

# PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Moema Martins

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro Março de 2010

# PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES SELETIVAS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Moema Martins

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

Prof. Marco Cremona, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL MARÇO DE 2010

## Martins, Moema

Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares/ Moema Martins. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

X, 75 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 72-73.

Energia Solar. 2. Superfícies Seletivas. 3.
Magnetron Sputtering. I. Simão, Renata Antoun. II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III.
Titulo.

"Everything that happens in the world is the expression of flow of energy in one of its forms."

Dr. Golam Mowla Choudhury, 2002.

À minha família.

## <u>Agradecimentos</u>

À Renata, pela orientação neste mestrado e pela amizade de tantos anos.

Ao Achete, pela ajuda no Inmetro e no PEMM, pelas dicas e pela amizade.

Ao pessoal do Inmetro Cristiano, Daniel, Sandra, Suzana e Welber, pela grande ajuda na utilização dos equipamentos e por todas as dicas.

Aos nossos técnicos Jackson e Heleno por toda a força e dedicação fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos Márcia, Tatá, Cris, Helena, Vânia, Luiz, Marcus, Nando, Mônica e Marta, que me acompanham em conversas científicas e momentos de grande descontração desde a Iniciação Científica.

Aos colegas de laboratório nestes dois anos, Assef, Mauro, Daniel, Suzana, Bianca, Anastácia, Érico e Raul, pela companhia de trabalho nos três turnos e pela amizade.

Aos colegas de mestrado, em especial ao Victor e ao Gabriel, pela companhia e pela amizade durante o as várias fases do nosso mestrado.

Ao Arthur, pela companhia e apoio durante este mestrado, em especial nos últimos meses.

À minha mãe, meu pai, minha irmã e toda a minha família, pelas palavras carinhosas de incentivo, pela confiança e pela super torcida.

Ao CNPQ e à FAPERJ, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## PRODUÇÃO SUPERFÍCIES SELETIVAS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Moema Martins

Março/2010

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho descreve o desenvolvimento de um processo para deposição de superfícies opticamente seletivas por magnetron sputtering. Tal processo se dá a partir de dois canhões com alvos voltados para cima e com aplicação de rotação do substrato, imergindo-o sequencialmente nos plasmas gerados. Para obtenção de co-deposição neste sistema, é efetuado ajuste da velocidade de rotação dos substratos e ajuste das potências, sendo obtida a deposição de menos de uma monocamada de cada material alvo por volta. Utilizando este processo, foi produzida uma série de filmes com composição gradual de Ti e SiO<sub>2</sub>, cujas propriedades ópticas, morfológicas e químicas foram analisadas por perfilometria, espectrofotometria, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados das análises indicam a formação de um nanocompósito com propriedades ópticas comparáveis às de produtos comerciais, o que torna as superfícies produzidas fortes candidatas para aplicação em coletores solares de alta eficiência.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## SELECTIVE SURFACES PRODUCTION BY MAGNETRON SPUTTERING FOR SOLAR COLLECTORS APPLICATION

Moema Martins

March/2010

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work describes the development of a process for the deposition of optically selective surfaces via magnetron sputtering. This process is based on two sputtering guns with its targets facing up and substrate rotation, having the substrates sequentially immerged in the generated plasmas. To achieve co-deposition in this system, the rotation speed and the power applied to the sputtering guns are adjusted so that less than one monolayer is deposited per cycle. Using this process, a series of gradual composition Ti and SiO<sub>2</sub> films were produced and its optical, morphological and chemical properties were analyzed by profilometry, light spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning and transmission electron microscopies. Results indicate that a nanocomposite is formed and the optical properties are comparable to commercial products, making the selective surfaces produced strong candidates for application in high efficiency solar collectors.

# <u>Sumário</u>

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Objetivos do Trabalho	5
Capítulo 3. Fundamentação Teórica	6
3.1. Radiação: Processos e Propriedades	6
Irradiação, Absorção, Reflexão e Transmissão	6
Emissão	_ 7
Refração	_ 9
3.2. Superfícies Seletivas	_ 11
A Camada Antirrefletiva (AR)	_ 14
3.3. Cermets	_ 15
3.4. Deposição de Filmes Finos por Sputtering	_ 17
Capítulo 4. Revisão da Literatura	21
4.1. Trabalhos Científicos	_ 21
4.2. Patentes	_ 29
4.3. Comparação entre os Trabalhos	_ 32
Capítulo 5. Instrumentação e Métodos	33
5.1. Sistema de Deposição	_ 33
Breve Caracterização do Sistema de Deposição Inicial	_ 33
Adaptação do Sistema de Deposição	_ 34
Equipamentos	34
Distância Alvo-Substrato	36
Sistema de Controle	36
5.2. Deposição dos Filmes	_ 38
Substratos	_ 38
5.3. Caracterização dos Filmes	_ 40
Perfilometria	_ 40
Espectroscopia em Infravermelho – FTIR	_ 40
Espectroscopia em Ultra-Violeta, Visível e Infravermelho Próximo – UVVisNIR _	_ 41
Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	_ 41
Feixe de Íons Focalizado – FIB	_ 42
Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS	_ 44
Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	_ 45

Capítulo 6. Resultados e Discussões	47
6.1. Sistema de Deposição	47
Qualidade dos Dados Registrados pelo Sistema de Controle	47
Uniformidade de Deposição a Partir dos Alvos	49
6.2. Determinação dos Materiais Utilizados na Produção das Superfícies Seleti	vas
Propriedades Ópticas das Bases Metálicas	_ <b>51</b>
Propriedades Ópticas de Filmes Compósitos a Base de Ni e Ti	52
6.3. Deposição de uma Série de Compósitos a Base de Ti e SiO <sub>2</sub>	_ 56
Determinação das Taxas de Deposição de Ti e SiO <sub>2</sub>	56
Deposição dos Filmes	57
6.4. Caracterização dos Filmes Compósitos a Base de Ti e SiO <sub>2</sub>	_ 59
Análise Óptica	59
Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	61
Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS	61
Microscopia Eletrônica de Transmissão	63
Análise Morfológica	63
Análise Química	64
Nanocristais?	68
Capítulo 7. Conclusões	70
Capítulo 8. Sugestões para Trabalhos Futuros	71
Referências	72
Anexos	74
Resumo Publicado nos Anais da Conferência Internacional ICAM 2009	74
Resumo Publicado nos Anais da Conferência Internacional NANOSMAT 2009 _	75

### CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar vem sendo apontada pela comunidade científica como o principal agente de degradação ambiental do planeta. As mudanças climáticas ocorridas nas últimas décadas vêm sendo atribuídas ao aumento das emissões de poluentes na atmosfera oriundos das atividades humanas, em níveis capazes de provocar alterações em escala mundial.

Baseada na utilização de combustíveis fósseis, a geração de energia é uma das atividades responsáveis pela maior parte das emissões destes poluentes. O desenvolvimento de novas tecnologias para utilização eficaz de fontes alternativas de energia é hoje uma necessidade reconhecida globalmente. As principais fontes renováveis de energia utilizadas pelo homem são hidráulica, biomassa, solar, eólica, geotérmica e, em menor escala, energia das ondas e das marés.

A energia solar é utilizada pelo homem para geração de eletricidade, através de conversão fotovoltaica, e para geração de calor, por conversão fototérmica.

A utilização fototérmica da energia solar envolve tipicamente um sistema de aquecimento para produção de água quente ou aquecimento interno de ambientes. A utilização da energia solar pelo homem para o aquecimento de água é muito antiga e a primeira patente de um equipamento para este fim data de 1891. Um folheto de propaganda do produto é apresentado na Figura 1-1.



Figura 1-1: Folheto de propaganda do primeiro coletor solar patenteado.

A parte principal do sistema de aquecimento solar é o coletor solar. Para a utilização efetiva da energia solar, a absorção da radiação incidente deve ser maximizada e as perdas térmicas condutivas, convectivas e radiativas devem ser minimizadas. A configuração mais simples de um coletor solar é a do tipo painel plano, que consiste em uma caixa com topo de vidro e base termicamente isolada, dentro da qual uma superfície absorvedora troca calor com um fluido que escoa no interior de tubos. A função do vidro é minimizar perdas por convecção e por emissão térmica (efeito estufa), ao mesmo tempo em que permite a entrada da radiação solar. A Figura 1-2 ilustra a configuração de um coletor solar do tipo painel plano.



Figura 1-2: Esquema de seção transversal de um coletor solar do tipo painel plano (adaptado de GELIN, 2004a).

O componente mais fundamental de um coletor solar é o absorvedor, onde ocorre a conversão fototérmica. Muitos coletores solares do tipo painel plano utilizam apenas tinta preta fosca comum para absorver a energia incidente, sem preocupação com perdas térmicas. Este sistema simples funciona bem para o aquecimento doméstico de água na maior parte do Brasil, por exemplo.

Desde o dia 19 de julho de 2008, a utilização de aquecedores solares de água é obrigatória no município de São Paulo. A partir desta data, todos os projetos de construção de residências uni ou multifamiliares com mais de quatro banheiros devem possuir sistemas de aquecimento solar de água para serem aprovados pela prefeitura (Lei nº14.459 de 03/07/2007 - Decreto nº49.148 de 21/01/2008).

A Figura 1-3 ilustra o funcionamento de um sistema de aquecimento solar de água para uso doméstico. A água aquecida que sai do coletor segue para a parte superior de um reservatório térmico, que consiste de um cilindro comum dotado de uma camada de material isolante. O sistema é alimentado de água fria proveniente caixa d'água comum, por uma entrada na parte inferior do reservatório. A água circula entre o coletor e o reservatório térmico por simples diferença de densidade, devida ao gradiente de temperatura, ou com auxílio de motobombas, para sistemas de grandes volumes (aquecimento de piscinas, por exemplo). A saída de água para consumo é evidentemente localizada na parte superior do reservatório térmico.



Figura 1-3: Esquema de operação de um sistema de aquecimento solar de água (imagem cedida por Soletrol).

Coletores solares com configurações mais complexas são utilizados na produção de energia elétrica com a utilização de turbinas a vapor (termoelétrica solar). Estes sistemas concentram a energia solar que incide sobre uma grande área pela utilização de lentes ou espelhos e operam a temperaturas muito mais elevadas. A superfície absorvedora e o fluido de trabalho podem chegar a 1000 °C, dependendo da configuração. As três configurações principais utilizadas atualmente em coletores solares com concentração da energia incidente são torre de força; na qual espelhos na altura do solo refletem a radiação solar para um coletor no alto de uma torre; disco parabólico, no qual a radiação que incide no disco é refletida para um coletor no seu ponto focal; e canal parabólico, no qual a radiação é refletida por uma longa superfície parabólica para um tubo em seu eixo focal. Ilustrações destas três configurações podem ser encontradas nos *websites* das empresas Solar Paces (Espanha), NPO (Rússia) e NextEra Energy (EUA), respectivamente.

Para operação em regiões com baixo índice de insolação ou em coletores solares para aplicações termoelétricas, o material absorvedor deve possuir *refletividade seletiva*, sendo capaz de absorver o máximo da radiação solar incidente e minimizar as perdas térmicas por emissão de radiação infravermelha (IR<sup>1</sup>). Este absorvedor é então chamado *superfície seletiva* e é geralmente composto por um filme fino aplicado sobre um substrato condutor térmico, podendo ser precedido por uma camada antioxidante (ou antidifusiva) e sucedido por uma camada antirrefletiva, em contato com o ambiente.

A seletividade espectral pode se basear em diferentes princípios físicos e os absorvedores solares podem ser fabricados a partir de muitos materiais, ou combinações de materiais, e por uma série de técnicas diferentes. Dentre estas, incluem-se técnicas eletroquímicas, aplicação de tintas e esmaltes, deposição química a vapor (CVD) e deposição física a vapor (PVD), além de combinações das técnicas.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> IR: *Infrared* – optou-se pela abreviatura em inglês pela razão da abreviatura em português de infravermelho ser idêntica ao algarismo romano IV.

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

A proposta deste trabalho é dar continuidade à pesquisa de superfícies seletivas para absorção de energia solar que vem sendo desenvolvida pelo grupo de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, por técnicas eletroquímicas, por evaporação e por magnetron sputtering.

Os objetivos experimentais principais deste trabalho são (1) a adaptação de um sistema de deposição por magnetron sputtering RF em um sistema automatizado capaz de realizar co-deposição ou deposição sequencial a partir de dois alvos e (2) a produção de superfícies seletivas para absorção de energia solar com foco em aplicações de altas temperaturas utilizando este sistema.

Como objetivo maior, pretende-se colaborar para o desenvolvimento de tecnologias para utilização da energia solar como alternativa à utilização de combustíveis fósseis, minimizando a degradação ambiental do planeta.

## **CAPÍTULO 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### 3.1. RADIAÇÃO: PROCESSOS E PROPRIEDADES

#### IRRADIAÇÃO, ABSORÇÃO, REFLEXÃO E TRANSMISSÃO

A radiação eletromagnética é o processo de transporte de energia através do espaço, preenchido ou não por matéria, por meio de ondas eletromagnéticas. Por possuir característica direcional e espectral, a intensidade da radiação eletromagnética varia de acordo com a direção e o comprimento de onda.

O espectro eletromagnético foi dividido em sub-regiões com faixas de comprimento de onda definidas. Em ordem crescente de comprimento de onda e decrescente de frequência, temos os raios cósmicos, os raios gama, os raios-x, o ultravioleta, o visível, o infravermelho próximo, o infravermelho térmico, as microondas e as ondas de rádio.

Ao atingir um meio, este pode absorver, refletir e transmitir a radiação incidente (*G*):

$$I = A + R + T \tag{Eq. 1}$$

As frações da radiação absorvida, refletida e transmitida em relação à radiação incidente são as propriedades ópticas denominadas absortividade ( $\alpha$ ), refletividade ( $\rho$ ) e transmissividade ( $\tau$ ), respectivamente, e também possuem caráter direcional e espectral. Essas propriedades podem ser integradas para todos os ângulos do hemisfério em que os fenômenos ocorrem e para todos os comprimentos de onda, de zero a infinito, resultando em valores médios hemisféricos.

Pela definição das propriedades, seu somatório deve ser igual à unidade:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \tag{Eq.2}$$

Em grande parte das aplicações de engenharia, o meio em questão é opaco, ou seja, a transmissão da radiação através dele é nula, e os processos de reflexão e absorção podem ser tratados como fenômenos de superfície. A reflexão da radiação não modifica o meio, enquanto a absorção da radiação incidente tem o efeito de aumentar sua energia térmica.

#### <u>Emissão</u>

Além dos fenômenos acima, toda matéria, em qualquer estado físico, emite radiação de acordo com sua temperatura. Tal emissão é resultante de oscilações e transições dos elétrons e, portanto, se relaciona com o grau de excitação no interior da matéria – a energia interna.

O corpo negro é uma superfície ideal que se comporta como absorvedor e emissor perfeito, servindo como parâmetro de comparação para a caracterização de corpos reais. Esta superfície se caracteriza pela capacidade de absorver toda a radiação sobre ela incidente ( $\alpha = 1$ ), independentemente do comprimento de onda e da direção, e emitir, de forma perfeitamente difusa, o máximo de radiação possível a uma dada temperatura.

