

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSOS NA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE Ni/NiO EM ALUMÍNIO POR *MAGNETRON SPUTTERING*¹

Wagner Sade²
Gilson Ronaldo Guimarães³
Fabiano de Souza Mendes⁴
José Roberto T. Branco⁵

Resumo

Alumínio revestido com compósitos de Ni/NiO têm sido investigados para uso como superfícies seletivas para aplicações fototérmicas, apresentando bom potencial para uso em coletores solares. Neste trabalho são apresentados resultados relativos a amostras de alumínio recobertas com Ni/NiO por pulverização catódica usando-se *magnetron sputtering*. Os filmes foram produzidos em camada dúplex; a camada de base constituída de Ni e a camada de topo de NiO. Análises de difração de raios X (DRX) identificaram e quantificaram as fases presentes. A microestrutura das amostras foi examinada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades óticas nas regiões do visível e do infravermelho. A absorptância solar, um dos requisitos de qualidade, atingiu picos de 99,2% na região do visível e do infravermelho próximo. O efeito das variáveis de processos nas propriedades óticas dos filmes, quanto à absorção solar e à emissão térmica são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: Recobrimentos Ni/NiO; *Magnetron sputtering*; Absortância solar; Variáveis de processo.

EFFECT OF PROCESS VARIABLES FOR THE FILMS OF DEPOSITION OF Ni/NiO IN ALUMINUM BY MAGNETRON SPUTTERING

Abstract

Aluminum coated with composites of Ni / NiO have been investigated for use as selective surfaces for photothermal applications, showing good potential for use in solar collectors. This work presents results on samples of aluminum coated with Ni / NiO by sputtering using the magnetron sputtering. The films were produced in duplex layer, the layer consists of Ni-base and top layer of NiO. Analysis of X-ray diffraction (XRD) to identify and quantify the phases present. The microstructure of the samples was examined by scanning electron microscopy (SEM). The samples were characterized on the optical properties in regions of the visible and infrared. The solar absorptance, one of the requirements of quality, reached peaks of 99.2% in the visible and near infrared. The effect of variables in the processes of optical properties of films, in the solar absorption and thermal emission are presented and discussed.

Key words: Coatings Ni/NiO; Magnetron sputtering; Solar absorptance; Process variables.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *MSc Engº Metalurgista, Doutorando REDEMAT*

³ *Físico, CETEC*

⁴ *Estudante de Engenharia Metalúrgica – UFMG/ CETEC*

⁵ *PhD – Pesquisador Pleno - CETEC*

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos averiguou-se no cenário mundial uma notável preocupação com questões ligadas ao desenvolvimento de meios de geração de energia a partir de fontes renováveis. Tem-se procurado novos meios eficientes de geração de energia, com mínimo impacto ambiental. Tendo-se em vista este cenário a geração por processos fototérmicos coloca-se como mais uma importante alternativa para o Brasil. Sua relevância tem-se verificado com a crescente fabricação e a utilização de aquecedores solares no Brasil, que tem acontecido com taxas superiores às do crescimento da indústria nacional como um todo. Exemplo da importância desta alternativa é que em algumas cidades como São Paulo, Birigui, Varginha, Rio de Janeiro já é obrigatório à instalação de aquecimento termo-solar nas edificações. Em Belo Horizonte existe um projeto de lei similar a estes (Projeto de Lei Nº. 74/2006). Diante da crescente competitividade no setor, novas tecnologias e novos materiais têm sido desenvolvidos a fim de se tornar os atuais coletores termo-solares economicamente mais atrativos. Para o consumidor há uma vantagem no fato de que com a utilização destes coletores ele pode obter redução na sua conta de energia elétrica, que em uma residência poderá ser de aproximadamente 40%.⁽¹⁾ O desenvolvimento dessas superfícies seletivas de Ni/NiO almeja redução de custo-benefício a partir de sua alta absorptância solar - acima de 85% - e sua baixa emitância térmica - inferior a 15%,⁽²⁾ características que juntas contribuem para o aumento da eficiência dos coletores solares.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Parâmetros de Deposição

