



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INFLUÊNCIA DOS PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO NA  
ABSORTÂNCIA SOLAR DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTCS)  
OBTIDOS POR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD)**

Matheus Verzani

Relatório de iniciação científica do  
programa PIBIC, orientado pelo Dr. Evaldo  
Corat.

INPE  
São José dos Campos  
2022

## RESUMO

A Irradiância Solar Total (IST) é a potência total da energia proveniente do Sol por unidade de área a 1 UA (Unidade Astronômica). O monitoramento da IST deve ser realizado no espaço, já que parte da energia radiante é absorvida ou refletida pelo sistema atmosférico interferindo nos resultados quando determinado na superfície terrestre. A maioria dos instrumentos utilizados no monitoramento da IST são baseados em radiômetros de substituição elétrica que utilizam uma cavidade cônica (elemento sensor) para associar os elementos óticos e eletrônicos gerando um sinal que representa a radiação solar monitorada. Uma alternativa de material utilizado como superfície absorvedora no elemento sensor são os nanotubos de carbono verticalmente alinhados, que vem se despontando nos últimos tempos por apresentarem refletâncias menores no espectro visível e infravermelho, podendo atingir cerca de 0,05% em amostras planas. Esse desenvolvimento possibilitará o uso de geometrias simplificadas no sensor minimizando as incertezas envolvidas. O presente projeto tem o objetivo estudar as alternativas de substratos, catalisadores e os parâmetros dos processos da síntese dos nanotubos de carbono pelo método de deposição *Chemical Vapor Deposition* (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) analisando as propriedades morfológicas. A primeira etapa trouxe conclusões bibliográficas cruciais sobre como a morfologia afeta na refletância obtida: malinhadas, com a maior densidade e altura de nanotubos possível obtêm grandes absorbância. O desenvolvimento do estudo empírico se fez através de testes de deposições por diferentes métodos em amostras de alumina sendo usada como estudo preliminar para futuros testes em Silício. Foram colocados a prova tanto processo o de CVD térmico quanto e um alternativo que conta com o auxílio de gerador de plasma de microondas (MWCVD). Também foram testados diferentes tipos de deposição das soluções catalisadoras nos substratos, fixando durante todo o projeto a temperatura, pressão, fluxo de gases e substrato utilizado. Foi possível observar que o processo de CVD assistido por plasma de microondas gera amostras com o crescimento de nanotubos de carbono alinhados, e dentre os métodos utilizados para deposição das soluções catalisadora o *Sputtering* traz uma maior uniformidade para os filmes finos crescidos. Para trabalhos futuros sugere-se a análise de outros parâmetros que se demonstraram críticos para a morfologia e estrutura dos nanotubos e consequentemente da refletância destes.

Palavras-chave: radiômetros de substituição elétrica, nanotubos de carbono, menores refletâncias, MWCD, Sputtering.



## Lista de figuras

Figura 1.1 – Cavidade de prata revestida internamente com Ni-P. ....	7
Figura 1.2 – Sensor plano do radiômetro CTIM. ....	8
Figura 2.1- Esquema de MWCNT. ....	9
Figura 2.2 – Esquema do reator de CVD Térmico ....	10
Figura 2.3 – Esquema ilustrativo dos parâmetros críticos do processo de dip coating.....	12
Figura 2.4 – Comparação da refletância em função do comprimento de onda para vários materiais absorvedores.....	14
Figura 3.1 – Reator de produção de NTCs por MWCVD.....	17
Figura 4.1 – Substrato de alumina.....	20
Figura 4.2 – Amostras obtidas nos testes preliminares no reator de MWCV com deposição por gotejamento; crescidas a: 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c). ....	21
Figura 4.3 – Amostras obtidas nos testes no reator de MWCV crescidas entre 700° e 800°C ...	21
Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura 50 Kx de magnitude.....	22
Figura 4.5 – Microscopia eletrônica das nanopartículas catalisadoras com 85 Kx de magnitude.....	23
Figura 4.6– Imagem das amostras crescidas através no reator de MWCV e método de deposição do catalisador por spin coating. ....	24
Figura 4.7 – Amostra sintetizada por MWCVD com método de deposição do catalisador por CVDT. ....	24
Figura 4.8 – Microscopia eletrônica do filme sintetizado por MWCVD e deposição por CVDT com 5Kx de magnitude.....	25
Figura 4.9 – Amostra utilizando o método de deposição do catalisador Sputtering (1 minuto de deposição). ....	25
Figura 4.11 - Espectros de primeira e segunda ordem das amostras crescidas por MWCVD com deposição de catalisadores por Sputtering, com comprimento de onda utilizado na excitação de 514nm ....	26
Figura 4.12 - Refletância total (%R) em função do comprimento de onda dos NTCs.....	27

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
2.1.Nanotubos de Carbono .....	2
2.2.Chemical Vapor Deposition (CVD).....	3
2.3.Métodos de deposição dos catalisadores.....	5
2.3.1 <i>Dip Coating</i> .....	5
2.3.2 <i>Spin Coating</i> .....	6
2.3.3 <i>Sputtering</i> .....	7
2.4.Absorbância/Refletância dos nanotubos de carbono .....	7
<b>3.MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>8</b>
3.1.Preparo das amostras .....	8
3.1.1 Preparo do substrato .....	8
3.2.Deposição do catalisador .....	9
3.2.1 Deposição do catalisador a partir de solução .....	9
3.2.1.1 Gotejamento .....	9
3.1.1.2 Spin coating .....	9
3.2.2 CVDT .....	9
3.2.3 <i>Sputtering</i> .....	10
3.3 Síntese dos nanotubos de carbono .....	10
3.2.1 Síntese dos nanotubos de carbono por CVDT .....	10
3.2.2 Síntese dos nanotubos de carbono por MWCVD .....	11
3.4 Técnicas de caracterização.....	12

