

Universidade Federal do Rio de Janeiro

FILMES CERÂMICO-METÁLICOS  
NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS  
POR MAGNETRON SPUTTERING

Felipe Sampaio Alencastro

2019



## FILMES CERÂMICO-METÁLICOS NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Felipe Sampaio Alencastro

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

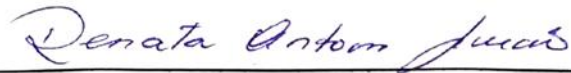
Rio de Janeiro  
Setembro de 2019

FILMES CERÂMICO-METÁLICOS NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS POR  
MAGNETRON SPUTTERING

Felipe Sampaio Alencastro

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

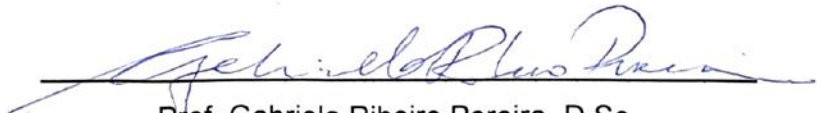
Examinada por:



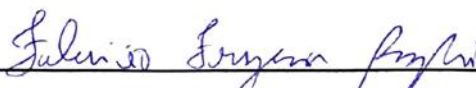
Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.



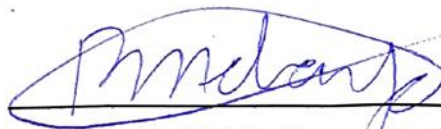
Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.



Prof. Fabrício Frizera Borghi, Ph.D.



Dr. Bráulio Soares Archanjo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2019

Alencastro, Felipe Sampaio

Filmes Cerâmico-Metálicos Nanoestruturados  
Produzidos Por Magnetron Sputtering/ Felipe Sampaio  
Alencastro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

VII, 91 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 73-78.

1. Filmes Finos Funcionais. 2. Filmes  
Nanoestruturados. 3. Magnetron Sputtering. I. Simão,  
Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais. III. Título.

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

## FILMES CERÂMICO-METÁLICOS NANOESTRUTURADOS PRODUZIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Felipe Sampaio Alencastro

Setembro/2019

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho trata da deposição de superfícies nanoestruturadas cerâmico-metálicas produzidas por *magnetron sputtering*. Três grupos de filmes (Ti-Si-O-N, Al-Ti-C e Al-Si-N) foram depositados a partir de uma combinação de alvos metálicos e cerâmicos (Ti e SiO<sub>2</sub>, Al e TiC, e Al e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivamente). Os filmes do grupo Ti-Si-O-N foram depositados visando aplicação em coletores solares; o grupo Al-Ti-C foi desenhado buscando aplicação em espelhos para heliostatos concentradores de radiação em coletores de alta temperatura; e os filmes Al-Si-N foram depositados buscando o endurecimento de filmes de alumínio. Os filmes depositados foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão para avaliação da sua morfologia. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (RBS) foram utilizadas para a determinação da composição química dos filmes. Os grupos Al-Ti-C e Al-Si-N foram avaliados quanto à sua nanodureza, ao passo que o grupo Ti-Si-O-N foi avaliado opticamente nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho por UVVis e FTIR. Os resultados das análises indicam que filmes de todos os grupos são compostos por nanocristais metálicos dispersos em matriz amorfa, onde a fração volumétrica dos cristais depende da quantidade de metal depositado, assim como a dureza superficial dos filmes. Os filmes do grupo Ti-Si-O-N exibiram nanopartículas metálicas na camada absorvedora com maior fração metálica, cuja espessura foi associada à emitância térmica das amostras; a camada absorvedora com menor fração metálica, associada à absorção solar, não apresentou nanopartículas metálicas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## NANOSTRUCTURED CERAMIC-METALLIC FILMS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING

Felipe Sampaio Alencastro

September/2019

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work deals with the deposition of nanostructured ceramic-metallic thin films made by magnetron sputtering. Three groups (Ti-Si-O-N, Al-Ti-C and Al-Si-N) were deposited from a mixture of metallic and ceramic sputtering targets (Ti and SiO<sub>2</sub>, Al and TiC, and Al and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectively). Ti-Si-O-N films were deposited seeking an application on solar collector systems; Al-Ti-C group was designed aiming an application on mirrors for heliostats used on solar concentrating systems; and Al-Si-N films were deposited seeking the hardening of Al films. Deposited films were analyzed by transmission electron microscopy to evaluate its morphology. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) were used to determine the films chemical composition. The nanohardness of Al-Ti-C and Al-Si-N groups was evaluated, while samples from Ti-Si-O-N group were optically analyzed on ultraviolet, visible and infrared radiation ranges. Analyses results show that films from every group are formed by metallic nanocrystals embedded in an amorphous matrix, where both the volumetric fraction of nanocrystals and films hardness are dependent on the amount of deposited metal. Films from Ti-Si-O-N group showed nanoparticles only on the high metal fraction layer, linked to the thermal emittance of samples; the low metal fraction layer, related to solar absorption, did not show metallic nanoparticles.

## Sumário

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos do trabalho.....	4
3.	Fundamentação teórica .....	5
3.1.	Materiais amorfos em <i>bulk</i> .....	5
3.1.1.	Filmes finos amorfos.....	6
3.1.2.	Propriedades ópticas de materiais amorfos.....	8
3.2.	Superfícies seletivas.....	8
3.2.1.	Tipos de superfícies seletivas .....	11
3.3.	<i>Sputtering</i> .....	13
3.4.	Deposição por <i>sputtering</i> .....	15
3.4.1.	<i>Sputtering</i> DC .....	16
3.4.2.	<i>Sputtering</i> RF.....	17
3.4.2.1.	Potencial de autopolarização .....	17
3.4.3.	<i>Magnetron sputtering</i> .....	18
3.5.	Técnicas de caracterização .....	18
3.5.1.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	18
3.5.2.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	19
3.5.3.	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	19
3.5.4.	Espectrofotometria.....	20
3.5.4.1.	Ultravioleta e visível .....	20
3.5.4.2.	Infravermelho .....	20
3.5.5.	Espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (RBS) .....	21
3.6.	Filmes amorfos produzidos por PVD .....	21
4.	Materiais e métodos .....	25
4.1.	Filmes finos <i>cermet</i> .....	25
4.1.1.	Filmes Ti-Si-O-N .....	26
4.1.1.1.	Sistema de deposição.....	27
4.1.1.2.	Substratos.....	28
4.1.1.3.	Parâmetros de deposição.....	29
4.1.1.4.	Taxas de deposição .....	29
4.1.2.	Filmes Al-Ti-C .....	30
4.1.2.1.	Sistema de deposição.....	31
4.1.2.2.	Substratos.....	32
4.1.2.3.	Parâmetros de deposição.....	32
4.1.2.4.	Taxas de deposição .....	33

4.1.3.	Filmes Al-Si-N .....	33
4.1.3.1.	Sistema de deposição .....	33
4.1.3.2.	Substratos .....	33
4.1.3.3.	Parâmetros de deposição.....	34
4.1.3.4.	Taxas de deposição .....	34
4.2.	Caracterização dos filmes.....	35
4.2.1.	Microscopia eletrônica de varredura auxiliada por feixe focalizado de íons (MEV / FIB) .....	35
4.2.1.1.	Preparação por feixe de íons das amostras para microscopia eletrônica de transmissão .....	35
4.2.2.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	37
4.2.3.	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) .....	38
4.2.4.	Espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (RBS) .....	38
4.2.5.	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	38
4.2.6.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	39
4.2.7.	Nanodureza .....	39
5.	Resultados e discussão .....	41
5.1.	Avaliação microestrutural e química .....	41
5.1.1.	Ti-Si-O-N.....	41
5.1.2.	Al-Ti-C.....	48
5.1.3.	Al-Si-N .....	52
5.2.	Caracterização óptica .....	55
5.2.1.	Ti-Si-O-N.....	55
5.2.1.1.	Comparação com a literatura .....	62
5.2.2.	Al-Ti-C.....	64
5.3.	Propriedades mecânicas .....	65
6.	Conclusão.....	70
7.	Sugestões para trabalhos futuros .....	72
8.	Bibliografia.....	73
Anexo I	.....	79
Anexo II	.....	85



## 1. Introdução

A seleção de materiais leva em conta os requisitos de projeto, as propriedades do material e questões sócio-econômico-ambientais. Materiais tradicionais de engenharia, muitas vezes, não conseguem atender a todos os requisitos de projeto, seja por não apresentarem todas as propriedades necessárias ou por não ser possível atender aos requisitos na escala em que os materiais normalmente se apresentam. Nesse ponto, filmes finos e recobrimentos são tidos como alternativa, por permitirem a formação de materiais com propriedades de superfície independentes das propriedades de *bulk*, bem como a utilização de camadas muito finas, com estequiometria e estrutura controladas, como no caso dos semicondutores utilizados na microeletrônica.

No caso particular de filmes finos nanoestruturados, o modo de crescimento dos filmes é fundamental para a formação da estrutura desejada, que estará diretamente relacionada às propriedades do filme. A escolha da técnica de deposição adequada e o controle de seus parâmetros ditam o modo de crescimento, sendo, portanto, uma importante etapa na formação de um produto com aplicação tecnológica.

No que tange a deposição por *sputtering*, a influência da temperatura, pressão e taxa de deposição na formação de filmes finos é bastante conhecida. THORNTON (1974; 1986) descreveu diferentes estruturas formadas em filmes supermicrométricos, e sua dependência com parâmetro de deposição como a temperatura do substrato e a pressão do gás de deposição. Por mais que o mecanismo para o crescimento de filmes espessos, como no caso daqueles depositados pelo autor, divirja do mecanismo para filmes na escala nanométrica, seu trabalho serve de base para o entendimento dos princípios por trás da influência de parâmetros de deposição na forma de crescimento de filmes.

Filmes depositados a partir de materiais dissimilares, contudo, podem apresentar estruturas muito diferentes daquelas descritas por Thornton. A mistura de redes formadas por constituintes com raios atômicos e valências muito diferentes pode fazer

com que os filmes não tenham um crescimento ordenado, reduzindo a cristalinidade das estruturas formadas e influenciando fortemente as propriedades do filme formado.

Filmes finos compósitos cerâmico-metal (*cermets*) são formados por uma matriz cerâmica dielétrica com dispersão de nanopartículas metálicas, como ilustrado na Figura 1.1. Devido às propriedades advindas da combinação, em escala nanométrica, de materiais estruturalmente muito diferentes, esses filmes têm grande importância nas áreas eletrônica, óptica e aeroespacial, na indústria de óleo e gás, e como recobrimentos protetores contra desgaste e corrosão. (LUO *et al.*, 2019; KENNEDY, 2002; HE *et al.*, 2019; CHIU e DAI, 2006)

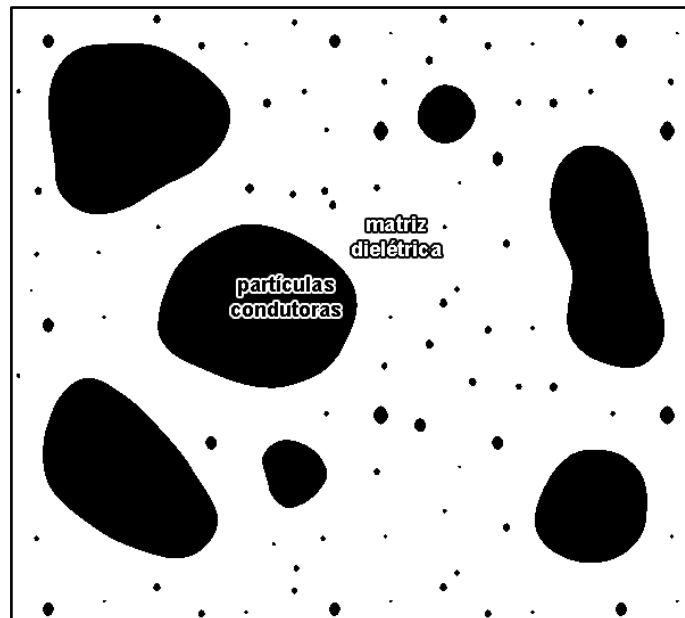


Figura 1.1: Ilustração da estrutura de um filme *cermet*, onde partículas condutoras (em preto) se encontram dispersas em uma matriz dielétrica (em branco).