Diferentes parâmetros de processos foram utilizados no equipamento de *magnetron sputtering* instalado no Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies (LEMS) do CETEC a fim de se produzir recobrimentos com alta absorptância solar e baixa emitância térmica. A pressão na câmara de vácuo foi mantida em 2×10^{-2} mbar e a potência a 600 W.⁽³⁾ O tempo de deposição por *magnetron sputtering*, a percentagem em volume do gás inerte (argônio) e a percentagem do gás reativo (O_2) para oxidação de níquel foram alterados conforme Tabela 1.^(4,5)

Tabela 1 - Parâmetros de deposição por *magnetron sputtering*

Amostra	Tempo dep. Ni (min)	Tempo dep. NiO (min)	% Gás inerte (argônio)	% Gás reativo (O_2)
1	40	60	50	50
2	10	10	80	20
3	60	90	70	30
4	10	10	70	30
5	10	20	70	30

2.2 Análises da Difração de Raios X

As amostras recobertas foram identificadas e quantificadas por difração de raios X (DRX) na faixa de 35° a 55°. Para isso empregou-se um difratômetro

Shimadzu, a baixo ângulo, XRD-6000 com radiação de Cu, $K\alpha = 1,5405\text{Å}$. Esse ângulo de incidência do feixe de raios X com as superfícies das amostras foi de $0,5^\circ$.

2.3 Medidas das Propriedades Óticas

Para análise de refletância especular em um ângulo de incidência de 45° na região do visível/infravermelho próximo ($0,4 \mu\text{m}$ a $1,1 \mu\text{m}$) utilizou-se um espectrofotômetro da AnalytikJena Specord 210 UV-Vis-IR. Para as medidas de refletância no infravermelho médio/distante ($1,1 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$) foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Bomem, modelo FTLA 2000, com ângulo de incidência de 75° .

A absorvância solar foi determinada a partir das medidas de refletância. Considerando "A" a absorvância, "R" a refletância e "T" a transmitância e que $A+R+T=1$; a Equação 1 é válida para materiais opacos onde $T=0$:^(7,8)

$$A+R=1 \quad (1)$$

A absorvância média das amostras foi calculada utilizando a Equação 2, a partir dos valores da absorvância "A" (%) em função do comprimento de onda λ (μm).

$$\alpha = \frac{\int_a^b A d\lambda}{b-a} \quad (2)$$

Sendo, a e b o comprimento de onda inicial e final do intervalo em estudo.

A emitância (ϵ) das amostras foi calculada em função das medidas de refletância de acordo com a Equação 3,⁽⁹⁾ tomando-se o comprimento de onda no intervalo de $2 \mu\text{m}$ a $25 \mu\text{m}$.

$$\epsilon(T) = \frac{\int_{2\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} [1 - R(\lambda, T)] B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (3)$$

Sendo,

$\sigma = 5,6696 \times 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann e $B(\lambda, T)$ é a curva de irradiação espectral do corpo negro, Equação 4:

$$B(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \left[e \left(\frac{C_2}{\lambda T} \right) - 1 \right]} \quad (4)$$

Em que,

$C_1 = 3,7405 \times 10^8 \text{W}\mu\text{mm}^{-2}$ e $C_2 = 1,43879 \times 10^4 \mu\text{mK}$ são a primeira e a segunda constante de radiação de Planck.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estrutura dos Recobrimentos de Ni/NiO

A Figura 1 é uma fotomicrografia da amostra 3 recoberta por *sputtering*. Observou-se ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) uma microestrutura bifásica de Ni/NiO onde o Ni ocupa as áreas escuras e o NiO as áreas claras.⁽¹⁰⁾

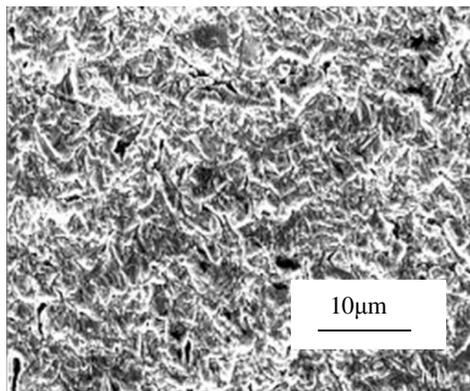


Figura 1 - Microestrutura bifásica de Ni/NiO. "Amostra 3".