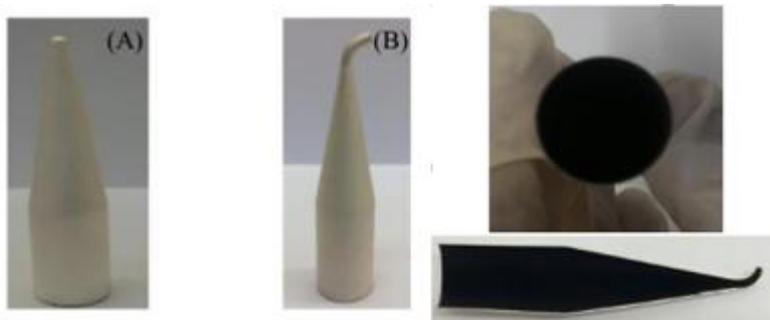
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – <i>Field Emission Gun</i> (MEV-FEG) .....	13
3.4.2 Espectroscopia Raman .....	13
3.4.3 Espectrofotômetro.....	13
<b>4.RESULTADOS .....</b>	<b>13</b>
4.1.Preparo das Amostras .....	13
4.2.Síntese dos nanotubos de carbono por MWCVD.....	14
4.2.1 Deposição do catalisador a partir de solução: gotejamento ....	14
4.1.2 Deposição do catalisador a partir de solução: <i>spin coating</i> .....	17
4.1.3 Catalisador depositado por deposição química da fase vapor	18
4.1.4 Catalisador depositado por Sputtering .....	19
4.3.Espectroscopia Raman .....	21
4.4.Refletância .....	21
<b>Conclusão .....</b>	<b>22</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>23</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Entende-se como radiação solar o fluxo de energia transmitida na forma de radiação eletromagnética pelo sol. As medidas de irradiância solar são definidas como potência da energia proveniente do Sol por unidade de área quando a 1 UA (unidade astronômica). Essa irradiância pode ser descrita em termos de irradiância solar total (IST) ou irradiância solar espectral (ISE) (KOPP; LAWRENCE, 2005).

O monitoramento da IST é fundamental para entender a influência solar nas mudanças climáticas terrestres. Essas medidas devem ser feitas fora do sistema atmosférico terrestre, já que a interação entre a energia irradiada pelo Sol e a atmosfera influenciam na medição. Portanto são utilizados para esse propósito radiômetros de substituição elétrica (RSE). Atualmente, o INPE está estudando novas alternativas tecnológicas para aplicar no RSE em desenvolvimento. Estes equipamentos devem conter um elemento sensor com alta absorvância para associar os elementos óticos gerando um sinal que representa a radiação monitorada. Para atender ao requisito de alta absorvância, foi desenvolvido um sensor cônico (Figura 1.1) constituído de prata eletrodepositada e internamente revestido com Ni-P enegrecido como material absorvedor (CARLESSO .et al., 2021).

Figura 1.1 – Cavidade de prata revestida internamente com Ni-P.

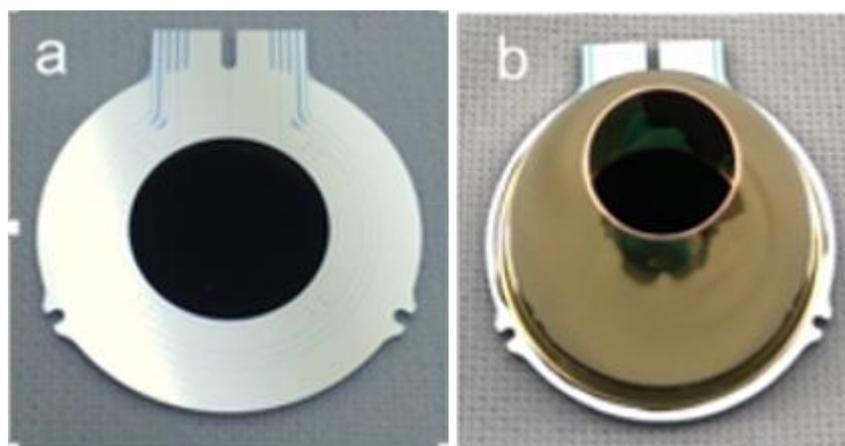


Fonte: CARLESSO et al., 2021

Uma alternativa ao material absorvedor atualmente utilizado são os nanotubos de carbono que demonstraram uma alta absorvância solar quando utilizados como filmes ou matrizes verticalmente alinhadas (VANTA, do inglês

*vertically aligned nanotubes arrays*) (LEHMAN et al., 2018). Uma absorptância maior viabiliza a mudança na geometria cônica do sensor constituinte do radiômetro para um sensor plano como o projeto em desenvolvimento no *National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado*. A mudança de geometria pode minimizar incertezas envolvidas incluído na fabricação e caracterização ótica do sensor (HARBER et al., 2019). O sensor plano mostrado na Figura 2 é parte do instrumento CTIM (*Compact Total Irradiance Monitor*), o qual utiliza VANTA como material absorvedor.

Figura 1.2 – Sensor plano do radiômetro CTIM.



Fonte: HARBER et al, 2019

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

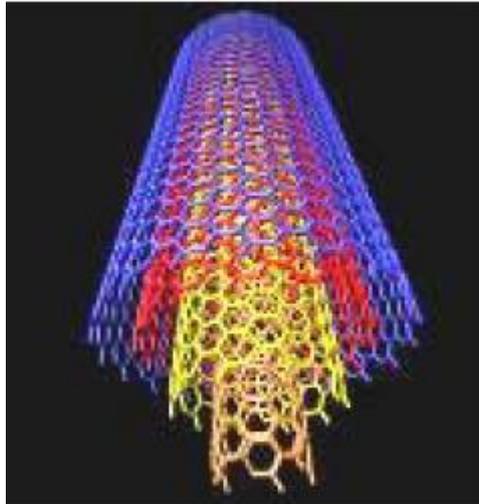
### 2.1. Nanotubos de Carbono

O elemento carbono pode assumir uma extensa variedade de formas alotrópicas devido às três hibridizações que ele tem a possibilidade de configurar ( $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ). Esses alótropos englobam materiais situados desde diamantes até as estruturas gráficas que são o foco deste projeto. Os nanotubos de carbono são um exemplo dessas estruturas gráficas, tanto que podem ser representados como folhas de grafite enroladas em formato cilíndrico.

Esses alótropos podem ser classificados como nanotubos monocamada (SWCNT) ou nanotubos multicamada (MWCNT), sendo o primeiro

representado por uma única folha de grafite enrolada em formato cilíndrico e o segundo diversas folhas enroladas sobrepostas (Figura 2.1). As folhas de grafite citadas são denominadas grafeno e são constituídas de uma rede hexagonal de carbonos com ligações tanto simples quanto duplas (ANTUNES, 2007).

Figura 2.1- Esquema de MWCNT.



Fonte: ANTUNES, E.F., 2007

## 2.2. Chemical Vapor Deposition (CVD)

O método consiste na produção de nanotubos a partir da decomposição dos precursores voláteis como hidrocarbonetos sob um tratamento térmico controlado. Essa fonte de carbono é ativada ao entrar em contato com partículas catalisadoras nanométricas, geralmente metálicas de Ni, Co ou Fe, depositadas através das técnicas de deposição (detalhado na secção 2.3) em substratos que podem servir como base para a nucleação e crescimento dos nanotubos de carbono. O método se destaca pelo crescimento em grande escala e bom controle dos parâmetros comparado a outros métodos possíveis de síntese de NTC como os de ablação por laser e descargas por arco. Os principais parâmetros a serem controlados são o gás precursor, a espécie e tamanho das partículas catalisadoras, a temperatura do processo, entre outros (RAMOS, 2011; SILVA, 2019).