Poucos estudos, no entanto, tratam de filmes *cermet* dando atenção ao tipo de estrutura – cristalina ou amorfa – formada durante a sua deposição, na forma como essas partículas se encontram distribuídas na matriz, e na influência dessa estrutura nas propriedades finais do filme.

Neste trabalho, filmes finos de diferentes composições foram depositados por *magnetron sputtering*, todos produzidos a partir de um alvo metálico e outro cerâmico. A estrutura dos filmes formados foi analisada e se constatou que, em todos os casos, partículas nanométricas metálicas foram formadas dentro de uma matriz cerâmica amorfa.

## **2. Objetivos do trabalho**

O presente trabalho tem como objetivo relacionar a estrutura e as propriedades de filmes conjugados cerâmico-metal produzidos por *magnetron sputtering*.

Como objetivo secundário, procura-se analisar química e estruturalmente os compostos, de modo a discutir – baseado em princípios metalúrgicos – o crescimento dos filmes, descrevendo a formação de nanoestruturas e diferenciando regiões cristalinas e amorfas formadas a partir de diferentes combinações de compostos metálicos e cerâmicos.

Por fim, se deseja produzir grupos de filmes que atendam aos requisitos de superfícies seletivas para absorvedores solares (alta absorbância do espectro solar e baixa emitância térmica) e de espelhos para heliostatos aplicados em coletores solares de alta temperatura (alta reflectância e alta dureza).

### 3. Fundamentação teórica

#### 3.1. Materiais amorfos em *bulk*

Sólidos em equilíbrio termodinâmico apresentam uma estrutura atômica ordenada em longo alcance, chamada de estrutura cristalina. Determinados materiais, contudo, podem solidificar em uma estrutura fora do equilíbrio, onde não é observada uma ordenação de longo alcance. Nesses materiais, chamados amorfos ou vítreos, os átomos formam estruturas ordenadas somente com os vizinhos próximos, não apresentando uma periodicidade da rede e conferindo ao sólido propriedades potencialmente muito diferentes de sua contrapartida cristalina, como alta resistência mecânica, resistência à corrosão, alta absorção elástica, resistência ao desgaste e propriedades eletrônicas e magnéticas refinadas. (LI *et al.*, 2019; ADLER, 1985; CHENG e MA, 2011; ZALLEN, 1998; ELLIOT, 1984)

Para que materiais *bulk*<sup>1</sup> amorfos se formem, o método mais comum é a têmpera a partir de um fundido, onde os átomos não têm tempo o suficiente para se organizarem em uma estrutura cristalina e mantêm a organização relativamente aleatória que possuíam quando em fase líquida (ADLER, 1985; ELLIOT, 1984). Outros materiais, com menor cinética de cristalização, podem ser resfriados lentamente e, mesmo assim, formar um sólido vítreo (CHENG e MA, 2011). Esse fenômeno pode ser encarado como um fluido viscoso sofrendo resfriamento: conforme o fluido, amorfo, é resfriado, suas partículas apresentam cada vez menos energia e mobilidade, tendo menos capacidade de sofrer alguma reorganização; uma vez que uma temperatura baixa o suficiente é atingida (chamada de *temperatura de transição vítrea* –  $T_g$ ), a viscosidade alcança um valor alto o suficiente para garantir que o material não sofrerá mais nenhuma evolução microestrutural, se mantendo amorfo (ZALLEN, 1998).

Adicionalmente, a composição dos sólidos é um fator relevante na estrutura formada e na cinética de cristalização. Soluções sólidas formadas por elementos que

---

<sup>1</sup> *Bulk*, por vezes traduzido como *volumétrico*, diz respeito a um material com todas as dimensões macroscópicas, onde os fenômenos de superfície influenciam pouco suas propriedades.

distorçam muito a rede cristalina apresentam maior dificuldade para formar estruturas em condições próximas ao equilíbrio termodinâmico. SHENG *et al.* (2008) simularam a interação de diferentes solutos em uma solução sólida com alumínio, envolvendo comprimento de ligação atômica, raio atômico e valência do soluto. Os autores apontaram que solutos diferentes levam o alumínio a formar *clusters* atômicos com formatos diferentes, onde o número de átomos de alumínio e a geometria que eles descrevem em torno de um átomo de soluto variam de acordo com a razão entre os raios atômicos alumínio-soluto e a valência do soluto, o que aumenta a facilidade de vitrificação do sólido. Por fim, a deformação plástica severa de um material cristalino também pode produzir uma estrutura amorfa (WILSON, 2008).

Vale lembrar que um recozimento por tempo suficiente tende a dar energia (mobilidade) suficiente para os átomos de um material vítreo se reorganizarem em uma configuração mais análoga ao equilíbrio, cristalizando-os.

### **3.1.1. Filmes finos amorfos**

Filmes finos podem formar uma estrutura amorfa durante o processo de deposição ou sofrer uma amorfização posterior. Uma vez que as estruturas sólidas em equilíbrio são cristalinas, a transformação de filmes cristalinos em amorfos não é espontânea, e pode ser realizada por poucos processos, como o bombardeamento iônico.

A deposição de um filme fino amorfo foi realizada pela primeira vez por BUCKEL (1954), em um estudo envolvendo a deposição de Ga e Bi puros por evaporação sobre substratos de vidro resfriados por hélio líquido. Devido à baixa temperatura do substrato, os átomos condensados não possuíam energia cinética suficiente para se difundir para sítios de menor energia, se comportando como um fluido de alta viscosidade e formando uma estrutura fora do equilíbrio e sem ordenação. (OHRING, 2001)

Posteriormente, foi observado que a deposição de ligas amorfas não requer um resfriamento tão intenso do substrato, uma vez que a deposição simultânea de

diferentes elementos interfere na mobilidade superficial dos átomos condensados, elevando a barreira de energia necessária para a difusão e cristalização do material. O mesmo princípio se aplica à deposição de compostos iônicos, cuja dificuldade na cristalização é acentuada por cada componente possuir posições de equilíbrio mais restritas na rede cristalina, o que restringe o processo de ordenação de médio e longo alcance.

Filmes de silício amorfo não exigem um resfriamento intenso do substrato. O impedimento estérico causado pela alta direcionalidade das ligações atômicas do silício faz com que os átomos não consigam se organizar em conjunto, mesmo a temperaturas mais elevadas. Ademais, no silício amorfo hidrogenado os átomos de hidrogênio ocupam ligações dos átomos de silício, criando mais uma barreira à formação de estruturas ordenadas. Esses filmes podem ser depositados por uma variedade de técnicas, tanto PVD (*physical vapour deposition* – deposição física em fase vapor) quanto CVD (*chemical vapour deposition* – deposição química em fase vapor).

Filmes finos depositados por aspensão térmica também podem formar estruturas parcialmente amorfas. Segundo LUO *et al.* (2019), filmes produzidos por essa técnica podem apresentar regiões amorfas, que são tipicamente encontradas em locais onde partículas metálicas reagem fortemente com oxigênio proveniente da matriz. Essas regiões, embora sejam formadas em altas temperaturas, não passam por um processo de transformação completa para uma estrutura cristalina, se mantendo em uma condição metaestável.

LIAO *et al.* (2015) apontam que ligas de alumínio com três ou mais elementos diferentes apresentam uma taxa crítica de resfriamento da ordem de  $10^3$  K/s a partir da temperatura *liquidus* até a temperatura de transição vítrea, acima da qual o material solidificará com uma estrutura completamente amorfa. HIPPLER *et al.* (2008) e MUSIL e VLČEK (1999) colocam a taxa de resfriamento de átomos condensados em uma deposição por *sputtering* em valores muitas ordens de grandeza superiores a esse

valor, na ordem de até  $10^{14}$  K/s. Embora os fenômenos de superfície e o crescimento de filmes finos apresentem diferenças significativas em relação ao resfriamento de uma liga a partir do fundido, não necessariamente estando atrelados à taxa de resfriamento de  $10^3$  K/s supracitada, esses dados indicam a possibilidade de realizar a deposição de ligas amorfas por *sputtering*, se forem observadas a composição da liga e a temperatura do substrato. De fato, KOVALENKO *et al.* (2001) apontam que a técnica de *sputtering* é notadamente adequada para a produção de filmes finos amorfos, desde que sejam utilizados parâmetros de deposição adequados.

### **3.1.2. Propriedades ópticas de materiais amorfos**

EMIN (1980) aponta que materiais amorfos, semicondutores ou isolantes, normalmente possuem um *bandgap* maior do que um material cristalino com a mesma composição. De fato, LEE *et al.* (2005) avaliaram amostras de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  nas configurações amorfa, hexagonal e cúbica de face centrada. Os autores calcularam *bandgaps* de 0,7 eV para a configuração amorfa, e 0,5 eV para ambas estruturas cristalinas. O trabalho aponta ainda que a estrutura amorfa apresenta absorção óptica consideravelmente mais baixa do que as duas estruturas cristalinas.

HEIROTH *et al.* (2011) determinaram valores de absorvidade menores para amostras de zircônia estabilizada com ítria na condição amorfa, em relação a amostras cristalinas. Segundo os autores, o fenômeno está associado a defeitos na rede cristalina, como centros de cores baseados em vacâncias de oxigênio, o que não ocorre na estrutura amorfa.

### **3.2. Superfícies seletivas**

Superfícies seletivas são materiais com propriedades superficiais específicas, desenhadas para maximizar a eficiência de um coletor solar fototérmico. Coletores solares são dispositivos que absorvem a radiação solar e a transformam em calor, que é transferido a um fluido. Uma superfície seletiva deve apresentar alta absorção



luminosa na faixa da radiação solar, com a menor emissão térmica possível, para maximizar a quantidade de energia absorvida enquanto minimiza as perdas por irradiação térmica.

Segundo a lei de Kirchoff para radiação térmica, a emissão térmica de um corpo em determinado comprimento de onda é igual à sua absorção nesse mesmo comprimento (DUFFIE e BECKMAN, 1974). Uma vez que, em uma superfície seletiva, se deseja a menor emissão possível, deve-se minimizar a absorção na faixa de radiação onde a emissão térmica é mais intensa.

A distribuição de intensidade de radiação emitida por um emissor ideal (um corpo negro), em função do seu comprimento de onda, é dada pela lei de Planck, mostrada na Equação 3.1. Um emissor não ideal emitirá uma fração da radiação de corpo negro.

$$e_b(\lambda) = \frac{2 \pi h C_0^2}{\lambda^5 (e^{hc_0/\lambda k_B T} - 1)} \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $T$  a temperatura e  $C_0$  a velocidade da luz no vácuo.

Considerando uma contraposição entre a faixa de temperaturas onde coletores solares de baixa e média temperatura são utilizados (100 °C – 300 °C, KENNEDY (2002)), e o espectro de irradiância solar incidente na superfície terrestre, se observa que um comprimento de onda de 2500 nm pode ser estabelecido como parâmetro para a transição entre o regime de alta absorção (faixa solar) e o de baixa emissão (faixa térmica), como mostrado na Figura 3.1 a seguir.

Finalmente, para corpos opacos, a soma das componentes de radiação absorvida e refletida por uma superfície é igual à unidade. Portanto, uma alta absorbância luminosa na faixa da radiação solar implicará em uma baixa reflectância nessa faixa, e uma baixa emitância térmica (baixa absorbância na faixa da radiação térmica) implicará em uma alta reflectância nessa região. A Figura 3.1 apresenta, esquematicamente, o espectro de irradiância solar na superfície terrestre (ASTM G173-03, 2008) e o espectro de emissão de corpo negro a 100 °C (advindo da lei de

Planck), e uma representação do espectro de reflectância de uma superfície seletiva ideal, com transição em 2500 nm.