A emitância hemisférica de um corpo negro ( $E_b$ ) depende apenas de sua temperatura e do comprimento de onda observado, seguindo a distribuição de Planck:

$$E_b(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1]}$$
(Eq. 3)

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda, *T*, a temperatura em Kelvin, e  $C_1$  e  $C_2$  são as chamadas primeira e segunda constantes de radiação, que correspondem a:

$$C_1 = 2\pi h c_0^2 = 3,742 \times 10^8 \,\mathrm{W.\mu m^4/m^2}$$
 (Eq. 4)

$$C_2 = \frac{hc_0}{k} = 1,439 \times 10^4 \,\mu\text{m.K}$$
 (Eq. 5)

onde *h* é a constante de Planck, *k* é a constante de Boltzmann e  $c_0$  é a velocidade da luz no vácuo. A Figura 3-1 ilustra a distribuição de Planck para diferentes temperaturas.



Figura 3-1: A emitância espectral hemisférica do corpo negro a diferentes temperaturas.

A integração da distribuição de Planck para todo o espectro ( $0 < \lambda < \infty$ ) resulta na Lei de Stefan-Boltzmann:

$$E_b = \sigma T^4 \tag{Eq. 6}$$

onde  $\sigma = 5,670 \times 10^{-8} \text{ W}/m^2 K^4$  é a constante de Stefan-Boltzmann.

A emissividade ( $\varepsilon$ ) é a relação entre a radiação emitida por uma superfície real e a radiação emitida por um corpo negro à mesma temperatura. Apesar de o corpo negro obedecer à distribuição de Planck e emitir radiação de forma perfeitamente difusa, a emitância de uma superfície real também tem natureza direcional e espectral, como ilustrado na Figura 3-2.

Apesar de existirem direções preferenciais de emissão, a emissividade hemisférica é aproximadamente igual à emissividade na direção normal à superfície e a razão entre as mesmas ( $\varepsilon_{HEMISFÉRICA}/\varepsilon_{NORMAL}$ ) geralmente localiza-se na faixa de 0,95 a 1,0 para não-condutores e 1,0 a 1,3 para condutores (INCROPERA, 1992).



Figura 3-2: Comparação entre a emissão do corpo negro e de uma superfície real em relação à distribuição espectral (acima) e direcional (abaixo) (adaptado de INCROPERA, 1992).

A Lei de Kirchhoff estabelece a igualdade entre a emissividade e a absortividade de uma superfície em equilíbrio termodinâmico. Desta forma, para um material opaco, tem-se que:

$$\varepsilon = \alpha = 1 - \rho$$
 (Eq. 7)

### **Refração**

O fenômeno de refração se refere à mudança na direção de propagação de uma onda quando sua velocidade é modificada ao penetrar um meio com diferente índice de refração e com angulação em relação à normal à superfície do meio.

O índice de refração (n) de um determinado material (i) é a relação entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz em um meio (v) e geralmente possui valores maiores que 1:

$$n_i = \frac{c}{v_i} \tag{Eq. 8}$$

De acordo com a Lei de Descartes-Snell, a variação na direção de propagação da luz em relação à normal à superfície ( $\theta$ ) é proporcional à relação entre os índices de refração de dois meios distintos:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \tag{Eq. 9}$$

Adicionalmente, quanto maior é a diferença entre os índices de refração dos meios, maior é a parcela de radiação que é refletida. As parcelas refletida e transmitida da radiação incidente podem ser calculadas utilizando-se as equações de Fresnel para um determinado ângulo de incidência e índices de refração fixos no espectro desta radiação. No entanto, estes cálculos fogem aos objetivos deste trabalho.

A Figura 3-3 abaixo apresenta esquematicamente a reflexão especular e a refração de uma onda ao penetrar um meio com maior índice de refração, sofrendo diminuição em sua velocidade e aproximação à normal à superfície.



Figura 3-3: Reflexão e Refração de uma onda ao penetrar um meio com maior índice de refração: a velocidade de propagação e o ângulo em relação à normal do feixe refletido são iguais aos do feixe incidente; o feixe refratado sofre diminuição em sua velocidade e aproximação à normal à superfície.

A conversão da luz em calor requer um material que seja capaz de transformar a energia incidente em energia cinética, aumentando a vibração dos átomos de que é constituído.

Como dito anteriormente, além de ser capaz de absorver o máximo da radiação solar incidente (alta absortividade na faixa do espectro solar), a superfície seletiva deve também ser capaz de minimizar as perdas por emissão térmica (baixa emissividade no IR). A *seletividade* é um parâmetro comumente utilizado para caracterizar a eficiência de superfícies seletivas e é definido com a razão entre a absortividade na faixa do visível e a emissividade na faixa do infravermelho:

$$sel = \frac{\alpha}{\varepsilon}$$
 (Eq. 10)

A Figura 3-4 ilustra o comportamento óptico de uma superfície seletiva ideal com um comprimento de onda de corte de 2500 nm.



Figura 3-4: Irradiância solar no nível do mar, espectro de emissão de um corpo negro a 300 °C (fora de escala) e a refletância espectral de uma superfície seletiva ideal com comprimento de onda de corte de 2500 nm.

Agora, de posse da Lei de Kirchhoff (Eq. 7), podemos utilizar apenas uma propriedade para caracterizar a superfície, que deve possuir então refletividade máxima no IR e mínima na região do espectro solar.

Em altas temperaturas, a emissão térmica é a maior fonte de perda de energia de um coletor solar. A necessidade de baixa emissividade frequentemente conduz à produção de superfícies seletivas com configurações complexas, suscetíveis a degradação na temperatura de operação. As superfícies seletivas podem ser classificadas de várias formas distintas. Neste trabalho optou-se pela categorização em seis tipos (KENNEDY, 2002):

- i) Intrínseco: utiliza um material com propriedades seletivas intrínsecas. Existem alguns materiais (vários semicondutores e metais de transição) que exibem essa característica, no entanto, a transição de comportamento de absorção para reflexão ocorre em comprimentos de onda muito curtos, muito longos, ou ao longo de uma faixa muito extensa para aplicação tecnológica.
- ii) Semicondutor sobre metal: sua absortividade está relacionada à absorção da radiação de comprimento de onda curto, cujos fótons possuem energia superior ao gap do semicondutor, elevando os elétrons para a banda de condução. Fótons com energia menor são transmitidos através do material e a baixa emissividade é característica da camada metálica inferior. Devido ao alto índice de refração dos semicondutores em geral, uma camada anti-refletiva deve ser depositada sobre o semicondutor.
- iii) Multicamadas: utiliza reflexões múltiplas entre camadas intercaladas de um material dielétrico e um metal para absorver a luz. A espessura das camadas deve ser cuidadosamente controlada para que a radiação refletida pela segunda interface percorra exatamente metade de seu comprimento de onda e se cancele com a refletida pela primeira por interferência destrutiva.
- iv) Cermet sobre metal: consiste em um recobrimento compósito de metal e cerâmica (cermet), com alta absortividade na região solar, sobre uma base de metal, com alta refletividade no IR. O compósito é constituído de pequenas partículas de metal em uma matriz dielétrica ou por um óxido poroso impregnado

com metal. Uma camada antirrefletiva pode ser adicionada para minimizar perdas por reflexão na região solar.

- v) Superfície texturizada: possui micro-estrutura superficial com dimensões similares ao comprimento de onda de corte. Na faixa do visível e infravermelho próximo, as ondas possuem comprimentos de onda menores que as estruturas e podem ser aprisionadas nas micro-cavidades, sendo refletidas entre as paredes e parcialmente absorvidas em seu interior. No infravermelho próximo, o comprimento de onda tem dimensão maior que as irregularidades e a superfície se comporta como lisa e espelhada, refletindo a radiação no IR. Estas superfícies devem ser protegidas de danos causados por contato ou abrasão.
- vi) Espelho de calor sobre absorvedor tipo corpo negro: o recobrimento denominado "espelho de calor" reflete a radiação infravermelha emitida pelo absorvedor ao mesmo tempo em que é transparente a entrada da radiação solar. O absorvedor pode ser um tinta ou esmalte negro, por exemplo. Este tipo é utilizado em aplicações de baixa temperatura.

A Figura 3-5 apresenta esquematicamente as seis configurações de superfícies seletivas descritas acima.



Figura 3-5: Representação esquemática dos seis tipos de superfícies seletivas descritas (adaptado de KENNEDY, 2002).

#### A CAMADA ANTIRREFLETIVA (AR)

A propriedade antirrefletiva da camada AR reside no fato de ela possuir um índice de refração com valor intermediário entre o ar e o compósito. O índice de refração de uma camada AR ideal é dado por:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_S} \tag{Eq. 11}$$

onde  $n_1$ ,  $n_0$  e  $n_s$  correspondem, respectivamente, aos índices de refração da camada AR, do ar e do meio sólido.

Os materiais utilizados em sua confecção são geralmente óxidos, nitretos e fluoretos. Além de minimizar a reflexão da radiação solar incidente, a camada AR pode também atuar como proteção da superfície (de degradação por oxidação térmica, por exemplo).

### 3.3. CERMETS

Conforme brevemente citado acima, os cermets são compósitos formados por material metálico e material cerâmico, podendo qualquer um dos dois constituir a matriz do compósito. Dentre as principais características dos metais, pode-se ressaltar a ductilidade, boa resistência mecânica e alta condutividade térmica. Já os materiais cerâmicos em geral apresentam grande estabilidade física e química, possuindo elevados pontos de fusão e boa resistência à oxidação.

Cermets com matrizes metálicas são mais raramente encontrados na literatura. Suas aplicações principais são de reforço do material metálico pela inclusão de partículas cerâmicas. Uma aplicação singular é a produção de combustível nuclear, utilizando óxidos, nitretos ou carbetos de urânio em matrizes de metais com pontos de fusão superiores a 1325 °C (HAERTLING, 2007).

De acordo com YEOMANS, 2008, a inclusão de partículas metálicas dúcteis em matrizes cerâmicas também atua como reforço do material, aliando as propriedades de resistência a altas temperaturas, alta dureza e estabilidade química das cerâmicas com a possibilidade de deformação plástica dos metais.

Cermets são utilizados na produção componentes eletrônicos que operam em altas temperaturas; em ferramentas, devido a suas propriedades superiores ao aço em relação a desgaste e corrosão; em motores a jato; em pás de turbinas; e até em aeronaves espaciais.

O cermet para aplicação em absorvedores solares pode possuir uma distribuição uniforme ou gradual de metal e sua seletividade óptica é otimizada pela escolha dos constituintes, pela espessura do recobrimento e pela concentração, tamanho, forma e orientação das partículas metálicas.

Em um cermet nanoestruturado, o tamanho das partículas é proporcional à concentração do metal no sistema. Para que ocorra a formação de um nanocompósito, com duas fases presentes no material e partículas metálicas bem definidas na matriz cerâmica, os dois componentes devem possuir baixa solubilidade entre si (OELHAFEN e SCHULER, 2005).

A distribuição gradual do metal na matriz, com maior concentração na interface mais interna, produz uma variação também gradual no índice de refração do material.

15

Ao minimizar variações abruptas do índice de refração nas interfaces entre as camadas, diminui-se também a reflexão que resultaria destas variações, aumentando, desta forma, a absortividade do filme na faixa da radiação solar.

O aumento da espessura dos recobrimentos implica em aumento na absorção de radiação em todos os comprimentos de onda. Com isto, se ganha na absorção da radiação visível, mas perde-se no infravermelho, onde o aumento da absortividade se traduz em aumento da emissividade.

#### 3.4. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR SPUTTERING

As técnicas de deposição em vácuo permitem grande controle da taxa de deposição dos materiais pela variação de parâmetros intrínsecos aos sistemas. Desta forma, é possível produzir superfícies com camadas de filmes finos diferentes e espessuras nanométricas.

A deposição física a vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*) engloba as técnicas de evaporação, sputtering e processos híbridos que combinam as técnicas, sendo caracterizada pelos mecanismos físicos (evaporação e impacto de colisão) pelos quais as partículas da fonte ou alvo são inseridas na fase gasosa e pelos quais essas partículas são depositadas na superfície do substrato.

A técnica de sputtering é uma das mais utilizadas industrialmente para a deposição de filmes finos e apresenta a grande vantagem de ser uma técnica limpa em comparação com os processos eletroquímicos, que produzem quantidade significativa de resíduos que devem ser gerenciados. Isto é especialmente importante quando se trata da produção de coletores solares, cujo mercado é bastante sensível a questões ecológicas.

O processo de sputtering pode ser definido pela ejeção de partículas (átomos ou moléculas) de um alvo sólido através da transferência de momento resultante da colisão de partículas energéticas incidentes. Este alvo, que é a fonte do material a ser depositado, é conectado a uma fonte RF ou ao terminal negativo de uma fonte DC, constituindo, portanto, o catodo do sistema. Entre outras coisas, a utilização da fonte de potência RF possibilita a deposição de filmes a partir de alvos não-condutores. O substrato é posicionado em frente ao alvo, podendo ser aterrado, possuir voltagem positiva ou negativa aplicada, ser resfriado, aquecido, ou alguma combinação.

O processo é realizado em uma câmara de vácuo, que é inicialmente evacuada a uma pressão de base entre  $10^{-6}$  e  $10^{-10}$  mbar ( $10^{-4}$  a  $10^{-8}$  Pa). A forma mais comum de promover o bombardeamento do alvo é pela inserção de um gás (geralmente argônio) em fluxo contínuo no sistema, até uma pressão de trabalho de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  mbar ( $10^{-2}$  a 10 Pa). É ligada então a fonte e ocorre a formação de um plasma próximo ao alvo. A Figura 3-6 apresenta de forma simplificada a configuração dos sistemas de sputtering com fontes DC e RF.

17



Figura 3-6: Configuração esquemática de sistemas de sputtering com potência de operação (a) DC e (b) RF (adaptado de OHRING, 1991).

O plasma é um gás parcialmente ionizado composto de íons, elétrons e partículas neutras, possuindo, no somatório de todas as espécies presentes, carga total nula. A luminescência característica do plasma (*glow-discharge*) é resultado da transição de elétrons excitados (porém com energia insuficiente para deixar o átomo) para camadas mais internas, com liberação de energia na forma de fótons.

Os íons do gás carregados positivamente são acelerados em direção ao catodo e colidem com o alvo. Esta colisão provoca uma cascata de colisões no interior do material do alvo e uma partícula neutra da superfície é ejetada, além de fótons, elétrons secundários, ânions e gases dessorvidos. Esta partícula atravessa a região do plasma e pode se depositar sobre o filme em crescimento.

A baixa pressão no interior da câmara aumenta o livre caminho médio das partículas (distância média entre colisões), aumentando a probabilidade de que a partícula ejetada percorra o caminho até o substrato sem efetuar colisões que a retirem de sua trajetória.

Da mesma forma, quanto maior a distância entre o alvo e o substrato, menor a probabilidade da partícula seguir sua trajetória sem colisões até o substrato. De fato, a taxa de deposição varia com o quadrado da distância, conforma a Equação 12.

(Eq. 12)

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \left(\frac{\hbar_2}{\hbar_1}\right)^2$$

onde  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_2$  correspondem as taxas de posição das respectivas distâncias alvosubstrato  $\hbar_1$  e  $\hbar_2$ . O processo de deposição se dá atomisticamente. O local de deposição da partícula no substrato é dependente da energia que ela possui. Uma partícula com alta energia pode difundir sobre a superfície até encontrar um local mais energeticamente favorável, onde a presença de outras partículas ou defeitos na superfície propiciem melhor ancoragem.

O processo deposição por sputtering pode incluir a utilização de alvos de composição mista, co-deposição a partir de vários alvos simultaneamente e o emprego de alvos em sequência para criação de recobrimentos em multicamadas.