De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 2 observa-se picos acentuados de Ni em planos cristalográficos (111) em ângulos de difração $2\theta = 45^\circ$ e picos de NiO nos planos (111) em ângulos $2\theta = 37,7^\circ$ (11). A estrutura cristalina da fase Ni é cúbica de fase centrada (CFC). A estrutura da fase NiO é uma composição de 2 redes cristalográficas CFC. Os difratogramas das amostras "1" e "5" se assemelham aos padrões de maior cristalinidade de Ni/NiO.

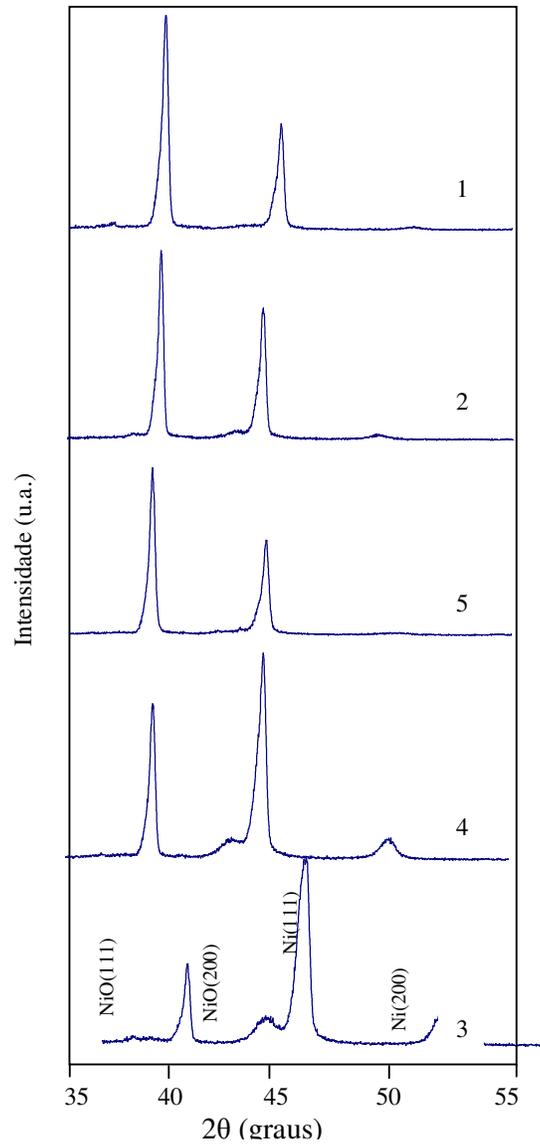


Figura 2 – Difractogramas das amostras recobertas

3.2 Absortância Solar e Emitância Térmica

Os espectros de absorção das amostras recobertas em relação ao comprimento de onda são mostrados na Figura 3.