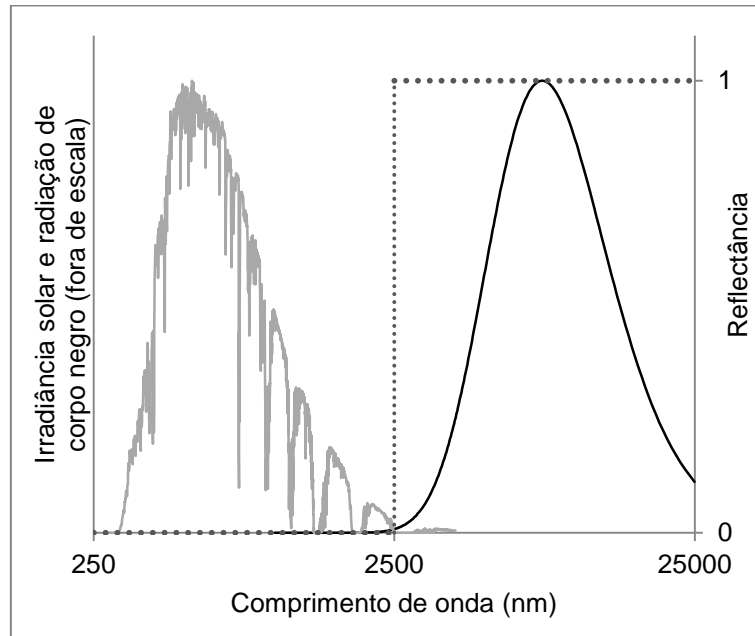


Figura 3.1: Irradiância solar na superfície terrestre (cinza), radiação de corpo negro a 100 °C (preto, fora de escala) e reflectância de uma superfície seletiva ideal (linha pontilhada) em função do comprimento de onda. (adaptado de ALENCASTRO (2014))

As propriedades extrínsecas de absorvância (fração de radiação absorvida), reflectância (fração de radiação refletida) e emitância (fração de radiação emitida) são dependentes do comprimento de onda analisado. Na literatura sobre superfícies seletivas, costuma-se utilizar valores escalares chamados de absorvância solar ( $\alpha_s$ , Equação 3.2) e emitância térmica ( $\epsilon_t$ , Equação 3.3), integrados a partir de um espectro de reflectância da superfície. (DUFFIE e BECKMAN, 1974)

$$\alpha_s = \frac{\int_0^{\infty} S_{ol}(\lambda) [1-\rho(\lambda)] d\lambda}{\int_0^{\infty} S_{ol}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$\epsilon_t = \frac{\int_0^{\infty} e_b(\lambda) [1-\rho(\lambda)] d\lambda}{\int_0^{\infty} e_b(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde  $S_{ol}$  é a intensidade do espectro solar medida na superfície terrestre,  $e_b$  é a intensidade da radiação emitida por um corpo negro à temperatura de trabalho da

superfície seletiva, e  $\rho$  é a reflectância medida para cada amostra, todos em função do comprimento de onda  $\lambda$ .

### 3.2.1. Tipos de superfícies seletivas

KENNEDY (2002) divide as superfícies seletivas em seis categorias distintas, aqui traduzidas como: superfícies intrínsecas, semicondutor-metal, multicamadas, compósitas cerâmico-metal (*cermet*), texturizadas e de transmissão seletiva sobre um absorvedor do tipo corpo negro.

- Superfícies intrínsecas: são formadas por materiais que apresentam, intrinsecamente, a propriedade de seletividade espectral. Podem ser formadas por semicondutores ou determinados metais de transição, mas não apresentam uma eficiência tão alta quanto outros tipos de superfícies seletivas. Uma vez que não há disponibilidade de materiais intrínsecos com propriedades seletivas ideais, o comprimento de onda de transição desse tipo de superfície normalmente se encontra distante do valor ideal para a seletividade solar.
- Superfícies semicondutor-metal: são constituídas por um semicondutor de energia de *gap* na faixa de 0,5 a 1,3 eV depositado sobre uma superfície metálica. Nesse caso, fótons de energia superior à energia de *gap* serão absorvidos pelo semicondutor, promovendo elétrons à banda de condução, ao passo que aqueles de menor energia serão transmitidos e refletidos pela superfície metálica, conferindo alta absorção solar e baixa emissão. Uma camada antirrefletiva normalmente é adicionada à superfície para evitar perdas por reflexão, devido aos altos índices de refração dos semicondutores.

SELVAKUMAR e BARSHILIA (2012) citam superfícies semicondutor-metal de Te e de Se depositadas sobre Al, Au e Cu com absorvância solar de até 0,92 e emitância térmica entre 0,03 e 0,06, além de filmes semicondutores

de Ge e PbS, com camada antirrefletiva de SiO, depositados em Al, Ni e Cr, com valores de absorvância solar e emitância térmica compreendidos na faixa de 0,79-0,94 e de 0,01-0,11, respectivamente.

- Superfícies de multicamadas: são baseadas em camadas alternadas de caráter metálico e dielétrico, cujas espessuras devem ser definidas para que a luz sofra múltiplas reflexões em seu interior e seja cancelada por interferência destrutiva, aumentando a absorção luminosa.

NURU *et al.* (2012) depositaram superfícies multicamadas compostas por  $Al_xO_y/Pt/Al_xO_y$ , produzidas por evaporação por feixe de elétrons. Amostras nessas condições atingiram valores de absorvância solar de 0,94 e emitância térmica de 0,01.

- Superfícies compósitas cerâmico-metal (*cermet*): são formadas por um compósito de finas partículas metálicas dispersas em uma matriz cerâmica, depositado sobre uma superfície metálica. A camada compósita é transparente à radiação infravermelha, que é refletida pela superfície metálica, e apresenta alta absorção de radiação na região solar devido a transições eletrônicas no metal e à ressonância das pequenas partículas. KENNEDY (2002) aponta, ainda, que as propriedades de *cermets* podem ser melhoradas pela deposição de filmes com um gradiente de concentração de partículas metálicas ao longo de sua espessura, ou pela deposição de duas camadas com concentrações diferentes de partículas metálicas, o que diminuiria a razão entre os índices de refração de camadas consecutivas e reduziria a reflexão luminosa em cada interface.

SELVAKUMAR e BARSHILIA (2012) relatam diversas superfícies seletivas do tipo *cermet*. Os autores citam superfícies depositadas por evaporação de Au e  $Al_2O_3$ , Ag e  $Al_2O_3$ , Cr e  $Al_2O_3$ , Cr e espinélio, e Cu e espinélio, apresentando absorvância solar superior a 0,90 e emitância térmica inferior a 0,05. Dentre as superfícies depositadas por *sputtering*, os autores

mencionam amostras de cromo negro ( $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ ) depositadas em aço inoxidável, cujos valores de absorvância solar e emitância térmica atingiram 0,92 e 0,08, respectivamente – valores comparáveis ao cromo negro formado por eletrodeposição; amostras de  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  com absorvância solar de 0,86-0,90 e emitância térmica de 0,03; e superfícies de  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  depositadas em cobre, onde a absorvância solar alcançou 0,94 e a emitância térmica atingiu 0,04.

- Superfícies texturizadas: seu princípio se baseia no aprisionamento geométrico da luz solar. Como a dimensão dos elementos da sua textura é menor do que o comprimento de onda da radiação infravermelha, essa é refletida por sua superfície. Contudo, a radiação solar tem comprimentos de onda menores do que suas microcavidades, sendo capturada e absorvida. KUMAR *et al.* (2014) produziram superfícies texturizadas a partir da deposição de nanopartículas de CuO sobre substratos de cobre. Os autores relataram absorvância solar de 0,84 e emitância térmica de 0,06 para essas amostras.
- Superfície de transmissão seletiva sobre um absorvedor do tipo corpo negro: esse tipo de superfície seletiva utiliza um semicondutor altamente dopado que reflete a radiação infravermelha enquanto transmite a luz solar, depositado sobre um absorvedor do tipo corpo negro. A radiação emitida por esse absorvedor será refletida de volta pelo semicondutor, sendo reabsorvida.

### **3.3. Sputtering**

O processo de *sputtering* envolve o bombardeamento de uma superfície por partículas energéticas, que podem ser refletidas, aderidas, absorvidas, espalhadas, ejetadas, implantadas ou, por fim, que podem arrancar átomos ou grupos atômicos da superfície (OHRING, 2001). Esse último fenômeno recebe o nome de *sputtering*,

palavra da língua inglesa que descreve o fenômeno de ejetar material em pequenas partículas.

O *sputtering* costuma ser descrito de forma simples com base na física clássica, onde os átomos da superfície são tratados como bolas de bilhar sendo atingidas por uma bola com alta energia cinética (o íon incidente), que provoca uma cascata de colisões entre as diversas bolas e pode levar uma delas a se desgarrar das outras.

Segundo OHRING (2001), a energia de um íon incidente sobre uma superfície determina a probabilidade de esse íon ser incorporado à superfície; para energias muito baixas (ordem de grandeza inferior a  $10^{-2}$  eV), o íon tem alta probabilidade de adesão, em um fenômeno similar à condensação, ao passo que para energias muito altas (acima de  $10^6$  eV), a probabilidade também é alta devido à implantação iônica na superfície. Para uma faixa intermediária de energias, da ordem de 1 a  $10^3$  eV, essa probabilidade é baixa. Ademais, o autor discute que na faixa de energias que gera uma menor aderência, a taxa de *sputtering* (a quantidade de partículas ejetadas, em média, para cada íon incidente) é alta. Além da energia de incidência, outros fatores como a massa e carga do íon e a natureza da superfície também influenciam a taxa de *sputtering*.

SIGMUND (1969) demonstrou que, para as faixas de energia de incidência comumente utilizadas na deposição por *sputtering*, a taxa de *sputtering*  $S$  pode ser descrita de acordo com a Equação 3.4:

$$S = \frac{12\alpha M_1 M_2 E}{4\pi^2 (M_1 + M_2)^2 U_s} \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde  $M_1$  e  $M_2$  são as massas do íon incidente e do átomo da superfície, respectivamente,  $E$  é a energia do íon incidente,  $U_s$  é a energia de ligação dos átomos da superfície e  $\alpha$  é um parâmetro adimensional dependente da razão das massas e do ângulo de incidência dos íons, que normalmente varia entre 0,2 e 0,4.

Embora o processo de *sputtering* para deposição de filmes possa ser realizado pela incidência de íons tanto de um feixe iônico quanto de um plasma (*glow discharge*), somente o segundo caso será descrito neste trabalho.

### **3.4. Deposição por *sputtering***

A técnica de deposição por *sputtering* é um processo de deposição física a vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*) muito utilizado para a produção de filmes finos. O sistema, baseado no fenômeno descrito anteriormente, deve ter a pressão controlada para se atingir a condição que melhor conjugue quantidade de íons no plasma com energia desses íons, visando obter a maior taxa de deposição. Usualmente são utilizados valores de pressão da ordem de grandeza do microbar.

A análise da Equação 3.4 revela que a taxa é maximizada para íons incidentes com massa similar à dos átomos da superfície. Adicionalmente, se deseja utilizar gases que não reajam com o material que será ejetado da superfície; deposições por *sputtering* reativo, normalmente, envolvem reações na superfície do filme formado. Portanto, a deposição por *sputtering* costuma ser realizada com gases nobres. Devido à relação entre massas, os gases mais indicados são Ne, Ar e Kr; somando a esses fatores a disponibilidade comercial, o argônio é o gás primário utilizado em quase a totalidade das deposições por *sputtering*.