O chamado *sputtering reativo* é realizado pela inserção de um gás reativo na câmara de vácuo, geralmente misturado ao gás inerte de trabalho, durante a deposição a partir de um alvo metálico. Os gases mais utilizados são O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, compostos orgânicos de baixo peso molecular e H<sub>2</sub>S, para a formação de óxidos, nitretos, carbetos e sulfetos, ou alguma combinação. Dependendo do fluxo do gás reativo adicionado à câmara, pode ser formada uma solução sólida do elemento reativo no filme metálico, um composto com estequiometria definida ou uma mistura dos dois.

O magnetron sputtering promove o acréscimo de um campo magnético (B) ao campo elétrico (E) aplicado e pode ser utilizado nas configurações DC e RF. O efeito é obtido pelo posicionamento de um conjunto de ímãs atrás do alvo, a formação de um campo magnético orientado de forma paralela ao alvo e perpendicular ao campo elétrico. Desta forma, os elétrons ficam confinados na região próxima ao catodo, aumentando a intensidade do plasma nesta região. Outra vantagem da técnica é a eliminação virtual do aquecimento do substrato pelo bombardeamento de elétrons. Os elétrons emitidos pelo catodo são inicialmente acelerados em direção ao anodo e têm sua trajetória modificada pela presença do campo magnético, retornando ao catodo, como ilustrado na Figura 3-7. Além do confinamento, a superposição dos campos faz com que o elétron realize um movimento helicoidal, percorrendo um caminho mais longo e sendo capaz de promover a ionização de mais espécies por colisão. Estas espécies positivamente ionizadas, por sua vez, vão atingir o alvo, aumentando a taxa de sputtering e, portanto, a taxa de deposição do filme.



Figura 3-7: Confinamento dos elétrons no magnetron sputtering pela aplicação de um campo magnético perpendicular ao campo elétrico.

## **CAPÍTULO 4. REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo, são apresentados de forma resumida os artigos científicos e patentes mais relevantes dentre os estudados para este trabalho.

## 4.1. TRABALHOS CIENTÍFICOS

MCKENZIE (1978) comparou a potência máxima teórica extraída de superfícies seletivas de filmes de grafite sobre substratos de Cu, Ni e Ag, a temperaturas de operação de 200 °C e 100 °C, a partir de uma insolação fixa de 1 kW/m<sup>2</sup>. A potência foi simulada a partir de valores de  $\alpha$  e  $\varepsilon$  ( $P = \alpha 1000 - \varepsilon \sigma T^4$ ). Os valores de  $\alpha$  e  $\varepsilon$  foram calculados pela variação independente do índice refração (n) e do coeficiente de absorção (k), sendo a espessura do filme de grafite ajustada para maximização da potência. Os resultados da simulação a 200 °C apontaram melhor desempenho para superfície depositada sobre substrato de cobre e recobrimento de grafite com 229,3 nm – potência de 818 W/m<sup>2</sup>,  $\alpha$  = 0,9128,  $\varepsilon$  = 0,0337. Para a superfície com substrato de Ag a potência máxima foi muito próxima, 816 W/m<sup>2</sup> e para a superfície com Ni, bastante inferior, 630 W/m<sup>2</sup>. A 100 °C, a diferença de performance entre as superfícies é reduzida, sendo a potência extraída de 889 W/m<sup>2</sup> com substratos de Ni e Ag e de 839 W/m<sup>2</sup> com Ni. Além das simulações, MCKENZIE realizou deposição dos filmes de grafite com diferentes espessuras por evaporação com feixe de elétrons sobre substratos de vidro recobertos com Ni, Cu, Ag e Ti. O melhor resultado para as superfícies com base de cobre foi obtido para um filme de grafite de espessura igual a 730 nm,  $\alpha$  = 0,743 e  $\varepsilon$  = 0,014. Para a superfície depositada sobre Ti, foram obtidos  $\alpha$  = 0,80 e  $\varepsilon$  = 0,15. Estudo posterior de envelhecimento foi feito por aquecimento das superfícies a 200 °C, 300 °C e 400 °C por até 100 h. O trabalho aponta a degradação das superfícies como consequência da difusão dos átomos de metal do substrato para o filme de grafite. A durabilidade foi calculada como o tempo necessário para que a concentração de metal na superfície do filme de grafite fosse de cerca de 1/3. Os resultados apontam boa durabilidade para superfícies seletivas operando a temperaturas de até 300 °C, sobre substratos de Ag, Cu e Ni.

21

FAROOQ et al. (1998) analisaram cermets absorvedores de Ni:SiO<sub>2</sub> com composição gradual, depositados por co-sputtering sobre substratos de Cu e Al, com e sem recobrimento prévio de Ni, com e sem camada AR de SiO<sub>2</sub>. A fração volumétrica de metal dos cermets foi de 90% na interface com o substrato diminuindo gradualmente até 10% na interface com a camada AR. O SiO<sub>2</sub> foi depositado por magnetron sputtering RF, com potência constante de 800 W, e o Ni foi depositado por magnetron sputtering DC, com potência variando de 180 W a zero. A pressão de base utilizada foi de 1,3  $\times$  10<sup>-6</sup> mbar e a pressão de trabalho foi de 4-4,5  $\times$  10<sup>-3</sup> mbar, com fluxo de Ar igual a 18 sccm. O recobrimento de Ni metálico sobre os substratos de Al e Cu provocou um aumento na absortividade solar em 0,05 e na emissividade térmica em 0,1. Esse efeito foi atribuído à texturização da base depositada por sputtering. Análise do efeito da camada AR revelou que o aumento da absortividade de 0,04 é acompanhado de um aumento na emissividade de 0,01 devido ao aumento da espessura total do filme. A espessura da própria camada absorvedora também foi analisada. Filmes de 120 nm e 170 nm, com a mesma composição gradual, foram obtidos variando-se a potência aplicada nos dois alvos. Apesar de a emissividade ter se mantido constante nos dois casos, a absortividade sofreu um decréscimo de 0,91 para 0,86 com o aumento da espessura e o comprimento de onda de corte foi deslocado de 2 μm para 2,5 μm.

SHULER *et al.* (2000) depositaram absorvedores de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) contendo cerca de 20 %át de Ti, sobre substratos de Al, para aplicação em coletores solares do tipo painel plano. Foram utilizadas as técnicas de magnetron sputtering AC (várias frequências) e PECVD. Uma camada de Ti puro de aproximadamente 10 nm foi depositada diretamente sobre o substrato, seguida da deposição da camada a-C:H/Ti e finalmente uma cada de a-C:H puro. Foi efetuada limpeza dos substratos com sputtering de Ar, seguida de alguns minutos de estabilização das condições de deposição anteriormente ao recobrimento em si. Foi utilizado alvo de Ti para o sputtering, gás metano para o CVD, pressão de base de 10<sup>-6</sup> mbar e pressão de trabalho de cerca de 5 × 10<sup>-3</sup> mbar. Efetuou-se também aquecimento resistivo (275 °C) e aplicação de potencial DC (-150 V) no substrato. Análise em XPS dos filmes produzidos em 5, 30 e 60 min não revelou variação na composição atômica, indicando que não ocorre contaminação do alvo nestas condições. A absortividade e emissividade dos filmes produzidos foi de, respectivamente, 0,876 e 0,061. A observação do deslocamento das oscilações da curva de refletividade espectral com a variação da espessura das camadas indica que estas oscilações são resultado de interferência. Após diferentes tratamentos térmicos (temperatura máxima de 250 °C), observou-se que ocorre uma diminuição tanto na absortividade quanto na emissividade dos filmes, além de um deslocamento do comprimento de onda de corte para menores valores. O tempo de vida estimado para esta superfície em operação foi de 25 anos.

ZHANG (2000) produziu superfícies seletivas por magnetron sputtering pela deposição de 2 camadas de cermet de SS (aço inoxidável) com AIN a partir de alvos tubulares maciços de SS e AI, utilizando atmosfera de Ar e N<sub>2</sub>. Foi aplicada potência DC em ambos os alvos, sendo esperado sputtering reativo para a deposição de AIN, e aplicada potência mais elevada no SS para deposição da primeira camada do cermet, possuindo esta, maior concentração de metal. Foi depositada também camada pura de AIN no topo do *tandem*. Os substratos utilizados foram tubos de cobre e alumínio posicionados lado a lado, próximo às paredes da câmara cilíndrica, com movimentação rotacional e translacional em torno dos alvos. Não foram indicadas potências utilizadas ou velocidades de rotação e não foi feita análise química comprovando homogeneidade no interior das camadas, apesar dos substratos serem imersos nos diferentes plasmas sequencialmente. O melhor resultado obtido foi de 0,95 para a absortividade e 0,05 para a emissividade.

NUNES *et al.* (2003) depositaram 3 camadas de cermet com diferentes composições de Ti:TiN<sub>x</sub>O<sub>Y</sub> sobre substratos de vidro pré-recobertos com Cu (150 nm), utilizando a técnica de magnetron sputtering DC reativo e inerte. Cada camada de cermet possui sub-camadas intercaladas de Ti e TiN<sub>x</sub>O<sub>Y</sub>, depositadas pela alternância entre os modos reativo e inerte, abrindo e fechando a entrada de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A concentração média de metal de cada camada decresce do substrato para a superfície. Foi depositada também uma camada de TiO<sub>x</sub> puro no topo. Procedeu-se a limpeza do alvo de Ti com 10 min de pré-sputtering a 2 × 10<sup>-3</sup> mbar em atmosfera de Ar. A limpeza

23

dos substratos para remoção de possíveis camadas de óxidos foi feita por sputtering RF a  $1 \times 10^{-3}$  mbar e atmosfera de Ar. O melhor resultado foi obtido para fluxo de Ar de 160 sccm e fluxo crescente de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> de 0 a 15 sccm. A pressão de trabalho variou de  $8 \times 10^{-3}$  mbar a  $1 \times 10^{-2}$  mbar, dependendo do fluxo de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e a pressão de base foi de  $2 \times 10^{-6}$  mbar. A espessura total das 3 camadas de cermet somada à camada de TiO<sub>x</sub> puro variou de 100 nm a 300 nm. A absortividade solar obtida foi de 0,91 e a emissividade térmica foi de 0,04.

GELIN *et al.* (2004) realizaram estudo com objetivo de diminuir a emissividade térmica de absorvedores solares de níquel/óxido de níquel pela inserção de uma camada anti-corrosiva e refletora de IR entre o substrato de alumínio e a camada absorvedora. Os filmes foram feitos via magnetron sputtering DC, a partir de alvos de Ni-V, Cu-Ni e Cu (~17,5 cm<sup>2</sup>), sobre substratos de vidro (~2 cm<sup>2</sup>) e as condições de deposição foram variadas em relação à potência (300-1200 W), pressão de argônio (2,5 × 10<sup>-3</sup> a 7,3 × 10<sup>-3</sup> mbar) e pressão de base (1 × 10<sup>-7</sup> a 1 × 10<sup>-4</sup> mbar). Os filmes obtidos tiveram espessura entre 300 e 400 nm, por ajuste do tempo de deposição. A emissividade a 100 °C encontrada para os substratos recobertos com Cu-Ni foi de 0,06 – metade do valor relacionado à liga de Ni-Cr, atualmente utilizada. Além da menor emissividade no IR, a liga de Cu-Ni também possui maior taxa de deposição e menor sensibilidade a variações nas condições de deposição, características favoráveis à produção industrial.

GALVAN *et al.* (2005) realizaram estudo em microscopia de transmissão da seção plana de um filme contendo Cr, Ti e C com várias camadas para aplicação em recobrimentos protetores. Os filmes foram depositados sobre SS por magnetron sputtering reativo RF a partir de dois alvos de Cr e dois alvos de Ti intercalados, em atmosfera de Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e aplicando rotação de substratos. A deposição foi feita pelo controle da potência aplicada e do fluxo de acetileno. Após a deposição de uma camada adesiva de Cr puro, a potência aplicada nos alvos de Cr foi gradualmente reduzida a zero enquanto a potência aplicada nos alvos de Ti foi simultânea e gradualmente elevada até o valor determinado para deposição do filme de TiC/a-C:H. Em seguida o fluxo de acetileno foi aumentado também gradualmente até o valor

determinado para a deposição do compósito, e prosseguiu até uma espessura final de 1400 nm. O padrão de difração da área com composição gradual de Ti e C revelou que os planos (111) de TiC possuem orientação preferencial paralela ao substrato, apresentado anéis de difração com maior intensidade em um lado. Na área do filme com composição homogênea de TiC/a-C:H, o padrão de difração mostrou anéis uniformes com espaçamento referente ao TiC, sugerindo estrutura nanocristalina sem orientação preferencial. Análise em EFTEM mostrou que nesta camada os limites laterais das colunas são mais ricos em C quando comparados ao corpo das colunas. Análise em HRTEM revelou que a estrutura da fase com composição gradual de Ti e Cr passa de cristalina a amorfa com o aumento da concentração de Ti e que há presença de nanocristais dispersos na matriz amorfa.

ZHAO et al. (2005) analisaram a condutividade elétrica de filmes cermet com composição gradual de metal depositados via magnetron sputtering reativo DC sobre substratos de vidro em um roll-coater. Os filmes foram também depositados sobre substratos de alumínio para caracterização óptica. O alvo utilizado foi uma liga Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> e a composição gradual do cermet foi obtida criando-se uma variação da concentração de oxigênio no interior da câmara, sendo esta maior no fim do processo. A potência (10 kW) e o fluxo de argônio (150 ml/min) são mantidos constantes durante o processo e apenas o fluxo de oxigênio foi variado para otimizar as propriedades ópticas dos filmes. O filme com as melhores propriedades apresentou absortividade de 0,91 e emissividade de 0,05 a 100 °C, sem adição de camada AR. A condutividade elétrica normalizada deste filme variou de 0,3 a 0, tornando-se nula (dielétrico puro) nos últimos 35% da espessura total do filme. A relação entre os fluxos de Ar e O<sub>2</sub> foi de cerca de 6:1. A espessura típica dos filmes obtidos foi de 150 nm. Análise da voltagem medida no catodo em função do fluxo de O<sub>2</sub> apresentou um degrau de -100 V a partir de um determinado ponto, que caracteriza o envenenamento do alvo por oxidação, com consequente diminuição da taxa de deposição.

ZHAO e Wackelgard (2006) realizaram trabalho para otimizar a absortividade de superfícies seletivas constituídas de duas camadas de Ni:NiO e uma camada AR de AIN:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos de AI (*rolled sheets*). A otimização experimental foi

25

precedida de uma otimização teórica baseada em modelagem computacional, onde se determinou a espessura e o conteúdo metálico das camadas de Ni:NiO, a partir do coeficiente de extinção e índice de refração complexo dos materiais. A camada mais interna foi otimizada de modo a possuir máxima absortividade solar, enquanto a seguinte teve sua composição e espessura de modo a possuir constantes ópticas com valores intermediários entre a camada inferior e a camada AR. Foi efetuada limpeza em ácido fosfórico a 50 °C por 15 min para remoção de óleo residual e da camada de óxido. Os filmes foram preparados por magnetron sputtering reativo DC a partir de alvos de Ni<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> e Al, com adição de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Substratos de vidro com uma fita cobrindo parte da área exposta foram depositados simultaneamente para medição da espessura dos filmes. As espessuras otimizadas foram 72 nm para a camada inferior, 86 nm para a intermediária e 85 nm para a AR. Os valores de absortividade e emissividade obtidos experimentalmente foram, respectivamente, 0,969 e 0,047.

