

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE Ni/ NiO DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA APLICAÇÕES EM COLETORES SOLARES

Wagner Sade – wagner.sade@cetec.br

Rede Temática de Engenharia de Materiais/REDEMAT(UFOP-CETEC-UEMG)
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Setor de Metalurgia

Gilson Ronaldo Guimarães – gilsonguima@yahoo.com

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – PUC/MG
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Setor de Metalurgia

José Roberto Tavares Branco – jose.branco@cetec.br

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Setor de Materiais Ópticos e Eletrônicos

2.1 Materiais para conversão térmica

Resumo. Neste presente trabalho, filmes finos de Ni/NiO em substrato de alumínio foram produzidos em câmara de vácuo por deposição catódica (“magnetron sputtering”). A pressão da câmara foi ajustada em 2×10^{-2} mbar e a potência a 600W. O tempo para deposição de Ni variou de 10 a 60 minutos e o tempo para deposição de NiO de 10 a 90 minutos. A mistura de gases constituiu de Argônio (gás inerte) e Oxigênio (gás ativo). A percentagem em volume de Oxigênio variou de 20 a 50%. Os recobrimentos foram realizados em camadas dúples, constituindo a primeira camada de Ni e a segunda, a camada de anti-reflexão (AR) de Ni/NiO. A identificação e a quantificação das fases foram realizadas por Difração de Raios X (DRX). A microestrutura das amostras foi examinada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A absorvância solar foi calculada a partir das medidas de refletância por espectroscopia na região do visível e infravermelho próximo. Em algumas amostras atingiram-se picos de 99% de absorção de calor. A fim de obter filmes com maior absorção de calor para aplicações em coletores solares, procurou-se relacionar a composição química, e a microestrutura com as propriedades ópticas desses materiais.

Palavras-chave: filmes de Ni/NiO, magnetron sputtering, absorvância solar, coletores solares

1. INTRODUÇÃO

O aproveitamento da energia solar para, dentre outros, o aquecimento de água por coletores solares térmicos representa uma opção técnica e economicamente viável e de baixo impacto ambiental. Pesquisa e desenvolvimento no âmbito da tecnologia solar podem contribuir, significativamente, para a preservação e utilização racional dos recursos naturais, em benefício do desenvolvimento sustentável. Face às condições geográficas privilegiadas do país e ao alto consumo de energia dos chuveiros, particularmente no horário de ponta, e aquecedores elétricos, empreendimentos nesse sentido têm grandes vantagens sociais, econômicas e ambientais. Assim, estudos de equipamentos solares tornam-se relevantes.

Superfícies absorvedoras de coletores solares térmicos requerem alta absorção da radiação solar e, se possível, baixa emissão no infravermelho. Substratos metálicos como o alumínio polido, são, sem um tratamento superficial inadequados, ineficientes do ponto de vista ótico para emprego em coletores solares. Portanto, torna-se necessário seu recobrimento a fim de se obter uma superfície absorvedora com a qualidade óptica necessária.

Os aquecedores solares não afetam a flora e nem a fauna, não geram poluição, não deixam lixo radioativo e nem afetam o clima global por não emitir gases à atmosfera. Os chuveiros e aquecedores elétricos consomem 8% de eletricidade do país e são responsáveis por 15 a 25% da ponta de consumo (67% das residências brasileiras usam chuveiro elétrico). Os coletores solares reduzem esse consumo de energia elétrica diminuindo o risco de possíveis “apagões”. A CEMIG está instalando 1944 coletores solares em residências populares que reduzirão o consumo de energia em 40% na conta de luz, trazendo para estes consumidores um outro benefício de valor social: com a redução de consumo estas famílias continuam tendo benefícios sociais nas suas contas. Cabe destacar que em algumas cidades do Brasil já é obrigatória a instalação de coletores termo-solares (ex: São Paulo, Birigui, Varginha), como já acontece também em alguns países da Europa, como na Espanha na Província da Cataluña. Na cidade de Belo Horizonte, MG, o Projeto de Lei Nº 74/2006 torna-se obrigatório a utilização de tubulação própria para sistema de aquecimento solar em edificação destinada ao uso residencial.