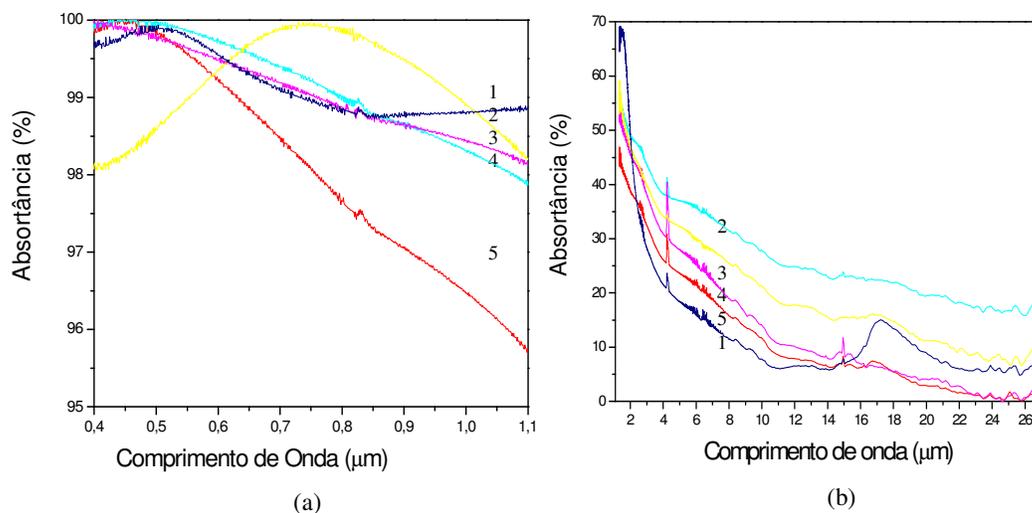


Figura 3 – Absortância das amostras recobertas: a)UV-Vis-NIR; b)Infravermelho médio/distante

Empregando a Equação 2 foi calculada a absortância média na região do ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho próximo (NIR) que corresponde à região de maior intensidade do espectro solar. Também foi calculada a emitância através da Equação 3, na região do infravermelho médio/distante, levando-se em consideração uma temperatura de trabalho de 100°C. A Tabela 2 apresenta esses valores de absortância e emitância na região do infravermelho médio/distante.

Tabela 2 - Absortância média (UV-Vis-NIR) e emitância na região do infravermelho médio/distante

Amostra	Absortância - A (%)	Emitância - ϵ (%)	A/ ϵ
1	99,2	9,4	10,4
2	98,0	25,0	3,9
3	99,1	19,0	5,2
4	99,0	12,3	7,5
5	98,1	10,7	9,0

Nota-se que as amostras “1”, “4”, “5”, atingiram os requisitos de qualidade quanto à absortância solar maior que 85% e a emitância térmica menor que 15%. A amostra “1” apresentou a maior razão absortância/emitância, (A/ ϵ).

3.3 Efeito do Tempo de Deposição nas Propriedades Ópticas

Constata-se uma diminuição da emitância térmica na região do infravermelho médio/distante em função do tempo na deposição de Ni na camada base. Como o Ni, material metálico, reflete a luz, a absorção de calor diminui e, conseqüentemente, diminui também a emitância térmica dos filmes. A Figura 4 ilustra o perfil dessa variação.

Nota-se através da Figura 4 que o tempo de deposição de NiO altera os valores de absortância solar na região do visível/infravermelho próximo e também da emitância térmica na região do infravermelho médio/distante.