YIN *et al.* (2007) analisaram a oxidação em ar à altas temperaturas de filmes finos de TiN e TiAIN. Os filmes, de aproximadamente 120 nm, foram depositados por magnetron sputtering reativo DC sobre substratos de silício e vidro, utilizando alvos de Ti (com potência aplicada de 2,5 W/cm<sup>2</sup>) e de Al (com potência aplicada de 1,2 W/cm<sup>2</sup>). A quantificação do oxigênio incorporado foi feita utilizando RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), que revelou a formação de uma camada de 20-25 nm de óxido de titânio com uma razão atômica de oxigênio/titânio de 1,3 em todos os filmes. A espessura da camada de óxido é comparável à espessura da camada absorvedora de superfícies seletivas. O espectro da refletividade dos filmes de TiAIN sofreu uma mudança significativa após a oxidação térmica, tanto na faixa da radiação quanto no infravermelho, distanciando-o das características de uma superfície seletiva ideal. Resultados da análise óptica para os filmes de TiN não foram apresentados.

FAROOQ e RAJA (2008) realizaram estudo sobre a influência da base metálica antidifusiva, no que tange a sua espessura e método de deposição, sobre substratos de Cu e Al. A limpeza dos substratos foi realizada quimicamente em solução de HNO<sub>3</sub> 20 % seguida de NaOH 10 M à temperatura ambiente. Foram depositados por magnetron sputtering DC: Ni, para cermet de Ni/SiO<sub>2</sub> e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e V, para cermet de V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os

26
cermets foram depositados com espessura de 200 nm e composição uniforme, com 70% de metal. Foi utilizada pressão de base de  $1,3 \times 10^{-6}$  mbar e pressão de trabalho de 4,0-4,5  $\times$  10<sup>-3</sup> mbar; a potência não foi especificada. Ni também foi depositado eletroquimicamente para os dois tipos de cermet. O artigo discute a importância da base metálica para impedir a difusão e a reação do material do substrato com o absorvedor, fenômenos de ocorrência comum a altas temperaturas e que provocam a degradação das propriedades da superfície seletiva. A espessura da camada antidifusiva requerida depende da temperatura de operação do absorvedor. Bases metálicas depositadas via eletroquímica apresentam mais impurezas e contornos de grão – fatores que aumentam a difusão entre camadas – ao passo que filmes depositados em alto vácuo podem ser fabricados com altíssima pureza. Concluiu-se neste trabalho que a base metálica depositada por sputtering aumenta a absortividade da superfície seletiva devido à inserção de rugosidade, tendo em vista que os recobrimentos posteriores vão acompanhar a topografia criada. O aumento da espessura da base metálica provoca uma diminuição geral da refletividade, aumentando tanto a absortividade solar quanto a emissividade térmica, esta última em maior escala. A espessura sugerida foi de 50 a 100 nm.

BARSHILIA al. (2008) produziram superfícies et seletivas com TiAIN/TiAION/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, utilizando a técnica de magnetron sputtering reativo DC, sobre substratos de cobre, vidro, aço inoxidável, níquel e ligas de níquel-cromo. Nesta conformação, o TiAIN age como a camada absorvedora, o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como a camada antirefletiva e o TiAION como uma camada semi-absorvedora. A caracterização das superfícies foi feita utilizando uma série de técnicas de análise. Análise em XPS indicou a presença de TiO<sub>2</sub> na camada de TiAION e nitrogênio ligado a Ti, Al e Si nas outras camadas. Os resultados da análise com XTEM (CROSS-sectional Transmission Electron Microscopy) indicaram que as camadas de TiAlN e TiAlON são nanocristalinas, enguanto a camada de Si<sub>3</sub>N₄ é amorfa. Cada camada teve sua composição e espessura otimizadas para obtenção de alta absortividade solar e baixa emissividade térmica. A melhor configuração foi obtida sobre substrato de cobre, com absortividade de 0,958 e emissividade de 0,07. Observou-se que a variação do índice de refração, aumentando da superfície para o substrato, aumenta a absortividade total da superfície seletiva.

Superfícies seletivas com a composição estudada são fortes candidatos para aplicações a altas temperaturas devido à boa estabilidade térmica dos componentes de cada camada.

# 4.2. PATENTES

A patente US 6,171,458 B1 (2001) descreve a produção em escala industrial de uma camada absorvedora a base de Ni (entre outros) para coletores solares, um equipamento para tal e as características ópticas do filme formado. O filme cermet de Ni-NiO de composição gradual é depositado sobre Al laminar via magnetron sputtering reativo DC, em um processo contínuo envolvendo alvos em série, com maior concentração do óxido na superfície pela adição de mais O<sub>2</sub> no fim do processo. A espessura desta camada é de cerca de 160 nm. Uma cama anti-refletiva de NiOF (ou NiOCI) com cerca de 50 nm é depositada sobre a camada absorvedora, a partir da inserção de CF<sub>4</sub> no plasma, diminuindo a reflexão da radiação solar incidente de 7% para até 2%. Esta redução se deve ao menor índice de refração do fluoreto em relação ao óxido. A absortividade encontrada para o filme aumentou de 0,91 para 0,96 após a adição da camada anti-refletiva e a emitância se manteve constante e igual a 0,1.

A patente US 4,582,764 (1986) descreve uma superfície seletiva depositada por CVD e formada por 3 camadas. A mais interna é a camada refletora de IR, podendo ser o próprio substrato ou ser depositada sobre ele, sendo constituída de W, SS (aço inoxidável), Ni, Zn, Mo ou Al. A camada seguinte é a absorvedora da radiação solar e é constituída de ligas amorfas de boro com Mo, Ge ou Si. A mais externa é a antirefletiva composta de liga amorfa de Si e O ou B e N. A patente discute as vantagens de se utilizar materiais amorfos em comparação com materiais cristalinos. Dentre essas vantagens são ressaltadas: a possibilidade de se ajustar o comprimento de onda de corte; a possibilidade de se obter uma gradação mais uniforme do índice de refração, evitando mudanças abruptas que aumentariam a refletividade; e a inexistência de contornos de grão, que são caminhos preferenciais para a entrada de oxigênio e umidade, causadores de degradação do material. As temperaturas de deposição variam entre 250 e 1200 °C, dependendo da camada e as pressões entre  $2,7 \times 10^{-3}$  e  $6.7 \times 10^{-2}$  mbar. A refletividade das superfícies produzidas foi medida apenas até comprimento de onda igual a 2,5 µm e a melhor absortividade encontrada foi para a superfície de Al/BSi/BN, como refletivo de IR, absorvedor e anti-refletivo,

respectivamente, com um valor de 0,94. A superfície com Ni como refletor de IR, BGe como absorvedor e SiO como anti-refletivo, apresentou absortividade de 0,85.

A patente US 5,523,132 (1996) descreve uma superfície seletiva de cermet sobre metal, depositada sobre um tubo de vidro. A superfície é formada por duas camadas de cermet, um metal refletivo de IR no fundo e uma camada AR no topo. O metal refletivo de IR é depositado sobre o vidro por magnetron sputtering DC ou evaporação a partir de Au, Cu, Mo, Pt ou Ag, preferencialmente Cu, com espessura de cerca de 300 nm. São depositadas então duas camadas de cermet, com composição individual uniforme, espessuras e índices de refração diferentes, utilizando a técnica de co-sputtering RF ou co-evaporação a vácuo. Preferencialmente, as camadas de cermet devem ser produzidas a partir do mesmo metal e do mesmo dielétrico, para minimizar a difusão entre as mesmas. Sugere-se que a camada mais interna seja mais estreita e que possua menor concentração de metal e, portanto, menor índice de refração. As combinações metal-dielétrico sugeridas são Cu-SiO, Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-SiO<sub>2</sub>, Au- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mo- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É também sugerida a utilização de MgF<sub>2</sub> como matriz e quaisquer combinações de Au, Ag, Pt, Mo, Cr, Cu e Ni como metais. A espessura de cada camada deve ficar em torno de 20-80 nm e a razão entre as frações volumétricas de metal entre as camadas deve ser aproximadamente 4:5. Por fim, é depositada uma camada AR constituída de SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ou MgF<sub>2</sub>, com 40 a 70 nm de espessura; a técnica de deposição não é especificada. Não são apresentados resultados de análise óptica com a performance espectral das superfícies, mas é dito que as mesmas possuem eficiência superior a cermets de camada única ou cermets de composição gradual e que são adequadas para aplicação em altas temperaturas.

O TINOX é uma superfície seletiva a base de Ti produzida comercialmente na Alemanha pelo processo de evaporação com *roll coating*. De acordo com as informações disponíveis no *website* da empresa, ele é depositado em substratos de cobre, por suas características de boa refletividade e boa condutividade térmica e recebe uma camada de cerca de 10 nm de TiC, como camada adesiva e anti-difusiva. A seguir é depositada a camada absorvedora patenteada contendo TiN, TiO e TiO<sub>2</sub>, com cerca de 90 nm de espessura, a partir de alvo de Ti e introdução de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> no sistema.

Finalmente é depositada uma camada AR e protetora de SiO<sub>2</sub>, com cerca de 100 nm de espessura. A absortividade do TINOX é de 0,95 e sua emissividade é de 0,05. O filme é dito possui boa resistência a altas temperaturas, mas esta não é especificada.

#### 4.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS TRABALHOS

Os filmes absorvedores foram depositados a partir de várias técnicas de deposição a vácuo – evaporação, CVD e magnetron sputtering AC, DC, reativo – e também por técnicas eletroquímicas.

As técnicas de análise mais utilizadas foram espectrofotometria em UV, visível e IR, microscopia de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Foram feitas também medidas ópticas após tratamento térmico das superfícies seletivas.

As superfícies seletivas contendo Ti e Ni em sua composição encontradas na literatura acima possuem boas propriedades ópticas para aplicação em superfícies seletivas. Os filmes absorvedores são depositados principalmente sobre substratos de Cu, Al, SS, Ni, Ti, e ligas de Ni-Cr.

Os cermets de Ti estudados são constituídos por matrizes de a-C:H (carbono amorfo hidrogenado), óxidos e nitretos de titânio, algumas vezes contendo também Al, e recobertos por camada AR de TiO<sub>X</sub>, SiO<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Em geral, os filmes possuem excelente resistência a altas temperaturas. As melhores propriedades ópticas para os cermets contendo Ti foram obtidas por NUNES (2003), com absortividade máxima 0,91 (medida em UVVis com esfera integradora) e emissividade mínima de 0,04 medida em emissômetro). Foram depositados filmes com composição similar à do TINOX (Ti:TiN<sub>x</sub>O<sub>Y</sub>), com espessuras variando entre 100 nm e 300 nm, sobre substratos de vidro recobertos com uma camada de 150 nm de cobre. Os filmes foram depositados por magnetron sputtering reativo, com composição gradual de Ti decrescendo em direção à superfície do filme.

Os cermets de Ni encontrados na pesquisa são constituídos por matrizes de óxidos de níquel, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, recobertos ou não por camadas AR. O melhor resultado dentre os estudados foi obtido por ZHAO (2006), com filmes de duas camadas de Ni:NiO com concentrações diferentes de Ni e uma camada antirrefletiva de AlN:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os filmes foram depositados por magnetron sputtering reativo e as espessuras foram otimizadas teoricamente. A absortividade máxima obtida para estes filmes foi de 0,97 (medida em UVVis com esfera integradora) e a emissividade mínima foi de 0,05 (extrapolada da medida feita em UVVis).

# CAPÍTULO 5. INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS

# 5.1. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

#### BREVE CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO INICIAL

O sistema de sputtering em operação no início deste trabalho era dotado de apenas um canhão de sputtering ligado a uma fonte de potência RF, com entrada de gases controlada por um controlador de fluxo para argônio e oxigênio. Os gases eram introduzidos na câmara por um distribuidor muito próximo ao alvo e, portanto, qualquer variação no fluxo implicava em grande variação da pressão local na região de plasma. Assim, o fluxo deveria ser mantido constante, enquanto a pressão da câmara era controlada através do fechamento parcial da válvula de comunicação entre a câmara de deposição e a bomba difusora.

Os substratos eram fixados em quatro suportes que por sua vez se apóiam sobre um disco. Este disco era conectado a um conjunto de engrenagens acionadas por uma manivela externa à câmara, possibilitando posicionamento dos substratos sobre o alvo, após a estabilização do plasma. Abaixo do disco rotativo há um outro disco, fixo, com uma abertura sobre cada canhão, que funciona como *shutter*. A Figura 5-1 abaixo apresenta uma fotografia de alguns componentes do sistema.



Figura 5-1: Fotografia de parte do sistema de deposição no início deste trabalho, mostrando o distribuidor de fluxo sobre o canhão de sputtering e as engrenagens de rotação manual para posicionamento dos suportes de substratos.

#### ADAPTAÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Para a produção de superfícies seletivas do tipo cermet sobre metal foi planejada e executada uma série de mudanças no sistema de deposição para que este passasse a realizar co-deposições. A configuração anterior apenas permitiria depositar cermets que fossem compostos por um metal e um óxido do mesmo metal, por sputtering reativo com oxigênio gasoso.

Anteriormente à definição da configuração atual, pensou-se na possibilidade de se trocar o colar da base da câmara para permitir a entrada paralela dos canhões (não articulados), com angulação zenital. Desta forma, seria possível a realização de co-deposição sem necessidade de rotação dos substratos. No entanto, esta alternativa mostrou-se economicamente menos interessante. A Figura 5-2 abaixo apresenta ilustrações realizadas na época do projeto.



Figura 5-2: Ilustrações do projeto inicial para co-deposição: (a) canhões com angulação zenital; (b) colar com entradas paralelas para os canhões de sputtering.

#### <u>Equipamentos</u>

A composição atual do sistema contém uma câmara de deposição, dois canhões de sputtering de 3,0" (MAK Source, US Inc.), uma fonte DC (MDX 1K, Advanced Energy), uma fonte RF (Advanced Energy, RFX 600), um casador de impedância (ATX Tuner, Advanced Energy), um controlador de fluxo (central 4 canais 247C e controlador 1159B para argônio, ambos MKS) uma bomba mecânica rotatória (E2M-18, Edwards), uma bomba difusora (160 MM DIFFSTAR, Edwards), um sensor de pressão de baixo vácuo tipo pirani (TPR 250, Balzers), um sensor de pressão para alto vácuo tipo catodo frio (IKR 250, Balzers), um sistema de controle automatizado e um

computador que opera este sistema. A Figura 5-3 apresenta uma fotografia do interior da câmara de deposição com seus componentes.



Figura 5-3: Fotografia do interior da câmara de deposição mostrando: distribuidor de fluxo, motor, disco rotativo, quatros suportes de substrato, disco fixo, dois canhões e a barreira física e magnética.

No interior da câmara de deposição, com cerca de 0,075 m<sup>3</sup> (75 L), a entrada de gases foi transferida para uma posição bem acima dos alvos, com um distribuidor do tipo chuveiro. Desta forma, é possível controlar a pressão da câmara pelo ajuste do fluxo, sem interferir tão fortemente na pressão local junto aos alvos.