As superfícies seletivas fototérmicas que compõem as placas dos coletores solares aumentam o desempenho desses coletores quanto à absorção de calor e são classificadas em 6 (seis) tipos distintos: *intrínsecos*, *metais semicondutores*, *absorvedores em multicamada*, *recobrimentos compósitos multi-dielétricos*, *recobrimentos com textura de superfícies*, *recobrimentos com transmitância solar seletiva em um absorvedor “negro”* (KENNEDY,2002). Neste projeto optou-se por trabalhar com “cermets” (metal-cerâmica) de Ni/NiO para a composição das superfícies seletivas, Figura 1.

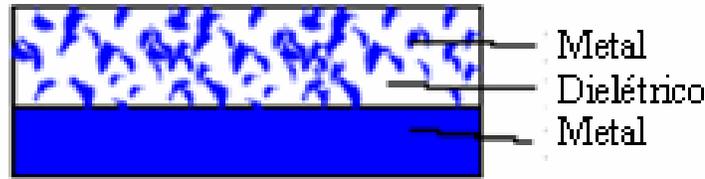


Figura 1 – Placa absorvedora constituída de Ni/NiO na camada de topo e Ni (metal) na camada base.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Recobrimentos por “Magnetron Sputtering DC”

Amostras de alumínio comercial com dimensões de 25x20x6mm foram usadas como substrato. Antes de se proceder aos recobrimentos as superfícies foram acabadas com lixas de 100, 180, 400, 600 e 1000mesh, procurando-se assegurar uma melhor planicidade. As amostras selecionadas para o recobrimento por “sputtering” foram armazenadas em dissecadores.

Diferentes parâmetros de processos foram utilizados com o propósito de se produzir recobrimentos com absortância solar maior que 85% e emitância térmica menor que 15%. A Figura 2 mostra o equipamento utilizado na deposição por “sputtering”, Balzers BAS 450MS instalado no Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies (LEMS) do CETEC, MG.



Figura 2 - Ilustração do equipamento Balzers BAS 450MS para deposição catódica por “Magnetron Sputtering”.

A pressão na câmara foi mantida em 2×10^{-2} mbar e a potência a 600W (ADSTEN, 2000; ZHAO, 2007). O tempo de deposição por “sputtering” e a percentagem de oxigênio (O_2) foram alterados a fim de se obter filmes finos de Ni/NiO, Tabela 1 com alta absortância solar e baixa emitância térmica.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no processo de deposição por “magnetron sputtering”

Amostra	Tempo de deposição Ni (min)	Tempo de deposição NiO (min)	% gás inerte (Argônio)	% gás reativo (O ₂)
A	40	60	50	50
B	10	10	80	20
C	60	90	70	30
D	10	10	70	30
E	10	20	70	30

2.2. Medidas das Espessuras e Estrutura dos Recobrimentos

As espessuras dos recobrimentos foram medidas no perfilômetro Taylor-Hobson, modelo Form Talysurf, Série 2, tomando-se a altura do degrau formado a partir da remoção de nitrato de boro sobre o substrato adicionado antes dos recobrimentos. A avaliação metalográfica das amostras foi realizada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Jeol, modelo JCSA 733.

2.3. Análise de Difração de Raios-X (DRX)

Empregou-se um difratômetro Shimadzu, a baixo ângulo, XRD-6000 para análises de difração de raios X (DRX). As percentagens das fases de Ni-NiO foram calculadas a partir da Equação 1, proposta por Chung, 1973, substituindo o coeficiente de absorção linear $k_{NiO}=3,81$ para o NiO.

$$\frac{I_1}{I_2} = 3,81 \frac{X_1}{X_2} \quad (1)$$

Onde, I_1 e I_2 são as intensidades dos picos (cps) determinadas na difração, e X_1 e X_2 são as percentagens em peso (%p) dos componentes 1 e 2.