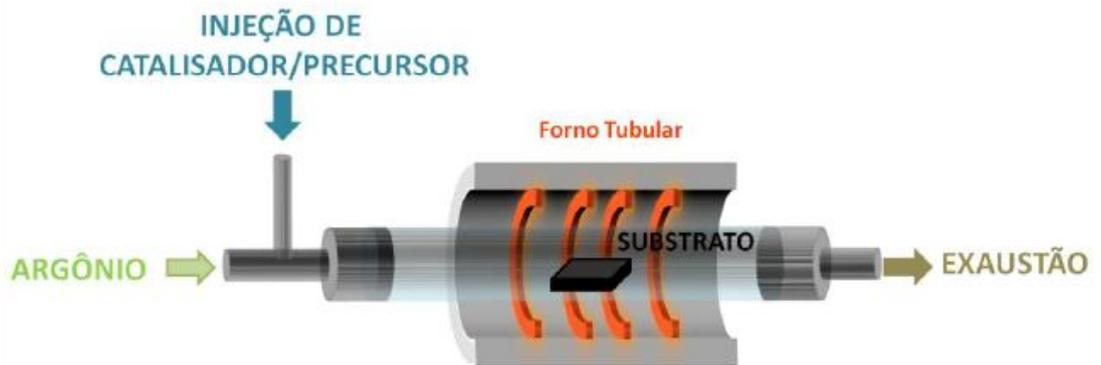
Em relação a microestrutura dos filmes sintetizados, existem duas possibilidades quando crescidos por meio do CVD que são um crescimento

aleatório na distribuição dos filmes ou um crescimento verticalmente alinhado, o que depende exclusivamente do grau de alinhamento dos nanotubos (PINHEIRO, 2020). Sendo essa morfologia favorecida principalmente pelo método de CVD assistido por plasma de micro-ondas que é uma das duas variações (ao lado do CVD térmico) mais utilizados pelo grupo dessa pesquisa.

Iniciando pelo CVD térmico que é o método mais popular na produção de nanotubos atualmente, é feita a decomposição térmica dos hidrocarbonetos em altas temperaturas na presença de partículas metálicas catalisadoras fazendo com que sua parte decomposta seja depositada sobre o substrato.

Esse método utiliza um reator tubular (Figura 2.2) para vaporização tanto do precursor quanto do catalisador em algumas ocasiões, após a formação das nanoestruturas sobre as partículas catalisadoras as amostras são resfriadas e recolhidas (SILVA, 2019).

Figura 2.2 – Esquema do reator de CVD Térmico



Fonte: Amanda Araújo Silva, 2019

A segunda variação do método consiste na utilização de um campo elétrico para dissociação das partículas do hidrocarboneto gasoso, onde pode ocorrer a ionização formando um plasma constituído de íons, elétrons e átomos que não foram ionizados. O hidrocarboneto dissociado é depositado sobre as partículas catalisadoras (ANTUNES, 2007; SILVA, 2019).

## 2.3. Métodos de deposição dos catalisadores

A formação de carbono sólido pelo método CVD é um processo catalítico, ou seja, é necessário a utilização de partículas nanométricas do material catalisador, geralmente de metais de transição, no substrato para que os produtos da deposição química sejam de fato NTCs e não qualquer outro tipo de estruturas de carbono do tipo  $sp^2$  (como fuligem ou carbono pirolítico) (ANTUNES, 2007; SILVA, 2019). Por esse motivo, o método de deposição das partículas catalisadoras, o qual interfere diretamente no tamanho das nanopartículas, é determinante na qualidade, densidade e morfologia dos nanotubos de carbono.

Dentre diversos métodos de deposição, existem duas vertentes muito utilizadas para o estudo do crescimento de nanotubos de carbono via CVD: As técnicas de CSD (*chemical solution deposition*), que são técnicas baseadas em uma solução precursora para formação de filmes finos, como o *dip coating* e o *spin coating* e as técnicas de PVD (*physical vapor deposition*), que são técnicas de deposição física em fase vapor, caso do sputtering.

### 2.3.1 Dip Coating

O dip coating é muito utilizado em pesquisa e desenvolvimento (P&D) devido a sua simplicidade para o preparo de filmes finos em várias áreas de aplicação. No entanto, a técnica apresenta algumas desvantagens como dificuldade de molhar de forma homogênea o substrato especialmente quando são utilizados solventes de alta tensão superficial (GROSSO, 2011). A técnica basicamente consiste na imersão do substrato na solução precursora que formará o filme e para que se obtenha um bom controle da espessura um equipamento auxilia no controle da velocidade, um dos parâmetros cruciais. O controle é realizado através (ver Figura 2.3) da velocidade de imersão do substrato na solução, no tempo de imersão, na temperatura da solução e na atmosfera do processo.

Figura 2.3 – Esquema ilustrativo dos parâmetros críticos do processo de *dip coating*.



Fonte: Kakael,2019 modificado

O processo pode ser dividido em 5 etapas: A etapa de imersão, início (tempo que o substrato está imerso), deposição (retirada do substrato da solução), drenagem (retirada do excesso da solução) e a evaporação (formação do filme). (KAKAEL,2019)

### **2.3.2 Spin Coating**

A técnica *Spin coating* utiliza um equipamento o qual rotaciona o substrato enquanto a solução é gotejada no centro do substrato. A velocidade de rotação deve ser constante sendo a responsável pelo espalhamento do excesso de solução gotejada, resultando na formação de um filme relativamente uniforme.

Assim como o *Dip Coating*, esse processo também possui parâmetros críticos fundamentais que impactam diretamente na espessura e uniformidade do filme formado, entre eles estão a concentração da solução, a velocidade de rotação do equipamento, a viscosidade cinética da solução entre outros (KAKAEL,2019).

### **2.3.3 Sputtering**

O sputtering é um dos métodos de revestimento de superfície em estado gasoso mais comuns em relação aos processos PVD. Possui um controle rigoroso das características dos filmes depositados como a espessura, composição química, uniformidade do filme depositado (crucial para formação de nanopartículas menores e estáveis) (ANTUNES, 2007; SILVA, 2019) e contaminação por outras partículas. A técnica envolve as partículas que são arrancadas fisicamente pelo impacto de íons e como vapor se deslocam até a superfície do substrato se condensando como um filme fino. O processo pode ser utilizado com auxílio de plasma e obtém um alto controle do ambiente a baixa pressão (Tatsch,2000).