Entre os canhões de sputtering, foi inserida uma barreira física e magnética. Esta barreira é constituída de duas placas finas de ferro e uma placa espessa de alumínio entre elas, com objetivo de isolar os campos magnéticos dos ímãs dos canhões e os dois ambientes de plasma

O disco onde são apoiados os quatro suportes de substratos, antes movido por engrenagens acionadas manualmente, é agora preso ao eixo de um pequeno motor rotativo próprio para vácuo. A velocidade de rotação do disco é controlada por uma pequena fonte de corrente DC. Os canhões de sputtering – para alvos de 3" – são posicionados de forma diametralmente oposta e as superfícies dos alvos a eles conectados apontam para cima. Não foram adicionados *shutters* adicionais ao disco fixo descrito na página anterior.

A fonte de potência DC é ligada a um dos canhões – utilizado para deposição a partir de alvos metálicos – enquanto a fonte de potência RF é ligada ao casador de impedância que é ligado ao outro canhão de sputtering – utilizado preferencialmente para deposição a partir de alvos óxidos. Ambas as fontes são ligadas ao sistema de controle e podem operadas pelo computador.

Ligado diretamente à câmara há o sensor de alto vácuo (catodo frio), cuja pressão medida é lida pelo sistema de controle. O sensor de baixo vácuo é conectado um pouco abaixo da câmara, mais próximo às bombas de vácuo mecânica e difusora, ligadas em série.

# Distância Alvo-Substrato

Com objetivo de melhorar a uniformidade de espessura dos filmes depositados, a distância entre o alvo e o substrato foi modificada de 53 mm (2,1") para 85 mm (3,35"). A diminuição na taxa de deposição obtida para um filme de alumínio, depositado sob as mesmas condições experimentais antes e depois da mudança na distância alvo-substrato, foi menos de 2% diferente do valor teórico esperado segundo a Equação 12. Como resultado, foram obtidos filmes com melhor aspecto visual, apresentando coloração mais uniforme. Posteriormente à definição da nova distância alvo-substrato, a uniformidade de espessura dos filmes depositados a partir dos dois canhões foi determinada para um filme de AI e um filme de SiO<sub>2</sub> e os resultados são apresentados no Capítulo 6 desta dissertação.

#### <u>Sistema de Controle</u>

O sistema de controle pode operar o controlador de fluxo e a fonte de potência DC de forma manual ou automática. A automação da fonte de potência RF ainda não foi concluída. No modo manual, os valores de fluxo e potência são fornecidos pelo usuário e se mantêm fixos. No modo automático o fluxo de gás é controlado a partir do valor de pressão desejado e rampas crescentes e decrescentes de potência podem ser obtidas a partir de valores limites fornecidos pelo usuário, o passo de potência e o intervalo de tempo entre cada passo. Os degraus mínimos de fluxo são de aproximadamente 0,1 sccm enquanto que os degraus mínimos de potência DC são de aproximadamente 1,8 W. Valores máximos de segurança podem ser regulados.

Foram utilizados conversores analógico-digitais de 10 bits – um para o medidor de pressão e três para a fonte DC – e um conversor digital-analógico de 8 bits para o controlador de fluxo. Toda a comunicação foi feita por meio de uma interface serial RS232 padrão. A coleta de dados do sistema é feita a cada segundo e o controle do fluxo de pode ser feito a cada 0,1 s. O software foi desenvolvido em Visual Basic 6, sendo o controle da pressão feito por PID (controle proporcional, integral e derivativo) e lógica fuzzi integrados. Há uma interface gráfica para operação do sistema e os dados são armazenados em arquivos tipo *txt*. A Figura 5-4 apresenta a interface gráfica do programa. Na área escura da interface gráfica, é gerada uma curva em tempo real da variação da pressão com o tempo.



Figura 5-4: Interface gráfica do programa que controla o sistema de deposição.

# 5.2. DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Todas as deposições apresentadas neste trabalho foram feitas no sistema detalhadamente descrito acima, aplicando rotação no suporte de substratos de aproximadamente 1 Hz. Esta velocidade de rotação foi determinada a partir das taxas de deposição teóricas relativas entre os materiais, de forma que a cada ciclo menos de uma monocamada fosse depositada, propiciando assim a formação de compósitos em lugar de filmes multicamadas. A rotação pode ser modificada e deve ser determinada de acordo com o objetivo de cada deposição. Não foi realizado sputtering reativo, sendo inserido apenas argônio como gás de trabalho na câmara de deposição. Anteriormente a todas as deposições, procedeu-se à degaseificação da câmara até a pressão de base e à limpeza dos alvos por sputtering com argônio.

Foram depositados filmes de Al, Ti, Ni e SiO<sub>2</sub> puros – para estudo de taxas de deposição e de propriedades ópticas dos substratos e camadas metálicas – e cermets com composições graduais e homogêneas de Ti:SiO<sub>2</sub> e Ni:SiO<sub>2</sub>. Para as deposições, foram utilizados alvos comerciais de alta pureza de Ti, Ni e SiO<sub>2</sub> (Kurt J. Lesker, 99,995% de pureza) e um alvo de Al manufaturado em laboratório.

A pressão de base do sistema atinge menos de 10<sup>-6</sup> mbar (10<sup>-4</sup> Pa) e as pressões de trabalho utilizadas variaram entre 10<sup>-3</sup> mbar e 10<sup>-2</sup> mbar (10<sup>-1</sup> Pa e 10 Pa), sendo definidas como aquelas nas quais era possível estabilização dos plasmas. Os filmes comparados entre si foram depositados à mesma pressão registrada, omitida em vários pontos do texto devido à duvida quanto à calibração do medidor e a exatidão da medida.

Os cermets com composição gradual foram obtidos a partir da aplicação de rampas negativas automáticas de potência DC, reduzindo a concentração do metal no cermet da forma mais linear possível. A potência máxima utilizada, tanto DC quanto RF, foi de 300 W.

#### **SUBSTRATOS**

Os substratos utilizados foram: vidro, Si e Al. Para a deposição dos cermets, foram também utilizados substratos de vidro previamente recobertos com Al, Ni ou Ti.

Os substratos de Si foram utilizados para determinação da espessura dos filmes. O vidro é o material utilizado na confecção de *coletores solares de tubos evacuados*. O Al foi utilizado como substrato, pois ele é um dos materiais base utilizados na produção de coletores solares planos. Os substratos previamente recobertos com Al, Ni ou Ti foram utilizados para testar a eficiência destes metais como camada metálica refletora de IR.

### Preparação dos Substratos

Os substratos de vidro foram limpos em solução piranha (2  $H_2SO_4$  : 1  $H_2O_2$ ) fervente e lavados em água deionizada também fervente. Os substratos de Al polido foram preparados com lixas e panos de polimento, até ficarem espelhados. Os substratos de Si foram limpos em ultra-som com álcool isopropílico. Os substratos com filmes previamente depositados não receberam nenhum tratamento.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

#### PERFILOMETRIA

A análise topográfica de uma superfície em escala micro e nanométrica pode ser feita utilizando-se um perfilômetro óptico ou mecânico, com a obtenção de imagens em 3D ou simplesmente perfis em 2D.

Os perfilômetros mecânicos utilizam ponteiras com pontas de diamante de diferentes diâmetros e formatos para detectar a topografia da superfície. Esta ponteira é mecanicamente acoplada a um transformador diferencial variável linear (LVDT). Uma base de precisão move o substrato sob a ponteira, que detecta variações na rugosidade da superfície a partir desta varredura, com precisão vertical de alguns angstroms. O LVDT produz um sinal analógico correspondente ao movimento vertical da ponteira. Este sinal é amplificado digitalizado e armazenado.

Neste trabalho, foi utilizado o perfilômetro Dektak 6M da Veeco, com ponteira de diamante de 0,7 μm, no Laboratório de Fenômenos de Superfície da DIMAT/INMETRO. Foram analisados perfis para determinação da espessura e rugosidade dos filmes produzidos.

#### ESPECTROSCOPIA EM INFRAVERMELHO – FTIR

O FTIR (*Fourier Transform Infrared Reflectance*) é um espectrômetro que opera na região da radiação infravermelha. O feixe de radiação passa por um interferômetro, interage com a amostra e atinge um detector. O sinal é então amplificado, digitalizado e processado por transformada de Fourier, convertendo o inteferograma gerado em um espectro em função de comprimentos de onda.

Para medir a refletividade na região do infravermelho das superfícies seletivas produzidas, obtendo-se assim a emissividade nesta faixa, os filmes foram analisados no equipamento Spectrum 100 da Perkin Elmer no Laboratório de Biomateriais para Engenharia Óssea do PEMM/COPPE/UFRJ. As medidas foram feitas pelo modo de refletância especular nas faixas de comprimentos de onda de 1300-25000 nm com incidência do feixe normal à superfície da amostra. Nenhum fundo foi adicionado, de forma que qualquer possível radiação transmitida fosse perdida no ambiente e não computada.

#### ESPECTROSCOPIA EM ULTRA-VIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO – UVVISNIR

O UVVisNIR é um espectrofotômetro que opera na região das radiações ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O equipamento pode ser operado utilizando-se diferentes acessórios para cada objetivo de análise e capturando informação sobre a parcela da radiação transmitida ou refletida de amostras sólidas ou líquidas.

Neste trabalho, foi utilizado o espectrofotômetro Lambda 900 da Perkin Elmer, do Laboratório de Espectroscopia de Sólidos do Instituto de Física de São Carlos da USP. Nessas medidas foi utilizado acessório para refletância especular, calibrado com espelho próprio, com incidência do feixe normal à superfície da amostra e faixa de operação de 300-2700 nm.

Foram feitas medidas dos filmes produzidos com objetivo de obter a absortividade na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

# MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A microscopia eletrônica de varredura é largamente utilizada na caracterização da microestrutura de materiais. Sua operação consiste na irradiação de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra analisada. A interação do feixe de elétrons com a amostra provoca a emissão de uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, fótons, etc.

Para formação de imagens, os sinais de maior interesse são gerados pelos os elétrons secundários e pelos retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção de imagens com alta resolução e aparência tridimensional. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

Além da detecção de elétrons, o MEV pode conter também um detector de raios-X, sendo capaz de efetuar caracterização química da amostra analisada pela técnica de EDS, que será explicada mais abaixo.

O aumento máximo atingido pelo MEV se encontra entre o microscópio ótico e o microscópio eletrônico de transmissão (MET). A vantagem do MEV em relação ao

microscópio ótico é sua maior resolução e, em relação ao MET, maior simplicidade na preparação de amostras.

Neste trabalho análise em MEV foi realizada no equipamento Nova Nanolab Dual Beam 600, FEI Company do Laboratório de Microscopia da DIMAT/INMETRO. O equipamento é dotado de um canhão de elétrons por emissão de campo (*Field Emission Gun* – FEG) e um canhão de íons focalizado (*Focused Ion Beam* – FIB), cuja aplicação será explicada no item abaixo.

#### FEIXE DE ÍONS FOCALIZADO – FIB

O Feixe de Íons Focalizado (*Focused Ion Beam* – FIB) é um instrumento com diversas aplicações que opera por varredura de feixe de íons sobre a amostra.

Como dito acima, o equipamento utilizado neste trabalho foi o Nova Nanolab Dual Beam 600, FEI Company (DIMAT, INMETRO), que opera com FEG e FIB. As imagens em FIB são geradas por elétrons secundários emitidos pela amostra a partir da incidência de um feixe de íons de Ga. O feixe de íons também é utilizado para o desbaste de áreas determinadas pelo usuário, podendo estas ser tão pequenas quanto algumas dezenas de nanômetros quadrados. O sistema possui entrada para gás organometálico de platina (PtCO<sub>6</sub>), sendo possível efetuar deposição de Pt em áreas determinadas, ajustando-se a região a ser varrida pelo feixe de elétrons ou de íons. É a incidência dos feixes que dá a energia necessária para a quebra da molécula de PtCO<sub>6</sub>

Neste trabalho, o FIB foi utilizado para a preparação de uma amostra para análise em microscopia eletrônica de transmissão (MET), que será explicada mais abaixo, e para a obtenção de imagens por detecção de elétrons secundários.

A Figura 5-5 apresenta as etapas do processo de preparação de uma amostra para análise em MET. Os feixes de elétrons e de íons se revezam em diferentes inclinações da mesa para cortar a amostra, fixá-la no suporte e afiná-la até uma espessura de cerca de 100 nm. As imagens abaixo foram geradas por MEV e por FIB. Este processo será explicado em itens de acordo com a numeração das imagens com diferentes aumentos.



Figura 5-5: Etapas do processo de preparação de amostra para análise em MET.

- Seleção de uma área de 15 x 2 μm e deposição de uma camada de 100 nm de Pt por feixe de elétrons para proteger a amostra do feixe de íons.
- Deposição de uma camada de Pt de 1 μm por feixe de íons sobre a camada anterior para proteger a amostra durante o processo de desbaste.
- iii. Desbate por feixe de íons das regiões em torno da amostra. A área de cada região, neste caso, é de 20 x 10 μm, e a profundidade máxima é de 7 μm.

- iv. Com as superfícies já expostas, são selecionadas três regiões para desbaste, formando um "U". A região da esquerda á menor, mantendo a amostra presa.
- v. O manipulador (ponta à direita) é levado até a amostra.
- vi. O manipulador é fixado à ponta da amostra pela deposição de uma camada de 1 μm em uma pequena área.
- vii. É feito então o desbaste do material que mantinha fixa a amostra à superfície. A mesa abaixa e a lamela fica presa à ponta.
- viii. Imagem do suporte de amostras para análise em MET com cerca de 3 mm de largura e posições de fixação com indicação (A, B, C).
- ix. Fixação da amostra por deposição de Pt na parte lateral do pino na posição
  B do suporte. Após a fixação o manipulador é destacado da amostra por desbaste com feixe de íons e retraído.
- x. Desbaste da amostra para diminuir sua espessura para análise por transmissão de elétrons. Apenas metade da amostra é afinada, por segurança, caso ocorra algum dano durante esta etapa.
- xi. Amostra pronta para análise em MET
- xii. Imagem da amostra pronta fixada no suporte.

### ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X – EDS

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS) é usada para identificar qualitativa e semi-quantitativamente a composição elementar dentro de um volume micrométrico. O sistema de EDS funciona acoplado a um microscópio eletrônico de varredura permitindo que a análise seja realizada numa região específica, selecionando-se uma determinada área, ponto ou linha da imagem observada. A técnica baseia-se na emissão de raios-X a partir da incidência de um feixe de elétrons no material. Este feixe pode interagir com os elétrons das camadas mais internas dos átomos do material, causando sua ionização e deixando vacâncias nestas camadas. O átomo agora em estado excitado e tende a minimizar sua energia através de transições dos elétrons das camadas mais externas para preencher o vazio das camadas internas. Tanto a energia dos elétrons nas camadas quanto a diferença de energia nas transições representam um valor característico da espécie atômica.

Os resultados de análises em EDS são geralmente dispostos na forma de um espectro em que a intensidade de emissão é dada em função do comprimento de onda dos raios-X ou de sua energia. Dependendo do equipamento utilizado, podem ser feitos mapas da distribuição atômica dos elementos em uma determinada área da amostra.

Neste trabalho análise em EDS foi realizada nos equipamentos Nova Nanolab Dual Beam 600, FEI Company e Titan, FEI Company, ambos do Laboratório de Microscopia da DIMAT/INMETRO, para análise da composição química em perfil de uma amostra.

#### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET

O MET (em inglês, TEM – *Transmission Electron Microscope*) é um microscópio que opera a partir da transmissão de um feixe de elétrons através uma amostra ultrafina em ambiente de alto vácuo. O feixe é controlado por uma série de lentes eletromagnéticas e a interação do feixe de elétrons com a amostra pode gerar imagens com contraste devido à diferença de espessura, densidade ou número atômico. Podem também ser feitas análises químicas com obtenção de espectros ou mapas de composição química.