A partir dos difratogramas de raios X também foi calculado o tamanho de grão (d') das fases de Ni e NiO empregando-se a fórmula de Scherrer, Equação 2 (CULLITY, 1967).

$$d' = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Sendo:

d' é o tamanho de grão da fase em análise (em nm),

λ é o comprimento de onda da radiação incidente, para o Cu, $K\alpha = 0,15405\text{nm}$,

$\beta^2 = B^2 - b^2$ onde:

B e b são as larguras à meia altura do pico mais intenso da amostra analisada e da amostra padrão respectivamente (em radianos),

θ é o ângulo de difração de Bragg.

2.4. Refletância e Absortância das Amostras

Empregou-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Bolmem, modelo FTLA 2000 para a região do infravermelho distante e um Analytik Jena Specord 210 UV-VIS-NIR para a região do visível e infravermelho próximo, ambos usados para medir a refletância especular. A absortância, A , das amostras foi calculada a partir das medidas da refletância, R , considerando a transmitância, $T=0$ para materiais opacos, empregando a

Equação 3 (CALLISTER,2002). A absorptância solar média (α) corresponde a razão do valor integrado da absorptância pelo intervalo em estudo.

$$A = 1 - R \quad (3)$$

2.5. Cálculo da Emitância

A emitância é o coeficiente entre a quantidade de calor emitida por uma superfície e a quantidade de calor incidente por radiação. O corpo negro que é um emissor perfeito e apresenta emitância igual a 1. A emitância térmica (ϵ) a uma dada temperatura (T) pode ser calculada a partir da refletância (ρ) utilizando-se a Equação 4 para uma determinada faixa do comprimento de onda (λ) no infravermelho (KENNEDY, 2002).

$$\epsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} [1 - \rho(\lambda, T)] \times B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (4)$$

Sendo,

$\sigma = 5,6696 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann

$B(\lambda, T)$ é a irradiação espectral do corpo negro, Equação 9.

$$B(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 [e^{(c_2/\lambda T)} - 1]} \quad (5)$$

Onde, $c_1 = 3,7405 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4\text{m}^{-2}$ e $c_2 = 1,43879 \times 10^4 \mu\text{mK}$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espessuras e Estruturas dos Recobrimentos de Ni/NiO

As espessuras dos recobrimentos depositados por “Sputtering”, expressas em nanômetros, medidas por perfilometria são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Espessuras dos filmes depositados por “magnetron sputtering”

Amostra	Espessura (nm)
A	1.190 ± 115
B	276 ± 19
C	1.850 ± 153
D	233 ± 18
E	360 ± 21

A Figura 3 ilustra fotomicrografias da amostra “A”. 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 (CHEN *et al*,2005, SASI *et al*,2003).

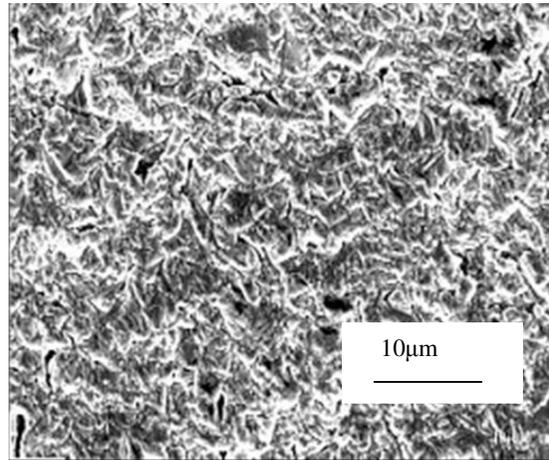


Figura 3 – Imagem ao MEV da microestrutura bifásica de Ni/NiO, amostra A.