A deposição por *sputtering* consiste na ejeção de partículas predominantemente neutras (átomos ou moléculas) da superfície de um alvo sólido pela transferência de momento advindo da colisão de íons incidentes. Esse alvo pode ser utilizado tanto como o catodo de um sistema de *sputtering* por corrente contínua (DC – *direct current*) quanto como parte de um sistema de corrente alternada em radiofrequência (RF – *radio frequency*). As partículas ejetadas que colidirem e aderirem ao substrato formarão o filme, como mostra esquematicamente a Figura 3.2.

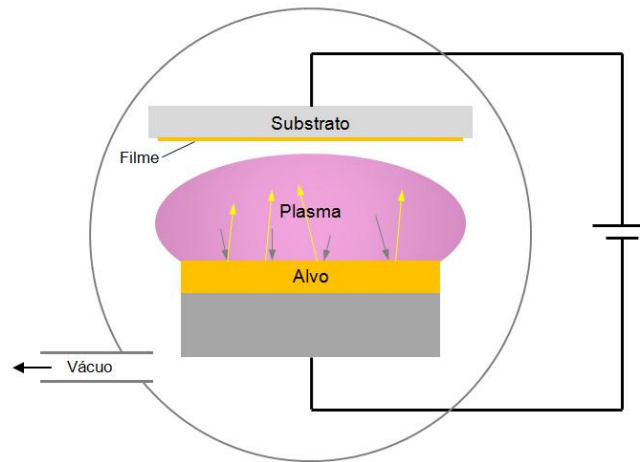


Figura 3.2: Esquema de um sistema de deposição por *sputtering* diodo DC. As setas cinza representam a incidência dos íons do plasma no alvo, ao passo que as amarelas representam a ejeção das partículas neutras. (retirado de ALENCASTRO, 2014)

### 3.4.1. *Sputtering* DC

Um sistema de *sputtering* DC utiliza uma fonte de corrente contínua, na qual o alvo é conectado ao seu cátodo. A fonte gera uma diferença de potencial entre o alvo e o restante do sistema de deposição, que acelera elétrons presentes no meio e os leva a atingir átomos de gás, arrancando deles outros elétrons e ionizando-os positivamente. Esses íons são acelerados contra o alvo, colidindo e transferindo momento para os átomos (ou moléculas, dependendo da energia cinética do íon incidente e da natureza da superfície) do alvo. Essa transferência de momento provoca a ejeção de partículas, como foi discutido na seção 3.3.

Esse sistema, contudo, só pode ser utilizado em alvos condutores elétricos, que compensarão a carga positiva dos íons incidentes, doando a eles elétrons provenientes da fonte de corrente; desse modo, não há o acúmulo iônico na superfície do alvo e a consequente inibição da chegada de novos íons.



### **3.4.2. Sputtering RF**

No caso de alvos isolantes elétricos, os elétrons não podem migrar através deles para neutralizar a carga dos íons incidentes. Para contornar essa dificuldade, é necessário aplicar um potencial alternado no alvo, para que os íons sejam atraídos durante a parte negativa do ciclo de potencial e sejam repelidos durante a parte positiva, evitando o acúmulo indesejado de carga na superfície do alvo.

Como, nesse caso, há uma componente positiva do potencial em parte do ciclo – quando os íons não são acelerados contra o alvo – sua eficiência é menor do que no sistema DC, onde há aceleração iônica durante todo o tempo de deposição. Adicionalmente, a cada ciclo, os íons levam um tempo da ordem de microssegundos para criar um acúmulo de cargas na superfície do alvo, que anula o campo elétrico gerado na sua vizinhança. Para minimizar esse efeito indesejado, a frequência utilizada é muito alta (13,56 MHz), para que a polaridade seja invertida antes que o campo elétrico gerado seja anulado.

#### **3.4.2.1. Potencial de autopolarização**

Uma particularidade do sistema de deposição RF é o acúmulo de carga negativa no catodo, dado pela diferença de aceleração entre os íons e os elétrons. Como a massa de um elétron é muito menor do que a de um íon, os elétrons serão acelerados durante a parte positiva do ciclo de potencial elétrico com uma intensidade muito maior do que os íons serão na parte negativa. Desse modo, em um ciclo completo, uma quantidade maior de elétrons, em relação aos íons, atingirá o alvo; essa quantidade elevada de elétrons incidindo sobre o alvo causará um acúmulo de carga negativa em sua superfície, deslocando a curva do ciclo de potencial elétrico para valores, em média, mais negativos.

O acúmulo maior de elétrons em relação aos íons garantirá ao alvo um potencial médio negativo, chamado *potencial de autopolarização*, que é interessante ao processo de *sputtering*: um alvo de potencial médio negativo acelerará os íons por um

período maior do que um alvo cujo potencial médio seja neutro, contribuindo para a eficiência do processo de deposição.

### **3.4.3. Magnetron sputtering**

A técnica de *magnetron sputtering* pode ser aplicada tanto em sistemas DC quanto RF, e é utilizada para aumentar a densidade dos íons incidentes sobre o alvo.

A configuração mais comum de um sistema de *magnetron sputtering* utiliza ímãs posicionados abaixo do alvo, que geram um campo magnético na região do plasma, confinando elétrons e aumentando a densidade do plasma. Nesse caso, as cargas percorrem uma trajetória helicoidal acima do alvo, aumentando o caminho percorrido e a probabilidade de colisões, o que torna o plasma mais denso e aumenta sua energia.

O *magnetron sputtering* permite que a deposição seja realizada em pressões mais baixas, evitando a incorporação do gás ao filme depositado. Além disso, uma vez que os elétrons são confinados à região do plasma, eles não são acelerados diretamente contra o substrato, evitando assim o aquecimento indesejado do filme.

## **3.5. Técnicas de caracterização**

### **3.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização amplamente utilizada. O microscópio incide sobre a amostra um feixe de elétrons, que interage com a sua superfície emitindo elétrons secundários, retroespalhando os elétrons incidentes e emitindo uma série de radiações, tais como os raios X.

Quando os elétrons primários, provenientes do microscópio, atingem os átomos da amostra, parte de seus elétrons pode ser excitada e ejetada da amostra – esses elétrons são chamados de secundários. Os elétrons secundários, quando captados por um sensor próprio, possibilitam a formação de uma imagem da superfície da amostra.

Outra parcela dos elétrons primários pode sofrer uma interação eletrostática com os núcleos atômicos, sofrendo um espalhamento; alguns desses elétrons sofrem espalhamento elástico de alto ângulo, sendo captados pelo detector de elétrons retroespalhados. Esse detector forma uma imagem baseada na diferença de número atômico dos constituintes da amostra. (GOLDSTEIN *et al.*, 2003)

É importante ressaltar que, embora esse tipo de microscopia seja considerado uma forma de caracterização superficial do material, o feixe de elétrons tem um volume de interação que pode chegar a uma profundidade maior que 10 nm para os elétrons secundários e 30 nm para os retroespalhados. Ou seja, no caso da caracterização de filmes finos com espessura inferior a esses valores, é provável que a caracterização seja fortemente influenciada pelo substrato de deposição.

### **3.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Na microscopia eletrônica de transmissão, um canhão eletrônico incide elétrons de alta energia na amostra, que são transmitidos através de sua espessura e podem ser difratados conforme seus planos cristalinos. Essa técnica normalmente apresenta uma resolução maior do que a alcançada em MEV – já que os elétrons têm maior energia e menor comprimento de onda – e nela é possível realizar uma difração de elétrons em pontos específicos da amostra, para se determinar os parâmetros cristalográficos das fases presentes. (WILLIAMS e CARTER, 2009)

Como os elétrons são transmitidos através da amostra, ela tem que ser fina o suficiente para permitir a passagem do feixe, e a energia de incidência dos elétrons deve ser alta o suficiente para garantir sua transmissão.

### **3.5.3. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)**

Uma consequência da incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra é a emissão de fótons de raios X. Os elétrons primários, quando interagem com os átomos da amostra, cedem energia aos seus elétrons, retirando-os de seus níveis e criando

vacâncias eletrônicas; um elétron de um nível mais externo tende a ocupar essa vacância, emitindo um fóton no processo. Como a diferença entre os níveis de energia é quantizada e única para cada elemento, a energia desses fótons indica quais são os elementos presentes naquela região da amostra. (GOLDSTEIN *et al.*, 2003)

O instrumento utilizado para detectar esses fótons (na faixa de comprimentos de onda dos raios X) é o detector EDS, acoplado ao microscópio eletrônico.

Assim como com os outros detectores do MEV, a leitura do EDS não é estritamente superficial – no MEV, a detecção chega a profundidades de 5 µm. Desse modo, a interpretação dos dados de EDS deve ser feita com discernimento sobre quais elementos são provenientes do filme e quais são provenientes do substrato.

### **3.5.4. Espectrofotometria**

#### **3.5.4.1. Ultravioleta e visível**

A espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UVVis ou UVVisNIR, caso inclua a região do infravermelho próximo) é uma técnica de caracterização que incide sobre uma amostra radiações em diferentes comprimentos de onda (geralmente, varrendo a faixa de 200 a 1000 nm) e mede a quantidade de radiação que chega ao seu detector de acordo com o comprimento de onda incidido, seja por transmissão ao longo da amostra ou por reflexão em sua superfície. (OWEN, 1996)

Para amostras opacas, com transmitância nula, essa técnica é útil para medir a reflectância de amostras em função do comprimento de onda da radiação incidente.

#### **3.5.4.2. Infravermelho**

A espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica similar à apresentada acima, com algumas diferenças. Em primeiro lugar, sua varredura é realizada na faixa de radiação infravermelha (infravermelho próximo, médio e distante). Além disso, essa técnica é baseada em um interferômetro, que divide o feixe de luz policromática e o recombina

após a interação com a amostra, gerando um sinal de interferência no detector – esse sinal é processado digitalmente por transformada de Fourier e convertido em um espectro de comprimentos de onda (ou números de onda,  $1/\lambda$ ). (STUART, 2004)

### **3.5.5. Espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (RBS)**

A espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*) é uma técnica de análise da composição química que permite traçar um perfil de composição ao longo da espessura de um filme fino. Para tal, são usados íons com alta energia cinética (tipicamente íons  $\text{He}^+$  na faixa de 1 a 3 MeV), acelerados contra a amostra. A técnica é baseada no estudo da perda de energia dos íons durante colisões elásticas com o núcleo dos átomos do material analisado, onde a energia cinética do íon retroespalhado dependerá da massa e número atômico do átomo que sofreu a colisão, e da perda de energia nos caminhos de entrada e saída da amostra. (OURA *et al.*, 2003)

A energia dos íons retroespalhados é medida e plotada em uma curva de contagem *versus* energia. Em seguida, um método iterativo é utilizado para simular perfis de composição e profundidade para elementos tabelados, até que a curva formada pela simulação se ajuste à curva experimental, indicando que o perfil de composição da amostra é igual ao perfil obtido pela simulação.

### **3.6. Filmes amorfos produzidos por PVD**

NIKLISSON e GRANQVIST (1984) estudaram filmes do tipo *cermet* depositados por coevaporação de Co e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A deposição dos filmes compósitos foi realizada em substratos de vidro recobertos com prata. Os autores observaram, por microscopia eletrônica de transmissão, que foram formados filmes com partículas de cobalto metálico cristalino dispersas em uma matriz amorfa, onde o tamanho médio de partícula metálica crescia linearmente com a fração volumétrica de cobalto no filme, dentro da faixa analisada. Para 15% de cobalto, as partículas apresentaram diâmetro

médio de 1,5 nm, ao passo que filmes com 75% de cobalto exibiram partículas de 3,5 nm de diâmetro.