A preparação de amostras para análise em TEM é bastante delicada, podendo ser feita por corte e polimento mecânico, eletroquímico, desbaste iônico ou combinação dos métodos. As amostras sólidas são preparadas para análise plana da superfície (*plan view*) ou em perfil (*cross-section*).

Neste trabalho, foi utilizado o MET Titan, Fei Company do Laboratório de Microscopia da DIMAT/INMETRO. Foi feita análise em BFTEM (*Bright Field TEM*), STEM (*Scanning TEM*), HRTEM (*High Resolution TEM*), EDS, EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) e EFTEM (*Energy Filtered TEM*).

Em BFTEM, o contraste da imagem obtida deve-se essencialmente à diferença de espessura e densidade da amostra atravessada pelo feixe paralelo de elétrons. Em STEM o feixe de elétrons é focado e realiza uma varredura na amostra. O contraste obtido na imagem é resultante da diferença de número atômico (Z) dos elementos

presentes na amostra, aparecendo mais claras as regiões contendo os elementos de maior Z. Em EELS os elétrons que deixam a amostra têm sua perda de energia quantificada. Os valores de interesse nesta análise correspondem à energia necessária para arrancar um elétron do nível de caroço de um átomo, possibilitando caracterização química da amostra. Em EFTEM, apenas os elétrons que sofreram espalhamento inelástico e perderam uma determinada quantidade de energia são detectados. O valor desta energia pode ser ajustado como equivalente à energia necessária para arrancar um elétron de caroço de um determinado elemento. Desta forma, pode ser gerada uma imagem a partir da distribuição deste elemento da amostra.

# CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

# 6.1. SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

A adaptação do sistema de deposição tornou-o capaz de realizar, além de deposição sequencial, co-deposição e a partir de dois alvos, sendo os substratos ciclicamente imersos em dois plasmas distintos. O afastamento da entrada de gases para uma posição bem acima dos alvos permitiu o controle da pressão da câmara pelo ajuste do fluxo, sem interferir tão fortemente na pressão local junto aos alvos. A possibilidade de se aplicar rampas regulares de potência permite a obtenção de filmes com composição gradual dos materiais. Além disso, os parâmetros de deposição – pressão; potência, voltagem e corrente da fonte DC – são monitorados e registrados pelo programa de controle automatizado. Atualmente, o sistema opera apenas com a utilização de argônio e não é realizado sputtering reativo. A Figura 6-1 mostra uma fotografia do interior da câmara de deposição com dois plasmas distintos provenientes dos dois canhões de sputtering.



Figura 6-1: Fotografia do interior da câmara de deposição com plasmas simultâneos de Ti (azul, a frente) e SiO<sub>2</sub> (róseo, ao fundo). É possível visualizar o disco onde são apoiados os quantro suportes de substratos (ausentes) preso ao eixo do motor de rotação.

#### QUALIDADE DOS DADOS REGISTRADOS PELO SISTEMA DE CONTROLE

A qualidade dos dados coletados da fonte DC e registrados automaticamente pelo sistema de controle foi analisada. Observou-se que os valores médios dos parâmetros potência, voltagem e corrente registrados pelo sistema apresentam boa correlação com os valores exibidos pelos mostradores da fonte.

A Figura 6-2 abaixo mostra os dados registrados para uma rampa decrescente de potência DC, assim como os valores dos parâmetros exibidos pelos mostradores da fonte e anotados a mão.

A potência foi variada linearmente de 240 a 150 W, provocando uma queda também linear na voltagem, de 247 a 237 V, e na corrente, de 924 a 607 mA, segundo os valores anotados à mão. Foi efetuado ajuste linear nos dados registrados e observou-se que os valores médios dos três parâmetros registrados são maiores que os exibidos pelos mostradores da fonte e a diferença média foi calculada para esta análise.

A diferença média neste experimento entre os dados registrados automaticamente e os anotados à mão foi de aproximadamente 24 mA para a corrente, 5 W para a potência e 2 V para a voltagem. As flutuações máximas também foram medidas e são de aproximadamente  $\pm$  25 mA,  $\pm$  15 W e  $\pm$  15 V.



Figura 6-2: Comparação entre os parâmetros registrados pelo sistema de controle e os exibidos pelo mostrador da fonte de potência - (a) corrente, (b) potência e (c) voltagem.



Figura 6-2: Continuação.

# UNIFORMIDADE DE DEPOSIÇÃO A PARTIR DOS ALVOS

A uniformidade radial de deposição foi determinada a partir da produção de filmes sobre substratos longos de silício, posicionados radialmente em relação à rotação do sistema, como pode ser observado na Figura 6-4a. Os filmes foram depositados por sputtering do alvo de Al no canhão alimentado pela fonte de potência DC – com aplicação de 200 W por 90 min – e do alvo de SiO<sub>2</sub> no canhão alimentado pela fonte de potência RF – com aplicação de 300 W por 60 min. Desta forma, foi possível assim analisar a uniformidade resultante das duas partes do sistema nas condições de deposição típicas utilizadas neste trabalho. A espessura em cada ponto analisado foi medida a partir de riscos nos filmes de Al e pontos de caneta removidos

em ultra-som com álcool isopropílico, deixando pequenos "furos" nos filmes de SiO<sub>2</sub>. Os resultados são apresentados na Figura 6-3. A uniformidade obtida foi de 8,3% em 3 cm para os filmes de Al e de 18,2% em 3 cm para os filmes de SiO<sub>2</sub>. Estas porcentagens equivalem à diferença entre as espessuras maior e menor nos trechos analisados.

A partir destes resultados determinou-se o melhor posicionamento dos substratos nos suportes com relação à maior taxa e melhor uniformidade de deposição dos filmes. A Figura 6-4b apresenta substratos de vidro e um pequeno substrato de Si após deposição de Al, ainda fixados nos suportes na região definida como a ideal.



Figura 6-3: Uniformidade radial de filmes de Al e SiO<sub>2</sub> depositados a partir dos dois canhões - espessura vs. distância do centro do suporte.



Figura 6-4: (a) Substratos longos de Si posicionados radialmente em relação à rotação do sistema para determinação da uniformidade de deposição a partir dos dois canhões de sputtering e (b) substratos fixados nos suportes na região definida como a ideal.

# 6.2. DETERMINAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DAS SUPERFÍCIES SELETIVAS

# PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS BASES METÁLICAS

O objetivo da base metálica nas superfícies seletivas do tipo cermet sobre metal é diminuir a emissividade ( $\varepsilon$ ) dos filmes pela reflexão da radiação infravermelha (como demonstra a Lei de Kirchhoff), portanto, os resultados nesta região do espectro são os de maior interesse. A refletância em IR de um substrato de Al polido e a refletância de filmes de Ni, Al e Ti depositados sobre substratos de vidro foram analisadas em FTIR à temperatura ambiente.

A Tabela 6-1 apresenta os valores de emissividade calculados e a espessura e condições de deposição dos filmes metálicos. As emissividades foram calculadas a partir da integração numérica da emissão para cada comprimento de onda a T = 300 K:

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda, T) E_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_b(\lambda, T) d\lambda}$$
(Eq. 13)

onde  $\lambda_1$  é o comprimento de onda de corte, definido em 3000 nm (3 µm) para 300 K,  $\lambda_2$ é o comprimento de onda máximo do cálculo, definido em 20000 nm (20 µm).

	Espessura do		Parâmetros de deposição				
	λ	filme (nm)	Potência (W)	Pressão (mbar)	Tempo (min)		
Ti sobre vidro	0,64	346	180	1 x 10 <sup>-3</sup>	90		
Ni sobre vidro	0,40	606	150	1 x 10 <sup>-3</sup>	60		
Al sobre vidro	-0,04*	140	200	1 x 10 <sup>-3</sup>	42		
Al polido	0,01						

Tabela 6-1: Espessura e condições de deposição de filmes metálicos de Al, Ni e Ti e emissividade calculada para os filmes e substrato de Al polido.

Os altos valores de emissividade encontrados para os filmes de Ni e Ti indicam que eles podem ter sofrido oxidação. Valores típicos encontrados em diversas bases de dados de engenharia são de 0,04 para o Ni, 0,12 para o Ti e 0,02 para o Al, quando depositados. A diferença de espessura entre os filmes não foi levada em consideração, uma vez que todos possuem espessura suficiente para garantir a opacidade necessária à medida e a refletividade característica dos materiais em IR. O filme de Al depositado sobre vidro mostrou-se especialmente interessante, possuindo refletância no infravermelho superior à do substrato de Al polido e à do próprio espelho de calibração do equipamento de análise, resultando em um valor virtual negativo para sua emissividade calculada. Apesar deste resultado, a utilização do espelho de calibração como padrão de 100% foi mantida, sendo aceito o erro sistemático embutido. A Figura 6-5 abaixo apresenta as curvas de refletância obtidas nesta análise.



Figura 6-5: Refletância espectral no infravermelho de um substrato de Al polido e de filmes de Al, Ni e Ti depositados sobre substratos de vidro.

Estes resultados sugerem a utilização do Al como base metálica das superfícies seletivas devido à baixíssima emissividade obtida para o filme depositado, com manutenção desta propriedade após contato com o ambiente.

# PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES COMPÓSITOS A BASE DE NI E TI

A primeira bateria de filmes compósitos depositada neste trabalho teve como objetivo a avaliação das propriedades ópticas de alguns filmes a base de Ni e Ti sobre diferentes bases metálicas. Desta forma, foram depositados filmes com composições homogêneas e graduais de Ni e Ti, ambos em matriz de SiO<sub>2</sub>. A cada deposição, foram posicionados na câmara diferentes substratos a serem recobertos simultaneamente, sob as mesmas condições de pressão e potência aplicadas. Nesta fase do trabalho o sistema de controle automático não existia e as rampas foram feitas a mão, com auxílio de um cronômetro. A distancia entre o alvo e o substrato ainda não havia sido modificada, sendo de 53 mm (2,1") quando da deposição destes filmes.

Apesar de os resultados anteriores sugerirem a utilização do Al como base metálica, os filmes compósitos de Ni foram também depositados sobre substratos de vidro recobertos com Ni e os filmes compósitos de Ti, sobre substratos de vidro recobertos com Ti. Se fosse possível produzir a camada metálica e o compósito com o mesmo metal, com bons resultados ópticos, o processo de produção das superfícies seletivas poderia ser simplificado, tanto em nível laboratorial quanto industrial. Os filmes também foram depositados sobre substratos puros de vidro e Si.

Os filmes depositados sobre vidro não são completamente opacos e, portanto, seus valores de absortividade e emissividade não podem ser diretamente obtidos a partir dos dados de refletância. Por sua vez, o Si só foi utilizado como substrato para aferição da espessura dos filmes. Ainda assim, a comparação das curvas de refletância obtidas por FTIR sobre os diferentes substratos é interessante e pode ser observada na Figura 6-6 para o filme de com composição gradual de Ti depositado simultaneamente sobre os substratos de Al, Si e vidro. Constata-se a grande influência do material abaixo do cermet na região do infravermelho. Não houve diferença significativa na região do UVVis.



Figura 6-6:Refletância espectral na região do infravermelho de filmes com composição gradual de Ti depositados simultaneamente sobre substratos de Si, vidro e vidro recoberto com Al.

A Figura 6-7 apresenta as curvas de refletância obtidas a partir da análise em UVVisNIR e FTIR para os filmes com composição gradual e homogênea de Ni e Ti depositados sobre substratos de vidro recobertos com Ti, Al e Ni. Os artefatos em 861 nm são oriundos da mudança de detector os *gaps* entre 2500 e 3000 nm se devem à mudança de equipamento de análise – fim da leitura em UVVisNIR e início da leitura em FTIR.



Figura 6-7: Refletância espectral de filmes com composições graduais e homogêneas de Ni e Ti em matriz de SiO<sub>2</sub> sobre substratos de vidro recobertos com Al, Ti e Ni. Análise feita em espectrofotometria de UVVisNIR até 2500 nm e em FTIR a partir de 3000 nm.

A Tabela 6-2 abaixo apresenta as condições de deposição, a espessura e as propriedades ópticas calculadas para este filmes. A absortividade foi obtida a partir da média das refletâncias de alguns valores-chave de comprimentos de onda (DUFFIE, 1974). Os valores marcados com \* foram estimados a partir das taxas de deposição relativas entre os materiais, pois o filme metálico (no caso do Ti gradual sobre Ti), os filmes compósitos e a camada AR foram depositados em sequência, sem abertura da câmara, e, portanto, sem a possibilidade de se efetuar marcações para posterior medida de espessura em perfilometria mecânica.

	α	ε	sel	metal (nm)	absorvedor (nm)	Pot DC (W)	Pot RF (W)	Pressão (mbar)	Tempo (min)
Ni grad on Al + AR	0,90	0,45	2,01	205	100* + 40* AR	120:0	200	1 x 10 <sup>-3</sup>	20 + 30 AR
Ni grad on Ni + AR	0,91	0,47	1,95	570	100* + 40* AR	120:0	200	1 x 10 <sup>-3</sup>	20 + 30 AR
Ti grad on Al + AR	0,89	0,26	3,45	205	60* + 30* AR	120:0	200	1 x 10 <sup>-3</sup>	20 + 30 AR
Ti grad on Ti + AR	0,96	0,73	1,32	150*	400* + 40* AR	150:0	0:250	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	60 + 60 AR
Ni hom on Al	0,69	0,38	1,84	205	477	120	200	1 x 10 <sup>-3</sup>	40
Ti hom on Al	0,70	0,42	1,65	205	138	150	150	1 x 10 <sup>-3</sup>	40

Tabela 6-2: Absortividade, emissividade, seletividade e condições de deposição da primeira bateria de superfícies seletivas.

\* valores estimados

O filme com composição gradual de Ti sobre substrato de vidro recoberto com Ti foi depositado em condições diferentes dos demais porque foi o primeiro teste. Para a produção deste, foi feita deposição de Ti puro a 150 Wdc, seguido de uma rampa crescente de potência de zero a 250 Wrf para deposição concomitante de SiO<sub>2</sub>, seguido de rampa decrescente de potência DC até zero e deposição de camada de SiO<sub>2</sub> puro. Este filme apresentou uma excelente absortividade (0,96), porém também alta emissividade (0,73). Isto pode ser aferido à espessura, maior que a dos filmes encontrados na literatura e pela utilização da base metálica de Ti.

Finalmente, pode-se concluir da análise destes resultados que os filmes com composição gradual de Ti sobre base metálica de Al produziram as melhores propriedades ópticas dentre as combinações e nas condições estudadas.

# 6.3. DEPOSIÇÃO DE UMA SÉRIE DE COMPÓSITOS A BASE DE TI E SIO<sub>2</sub>

#### DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE DEPOSIÇÃO DE TI E SIO2

Foram determinadas as taxas de deposição para o Ti, o Al e o SiO<sub>2</sub> no sistema, a partir da análise da espessura de filmes puros destes materiais depositados sobre substratos de Si a diferentes potências e pressão igual a 1 x 10<sup>-3</sup> mbar. Degraus para medição da espessura dos filmes de Ti foram obtidos com o posicionamento de pequenos pedaços de Si sobre o substrato. Para o Al, foram feitos riscos com ponta de pinça nos filmes com força suficiente para riscar apenas estes e não os substratos de Si. Para medir a espessura dos filmes de SiO<sub>2</sub>, foram feitos pequenos pontos de caneta no substrato, posteriormente removidos em ultra-som, deixando pequenos "furos" nos filmes.