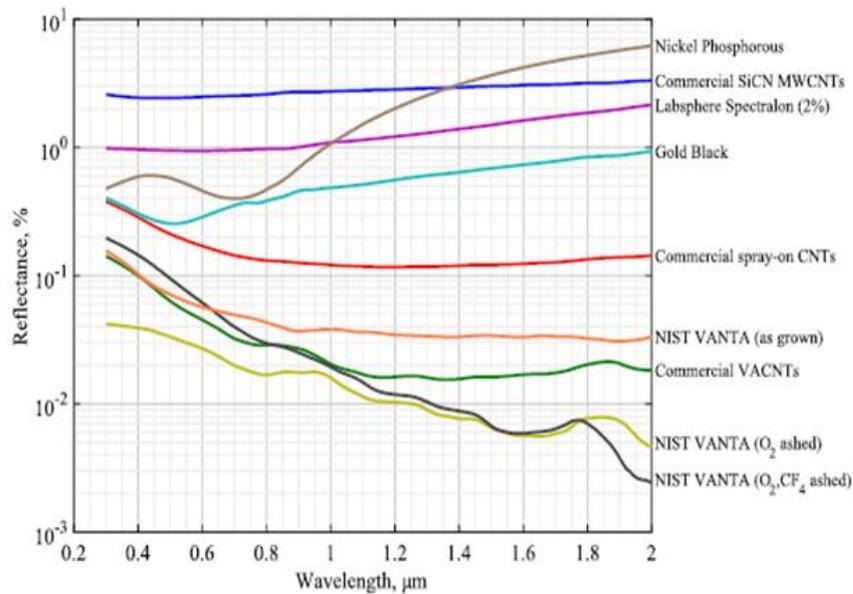
### **2.4. Absorbância/Refletância dos nanotubos de carbono**

Quando a radiação eletromagnética interage com algum tipo de superfície, um conjunto de propriedades do feixe podem ser alteradas, como a intensidade, direção, polarização e fase. A energia que atinge uma superfície pode ser refletida, absorvida ou transmitida, de forma que a somatória dessas frações totalize uma unidade.

A radiação refletida depende da interação entre o feixe incidente e a superfície sendo os principais fatores as características da radiação, o ângulo de incidência e as características da matéria (superfície). Isso implica no espalhamento da radiação que é dependente da relação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética e da rugosidade da superfície (CARLESSO, F. et al., 2020)

Seguindo esse raciocínio observa-se que algumas características morfológicas dos nanotubos de carbono como a densidade, a altura e o grau de alinhamento impactam na refletância desse material. Como demonstrado por Lehman et al., (2018) na Figura 2.4, a comparação das medidas de refletância entre VANTAs e outros tipos de estruturas na mesma faixa de comprimento de onda.

Figura 2.4 – Comparação da refletância em função do comprimento de onda para vários materiais absorvedores.



Fonte: LEHMAN ET AL,2018

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparo das amostras

##### 3.1.1 Preparo do substrato

A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi o substrato utilizado devido a maior disponibilidade do material no grupo, assim sendo uma alternativa viável para os testes de síntese de NTCs que antecedem as futuras deposições uma vez que as etapas de processo e substrato do sensor compacto ainda estão em fase de definição.

Na primeira etapa os substratos foram cortados (25 mm x 25 mm) devido às limitações de tamanho do forno. O processo constituiu na utilização de um riscador (Ponta Videia) para fazer alguns riscos guia e posterior corte com disco diamantado. Na prática foi aplicada uma pressão nesse risco até o rompimento. Alguns testes preliminares também foram realizados com amostras de área menor (5 mm x 5 mm) cortadas utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. Posteriormente os substratos foram lavados em água corrente seguido por limpeza em acetona em banho em ultrassom durante 15 min.

## **3.2. Deposição do catalisador**

### **3.2.1 Deposição do catalisador a partir de solução**

#### **3.2.1.1 Gotejamento**

Uma solução contendo os catalisadores foi gotejada nos substratos previamente limpos simplificando o método *dip coating*. Foi utilizada uma solução composta de 0,25 g de Nitrato de Ferro III com 0,09 g de Cloreto de Cobalto II diluídos em 50 mL de etanol, resultando em uma solução com concentração de 6,8 g/L. O gotejamento foi realizado com auxílio de uma pipeta e posteriormente secado em uma estufa convencional. O processo é repetido diversas vezes até a solução remanescente estar da forma mais homogênea possível.

#### **3.1.1.2 Spin coating**

Consistiu-se na utilização de um *spinner* movido a uma fonte de tensão. A mesma solução catalisadora utilizada no método de gotejamento foi inserida com o auxílio de uma pipeta conta gotas durante a realização do giro do equipamento. Foi necessário fixar a amostra no *spinner* para que ela não se deslocasse durante o movimento.

### **3.2.2 CVDT**

Testes envolvendo o CVDT foram realizados, porém como método de deposição de catalisadores. O intuito do experimento seria depositar os nanotubos de carbono da mesma forma descrita utilizando o reator tubular, porém visando posteriormente a remoção do filme de nanotubos de carbono para aproveitamento das partículas catalisadoras deixadas no processo de crescimento CVDT. Um novo crescimento através do reator de plasma foi requerido, com o objetivo de utilizar as propriedades de seu campo eletromagnético para síntese de nanotubos verticalmente alinhados. O procedimento foi dividido em 3 etapas:

- Preparo das amostras

- Uso de catalisadores flutuantes, isto é, apropria-se da alta temperatura do processo para adicionar uma solução líquida que contenha os metais de transição que originarão as nanopartículas catalisadoras e o precursor que é a fonte de carbono, evaporando ao ser inserida no reator. A adição é através de uma mangueira ligada a uma pipeta volumétrica, feita adicionando 0,3 mL a cada 30 segundos (total de 15 minutos de duração).
- Retirada dos nanotubos depositados com o processo utilizado no próprio procedimento de limpeza do reator realizado através da inserção de ar comprimido (contém oxigênio).
- Crescimento dos nanotubos na amostra remanescente através do método de MWCVD a fim de adquirir uma morfologia de nanotubos alinhados.

### **3.2.3 Sputtering**

A deposição feita através do sputtering parte do Laboratório Associado de Plasma utilizando uma potência de aproximadamente 35 W e uma pressão de  $3,2 \cdot 10^{-2}$  mBar. O alvo precursor das partículas catalisadora utilizadas foi aço inoxidável com 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Utilizou-se uma taxa de deposição de 5 nm/min.

## **3.3 Síntese dos nanotubos de carbono**

### **3.2.1 Síntese dos nanotubos de carbono por CVDT**

O procedimento foi realizado em um reator (forno) convencional localizado sobre trilhos para facilitação do movimento do mesmo, nele existe um tubo de quartzo onde os substratos são alocados. O processo é realizado a pressão ambiente e climatizado por gás de argônio a 200 sccm para evitar a presença de moléculas indesejadas no processo, oxigênio principalmente.