MUSIL *et al.* (2012) produziram filmes de Al-O-N por *magnetron sputtering* utilizando um alvo metálico de Al e mistura de gases N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. O fluxo de gás O<sub>2</sub> no trabalho foi pulsado, ao passo que o fluxo de N<sub>2</sub> foi contínuo, de modo a permitir intermitentemente a exposição dos filmes a uma atmosfera rica em nitrogênio e a geração de ligações Al-N. Caso o fluxo de O<sub>2</sub> fosse contínuo, a baixa entalpia de formação da ligação Al-O dificultaria a ligação do nitrogênio ao alumínio. Os autores encontraram, após análise, uma estrutura de nanocristais de AlN dispersos em uma matriz amorfa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A estrutura dos filmes de Al-O-N apresentou grande variação de acordo com o tempo do pulso do fluxo de O<sub>2</sub> em relação ao período total do ciclo: para uma entrada contínua de oxigênio, houve uma dispersão de nanocristais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma matriz amorfa de Al-O-N; conforme o tempo de pulso de oxigênio é reduzido, a fração de nanocristais também cai, até que os filmes atingem uma estrutura completamente amorfa de Al-O-N (para pulsos de 20% a 25% do período do ciclo); reduzindo o tempo de pulso para zero (atmosfera de nitrogênio puro), a estrutura se transforma em uma dispersão de nanocristais de AlN em uma matriz de Al-O-N. Os autores esclarecem que o oxigênio presente na matriz, no caso da atmosfera de N<sub>2</sub> puro, é advindo da adsorção de gases das paredes da câmara e de gás residual do processo de bombeamento.

BLAZEK *et al.* (2011) depositaram filmes de Al-Cu-O por *magnetron sputtering*. Os autores utilizaram alvos de Al e Al-Cu, com o segundo alvo ligado a uma fonte pulsada, em atmosfera de Ar+O<sub>2</sub>. A concentração de Cu nos filmes foi controlada pelo período dos pulsos aplicados ao alvo de Al-Cu; desse modo, foram produzidos filmes com composições variando desde somente Al-O até amostras com 16%at. de Cu.

Resultados de DRX mostram que as amostras sem cobre apresentam uma estrutura de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocristalino disperso em uma matriz amorfa de Al-O. A análise

da fração cristalina indica que a adição gradual de cobre causa uma dissolução de Cu em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e a formação de  $(\text{Al}_{8-2x}, \text{Cu}_{3x})\text{O}_{12}$ , até o ponto que  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nanocristalino é formado, para 16%at. de Cu. A adição de cobre, igualmente, causa um aumento de sua concentração na matriz amorfa.

WANG *et al.* (2018) depositaram amostras de CrBC e CrBCN por *magnetron sputtering* a partir de alvos de C e  $\text{CrB}_2$ , com atmosfera de Ar ou  $\text{Ar}+\text{N}_2$ . Os autores observaram que as amostras depositadas com uma potência elevada aplicada ao alvo de  $\text{CrB}_2$  exibiram, dentre outros picos de DRX, picos característicos da fase  $\text{CrB}_2$ . Nos filmes com menor concentração de  $\text{CrB}_2$ , nenhuma das fases cristalinas presentes continha esse composto, que se apresentou completamente em solução na matriz amorfa. Os autores justificam que, como o nitrogênio é mais eletronegativo que o boro, ele é capaz de arrancar elétrons do boro e, com isso, se ligar preferencialmente ao cromo.

PRUNCU *et al.* (2019) produziram filmes de TiNbZrCN e TiSiZrCN depositados por arco catódico a partir de catodos de Zr,  $\text{Ti}_{85}\text{Nb}_{15}$  e  $\text{Ti}_{88}\text{Si}_{12}$ , com atmosfera de  $\text{CH}_4+\text{N}_2$ . Filmes com duas razões de concentrações C/N, de aprox. 0,41 e 2,48, foram produzidos. Segundo os autores, razões C/N mais altas levaram a uma redução da cristalinidade dos filmes, devido ao efeito amorfizante que o carbono exibe nessa estrutura.

Para os filmes contendo Nb, o tamanho médio de cristalito foi de 9,1 nm para uma menor razão C/N, e 7,0 nm para a maior razão. Nos filmes com Si, o tamanho de grão médio medido foi de 7,7 nm para a condição de menor C/N, ao passo que não foi verificada a presença de qualquer fração cristalina para a maior razão. Os autores apontam que o efeito de uma maior concentração de carbono combinado ao efeito amorfizante do silício impediu a formação de uma ordenação cristalina. Como o silício possui um raio atômico consideravelmente menor do que os demais metais depositados consigo, embora grande o suficiente para não ser possível a formação de solução sólida intersticial, ele causa uma forte distorção na rede. Nos filmes com

nióbio, todos os raios são relativamente próximos, o que favorece a formação de uma rede cristalina.

XUE *et al.* (2014) depositaram por *magnetron sputtering* filmes finos compostos por  $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para coletores solares. Os autores utilizaram alvos de Mo,  $\text{MoSi}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e substratos de aço inoxidável para depositar filmes com quatro camadas: uma camada refletiva de Mo, duas camadas conjugadas Mo-Si-Al-O, e uma camada antirrefletiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Resultados de difração de raios X indicam que as camadas conjugadas apresentaram  $\text{MoSi}_2$  cristalino combinado a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em estruturas cristalina e amorfa.

O estudo alcançou uma absorvância solar máxima de 94%, combinada a uma emitância térmica de 13%. Por meio de dados experimentais e simulações, os autores observaram que um aumento da espessura de qualquer das camadas conjugadas leva a um deslocamento da curva de reflectância para valores mais baixos de comprimento de onda. NING *et al.* (2017) observaram esse efeito apenas para a camada conjugada de menor fração metálica. Esse último estudo, por outro lado, observou uma correlação entre a espessura da camada de alta fração metálica e a emitância térmica, onde camadas menos espessas levam a uma menor emissão sem perda da absorção solar.



## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Filmes finos *cermet*

Como foi discutido no início deste trabalho, seu objetivo é a deposição de filmes finos combinando materiais cerâmicos e metálicos (*cermet*) e a avaliação de suas propriedades.

Foram produzidos filmes combinando Al, Ti e C (alvos de Al e TiC); Al, Si e N (alvos de Al e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); e Ti, Si, O e N (alvos de Ti e SiO<sub>2</sub> com introdução de gás nitrogênio). Todas as combinações apresentaram uma maior concentração do elemento proveniente do alvo metálico.

A literatura (SHENG *et al.*, 2008; SHENG *et al.*, 2006; XIONG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019) indica que a adição de elementos de liga pode amorfizar um filme depositado por *sputtering*, dependendo principalmente da razão entre os raios atômicos dos átomos solutos em relação aos átomos solventes. Ligações atômicas de comprimentos diferentes levam a números de coordenação diferentes, o que cria uma pluralidade de aglomerações de curto alcance com estruturas diferentes – essencialmente, uma estrutura amorfa.

Filmes finos *cermet* têm aplicação muito extensa na área de absorvedores solares fototérmicos de média e alta temperatura. Uma vez que materiais amorfos, em geral, apresentam um *bandgap* maior do que materiais similares cristalinos, é esperado que um filme *cermet* com matriz amorfa absorva uma fração menor da radiação de menor energia (infravermelha), aumentando a eficiência do sistema de absorção solar. Neste trabalho, três configurações de filmes finos *cermet* (Al-Ti-C, Al-Si-N e Ti-Si-O-N) serão estudadas para a avaliação de sua estrutura, e esses resultados serão correlacionados com as propriedades ópticas e mecânicas de diferentes grupos estudados.

#### 4.1.1. Filmes Ti-Si-O-N

Foram depositados filmes formados por Ti-Si-O-N em uma configuração típica de superfícies seletivas para aplicação em coletores fototérmicos. Os filmes foram depositados com duas camadas conjugadas distintas depositadas por alvos de Ti e SiO<sub>2</sub>. Uma das camadas foi depositada com alta fração metálica (70%v. de Ti), ao passo que a outra exibiu uma fração metálica menor (40%v. de Ti).

Uma vez que os filmes foram depositados em um desenho voltado para a absorção luminosa, para melhorar suas propriedades ópticas, uma camada antirrefletiva de 30 nm de SiO<sub>2</sub> foi depositada sobre as camadas conjugadas, como está diagramado na Figura 4.1. Suas propriedades ópticas foram avaliadas por UV-Vis e FTIR.



Figura 4.1: Diagrama esquemático da estrutura dos filmes. Nos filmes depositados em vidro, uma camada de titânio foi depositada como camada refletiva; nos filmes depositados em substratos metálicos, a própria superfície do substrato atua como camada refletiva. (retirado de ALENCASTRO (2014))

A deposição das amostras foi realizada sob atmosfera de argônio com pressão parcial de aproximadamente  $2,5 \times 10^{-5}$  mbar de N<sub>2</sub>. A literatura indica que a presença de nitrogênio em filmes Ti-Al-O-N e Ti-Si-O-N (concentração de N de 10% a 20% da concentração de O) contribui para a estabilidade térmica e para as propriedades

ópticas e eletrônicas dos filmes. (BARSHILIA *et al.*, 2008; SCHALK *et al.*, 2016; MIRELES e LOPEZ, 2016)

Amostras deste grupo passaram por um processo de recozimento, tanto a vácuo quanto em ar atmosférico, para avaliar a estabilidade térmica de sua microestrutura e o impacto da evolução microestrutural nas suas propriedades ópticas. As amostras recozidas foram comparadas às condições como depositada e *shelf-aged*<sup>1</sup> (um ano, temperatura ambiente, umidade relativa de 50%). O processo de recozimento busca avaliar se a estrutura dos filmes é estável a temperaturas elevadas, uma vez que superfícies seletivas utilizadas em coletores solares trabalham em altas temperaturas.

#### **4.1.1.1. Sistema de deposição**

A deposição das amostras de Ti-Si-O-N foi realizada em um equipamento AJA Orion 5 (AJA International). O equipamento consiste em uma câmara de vácuo principal, com uma bomba de vácuo turbomolecular (TC110, Pfeiffer) e uma bomba mecânica (Pascal 2010 SD, Adixen), e uma pré-câmara para inserção de amostras, com uma bomba turbomolecular (HiPace 80, Pfeiffer) e uma bomba mecânica idêntica à anterior. A deposição é realizada com três canhões de *magnetron sputtering* para alvos de 2", um ligado a uma fonte RF (CESAR RF Power Generator, Advanced Energy) com casador de impedância automático (MC2, AJA Int.) e dois ligados a uma fonte DC (DCXS-750 4, AJA Int.) – todos os canhões acoplados a *shutters* para o controle da deposição. O sistema possui uma fonte RF secundária (AJA 100/300, AJA Int.) ligada ao porta-amostras para limpeza do substrato por plasma. O controle da atmosfera é feito por quatro controladores de fluxo mássico de gás (Mass-Flo, MKS) calibrados para Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Por fim, o sistema é dotado de uma balança de quartzo que pode ser movida para a posição do porta-amostras para determinar a taxa de deposição do sistema.

---

<sup>1</sup> *Shelf-aging* é o processo de envelhecimento natural, sem aquecimento induzido.

Um motor aplica uma rotação constante com frequência de 40 RPM no porta-amostras durante todo o processo, visando uma deposição homogênea.

A Figura 4.2 ilustra o interior da câmara de deposição. Os três canhões de *magnetron sputtering* presentes no sistema de deposição são inclinados para o centro do sistema de modo a convergirem sobre um substrato distante aproximadamente 17 cm de cada um deles.

Embora a posição vertical do porta-amostras seja ajustável, foi escolhida a posição de convergência dos canhões. Portanto, a distância alvo-substrato utilizada foi de aproximadamente 17 cm.