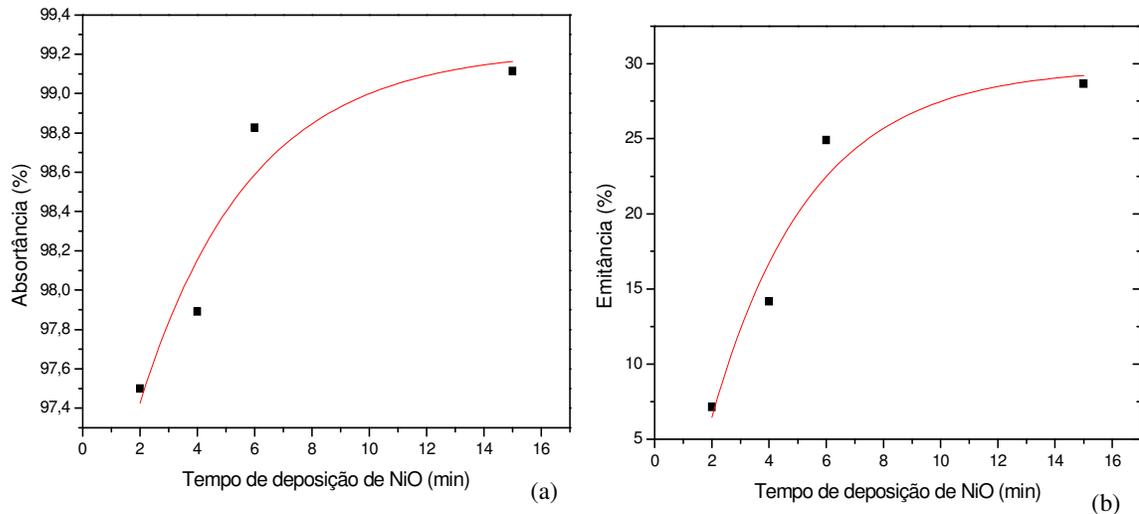


Figura 4 – Variação da absorptância na faixa do UV-Vis (a) e da emitância térmica na faixa do IV (b) em relação ao tempo de deposição de NiO.

Nestes gráficos observa-se que tanto os valores de absorptância solar quanto os de emitância térmica aumentam com o tempo de deposição de NiO. Contudo, é importante ressaltar que esta variação é maior na emitância térmica. A quantidade de NiO em peso depositada nos filmes eleva a emitância térmica acima do limite esperado de 15%.

4 CONCLUSÕES

A combinação de filmes de NiO e de Ni sobre alumínio resultou em uma superfície seletiva com A/e superior a 9, portanto com qualidade para coletores termosolares.

O aumento do tempo de deposição da camada absorvedora e de topo de NiO, aumenta a absorptância solar da superfície seletiva na região do visível/infravermelho próximo, consistentemente com o aumento da espessura de sua espessura.

A emitância térmica na região do infravermelho médio/distante aumenta com o tempo de deposição de NiO, também consistente com o aumento da espessura desta camada.

O efeito do tempo de deposição de NiO é mais acentuado na emissão térmica que varia de 7% a 30%. Esse mesmo efeito é menos acentuado na absorção solar cuja variação é de 97% a 99%.

REFERÊNCIAS

- 1 VITAE CIVILIS, Desenvolvimento, Meio Ambiente e Paz. Disponível em: www.vitaecivilis.org.br. Acesso em 19/09/08.
- 2 ZHAO, S., RIBBING, C.G., WÄCKELGARD, E., New Method to Optimize a Solar Absorber Graded Film Profile, **Solar Energy**, 78, p.125-130, 2004
- 3 ZHAO, S., Spectrally Selective Solar Absorbing Coatings Prepared by dc Magnetron Sputtering, Tese para obtenção do título de doutor apresentada à Faculty of Science and Technology, Uppsala University, Sweden, Março de 2007.

- 4 HOTOVY I., HURAN J., JANI K., KOBZEV A P., Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering, **Vacuum**, V. 51, p.157 to 160, 1998.
- 5 SUMAN N., BISWAJIT S.,MANOJ K. M., Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering, **Springer**, 20, April 2007.
- 6 CHUNG, F.H., A New X-Ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis, Chicago, Illinois, 60628, 1973.
- 7 Workman Jerry, Springsteen Art W.; Applied Spectroscopy: A Compact reference for Practitioners, **Academic Press**, San Diego, 1998, 226p.
- 8 CALLISTER, W. D. Jr, Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução, Editora LTC, Ano de Edição, 2002
- 9 KENNEDY, C.E., *Review of Mid-to-High Temperature Solar Selective Absorber Materials*, **NREL**, Colorado, U.S., July 2002.
- 10 CHEN,H L.,LU,Y.M.,HWANG,W.S., Characterization of Sputtered NiO Thin Films, **Surface & Coatings Technology**, v. 198, p.138-142, Taiwan, Republic of China, Março de 2005.
- 11 JCPOS, International Center for Diffraction Data, **Powder Diffraction File, Inorganic Phases**, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, 19081, USA, 1982