O processo é realizado em 4 etapas:

- Aquecimento do forno, primeiramente, localizado fora da região onde a amostra é colocada. O forno é aquecido até alcançar a temperatura utilizada no crescimento, ou seja, 850°C.
- O forno foi movido através dos trilhos para a região do tubo de quartzo que contém as amostras. Aguarda-se atingir novamente a temperatura desejada na região.
- A deposição dos nanotubos ocorre com a liberação da solução catalisadora, especificamente nesse processo é utilizado um método de catalisador flutuante, isto é, a solução catalisadora e o precursor são juntamente adicionados como uma solução líquida durante o procedimento de forma que com a temperatura essa solução passe para forma gasosa. A solução consistiu de 10,5 g de cânfora e 2,0 g de Ferroceno ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) diluídos em 50 mL hexano totalizando a concentração de 250 g/L. Liberados no reator tubular a uma taxa de 0,3 mL a cada 30 segundos (durante 15 minutos).
- Por fim, é mantida a temperatura do forno por cerca de 5 minutos após o desligamento do fluxo de argônio. Quando a temperatura atingiu valores menores de 100°C foram retiradas as amostras.

### **3.2.2 Síntese dos nanotubos de carbono por MWCVD**

O crescimento no CVD assistido por plasma (Figura 3.1) contou com um reator constituído por uma câmara cilíndrica de alumínio anodizado com diâmetro interno de 108 mm acoplada a um magnetron de forno de cozinha de no máximo 1,5 kW de potência.

Figura 3.1 – Reator de produção de NTCs por MWCVD



Fonte: Autor

Esse reator ainda possui um sistema de aquecimento através de um filamento de molibdênio que recebe uma corrente elétrica proveniente de uma fonte de voltagem, onde foram usualmente utilizados em média 60 Ampères de corrente.

O processo de crescimento de constituiu em 2 etapas principais:

- A primeira é a etapa de pré-tratamento responsável pelas reações químicas com a solução catalisadora que visaram formar como produto as nanopartículas ou nano ilhas. Todos os métodos de deposição das soluções catalisadoras citados na seção 3.1.2 desse artigo foram testados em substratos de alumina. Os parâmetros utilizados foram de 700°C de temperatura, mantendo a câmara a 30 Torr de pressão. O fluxo de gases utilizados nessa etapa foram 90 sccm de hidrogênio e 10 sccm de nitrogênio. O tempo utilizado para o procedimento citado foi de 5 minutos contados a partir do momento em que os parâmetros citados foram alcançados.
- A segunda etapa constituiu o crescimento de nanotubos de carbono, que manteve todos os parâmetros da etapa supracitada e contou com a utilização de um fluxo de 14 sccm de metano ( $\text{CH}_4$ ) ligado durante 1 minuto de duração.

### **3.4 Técnicas de caracterização**

Conforme visto na seção 2.4, a morfologia dos nanotubos de carbono impacta diretamente em suas propriedades de absorvância. Portanto é necessário que sejam utilizadas técnicas de caracterização que relatem não só informações sobre suas propriedades ópticas, como também se faz necessário o uso de equipamentos que possibilitem a análise de morfologia, estrutura e cristalinidade dos materiais sintetizados.

#### **3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura – *Field Emission Gun* (MEV-FEG)**

O estudo morfológico das amostras foi realizado utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com emissão de campo (*Field Emission Gun – FEG*) da Tescan modelo Mira 3 instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE).

#### **3.4.2 Espectroscopia Raman**

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se um equipamento LabRam. A energia de excitação do laser utilizada foi de 2,41 eV, e corresponde ao comprimento de onda de 514,5. As aquisições foram feitas utilizando 3 acumulações em 30 segundos.

#### **3.4.3 Espectrofotômetro**

A refletância total foi mensurada utilizando um espectrofotômetro, U-3501 da HITACHI, na região espectral de 250 a 850 nm sendo o intervalo de varredura de 2 nm. Para as medias de refletância das amostras planas foi acoplado ao espectrofotômetro um módulo contendo uma esfera integradora. Nas medidas de 250 a 370 nm foi utilizada uma lâmpada de deutério e na faixa de 370 a 850 nm uma lâmpada halógena.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Preparo das Amostras

Os substratos cortados e limpos estão apresentados na Figura 4.1. As amostras foram cortadas com medidas de 25 mm x 25 mm e com 5 mm x 5mm.

Figura 4.1 – Substrato de alumina.



Fonte: Autor

### 4.2. Síntese dos nanotubos de carbono por MWCVD

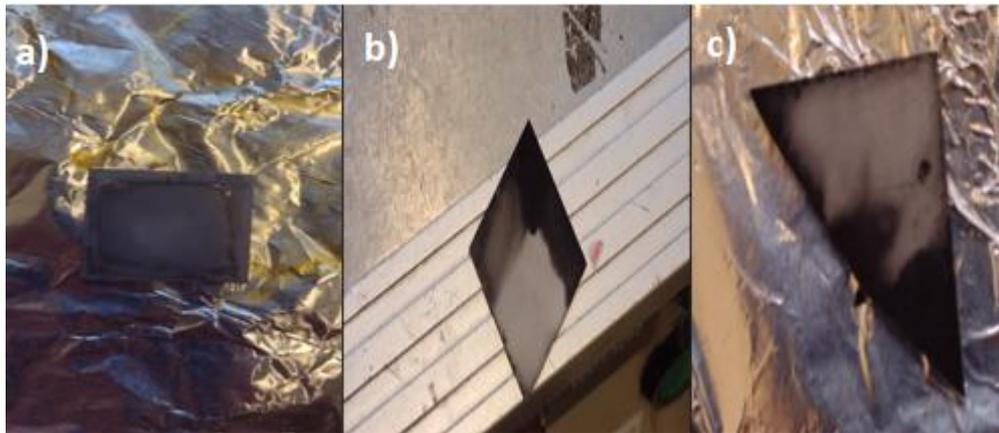
#### 4.2.1 Deposição do catalisador a partir de solução: gotejamento

Alguns dos parâmetros importantes como espalhamento uniforme da solução e tempo de vaporização são difíceis de serem controlados resultando em uma baixa repetitividade, que foi visada através da observação do comportamento da solução catalisadora durante o processo. Os primeiros testes executados foram feitos utilizando o método de deposição de catalisador por gotejamento e o reator de MWCVD, variando a temperatura, porém mantendo os parâmetros de fluxos de gases citados nos materiais e métodos. Foram testadas temperaturas de 500 a 800 °C. Algumas das amostras foram quebradas a mão por se tratar apenas de testes preliminares necessários para encontrar parâmetros que possuíssem uma boa repetição de resultados.