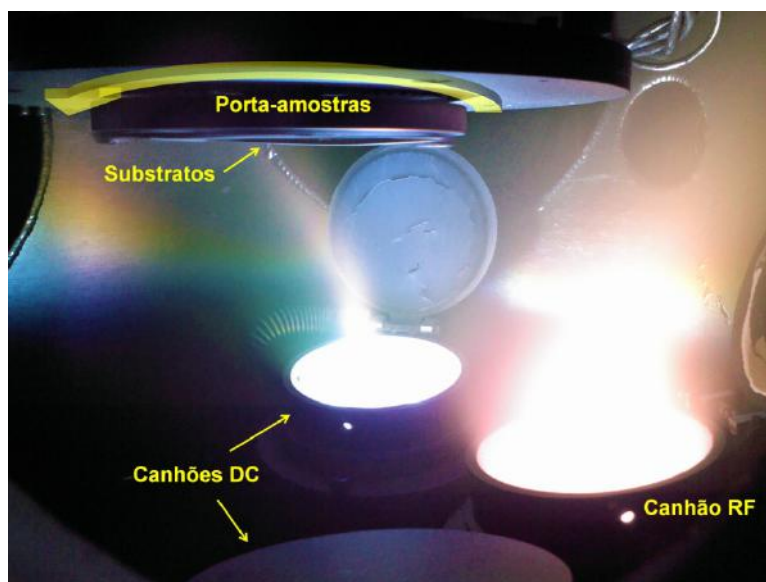


Figura 4.2: Interior da câmara de deposição utilizada para os filmes Ti-Si-O-N. (retirado de ALENCASTRO, 2014)

#### 4.1.1.2. Substratos

Os substratos utilizados para as amostras de Ti-Si-O-N foram vidro (lâminas para microscópio Bioslide, cat.no.7102), cobre comercial e aço inoxidável austenítico.

Os substratos de vidro foram limpos com imersão em álcool isopropílico, seguida de abrasão manual com papel para retirada de qualquer contaminação presente, e recobertos por *sputtering* com uma camada de 310 nm de titânio para torná-los

refletivos e opacos. Os substratos metálicos foram lixados (sequência de lixas com granulometria variando de 100 a 2500) e polidos com suspensão de alumina (2,5  $\mu\text{m}$ ), sendo guardados a vácuo logo após o polimento.

#### **4.1.1.3. Parâmetros de deposição**

Os parâmetros de deposição fixos para todos os filmes de Ti-Si-O-N foram:

- Velocidade de rotação do porta-amostras: 40 RPM;
- Pressão de base da câmara:  $< 1,3 \times 10^{-8}$  mbar;
- Fluxo de entrada de argônio na câmara: 10 sccm;
- Fluxo de entrada de nitrogênio na camada: 0,1 sccm;
- Pressão de trabalho:  $2,7 \times 10^{-3}$  mbar;
- Potências aplicadas aos alvos para a deposição da camada de alta fração metálica:
  - Ti: 267 W;
  - SiO<sub>2</sub>: 185 W;
- Potências aplicadas aos alvos para a deposição da camada de baixa fração metálica:
  - Ti: 80 W;
  - SiO<sub>2</sub>: 185 W;
- Potência aplicada no alvo de SiO<sub>2</sub> para a deposição da camada antirrefletiva: 200 W.

Os substratos de vidro foram primeiramente recobertos com uma camada de titânio com 310 nm de espessura, depositada com 300 W aplicados ao alvo de Ti.

#### **4.1.1.4. Taxas de deposição**

A espessura nominal das camadas e a fração volumétrica dos constituintes foram calculadas de acordo com as taxas de deposição medidas para diferentes potências

aplicadas aos alvos. A partir dessa medição, foi realizada uma interpolação para estimar as potências certas que levariam às taxas de deposição desejadas. A Figura 4.3 apresenta os valores medidos de taxa de deposição para os dois alvos utilizados.

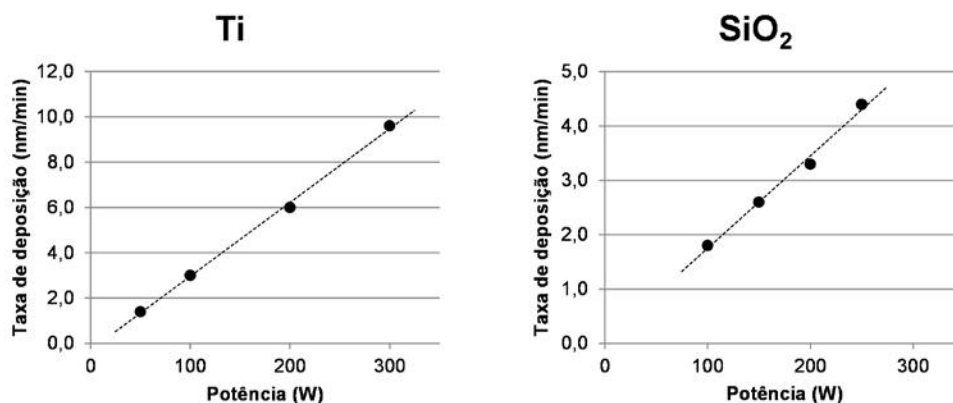


Figura 4.3: Taxas de deposição de Ti e SiO<sub>2</sub> em função da potência aplicada aos alvos.

#### 4.1.2. Filmes Al-Ti-C

Foram depositados filmes compostos por Al-Ti-C com diferentes razões Al/TiC, variando a potência aplicada aos alvos metálico (Al) e cerâmico (TiC). Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro.

Os filmes foram depositados com o objetivo de serem aplicados nos espelhos utilizados em heliostatos, dispositivos que convergem a radiação solar sobre o elemento absorvedor, no caso de coletores solares de alta temperatura. Uma vez que esses espelhos são expostos ao ambiente durante sua utilização, idealmente eles devem combinar boa reflectância com elevada resistência mecânica superficial, de modo a aumentar sua resistência a riscos causados por material particulado, que pode ser carregado pelo vento e arranhar a superfície dos espelhos, reduzindo sua eficiência. Foi buscada uma combinação entre teor de alumínio – metal com alta reflectância na faixa da radiação solar – e teor de carbeto de titânio – material duro e com reflectância alta em relação à grande maioria dos materiais cerâmicos – de modo a maximizar as propriedades de reflectância e dureza dos filmes.

#### 4.1.2.1. Sistema de deposição

O sistema de deposição utilizado para as amostras de Al-Ti-C é composto por dois canhões de *magnetron sputtering* de 3,0" (MAK Source, US Inc.), uma fonte DC (MDX 1K, Advanced Energy), uma fonte RF (RFX 600A, Advanced Energy), um casador de impedância para o sistema RF (ATX-600, Advanced Energy), uma bomba mecânica rotatória de dois estágios (E2M-18, Edwards) e uma bomba difusora (160 MM DIFFSTAK, Edwards).

Um alvo de alumínio foi ligado à fonte DC, e um alvo de carbeto de titânio foi conectado à fonte RF. Os alvos foram posicionados na câmara de forma diametralmente oposta, e acima deles foi colocada uma placa que cobre todo o diâmetro da câmara, como mostra a Figura 4.4. Essa placa possui apenas dois orifícios (3" de diâmetro cada), posicionados exatamente acima dos alvos, para que eles depositem no substrato somente quando ele estiver diretamente acima da região de plasma mais intenso, visando maior homogeneidade e melhor controle da deposição.

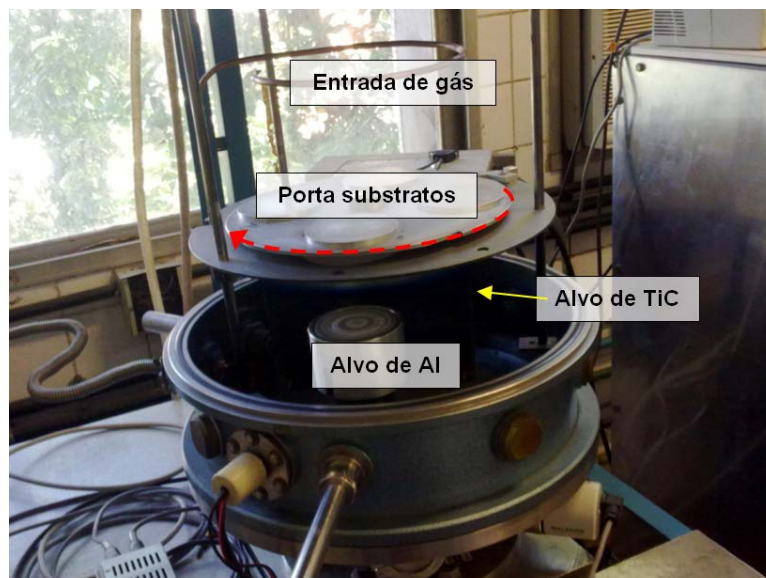


Figura 4.4: Câmara de deposição. Na imagem, o alvo de TiC está oculto atrás do anteparo central. (retirado de ALENCASTRO, 2012)

Os substratos são presos em outra placa, conectada a um motor rotativo. Essa placa é posicionada acima da primeira, e gira com velocidade controlada por uma fonte DC com controle de tensão e corrente. Para essas amostras, não foi utilizado um sistema de aquecimento de substratos; qualquer aquecimento eventual foi fruto do processo de deposição. Entre os alvos, foi colocada uma barreira formada por placas de aço e alumínio, para isolar os campos magnéticos dos alvos, bem como evitar deposição cruzada.

#### **4.1.2.2. Substratos**

Os substratos utilizados na deposição dos filmes de Al-Ti-C foram lâminas de vidro (lâminas para microscópio Bioslide, cat.no.7102). Os substratos foram limpos com imersão em álcool isopropílico, seguida por abrasão manual com papel para retirada de qualquer contaminação presente, e posterior secagem por sopro com nitrogênio comprimido.

#### **4.1.2.3. Parâmetros de deposição**

- Velocidade de rotação do disco porta-amostras: 60 RPM;
- Pressão de base da câmara:  $3 \times 10^{-6}$  mbar;
- Fluxo de entrada de argônio na câmara: 10 sccm;
- Pressão de trabalho:  $1,0 \times 10^{-3}$  mbar;
- Tempo de deposição: 90 minutos.

As amostras foram depositadas com diferentes combinações de potências aplicadas aos alvos. A potência aplicada ao alvo de Al, ligado à fonte DC, variou entre 100 e 160 W, ao passo que a potência aplicada ao alvo de TiC (fonte RF) variou entre 80 e 140 W.



#### **4.1.2.4. Taxas de deposição**

Uma vez que filmes de TiC puros normalmente apresentam uma tensão interna elevada e não têm boa aderência ao substrato, não foi possível realizar a deposição de cada constituinte puro para a medição da taxa de deposição. Sendo assim, as taxas para o grupo Al-Ti-C foram calculadas em função da potência aplicada a cada alvo durante a codeposição de Al e TiC. A espessura dos filmes formados foi dividida pelo tempo de deposição, resultando em valores de taxas de deposição para cada filme. Esses valores foram ajustados em uma função cujas variáveis são as potências aplicadas aos alvos ( $R^2 = 0,9924$ ), como mostra a Equação 4.1.

$$\text{Taxa} = 1,747 \times 10^{-2} P_{\text{Al}} + 4,268 \times 10^{-2} P_{\text{TiC}} - 9,421 \times 10^{-1} \quad (\text{Equação 4.1})$$

onde a taxa de deposição é dada em nm/min e as potências em W.

#### **4.1.3. Filmes Al-Si-N**

Filmes compostos por Al-Si-N foram depositados com diferentes razões Al/Si, aplicando diferentes potências a um alvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enquanto a potência aplicada ao alvo de Al foi mantida constante. Esse grupo de filmes foi depositado visando o aumento da dureza e da resistência à deformação plástica de filmes de alumínio.

##### **4.1.3.1. Sistema de deposição**

O sistema de deposição utilizado para os filmes de Al-Si-N foi o mesmo descrito na seção 4.1.2.1 para os filmes de Al-Ti-C.

##### **4.1.3.2. Substratos**

Foram utilizados substratos de aço-carbono, silício e lâminas de vidro (lâminas para microscópio Bioslide, cat.no.7102), e preparados da mesma forma que foi descrita na seção 4.1.2.2.