As fases presentes de Ni e NiO com estruturas basicamente cristalinas, foram identificadas na 2ª camada dos recobrimentos. De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 4 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 $2\theta = 37,7^\circ$. 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 “A” e “E” se assemelham aos padrões de maior cristalinidade de Ni/NiO (HOTOVY *et al*, 2003, JPCDS, 1982).

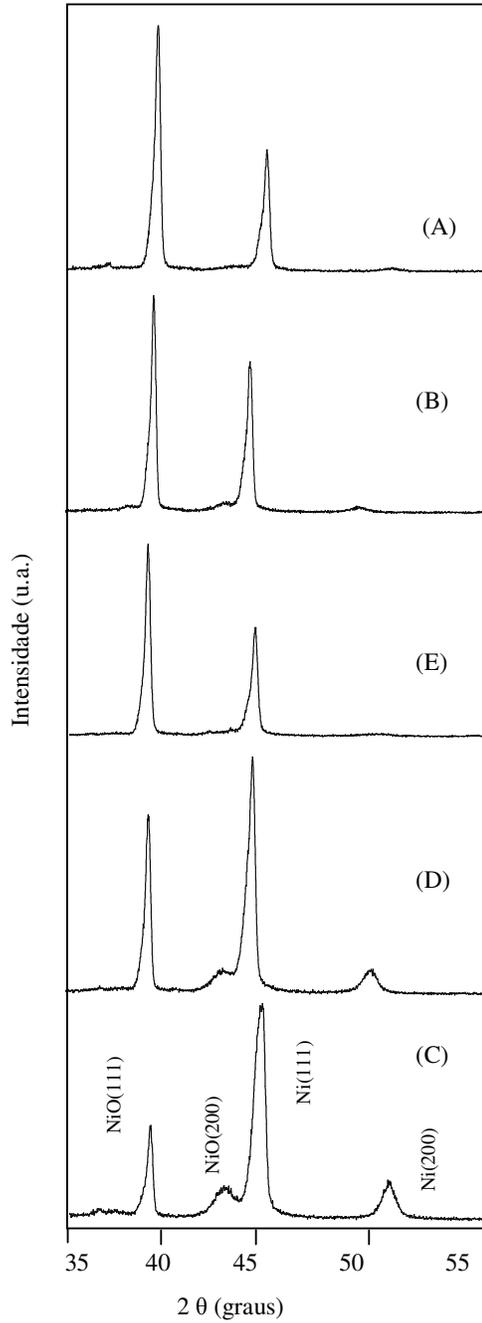


Figura 4 – Difrátogramas das recobertas com Ni/NiO

Empregando-se a Equação 2 calculou-se o tamanho de grão dos recobrimentos das amostras recobertas por “Sputtering” com diferentes parâmetros de deposição. A Tabela 3 apresenta os resultados do tamanho de grão das fases presentes na 2ª camada dos recobrimentos. O pico de máxima intensidade observado nas análises de difração de raios X tanto para o Ni como para o NiO é relativo ao plano cristalográfico (111) das respectivas fases.

Tabela 3 – Tamanho de grão das fases presentes na 2ª camada dos recobrimentos.

Amostra	Plano (hkl) mais intenso	Tamanho de Grão, Ni (nm)	Tamanho de Grão, NiO (nm)
A	(111)	18,11	23,24
B	(111)	16,09	30,90
C	(111)	15,24	21,07
D	(111)	17,58	38,63
E	(111)	14,34	35,66

3.2 – Composição Química dos Filmes de Ni/NiO

A Tabela 4 mostra a composição química da 2ª camada de Ni/NiO dos filmes depositados por “Sputtering”, determinada a partir da Equação 1.

Tabela 4 - Percentagem em peso (%p) de Ni e NiO na 2ª camada dos recobrimentos.