Os filmes Ti e Al foram depositados pela aplicação de potência DC, enquanto os de SiO<sub>2</sub> pela aplicação de potência RF, tal qual seria feito nas deposições das camadas metálicas e dos cermets. As taxas são calculadas simplesmente dividindo-se a espessura dos filmes pelo tempo de deposição. Os resultados são apresentados na Figura 6-8, assim como as retas geradas por regressão linear – para previsão aproximada das taxas de deposição sob outras potências. As equações destas retas e respectivos coeficientes de determinação R<sup>2</sup> se encontram na Tabela 6-3.



Figura 6-8: Taxas de deposição para Ti, Al e SiO<sub>2</sub>, a diferentes potências e os respectivos ajustes lineares.

Tabela 6-3: Equações para o cálculo da taxa de deposição a  $1 \times 10^{-3}$  mbar a partir da potência aplicada para os alvos de Ti, Al e SiO<sub>2</sub>.

	Ajuste linear	R <sup>2</sup>	
Ti	Taxa = 1,2326*Pot - 8,6333	0,9977	
Al	Taxa = 0,8705*Pot - 12,152	0,9421	
SiO <sub>2</sub>	Taxa = 0,3271*Pot - 33,036	0,9179	

Apesar dos resultados se mostrarem consistentes isoladamente, apresentando boa linearidade das taxas de deposição com a potência aplicada, a relação entre eles é bastante diferente do esperado de acordo com a teoria (valores teóricos disponíveis no manual do canhão). Para uma mesma potência, a taxa de deposição esperada para o Al deveria ser quase o dobro da taxa do Ti (1,92), enquanto que a taxa do SiO<sub>2</sub>, em torno de dois terços (0,68). A baixa taxa de deposição do SiO<sub>2</sub> pode ser explicada pelas condições do canhão de sputtering, que se encontra com os ímãs que compõem o magnetron enfraquecidos<sup>2</sup>.

Já a baixa taxa de deposição relativa do Al – apesar de o mesmo canhão de sputtering ter sido utilizado nas deposições dos materiais – pode ser explicada pelo fato de que este alvo foi confeccionado em laboratório, a partir de uma placa de Al, cortada, moldada e limpa com lixa e um longo período de sputtering. Os resultados obtidos para o Ti foram tomados como referência porque este apresentou a melhor linearidade de taxa de deposição com potência aplicada e porque o alvo utilizado é de alta pureza (99,995%), assim como o alvo de SiO<sub>2</sub>.

# **DEPOSIÇÃO DOS FILMES**

A partir das taxas de deposição calculadas, foi depositada uma série de filmes com diferentes gradações de composição sobre substratos de vidro recobertos com uma camada de Al de aproximadamente 140 nm de espessura. Os substratos de vidro

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Isto foi suposto devido ao aquecimento das paredes da câmara, indicando fuga de elétrons do ambiente de plasma. Este aquecimento, por sua vez, provoca o aumento da dessorção de partículas provenientes das paredes internas da câmara, causando contaminação do ambiente de plasma e culminando na contaminação do alvo. Quando o alvo se torna contaminado, pode-se observar uma variação da voltagem do sistema acompanhada de uma mudança na coloração do plasma. O ímã do canhão operando com potência RF encontra-se especialmente enfraquecido. Isto pode ser facilmente observado, além do maior aquecimento das paredes da câmara junto a este canhão, pela pequena força necessária para remover os alvos, que são fixados por atração magnética. Nenhuma verificação por medida magnética foi efetuada. Acredita-se que o sistema operou sem a circulação da água de refrigeração dos canhões e que o aquecimento dos ímãs provocou sua desmagnetização parcial.

foram recobertos com filmes de alumínio simultaneamente, em uma única deposição. Estes filmes foram denominados *superfícies seletivas* e serão chamados SS-1, SS-2, em diante.

Todas as SS foram depositadas com pressão igual 1 x 10<sup>-3</sup> mbar (10<sup>-1</sup> Pa) e potência RF para deposição de SiO<sub>2</sub> fixa em 300 W. Não foi depositada camada antirrefletiva no topo dos filmes. Os limites superior e inferior das rampas de potência DC foram variados, modificando a concentração de Ti da camada absorvedora de cada filme. O tempo de deposição também foi ajustado para cada filme, em uma tentativa de se obter espessura similar para todos. Após a medida das espessuras, viu-se que este objetivo não foi plenamente alcançado. Nestes filmes, as rampas decrescentes de potência DC foram feitas pelo sistema de controle automatizado.

O primeiro filme (SS-1) foi depositado com rampa de potência 90:0 Wdc – de acordo com as taxas de deposição calculadas, a concentração volumétrica de Ti no filme teria variação de 0,60 a zero. Este filme ficou visivelmente transparente.

No segundo filme (SS-2), o tempo e a rampa de potência foram ajustados para aumentar a concentração de Ti e tornar o filme mais escuro, mas ele permaneceu visivelmente transparente. Foi utilizada rampa de 90:25 Wdc, com concentração teórica de Ti variando de 0,60 a 0,24.

Os filmes seguintes foram depositados com rampas de potência: (SS-3) 150:50 Wdc, com concentração de Ti variando de 0,71 a 0,43; (SS-4) 200:100 Wdc, com concentração de Ti variando de 0,77 a 0,62; e (SS-5) 250:150 Wdc, com concentrações volumétricas de Ti variando de 0,81 a 0,71

Os parâmetros de deposição e as propriedades ópticas dos filmes depositados nesta série se encontram resumidos na Tabela 6-4, na próxima seção do texto.

# 6.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS A BASE DE TI E SIO2

Os filmes depositados conforme descrito na seção anterior foram analisados óptica, morfológica e quimicamente. A análise óptica foi feita para todos os filmes, com exceção da SS-2, que não foi analisada em UVVis. As análises químicas e morfológicas em EDS, MEV e várias técnicas de MET foram feitas apenas para a SS-5.

# ANÁLISE ÓPTICA

Com exceção da SS-2, todos os filmes foram analisados em UVVisNIR e FTIR, por refletância especular, conforme descrito no Capítulo 5. Foi também analisada, da mesma forma, uma amostra do produto comercial Tinox. Os parâmetros de deposição resumidos, a espessura e os resultados da análise óptica se encontram resumidos na Tabela 6-4, assim como as características do Tinox descritas pelo fabricante. As curvas de refletância obtidas nestas análises são apresentadas na Figura 6-9.

	α	ε	sel	base de Al (nm)	absorvedor (nm)	Pot DC (W)	Pot RF (W)	Pressão (mbar)	Tempo (min)
SS-1	0,18	-0,17*	-	140	135	90:0	300	1 x 10 <sup>-3</sup>	49
SS-2	-	0,03	-	140	260	90:25	300	1 x 10 <sup>-3</sup>	58
SS-3	0,88	0,24	3,66	140	325	150:50	300	1 x 10 <sup>-3</sup>	60
SS-4	0,85	0,24	3,60	140	170	200:100	300	1 x 10 <sup>-3</sup>	30
SS-5	0,78	0,24	3,27	140	145	250:150	300	1 x 10 <sup>-3</sup>	20
Tinox	0,99	0,21	4,71	substrato de cobre	100 + 100 AR				

Tabela 6-4: Parâmetros de deposição da série de filmes com composição gradual de Ti sobre base metálica de Al. Absortividade, emissividade e seletividade dos filmes e do Tinox.



Figura 6-9: Refletância obtida por análise em UVVisNIR e FTIR dos filmes compósitos a base de Ti e SiO<sub>2</sub>, com diferentes gradações de concentração de Ti.

Dentre as superfícies seletivas depositadas, a SS-3 foi a que apresentou os melhores resultados, com absortividade igual a 0,88 e emissividade igual a 0,24. A espessura superior à dos demais filmes pode ser notada também na Figura 6-8 – quanto maior o número de ondulações de intensidade da radiação refletida (franjas de interferência), maior a espessura do filme (OHRING, 1991). Uma diminuição na espessura da camada absorvedora pode diminuir a emissividade desta superfície e sua absortividade pode ser aumentada com adição de uma camada antirrefletiva.

Como dito anteriormente, a SS-1 ficou visivelmente transparente e o resultado de baixa  $\alpha$  era esperado. A refletância acima de 100% da camada metálica de Al devida à calibração do FTIR gerou resultado negativo para a emissividade deste filme.

Análise destes resultados mostra que os filmes depositados apresentam seletividade comparável à do produto comercial, mesmo sem adição da camada antirrefletiva. A partir destes resultados, novas séries podem ser depositadas para otimização das propriedades ópticas dos filmes com composição gradual de Ti em matriz de SiO<sub>2</sub> sobre camada metálica de Al.

# MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A superfície seletiva SS-5 foi analisada em perfil por MEV durante a preparação de uma amostra para análise em MET. A Figura 6-10 apresenta uma imagem com alta resolução feita por MEV, mostrando o substrato de vidro, a camada de AI, a camada absorvedora, e as camadas de Pt depositadas por feixe de elétrons e de íons, com sua respectiva interface.



Figura 6-10: MEV da seção transversal da SS-5: substrato de vidro, camada de Al, a camada de Ti:SiO<sub>2</sub> e as camadas de Pt depositadas por feixe de elétrons e de íons, com sua respectiva interface.

# ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X - EDS

Após obtenção da imagem de MEV, foi feita análise em EDS na mesma amostra (SS-5). A Figura 6-11 a seguir apresenta o espectro de EDS da região mostrada na primeira imagem da Figura 6-12, que é uma composição dos mapas elementares obtidos para cada elemento presente no espectro.

No espectro, o par de picos próximos à esquerda dos de Ti foram atribuídos ao Ca pelo programa de análise. Não há certeza absoluta quanto à identidade desses picos, mas seu posicionamento na imagem de perfil indica que eles correspondem a alguma impureza presente no vidro.



Figura 6-11: Espectro qualitativo de EDS para uma região da amostra em perfil contendo o substrato de vidro e as camadas de AI, Ti:SiO<sub>2</sub> e de Pt.



Figura 6-12: Imagem da região analisada obtida por MEV e mapas elementares obtidos por EDS para Al, Ti, Si, O, Ca, Pt, C e Ga, respectivamente.
Na Figura 6-12, pode-se observar a camada de Al, em amarelo, abaixo da camada contendo Ti, em verde. Analisando as imagens geradas para o Si e o O, em roxo e verde, percebe-se forte presença destes elementos no substrato de vidro (composto basicamente de SiO<sub>2</sub>). Na imagem do O, nota-se mais facilmente uma estreita faixa mais escura onde este está praticamente ausente, imediatamente acima do substrato, correspondendo à camada de Al. Logo acima, a concentração de O aumenta de novo, correspondendo à camada do compósito.

Como pode ser visto na distribuição da Pt, azul claro, a parte superior da imagem em preto e branco obtida por MEV corresponde ao filme de Pt depositado para proteger a amostra durante o processo de preparação para análise em MET. O pico de carbono observado no espectro da Figura 6-10 corresponde à sua incorporação na deposição da platina (a partir de PtCO<sub>6</sub>, descrito no Capítulo 5) como pode ser observado na distribuição atômica do C. Ga também foi fortemente incorporado na camada de Pt devido à utilização do feixe de íons para a deposição da Pt. Mais abaixo, sua incorporação se deve à utilização do mesmo feixe para promover o desbaste e o corte da amostra.

As manchas abaixo dos filmes na imagem de MEV foram causadas pelo carregamento do substrato de vidro, não condutor, ao receber o feixe de elétrons.

#### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O MET foi utilizado para caracterizar a superfície SS-5 em relação à sua morfologia, composição química e cristalinidade. A amostra foi preparada por FIB, conforme detalhadamente descrito no Capítulo 5, e previamente analisada em MEV e EDS.

### Análise Morfológica

A Figura 6-13a apresenta imagem obtida por BFTEM de uma região contendo, de baixo para cima, o substrato de vidro, a camada de Al, a camada absorvedora com composição gradual de Ti e a camada de Pt depositada durante a preparação da amostra. As manchas escuras correspondem provavelmente ao ouro depositado sobre o filme para análise em MEV. Nesta imagem, podem-se perceber colunas bem definidas no filme absorvedor, com aproximadamente 80 nm de largura e limites

63

laterais coincidindo com os contornos de grão do filme de Al sobre o qual foi crescido. Com maior aumento, pode-se observar na Figura 6-13b uma interessante estruturação do filme compósito, apresentando estrias com espaçamento nanométrico variando ao longo da direção de crescimento do filme.



Figura 6-13: Imagens obtida por BFTEM de (a) uma região contendo, de baixo para cima, o substrato de vidro, a camada de AI, a camada absorvedora com composição gradual de Ti e a camada de Pt depositada durante a preparação da amostra; (b) estrutura colunar e estriada do filme compósito.

## Análise Química

As imagens em STEM da Figura 6-14 mostram uma região contendo parte da camada de Al e parte da camada de compósito. Pode-se perceber com clareza o contraste entre a camada de Al (Z = 13) e a camada do compósito, que se torna mais escura à medida que se distancia do Al. As regiões mais claras do compósito devem ser compostas predominantemente de Ti (Z = 22), enquanto as regiões mais escuras do filme são atribuídas à presença de Si (Z = 14) e ao O (Z = 8), com grande concentração nos limites laterais das colunas. Estas predições de distribuição química foram estudadas por EDS, EELS e EFTEM e os resultados são apresentados adiante.



Figura 6-14: Imagens de STEM de uma região contendo parte da camada de AI (mais escuro, à esquerda) e parte da camada de compósito (estriado, à direita).

Foi feito EDS pontual sobre a camada de Al, o substrato de vidro e a camada de compósito nas regiões clara e escura da imagem de STEM. Os resultados confirmam a presença dos elementos em cada camada. Adicionalmente, a comparação do pico de Si em relação ao pico de Ti nos espectros de EDS obtidos sobre as diferentes regiões da camada de compósito reforçam a suposição de que as regiões claras são mais ricas em Ti do que as regiões escuras, sendo as relações entre os picos iguais a 0,38 e 0,50, respectivamente. A Figura 6-15 apresenta os espectros de EDS obtidos para cada região.



Figura 6-15: Espectros de EDS obtidos por análise pontual sobre a camada de Al, o substrato de vidro e as regiões clara e escura do filme compósito.

Foi feita ainda análise em EELS nas regiões clara e escura do filme compósito em busca dos picos de Ti e Si, cujos resultados são apresentados na Figura 6-16.



Figura 6-16: Espectros de EELS das regiões clara e escura do compósito e energias em torno dos picos de Ti e Si 2f.

Na região clara, os picos de Ti são bem definidos (459,5 eV e 465,0 eV) e os picos de Si não são detectáveis. Na região escura, os picos de Ti apresentam menor definição se comparados ao ruído da análise e os picos de Si 2f estão tornam-se visíveis (101,5 eV e 109, 0 eV).

Finalmente, foi feita análise com EFTEM para detecção de Ti na amostra. A Figura 6-17 apresenta o mapa da distribuição de Ti obtido, com uma área retangular em destaque, cuja concentração de Ti foi plotada abaixo.



Figura 6-17: Acima, mapa elementar do Ti obtido por análise em EELS, com uma área retangular em destague. Abaixo concentração de Ti da área em destague.