#### 4.1.3.3. Parâmetros de deposição

- Velocidade de rotação do disco porta-amostras: 60 RPM;
- Pressão de base da câmara:  $1 \times 10^{-5}$  mbar;
- Fluxo de entrada de argônio na câmara: 10 sccm;
- Pressão de trabalho:  $3,0 \times 10^{-3}$  mbar;
- Tempo de deposição: 60 minutos.

As amostras foram depositadas com diferentes combinações de potências aplicadas aos alvos. A potência aplicada ao alvo de Al, ligado à fonte DC, foi fixa em 200 W, ao passo que a potência aplicada ao alvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (fonte RF) variou entre 15 e 150 W.

#### 4.1.3.4. Taxas de deposição

A taxa de deposição medida para o alvo de alumínio com potência de 200 W foi de 14,6 nm/min. Para o alvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , foram medidas taxas para diferentes potências, como mostra a Figura 4.5.

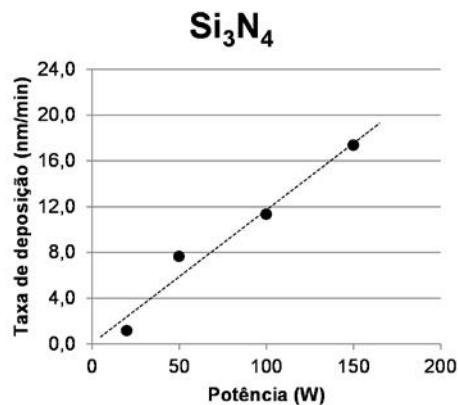


Figura 4.5: Taxas de deposição medidas para diferentes potências aplicadas ao alvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## **4.2. Caracterização dos filmes**

### **4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura auxiliada por feixe focalizado de íons (MEV / FIB)**

Análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Nova Nanolab Dual Beam 600 (FEI Company) do LABMI/DIMAT/INMETRO, dotado de um canhão focalizado de íons. O canhão de íons foi utilizado para desbastar a amostra, expondo uma seção transversal da mesma e possibilitando a análise das diferentes camadas dos filmes. Adicionalmente, o canhão auxiliou no preparo de amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

#### **4.2.1.1. Preparação por feixe de íons das amostras para microscopia eletrônica de transmissão**

A preparação das amostras para MET foi realizada no MEV/FIB. Em um primeiro momento, parte da superfície da amostra foi coberta por uma camada de platina, depositada no microscópio por um sistema de injeção de um gás organometálico de platina, que se decompõe sob a irradiação de elétrons ou íons. Essa camada é necessária para proteger a amostra durante a incidência do feixe de íons, usado para desbastar o filme.

Neste trabalho, uma camada de 100 nm de platina foi depositada sob a irradiação do feixe de elétrons, seguida por 1  $\mu\text{m}$  de platina depositada por feixe de íons; essa sequência é importante para que a superfície da amostra não seja atacada pelo feixe de íons durante os primeiros instantes da deposição de platina. Em seguida, uma região adjacente à camada de platina foi demarcada, desbastada e polida com o feixe de íons, expondo a seção transversal do filme. A Figura 4.6 ilustra o processo descrito.

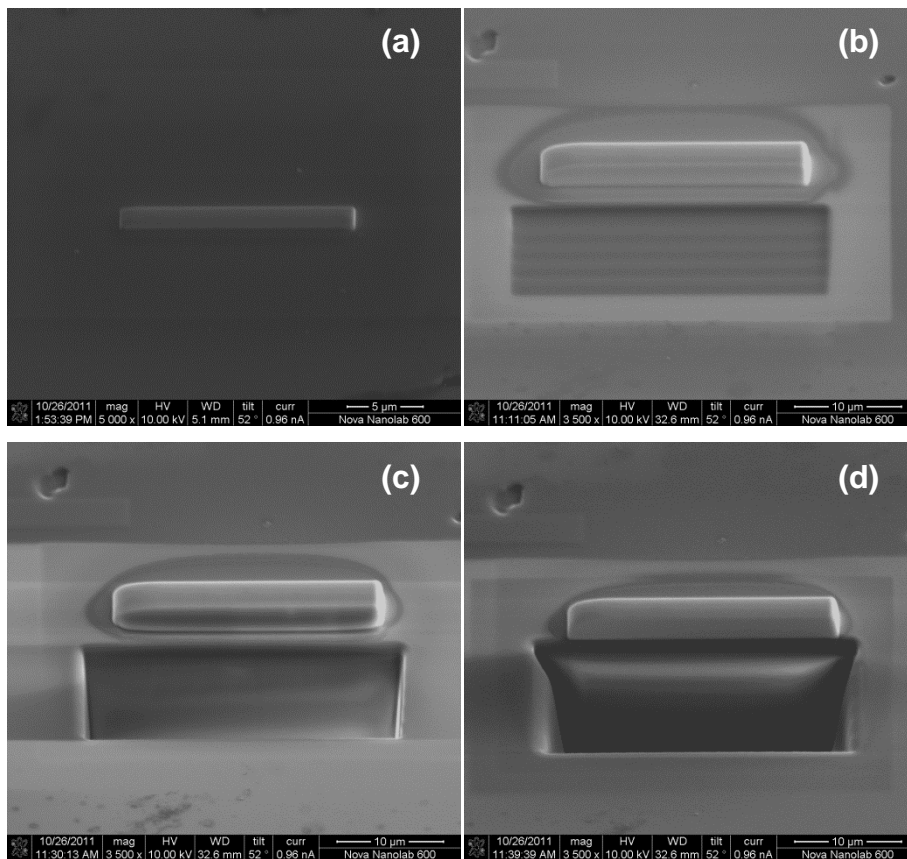


Figura 4.6: Etapas do corte por feixe de íons. (a) deposição da camada de platina; (b) início do corte; (c) corte finalizado, sem desbaste final; (d) após desbaste final. (retirado de ALENCASTRO (2012))

Em seguida, o mesmo processo de corte foi repetido do lado oposto da camada de platina, deixando uma seção fina da amostra entre duas fendas. A amostra foi fixada a um micromanipulador com uma ligação de platina e a seção de interesse foi separada do restante da amostra.

Subsequentemente, a amostra foi transferida para um porta-amostras próprio para MET, onde foi presa com uma ligação de platina. O micromanipulador foi retirado e a amostra foi desbastada até a espessura desejada para a observação por transmissão. A Figura 4.7 mostra todas as diferentes etapas descritas.

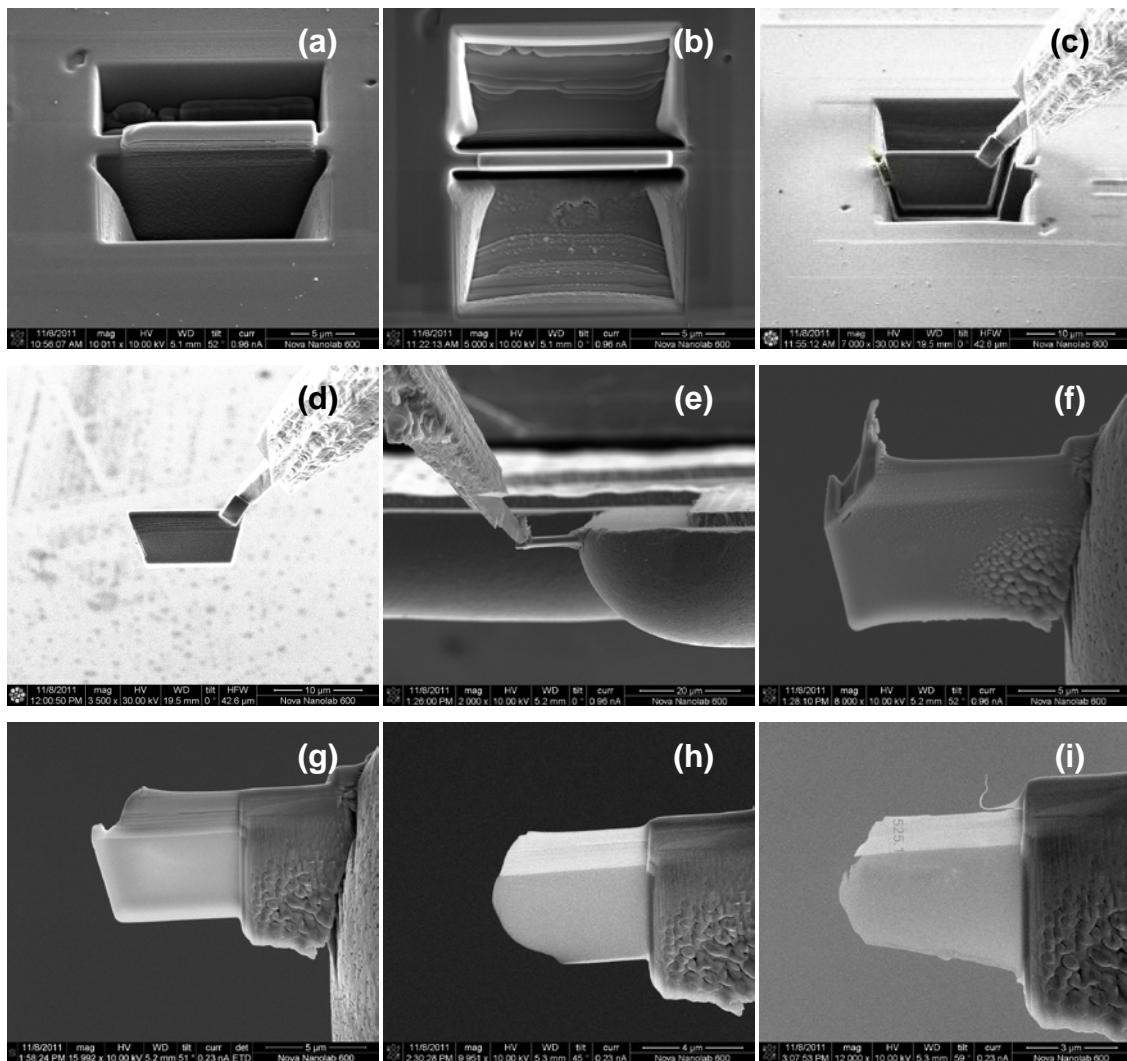


Figura 4.7: Preparação de amostra para MET por feixe de íons. (a) e (b) corte e desbaste do lado posterior; (c) fixação do micromanipulador de amostras; (d) amostra cortada fixa no manipulador; (e) fixação da amostra no porta-amostras de MET e remoção do manipulador; (f), (g), (h) e (i) desbaste da amostra. (retirado de ALENCASTRO, 2012)

#### 4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET foram coletadas em um microscópio eletrônico Titan 80/300 (FEI Company) do LABMI/DIMAT/INMETRO, operando a 300 kV. A aquisição das imagens foi realizada nos modos TEM (*transmission electron microscopy* – MET em português) e HRTEM (*high resolution transmission electron microscopy* – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução).

#### **4.2.3. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)**

A composição química das amostras foi analisada por XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy* – espectroscopia fotoeletrônica de raios X) em um equipamento de modelo Escapulus P System (Omicron NanoScience – Oxford Instruments) da DIMAT/INMETRO, com fonte monocromática de raios X de alumínio ( $K\alpha=1486,7$  eV), operado a 15 kV com corrente de emissão de 20 mA.

A limpeza das amostras foi realizada com íons  $Ar^+$  a 3,5 keV e  $40^\circ$  de incidência em relação à normal.

#### **4.2.4. Espectrometria por retroespalhamento de Rutherford (RBS)**

Análises químicas por XPS das amostras do grupo Ti-Al-C foram inconclusivas, uma vez que a limpeza por  $Ar^+$  não foi capaz de remover a camada de óxido da superfície. Para contornar esse problema, amostras desse grupo passaram por uma análise de RBS no acelerador de partículas 1.7 MV Bariloche Tandem Accelerator (LIMANDRI *et al.*, 2014), utilizando partículas alfa aceleradas a 2 MeV. Os dados foram avaliados por meio do código SIMNRA (MAYER, 1999).