Amostra	Ni	NiO
A	25,8 ± 5,2	74,2 ± 5,2
B	35,1 ± 5,7	64,9 ± 5,7
C	34,6 ± 7,3	65,4 ± 7,3
D	31,3 ± 5,7	68,7 ± 5,7
E	28,5 ± 4,1	71,5 ± 4,1

3.3. Espectros de Absortância na Região do Visível e Infravermelho Próximo

A Figura 5 mostra a variação da absortância de algumas amostras recobertas por “Sputtering” na região do visível e do infravermelho próximo, em função do comprimento de onda.

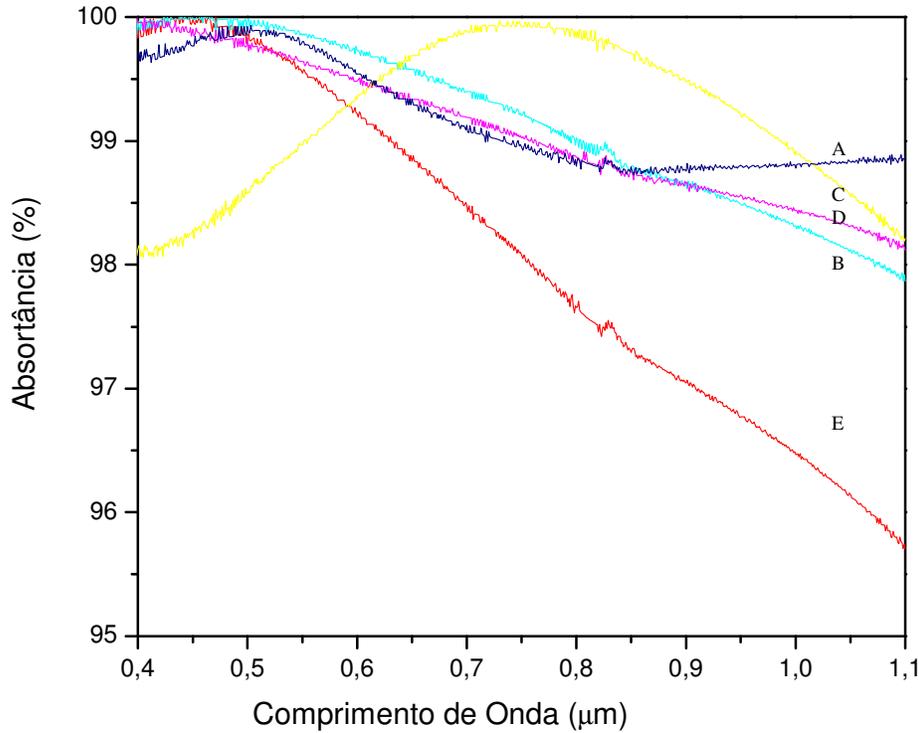


Figura 5 - Variação da absortância de amostras recobertas na região do visível e do infravermelho próximo.

Os resultados de absortância solar média (α) são mostrados na Tabela 5. O maior valor de absortância solar, ou, a maior absorção de calor na região do visível foi apresentado pela amostra “A”, 99,2%. A amostra “B” apresentou a menor absorção de calor com 98,0%. A amostra “D” com 99,0% de absortância solar tem 68,7% de NiO na 2ª camada do recobrimento, enquanto a amostra “B” com 98% de absortância tem 64,9% de NiO. Este fato reforça que o aumento de NiO na 2ª camada diminui a reflexão dos filmes e conseqüentemente aumenta a absorção de calor na região do visível e do infravermelho próximo.

Tabela 5 - Absortância média das amostras recobertas na região do visível e infravermelho próximo.

Amostra	Absortância Média α (%)
A	99,2 ± 0,2
B	98,0 ± 0,6
C	99,1 ± 0,3
D	99,0 ± 0,4
E	98,1 ± 0,9

3.4. Espectros de Absortância na Região do Infravermelho Distante

A Figura 6 mostra a variação da absortância das amostras na região do infravermelho distante, em função do comprimento de onda. Nota-se que os valores da absortância diminuem à medida que o comprimento de onda aumenta. As amostras “A”, “C” e “D” apresentam a menor absorção de calor nessa região.