A Figura 4.2 mostra as amostras crescidas a 500°C, 600°C e 700°C (da esquerda para a direita), a falta de uniformidade demonstrou a necessidade de outro método de deposição, porém já foi possível concluir que que temperatura

inferiores a 600°C foram insuficientes para o processo de crescimento de NTCs. Nos testes preliminares, macroscopicamente, já foi possível constatar uma ausência de resultados positivos na uniformidade dos NTC.

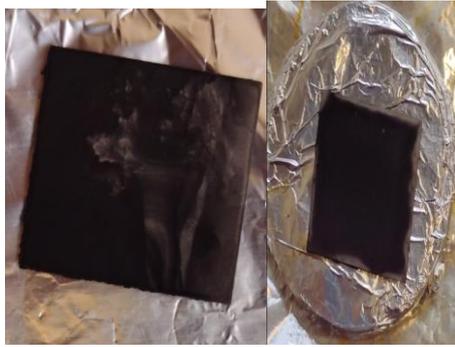
Figura 4.2 – Amostras obtidas nos testes preliminares no reator de MWCV com deposição por gotejamento; crescidas a: 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c).



Fonte: Autor

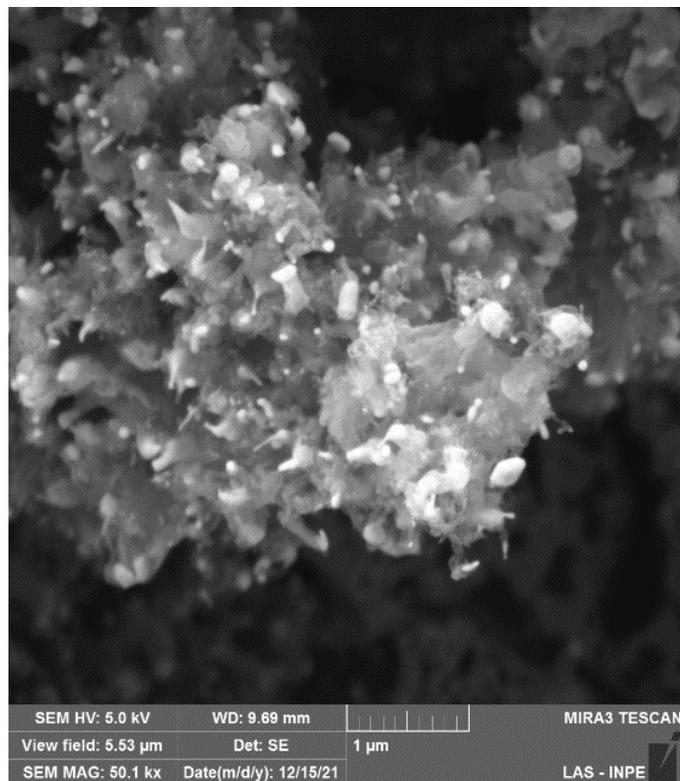
As amostras sintetizadas com o mesmo procedimento, porém em temperaturas entre 700 °C e 800°C, demonstraram macroscopicamente uma maior densidade de nanotubos, e cor mais escuras, porém ainda pouco uniformes (Figura 4.3). Através da microscopia apresentada na Figura 4.4, é possível ver a formação de nanotubos de carbono do tipo ponta, no entanto, estão com uma morfologia muito distante do alinhamento e apresentam muito carbono amorfo em toda sua extensão.

Figura 4.3 – Amostras obtidas nos testes no reator de MWCV crescidas entre 700° e 800°C



Fonte: Autor

Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura 50 Kx de magnitude.



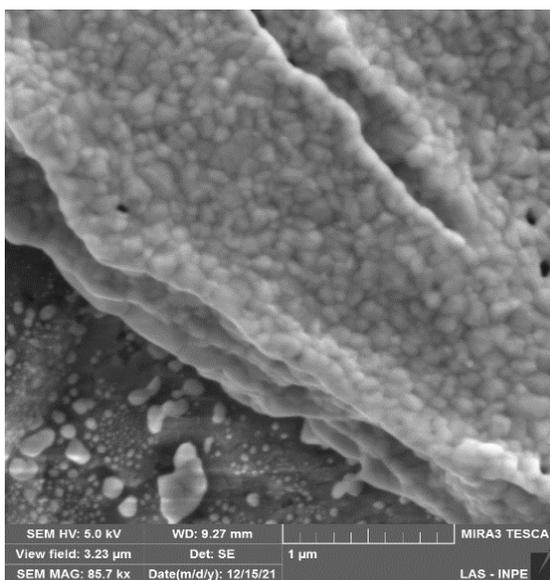
Fonte: Autor

Os últimos resultados demonstraram a necessidade de um estudo relacionado ao filme de nanopartículas remanescente no substrato. Esse estudo foi realizado através de uma amostra que passou pelas etapas do gotejamento e

pré-tratamento, porém não foi submetida ao processo de crescimento de NTCs (não foi utilizado a etapa com o gás metano).

A análise da morfologia desta amostra supracitada (Figura 4.5), demonstrou nanopartículas excessivamente grandes (em média 100nm), evidenciando uma concentração de Ferro alta, que criava filmes quase contínuos não possibilitando um bom crescimento dos nanotubos. Foram testadas outras amostras com soluções mais diluídas do gotejamento, porém os resultados não se mostraram diferentes já que não é possível obter controle sobre parâmetros essenciais como o volume da solução depositada na amostra, portanto o método de gotejamento não se mostrou indicado, mas permitiu concluir que a faixa de temperatura para os crescimentos deve se manter entre 600° e 800°C (podendo ser realizadas em temperaturas maiores que não ultrapassem o limite do reator ou de fusão do substrato) e que os parâmetros de tempo de pré-tratamento, crescimento, pressão e fluxo dos gases utilizados são adequados.

Figura 4.5 – Microscopia eletrônica das nanopartículas catalisadoras com 85 Kx de magnitude.



Fonte: Autor

#### 4.1.2 Deposição do catalisador a partir de solução: *spin coating*

Os resultados obtidos nesse trabalho não foram diferentes para os testes executados com a deposição de catalisadores utilizando o equipamento de *spin coating*, quando comparados simplesmente com o gotejamento.

Foram feitos testes com 2 amostras (Figura 4.6), utilizando temperaturas diferentes (600°C e 800°C), porém o resultado não se mostrou diferente. Possivelmente a falta de controle das RPM do equipamento e a baixo volume de solução depositada sobre a amostra durante o processo impacta de forma a inviabilizar o procedimento com o equipamento utilizado para os requisitos e parâmetros utilizados neste trabalho.

Figura 4.6– Imagem das amostras crescidas através no reator de MWCV e método de deposição do catalisador por *spin coating*.