0

A partir da análise destes resultados pode-se concluir que o filme compósito de Ti com SiO<sub>2</sub> apresenta estrutura estriada com concentração decrescente de Ti à

medida que se afasta da base de Al e maior concentração de SiO<sub>2</sub> nos limites laterais das colunas. A estrutura estriada possui composição variada, indicando a formação de um nanocompósito. O acúmulo de SiO<sub>2</sub> nos limites das colunas parece ser resultado da oxidação do substratos de Al. A oxidação do Al ocorre preferencialmente nos contornos de grão da superfície, que se tornam sítios preferenciais de deposição do SiO<sub>2</sub>. Outra possibilidade é a formação de um filme composto essencialmente de Ti com estrutura do tipo zona 1, resultante de deposição sobre substrato rugoso somado a baixa temperatura e alta pressão de trabalho (OHRING, 1991). O filme com características de zona 1 apresenta estrutura fibrosa e limites laterais de coluna vazios, onde se acumularia o SiO<sub>2</sub>. A estrutura observada se assemelha à do filme com composição homogênea de TiC/a-C:H depositado por GALVAN (2005), que apresentou colunas com maior concentração de C em seus limites laterais.

#### Nanocristais?

Análise cuidadosa em HRTEM possibilitou a identificação de possíveis nanocristais na camada de compósito aparentemente amorfa e os resultados são apresentados na Figura 6-18. O detalhe no topo à esquerda corresponde à análise por FFT (*Fast Fourrier Transform*) da área quadrada em destaque. A formação dos anéis e pontos de difração indica presença de cristais na estrutura. No detalhe à direita é mostrada ampliação de um cristal com aproximadamente 2 nm de diâmetro marcado por um círculo na imagem de HRTEM. Não foi possível efetuar análise química sobre o cristal.



Figura 6-18: Imagem obtida por HRTEM da camada de compósito. Detalhes: à esquerda, FFT da área quadrada destacada; à direita, ampliação da área marcada por um círculo na imagem, mostrando arranjo atômico cristalino.

# **CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES**

O sistema de deposição por magnetron sputtering foi adaptado com sucesso para realizar co-deposição a partir de dois alvos e se encontra em pleno funcionamento. Além da instalação de um segundo canhão de sputtering, uma série de melhorias foi feita no sistema, como a automação dos controles de pressão e da potência DC aplicada, melhor distribuição de gases no interior da câmara, ajuste da distância alvo-substrato para melhora da uniformidade de deposição e implementação de refrigeração das paredes da câmara. O *software* do sistema de controle efetua coleta e registro de dados da fonte de potência DC e do sensor de pressão a cada segundo. Algumas melhorias ainda podem ser efetuadas para melhorar a eficiência do sistema.

Foram depositados filmes com composições graduais e homogêneas de Ti:SiO2 e Ni:SiO<sub>2</sub>. Os dados registrados pelo sistema de controle apresentaram boa correspondência com os parâmetros exibidos pelo sistema de controle.

Foram analisadas as propriedades ópticas de algumas superfícies seletivas com composições homogêneas e graduais de Ni:SiO<sub>2</sub> e Ti:SiO<sub>2</sub>, sobre bases metálicas de Ni, Ti, Al, vidro e Si. Foi possível observar grande influência do substrato/base metálica nas propriedades ópticas dos filmes. As superfícies seletivas com composição gradual de Ti em matriz de SiO<sub>2</sub> e base metálica de Al apresentaram as melhores propriedades ópticas dentre as combinações estudadas, com seletividade máxima obtida de 3,66 – comparável à de um produto comercial de custo elevado, o que torna as superfícies produzidas fortes candidatas para aplicação em coletores solares de alta eficiência.

A estrutura de uma superfície seletiva com composição gradual de Ti:SiO<sub>2</sub> foi analisada em microscopia de transmissão e os resultados mostraram que o filme absorvedor apresenta estrutura estriada, com maior concentração de Ti sobre as regiões claras das estrias, quando detectadas por STEM. Análise em HRTEM indica a presença de nanocristais no filme absorvedor.

70

# CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como melhorias adicionais no sistema de deposição são sugeridas:

- Automação do sistema de refrigeração dos canhões de sputtering pela instalação de válvulas com abertura automática a partir da inicialização do *software* de controle.
- ii. Instalação de no-break para o funcionamento das bombas d'água e mecânica, para proteger a câmara e a bomba difusora de possíveis faltas de energia.
- iii. Automação do controle da fonte de potência RF, com registro de dados de potência e potencial de autopolarização (*self-bias*, V<sub>b</sub>).
- iv. Limpeza do anel dielétrico dos canhões de sputtering, atualmente com baixa resistência elétrica, utilizando instrumentação adequada.
- v. Recondicionamento dos ímãs dos canhões de sputtering, para obtenção de maior densidade de plasma com maiores taxas de deposição, possibilidade de operação a pressões mais baixas e menor aquecimento do substrato e paredes da câmara.
- vi. Inserção de entrada controlada para gases reativos como O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, para aumento das possibilidades de materiais estudados.

Quanto a estudos a serem efetuados neste sistema de deposição são sugeridos:

- i. Estudo da influência espessura e da variação de concentração dos constituintes.
- ii. Estudo da influência da velocidade de rotação dos substratos na estrutura dos filmes depositados.
- iii. Estudo da influência da pressão de trabalho na estrutura dos filmes depositados.
- iv. Estudo da diferença de filmes depositados por co-sputtering em um sistema com configuração de alvos inclinados e neste sistema.

Quanto a testes adicionais a serem realizados nas superfícies seletivas:

- i. Aquecimento em atmosfera comum a temperaturas até 1000 °C e avaliação das propriedades ópticas após o tratamento térmico.
- ii. Medição da emitância espectral das superfícies em diferentes temperaturas, possibilitando avaliação do comportamento efetivo da superfície na temperatura de trabalho.

# **Referências**

BARSHILIA, H. C., Selvakumar, N., Rajam, K. S. *et al.*, 2008, "Deposition and characterization of TiAIN/TiAION/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, n. 516, pp. 6071–6078.

DUFFIE, J. A.; Beckman, W. A., 1974, Solar Energy Thermal Process, John Wiley & Sons.

- ENERGY CONVERSION DEVICES, INC, David D. Allerd, Jaime M. Reyes, Jerry A. Piontkowski. "Selective Absorber Amorphous Alloys and Devices", United States Patent, US 4,582,764 (1986).
- FAROOQ, M., Green, A. A., Hutchins, M. G., 1998, "High performance sputtered Ni:SiO<sub>2</sub> composite solar absorber surfaces", Solar Energy Materials and Solar Cells, n. 54, pp. 67-73.
- FAROOQ, M., Raja, I. A., 2008, "Optimisation of metal sputtered and electroplated substrates for solar selective coating", *Renewable Energy*, n. 33, pp. 1275–1285.
- GALVAN D., 2005, Pei, Y.T., De Hosson J.Th.M., "TEM characterization of a Cr/Ti/TiC graded interlayer for magnetron-sputtered TiC/a-C:H nanocomposite coatings", *Acta Materialia*, n. 53, pp. 3925-3934.
- GELIN, K., 2004a, Preparation and Characterization of Sputter Deposited Spectrally Selective Solar Absorbers, Ph.D. dissertation, Uppsala University, Uppsala, Sweden.
- GELIN, K., Bostrom, T., Wackelgard, E., 2004b, "Thermal emittance of sputter deposited infrared reflectors in spectrally selective tandem solar absorbers". Solar Energy, v. 77, pp. 115–119.
- HAERTLING, C., Hanrahan Jr, R.J., 2004, "Literature review of thermal and radiation performance parameters for high-temperature, uranium dioxide fueled cermet materials", *Journal of Nuclear Materials*, n. 366 pp. 317–335.
- INCROPERA, F. P., Witt, D. P., 1992, *Fundamentos de Transferência de Calor e Massa*, 3ª ed, Rio de Janeiro, LTC.
- KENNEDY, C. E., 2002, *Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials*, NREL/TP-520-31267, National Renewable Energy Laboratory, EUA.
- MCKENZIE, D.R., 1978, "Effect of substrate on graphite and other solar selective surfaces", *Applied Optics*, v. 17, n. 12, pp. 1884-1888.

- NEXTERA ENERGY, <u>http://www.nexteraenergyresources.com/</u>, acessado em março de 2010.
- NUNES, C., Teixeira V., Prates, M. L., *et al.*, 2003, "Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride", *Thin Solid Films*, n. 442, pp. 173-178.
- OELHAFEN, P. e SCHULER, A., 2005, "Nanostructured materials for solar energy conversion", *Solar Energy*, v. 79, pp. 110–121.
- OHRING, M., 1991, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, Inc.
- SCHULER, A., Geng, J., Oelhafen, P., et al., 2000, "Application of titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti) as optical selective solar absorber coatings", Solar Energy Materials & Solar Cells, n. 60, pp. 295-307.
- SOLAR PACES, Espanha, <u>http://www.solarpaces.org/Tasks/Task1/PS10.HTM</u>, acessado em março de 2010.
- SOLETROL, Brasil, <u>http://www.soletrol.com.br/</u>, acessado em março de 2010.
- SUNSTRIP AB, Hultmark, G., Frolunda, V., "Method for Manufacturing an absorbent Layer for Solar Collectors, a Device for Performing the Method and an absorbent layer for Solar Collectors", *United States Patent*, US 6,171,458 B1 (2001).
- TINOX, München, Alemanha, <u>http://www.tinox.com/en/index.html</u>, acessado em março de 2010.
- UNIVERSITY OF SIDNEY, Qi-Chu Zhang, David Mills, Anthony Monger. "Thin Film Solar Selective Surface Coating", United States Patent, US 5,523,132 (1996).
- YEOMANS , J.A., 2008, "Ductile particle ceramic matrix composites—Scientific curiosities or engineering materials?", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, pp. 1543–1550.
- YIN, Y. et al., 2007, "Thermal oxidation properties of titanium nitride and titaniumaluminum nitride materials — A perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications", Thin Solid Films, n. 515, pp. 2829–2832.
- ZHANG, Q.C., 2000, "Recent progress in high-temperature solar selective coatings", Solar Energy Materials & Solar Cells, n. 62, pp. 63-74.
- ZHAO, S., Ribbing, C.G., Wäckelgård, E., 2005, "New method to optimize a solar absorber graded film profile", *Solar Energy*, v. 78, pp. 125-130.
- ZHAO, S., Wackelgard, E., 2006, "Optimization of solar absorbing three-layer coatings", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, n. 90, pp. 243–261.

# <u>Anexos</u>

#### RESUMO PUBLICADO NOS ANAIS DA CONFERÊNCIA INTERNACIONAL ICAM 2009



11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials

Rio de Janeiro Brazil September 20 - 25

#### Magnetron Sputtered Ti/SiO<sub>2</sub> Nanostructured Cermets for Selective Solar Absorbers – Optical Properties and AFM Images

#### M. Martins<sup>(1)\*</sup> and R. A. Simão<sup>(1)</sup>

 PEMM, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil, 21941-972. email: moema@metalmat.ufrj.br \* Corresponding author.

Abstract – For efficient photothermal conversion in solar collectors, the absorber material must have selective reflectance: high absorbance of incident solar radiation and minimum emittance of infrared thermal radiation. In this work, sputtered Ti/SiO<sub>2</sub> cernet absorbers where deposited onto glass, silicon and aluminium substrates. Substrates where positioned on a rotating disk and immerged in Ti and SiO<sub>2</sub> plasmas cyclically. Optical properties where analysed on UV/Visible/IR regions and the surface morphology was analysed with Atomic Force Microscopy. Very low reflection on the visible and near-infrared regions was achieved. AFM images show that a nanostructured surface was produced by this method.

Solar radiant energy can be used in electric energy generation using solar collectors. In these systems, light is absorbed, converted to heat and transferred to a working fluid. This fluid will participate in the generation of steam, followed by the generation of electric energy itself. The main component of a solar collector is the absorber on which the photothermal conversion takes place. For efficient use of the solar energy, this absorber must have selective reflectance, having maximum absorbance of the incident solar radiation and low emittance of infrared thermal radiation. Thin films of metal-dielectric nanocomposites (cermets), consisting of metal nanoparticles in a ceramic matrix, are strong absorbers of solar radiation because of small particle resonance and the interband transitions in the metal [1].

In this study, three-layer tandem selective absorbers were deposited by magnetron sputtering, first layer consisting of moderately IR reflective Ti, second a Ti/SiO<sub>2</sub> cermet and third an anti-reflective SiO<sub>2</sub> layer. To produce the cermet layer, substrates where positioned on a rotating disk, adapting a multilayer equipment to operate similarly to a co-deposition one. Substrates were then cyclically immerged in Ti and SiO<sub>2</sub> plasmas, working on DC and RF power supplies, respectively. Substrates used were glass, silicon and aluminium and the rotation applied was one per second. High purity Ti and SiO<sub>2</sub> targets were used and the pressure was kept on 1 x 10<sup>-3</sup> mbar in pure argon atmosphere.

Optical properties of several films were analysed on UV/Visible/IR. Figure 1 presents the spectral reflectance of a three-layer absorber produced, as well as glass with only a Ti deposited film and a non-deposited one. The three-layer tandem presents very low reflection on the visible and near-infrared regions – implying in very high solar absorption – and moderate reflection on the mid-infrared region.

Pure cermet films were deposited for Atomic Force Microscopy analysis. Results show that a nanostructured surface was produced by the method described above. Figure 2a shows the topography of the film with having a very flat surface with a peak to valley distance of 2,373 nm. Figure 2b presents the phase contrast image of the same film showing two different phases on the surface. Darker regions correspond to the harder oxide phase, while lighter regions correspond to the softer metallic phase.





Figure 1: Spectral reflectance of pure, glass, Ti deposited glass and 3-layer absorber film deposited on glass.

Figure 2: 1,5  $\mu\text{m}^2$  AFM images showing (a) topography and (b) phase contrast.

#### References

[1] C. E. Kennedy. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials, NREL (2002) page 6.

# RESUMO PUBLICADO NOS ANAIS DA CONFERÊNCIA INTERNACIONAL NANOSMAT 2009

4th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Abstracts Book, pp. 56-57.

# Effect of the underlayer in the absorbance and emittance of absorber films

# Moema Martins and Renata A. Simao

Solar radiant energy can be used in electric energy generation using solar collectors. In these systems, light is absorbed, converted to heat and transferred to a working fluid. This fluid will participate in the generation of steam, followed by the generation of electric energy itself. The main component of a solar collector is the absorber on which the photothermal conversion takes place. For efficient use of the solar energy, this absorber must have selective reflectance, having maximum absorbance of the incident solar radiation and low emittance of infrared thermal radiation. Thin films of metal-dielectric nanocomposites (cermets), consisting of metal nanoparticles in a ceramic matrix, are strong absorbers of solar radiation because of small particle resonance and the interband transitions in the metal [1]. In this study, selective absorbers were produced deposited by magnetron sputtering on different buffer layers. The selective absorbers were composed of a codeposited Ti/SiO2 layer and a third anti-reflective SiO2 layer deposited on the top of the tandem. Optical properties of several films were analyzed on UV/Visible/IR and film emittance is highly dependent on the characteristic of the buffer layer. Also, pure cermet films were deposited for Atomic Force Microscopy analysis. Results show that a nanostructured surface was produced by the method described above.

[1] A.B. Black, C.D. Grey and E.F. White, J. Appl.Phys., 50, 1234 (1990).

[2] S. Wang, in Focus on Multidimensional Microscopy, Vol.1, p.567, P.C. Cheng, Ed. (World Scientific, Singapore, 1999).