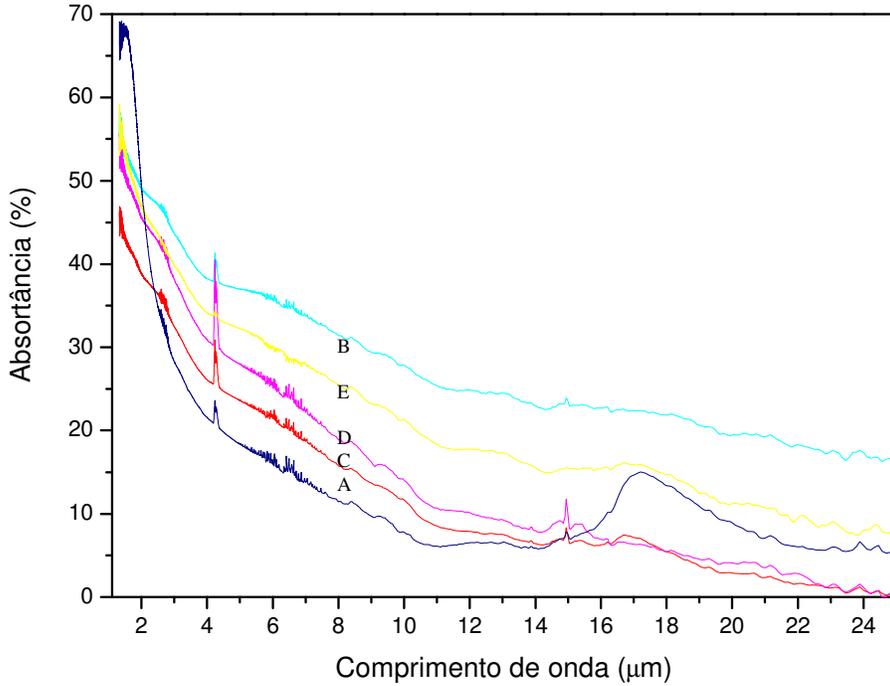


Figura 6 - Variação da absortância de amostras recobertas na região do infravermelho distante.

3.5. Emitância Térmica dos Filmes de Ni/NiO

Os valores de emitância térmica (ϵ) das amostras recobertas na região do infravermelho distante foram calculados pela Equação 4 e são mostrados na Tabela 6. Empregou-se como temperatura de trabalho, $T = 100^\circ\text{C}$. Os valores da emitância das amostras “A” e “E” com 9,4% e 10,7%, respectivamente, foram os mais baixos, portanto são as amostras “A” e “E” que apresentam menor emissão de calor na região do infravermelho distante.

Tabela 6 - Valores da emitância térmica na região do infravermelho distante.

Amostra	ϵ (%)
A	$9,4 \pm 1,1$
B	$25,0 \pm 2,0$
C	$19,0 \pm 0,8$
D	$12,3 \pm 0,9$
E	$10,7 \pm 0,3$

3.6. Razão entre Absortância Solar e Emitância Térmica

A absortância solar média (α) na região do visível/infravermelho próximo foi relacionada com a emitância térmica (ϵ) na região do infravermelho distante através da razão α/ϵ . A Tabela 7 mostra os resultados dessa razão para as diversas amostras recobertas. As amostras “A” e “E”, com maiores razões α/ϵ , foram aquelas que atingiram os melhores requisitos de qualidade; alta absortância solar e baixa emitância térmica. As amostras “B” e “C” obtiveram as menores razões α/ϵ e, portanto, resultados que não contemplam o escopo desse estudo.

Tabela 7 – Razão α/ϵ das amostras recobertas

Amostra	α/ϵ
A	10,5
B	3,9
C	5,2
D	8,0
E	9,1

4. CONCLUSÕES

Obtiveram-se filmes de Ni/NiO com espessuras nanométricas em substrato de alumínio por deposição catódica, “magnetron sputtering”, fonte DC, reativo.

