreplication”, 1ª Ed., William Andrew.
- [33] P. Xie, P. He, Y. Yen, K. J. Kwak, D. Gallego-Perez, L. Chang, W. Liao, Allen Yi, L. J. Lee, 2014, “Rapid hot embossing of polymer microstructures using carbide-bonded graphene coating on silicon stampers”, *Surface & Coatings Technology*, **vol. 258**, pp. 174-180.
- [34] T. Kamata, D. Kato, H. Ida, O. Niwa, 2014, “Structure and electrochemical characterization of carbon films formed by unbalanced magnetron (UBM) sputtering method”, *Diamond & Related Materials*, vol.49, pp. 25-32.
- [35] J. Goldstein, D. E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, 2003, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray microanalysis”. Springer, third edition.
- [36] A. Guinier, 1956, “Theorie et Technique de la Radiocristallographie”. Paris, Dunod.
- [37] L. A. K. Staveley, 1971, “The Characterization of Chemical Purity: Organic Compounds focuses on the processes, methodologies, and reactions involved in chemical purity”, *Butterworths Scientific Publications*, pp. 1-182
- [38] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, et al., 2006, “Raman spectrum of graphene and graphene layers”, *Physical Review Letters*, vol. 97 pp. 187401-1-184401-4.
- [39] E. A. Vogler, 1998, “Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **vol. 74**, pp. 69-117.
- [40] J. A. Thornton, 1986, “The microstructure of sputter-deposited coatings”, *Journal Vacuum Science Technology*, **vol. 4**, pp. 3059-3065.A.
- [41] R. Pandiyan, N. Deegan, A. Dirany, P. Drogui, M. A. El Khakani, 2015, “Correlation of sp<sup>2</sup> carbon bonds content in magnetron sputtered amorphous carbon films to their electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production for water decontamination applications”, *Carbon*, **vol.94**, pp. 988-995.
- [42] L. Latu-Romain, M. Ollivier, V. Thiney, O. Chaix-Pluchery, M. Martin, 2013, “Silicon carbide nanotubes growth: an original approach”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **vol. 46**, pp. 092001-1 - 092001-6.
- [43] A. Singha, A. Ghosh, A. Roy, N.R. Ray, 2006, “Quantitative analysis of hydrogenated diamond like carbon films by visible Raman spectroscopy”, *Journal of Applied Physics*, **vol.100**, pp. 044910-1-044910-8.
- [44] M. Barisik, A. Beskok, 2013, “Wetting characterisation of silicon (1,0,0) surface”, *Molecular Simulation*, **vol. 39(9)**, pp.700-709.

## ANEXO A

### A.1 – Ficha ICDD do Níquel

04-0850		Wavelength= 1.54056					*
Ni		2 $\theta$	Int	h	k	l	
Nickel		44.507	100	1	1	1	
		51.846	42	2	0	0	
		76.370	21	2	2	0	
Nickel, syn		92.944	20	3	1	1	
		98.446	7	2	2	2	
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/leor.:					
		121.930	4	4	0	0	
		144.669	14	3	3	1	
		155.653	15	4	2	0	
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)							
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)							
a: 3.5238	b:	c:	A:	C:			
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 8.911	Dm:	SS/FOM: F $\theta$ = 87(.0115 , 8)					
Color: White							
Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.							

### A.2 – Ficha ICDD do Ni<sub>3</sub>C

77-0194		Wavelength= 1.54184					C
Ni <sub>3</sub> C		2 $\theta$	Int	h	k	l	
Nickel Carbide		26.483	18	0	1	2	
		35.942	6	1	0	4	
		39.588	203	1	1	0	
		41.956	255	0	0	6	
		45.045	999*	1	1	3	
		48.263	2	2	0	2	
		54.531	1	0	2	4	
		59.049	141	1	1	6	
		62.107	1	0	1	8	
		64.129	1	1	2	2	
		69.458	1	2	1	4	
		71.824	109	3	0	0	
		76.204	1	2	0	8	
		77.791	1	1	0	10	
		78.822	99	1	1	9	
		85.264	10	2	2	0	
		86.814	79	3	0	6	
		88.941	60	2	2	3	
Ref: Ibid.							
Dx: 8.080	Dm:	ICSD #: 038227					
Peak height intensity. C Ni <sub>3</sub> type. PSC: hR8. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 188.11. Volume[CD]: 231.95.							