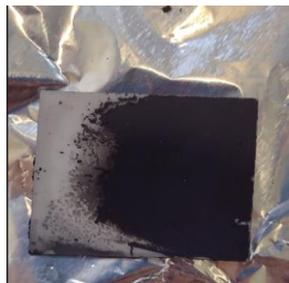


Fonte: Autor

#### **4.1.3 Catalisador depositado por deposição química da fase vapor**

O sistema de deposição de NTCS por CVDT foi utilizado para analisar a viabilidade de obter o catalisador por deposição química da fase vapor conforme o procedimento e parâmetros descrito na seção 3.2.2, exceto pela temperatura do reator que MWCVD fixada (800°C) para observação e estudo da variação apenas do método de deposição da solução catalisadora e como este impacta sobre as amostras. As amostras sintetizadas podem ser visualizadas na Figura 4.7.

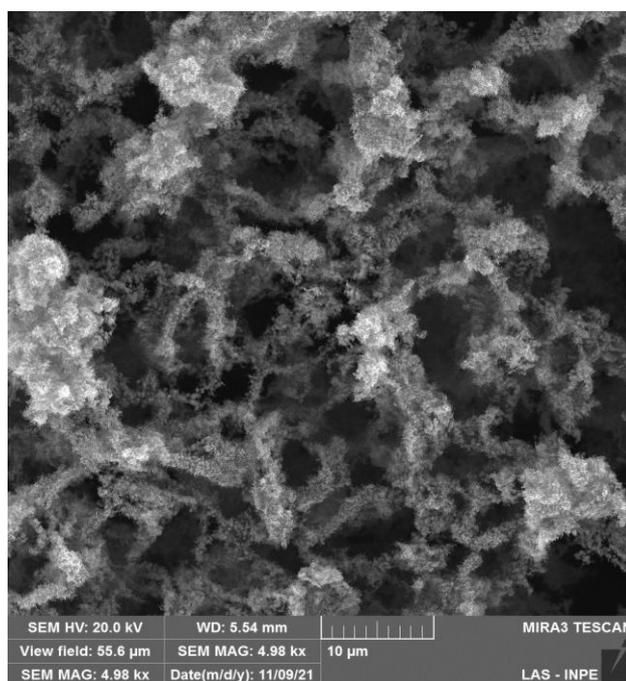
Figura 4.7 – Amostra sintetizada por MWCVD com método de deposição do catalisador por CVDT.



Fonte: Autor

A mostra mostrou um crescimento não uniforme e insuficiente. Não foi possível também identificação de nanotubos de carbono em sua morfologia pela análise do MEV-FEG (Figura 4.8), é possível apenas identificação de carbono amorfo. Concluiu-se através disso que o pré-tratamento não era necessário para esse experimento, já que as nanopartículas já são formadas no processo de CVDT. porém como o filme depositado mostrou pouca aderência com o substrato (o que não ocorreu com as outras amostras até o momento) esse método de deposição dos catalisadores foi descartado. Apesar da magnitude, em nenhuma magnificação foi possível identificar formação de nanotubos, sendo essa microscopia utilizada por mostrar um panorama geral o filme depositado.

Figura 4.8 – Microscopia eletrônica do filme sintetizado por MWCVD e deposição por CVDT com 5Kx de magnitude.



Fonte: Autor

#### 4.1.4 Catalisador depositado por Sputtering

O filme de partículas catalisadora utilizando o método de sputtering teve o tempo de deposição de 1 minuto (estimando-se um filme de 5 nm considerando a taxa de deposição de 5 nm/minuto). O processo de deposição dos nanotubos de carbono posterior foi feito mantendo os parâmetros de temperatura, pressão, fluxo de gases e tempo de pré-tratamento/crescimento manteve sua superfície de cor “metalizada”, o que significa que o procedimento não apresentou crescimento de nanotubos de carbono (Figura 4.9).

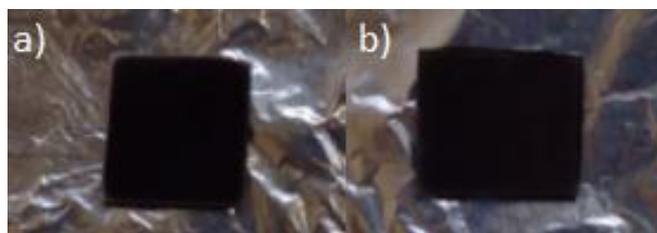
Figura 4.9 – Amostra utilizando o método de deposição do catalisador Sputtering (1 minuto de deposição).



Fonte: Autor

Concluiu-se a partir desse resultado que o filme depositado era excessivamente fino demonstrando a necessidade de um tempo de deposição maior do catalisador. Assim, foram realizados crescimentos de 3 e 5 minutos conforme ilustra a Figura 4.10.

Figura 4.10 – Amostras de NTC sintetizadas por MWCVD com método de deposição do catalisador por Sputtering. Na amostra A o tempo de deposição do catalisador foi de 3 minutos, enquanto a amostra B foi de 5 minutos.

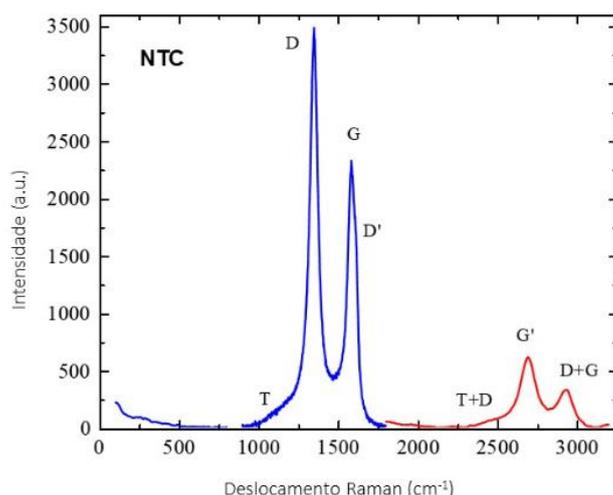


Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios quando comparados ao demais testes utilizados, os filmes depositados apresentaram boa uniformidade e coloração mais escura que as demais amostras citadas sendo assim utilizadas para a análise de refletância e espectroscopia Raman. O experimento feito a partir da deposição de 5 minutos de duração teve sua coloração levemente mais clara que a amostra de 3 minutos. A espessura do filme dos catalisadores obtidas na deposição de 5 minutos foi superior ao necessário, descartando, assim deposições do catalisado superiores a 3 minutos.