Os melhores requisitos de qualidade como alta absortância solar e baixa emitância térmica, foram atingidos com as amostras “A” e “E”. Essas amostras apresentaram maiores razões α/ϵ , 10,5 e 9,1 e maiores teores de NiO, 74,2 e 71,5% respectivamente. Destaca-se que o fluxo de O₂ (% do gás reativo) e o tempo de deposição de NiO são fatores fundamentais na formação e na concentração da camada de anti-reflexão (AR) de NiO.

De acordo com as análises de DRX (Difração de Raios X) nota-se que as amostras “A” e “E”, com melhores propriedades óticas, são também aquelas que apresentam maior cristalização.

A microestrutura das amostras quanto ao teor e a cristalização das fases presentes têm significativa influência nas propriedades óticas dos filmes produzidos.

A amostra “A” apresentou o maior valor de absortância solar, 99,2% na região do visível e infravermelho próximo e o menor valor de emitância térmica, 9,4% na região do infravermelho distante.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEC, MG e ao CNPq pelo suporte nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

ADSTEN, M., JOERGER, R., JÄRREND AHL, K. AND WÄCKELGARD, E., *Optical Characterization of Industrially Sputtered Nickel-Nickel Oxide Solar Selective Surface*, Solar Energy, vol. 68, nº 4, p. 325-328, 2000.

CALLISTER, W. D. Jr, *Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, Editora LTC, Ano de Edição, 2002.

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.

CHUNG, F. H., *A New X-Ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis*, Chicago, Illinois, 60628, 1973.

CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Department of Notre Dame, London, England, 1967.

HOTOVY, I., HURAN, J., SPIESS, L., LIDAY, J., SITTER, H., HASCIK, S., *The Influence of Process Parameters and Annealing Temperature on the Physical Properties of Sputtered NiO Thin Films*, *Vacuum* 69, p.237-242, 2003.

JCPDS, International Center for Diffraction Data. *Powder Diffraction File, Inorganic Phases*. 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, 19081, USA, 1982.

KENNEDY, C.E., *Review of Mid-to-High Temperature Solar Selective Absorber Materials*, NREL July 2002.

SASI, B., GOP C HANDRAN, K. G., MANOJ, P. K., KOSHY, P., RAO, P. P., VAIDYAN, V.K. *Preparation of Preparation of Transparent and Semiconducting NiO Films*. *Surface Engineering Instrumentation & Vacuum Technology*, Kerala, Índia, 68, p. 149-154, 2003.

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.

CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF Ni/NiO COATED BY MAGNETRONS SPUTTERING FOR SOLAR APPLICATIONS IN SOLAR ABSORBERS

Abstract. *In this present work, selective surfaces had been produced in chamber of vacuum with the use of cathodic deposition ("sputtering") in the deposition of Ni-NiO in aluminum substrate. The pressure of the chamber was adjusted in 2×10^{-2} mbar and the power 600W. The time for deposition of Ni varied of 10 to 60 minutes and the time for deposition of NiO of 10 to 90 minutes. The mixture of gases constituted of Argon (inert gas) and Oxygen (active gas). The percentage in volume of Oxygen varied of 20 to 50%. In layers coatings had been carried through duplex, constituting the first layer of Ni and the second, the layer of anti-reflection (AR) of Ni-NiO. The identification and the quantification of the phases were carried through by X-Ray Diffraction (XRD). The microstructure of the samples was examined to the Scanning Eletronic Microscope (SEM). The solar absortance was calculated from the measures of reflectance for Spectroscopy in the visible and near infrared. In some samples peaks of 99% of heat absorption had been reached. Films with better absorption of heat for applications in solar collectors, was prepared with the relation of the chemical composition, microstructure and the optic properties of these materials.*

Keywords: *Ni/NiO coatings, magnetron sputtering, thermal absortance, solar absorbers*