### 4.3. Espectroscopia Raman

A análise via espectroscopia Raman nas amostras mais uniforme é observada na Figura 4.11. Apesar da coloração preta e bons resultados visuais macroscopicamente foi possível observar uma grande quantidade de defeitos estruturais identificados a partir da altura da banda D ( $\pm 1350\text{ cm}^{-1}$ ). Como é possível observar a banda D está muito mais alta do que a banda G ( $\pm 1580\text{ cm}^{-1}$ ), sendo que para estruturas de nanotubos de carbono é esperado um valor da razão de ID/IG próximo a 1. Isso pode ser explicado pela falta de cristalinidade das estruturas formadas, devido a presença de impurezas e carbono amorfo, o fato de existir um “ombro” do lado esquerdo da banda D (próximo a  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) reforça a existência dessas estruturas de carbono amorfo.

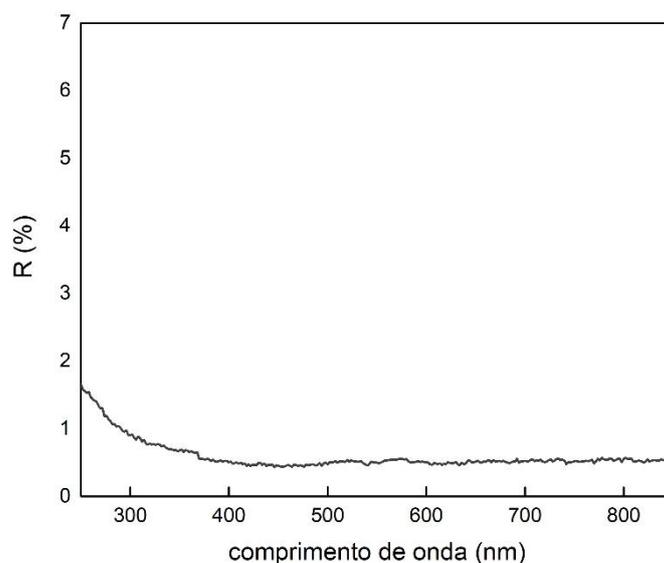
Figura 4.11 - Espectros de primeira (azul) e segunda (vermelho) ordem das amostras crescidas por MWCVD com deposição de catalisadores por sputtering, com comprimento de onda utilizado na excitação de 514 nm.



#### 4.4. Refletância

A Figura 4.11 mostra a refletância dos nanotubos de carbono. Os resultados de refletância em ordem de grandeza similar com os dados observados para o *commercial spray-on CNTs* mostrado na Figura 2.4. No entanto, na região para comprimentos de onda menores que 350 nm houve um aumento da refletância. Considerando a os dados de refletância obtidos na revisão da literatura e a morfologia nanotubos de carbono obtidos até momento, observa-se um excelente potencial para reduzir significativamente a refletância.

Figura 4.12 - Refletância total (%R) em função do comprimento de onda dos NTCs.



## **Conclusão**

Ao analisar os resultados e as discussões geradas durante o relatório é possível concluir que conforme previsto pelo estudo bibliográfico o crescimento dos nanotubos de carbono no processo CVD térmico normalmente ocorre com maiores espessuras e densidades, no entanto, não é possível observar um grau de alinhamento satisfatório, características melhor observada durante os crescimentos no reator de CVD assistido por plasma de microondas (MWCVD).

Diante dos resultados dos testes dos métodos de deposição em MWCVD para substratos de alumina é possível concluir que o método mais indicado dentre os testados para deposição da solução catalisadora foi a deposição por Sputtering, utilizando no máximo 3 minutos de processo. Já que assim garantiu maior uniformidade e coloração mais escura quando comparado as demais amostras sintetizadas por outros métodos.

Através das análises de espectroscopia Raman foi possível observar falta de cristalinidade, explicada pela presença de impurezas e grande quantidade de carbono amorfo no crescimento. É possível que os fatores determinantes para a existência dessas estruturas sejam ou uma temperatura insuficiente durante os processos de pré-tratamento e deposição, exigindo futuramente testes com temperaturas superiores, ou fato da utilização de um alvo de aço inoxidável, que pode gerar partículas catalisadoras de diferentes elementos, o que indica a necessidade de testes com a deposição no Sputtering utilizando alvos puros como por exemplo de níquel.

Ainda em continuidade a este projeto é possível a partir dessa etapa fixar os parâmetros de deposição da solução catalisadora e observar melhor as influências dos outros parâmetros críticos para os processos tais quais a temperatura, o substrato utilizado e o fluxo dos gases envolvidos no pré-tratamento e crescimento. Como também fazer a caracterização de suas respectivas refletâncias.

## Referências Bibliográficas

ANTUNES, E. F. *Estudo de Nanotubos de Carbono como Fonte de Elétron na Geração de Plasma*. 2007. 193 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais –, 2007.

CARLESSO, F. et al. *Physical and Optical Properties of Ultra-black Nickel-Phosphorus for a Total Solar Irradiance Measurement*. *Astrophysical Journal, Supplement Series*, v. 248, n. 1, 2020.

CARLESSO, FRANCIELE et al. *Design, Implementation and Characterization of Cavity for Absolute Radiometer*. *Frontiers in Physics*, v. 9, p. 52, 2021. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2021.598490>>.

HARBER, D. M. et al. *Compact total irradiance monitor flight demonstration*. n. August, p. 12, 2019.

KAKAEI, Karim; ESRAFILI, Mehdi D.; EHSANI, Ali. *Graphene and anticorrosive properties*. In: **Interface science and technology**. Elsevier, 2019. p. 303-337.y

KOPP, G.; LAWRENCE, G. *The Total Irradiance Monitor (TIM): Instrument design. The Solar Radiation and Climate Experiment (SORCE): Mission Description and Early Results*, p. 91–109, 2005.

LEHMAN, J. et al. *Carbon nanotube-based black coatings*. *Applied Physics Reviews*, v. 5, n. 1, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5009190>>.

PINHEIRO, R. A. *SUPER-HIDROFÓBICAS PARA COLETORES DE ÁGUA DA ATMOSFERA A PARTIR DO NANOCOMPÓSITO VACNT*. 2020. 109 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2020.

RAMOS, S. C. *Controle da Molhabilidade de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados*. 2011. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-INPE, 2011.

SILVA, A. *Estudo da otimização da área eletroquímica ativa dos nanocompositos CNT-GO e sua aplicação como supercapacitores e em deionização capacitiva*. 2019. 188 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2019.

TATSCH, Peter J. *Deposição de filmes finos*. V **Oficina de Microeletrônica**, p. 22, 2000.

YUNG, C. S. et al. *Plasma modification of vertically aligned carbon nanotubes: Superhydrophobic surfaces with ultra-low reflectance*. *Carbon*, v. 127, p. 195–201, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317310953>>.

GROSSO, D. *How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation*. *Journal of Materials Chemistry*. J. Mater. Chem. 21, 17033, 2011.