#### **4.2.5. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)**

A caracterização das propriedades ópticas de filmes na região da luz ultravioleta e visível foi realizada com um espectrofotômetro Evolution 300 (Thermo Scientific), localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies do PEMM/COPPE/UFRJ.

A análise foi feita na faixa de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, com velocidade de varredura de 300 nm/min. Foi empregado na análise um módulo de reflexão difusa e a amostra de referência utilizada foi um filme de alumínio com espessura de 2  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.6. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

As propriedades ópticas de filmes na região da luz infravermelha foram determinadas em um espectrofotômetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific), também localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies.

A análise foi feita na faixa de números de onda de 400 a 10000  $\text{cm}^{-1}$  (comprimentos de onda de 1000 a 25000 nm), em duas etapas: varredura de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com fonte luminosa infravermelha e varredura de 4000 a 10000  $\text{cm}^{-1}$  com fonte luminosa de luz branca. Todas as análises foram realizadas com resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$ , 80 varreduras por análise e ângulo de incidência de 45°. Foi utilizada uma amostra de referência de alumínio, tal qual na análise por UVVis.

#### **4.2.7. Nanodureza**

A dureza superficial de amostras dos grupos Al-Ti-C e Al-Si-N foi medida em um indentador Nano Indenter G200 (MTS Systems Corporation) no Laboratório de Recobrimentos Protetores do PEMM/COPPE/UFRJ, com ponta de seção triangular.

As indentações foram realizadas com uma carga aplicada de 0,2 mN, resultando em uma penetração máxima de 35 nm, inferior a 10% da espessura do filme mais fino dentre os analisados.

Para cada filme, foram realizadas 25 medições em uma grade de 5x5 pontos, com espaçamento de 30  $\mu\text{m}$  entre os pontos para evitar a interferência da zona encruada pelas indentações anteriores. As medidas foram feitas com um coeficiente de Poisson igual a 0,25.

Amostras de Ti-Si-O-N não passaram por um processo de nanoindentação por apresentarem uma estrutura multicamadas para aplicação óptica, onde a medida de dureza retornaria um valor falso, causado pela interação entre as diferentes camadas. Ainda, o uso de superfícies seletivas de baixa e média temperatura utiliza uma estrutura de vidro óptico ao redor dos filmes, de modo a evitar oxidação e perdas de

calor por convecção, o que reduz a necessidade desses filmes apresentarem boa resistência mecânica superficial.



## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Avaliação microestrutural e química

Amostras de todos os grupos de composições foram submetidas à microscopia eletrônica de transmissão para avaliação da presença e distribuição das suas regiões cristalinas e amorfas.

#### 5.1.1. Ti-Si-O-N

Uma amostra do grupo Ti-Si-O-N foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, avaliando a cristalinidade de sua camada metálica (Ti puro) e de duas camadas conjugadas, uma com alta fração de titânio (70%v.) e outra com baixa fração (40%v.), similares às camadas nos filmes depositados por XUE *et al.* (2013). A Figura 5.1 apresenta uma imagem da seção transversal de uma amostra, onde todas as camadas depositadas são apresentadas. A espessura das camadas foi medida nas imagens de seção transversal, buscando validar os valores nominais de espessura estimados por medição com balança de quartzo, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Comparação entre os valores de espessura nominal e medida em MET para as camadas *cermet* de uma amostra depositada sobre titânio.

Camada	Espessura nominal (nm)	Espessura medida (nm)	Desvio padrão (nm)
HMVF	25	25,0	3,0
LMVF	100	93,0	1,9

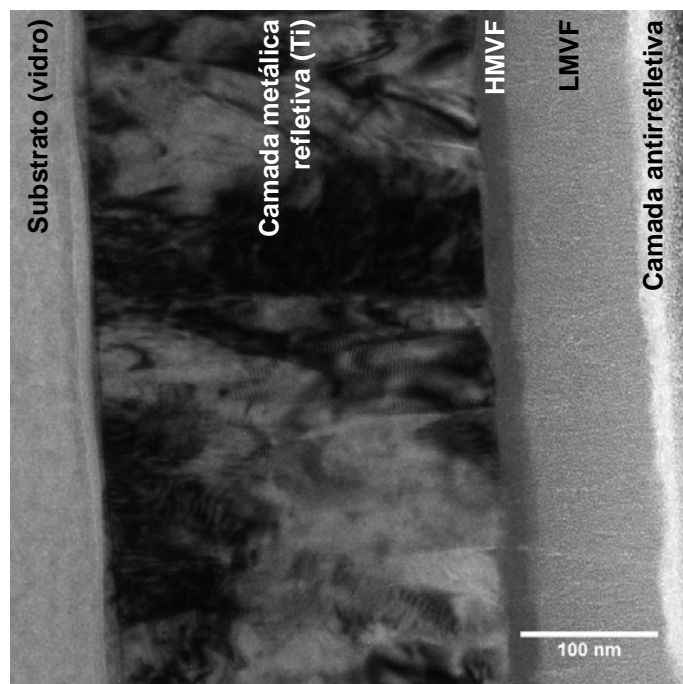


Figura 5.1: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal de uma amostra depositada sobre titânio, com espessuras nominais de 25 nm para a camada HMVF e 100 nm para a camada LMVF. (adaptado de ALENCASTRO (2014))

Imagens de alta resolução mostram que a camada com maior fração de titânio apresentou uma estrutura amorfa com dispersão de partículas cristalinas. Para avaliar a distribuição das partículas cristalinas na matriz amorfa, as imagens foram convertidas para o domínio da frequência (espaço recíproco) por meio da transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform* – FFT), onde foi formada uma imagem que indica a direção e frequência de repetições periódicas contidas na imagem original. Ilustrativamente, a Figura 5.2 apresenta uma imagem da interface entre a camada de titânio metálico e a camada HMVF, e a Figura 5.3 traz a transformada rápida de Fourier dessa imagem. Cada par de pontos opostos em relação ao centro do espectro FFT corresponde a um padrão de repetição na imagem original, onde a direção do vetor que liga o par de pontos indica a direção na qual o padrão se repete, e sua distância para o centro está relacionada à frequência de repetição.

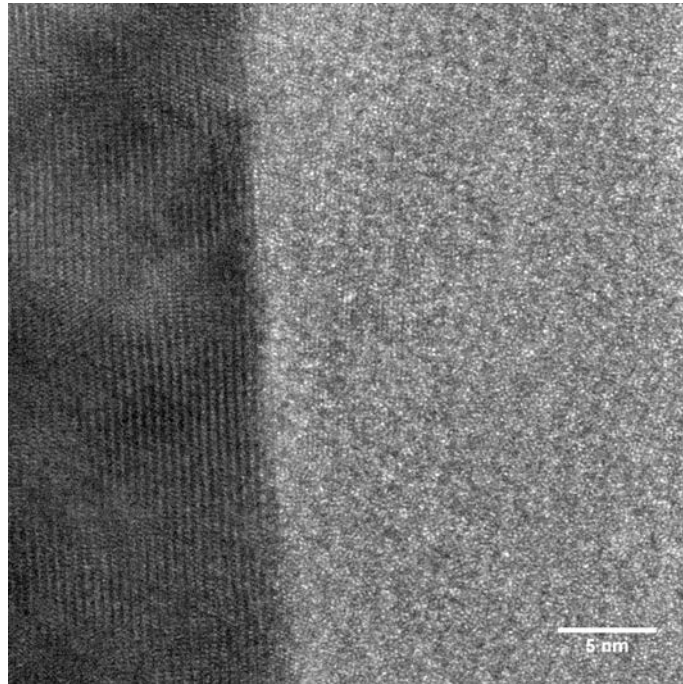


Figura 5.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de uma amostra do grupo Ti-Si-O-N, mostrando a interface entre a camada metálica de titânio (esquerda) e a camada conjugada de alta fração metálica (direita).

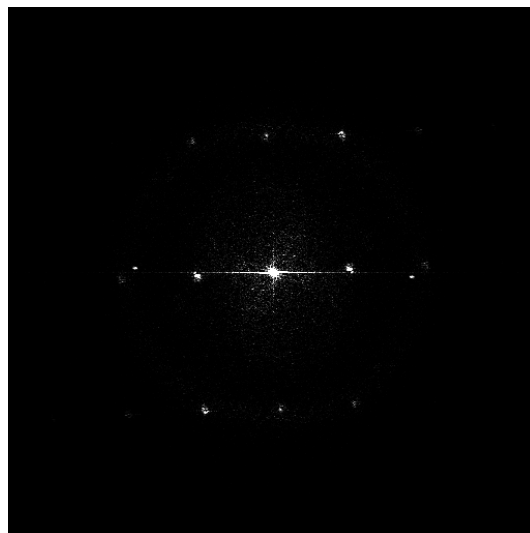


Figura 5.3: Padrão formado por transformada rápida de Fourier da imagem apresentada anteriormente. Os pontos de alto contraste indicam padrões de repetição na imagem original.

Ao se isolar cada par de pontos nesse espectro, é possível identificar na imagem original as regiões onde o padrão de repetição em questão ocorre. A Figura 5.4 apresenta as regiões correspondentes ao padrão de repetição relativo aos pontos

centrais superior e inferior da Figura 5.3. Nessa imagem, regiões mais claras indicam uma repetição com maior intensidade, ao passo que regiões escuras não apresentam repetição relativa ao par de pontos isolados.

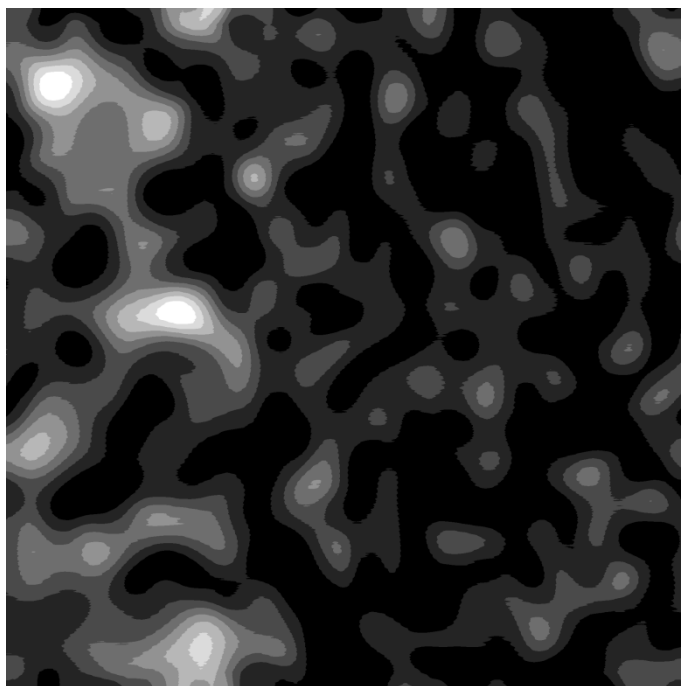


Figura 5.4: Regiões correspondentes (tonalidade clara) ao padrão de repetição relativo aos pontos centrais superior e inferior do espectro apresentado na Figura 5.3.

O mesmo foi feito para todos os pontos, e a contribuição de todos eles foi sobreposta à imagem da Figura 5.2, para que fosse possível identificar as regiões originais onde são observados padrões de repetição. Essa sobreposição (em vermelho) se encontra na Figura 5.5, onde é possível notar que a camada de titânio metálico exibe um padrão cristalino, ao passo que a camada HMVF apresenta uma distribuição de partículas nanométricas em uma matriz amorfa. Esses resultados foram corroborados por difração de elétrons (Figura 5.6), que revelou um padrão correspondente à presença de uma única fase cristalina, indexada como o eixo da zona  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  do titânio, de acordo com FUJISHIRO e GEGEL (1968), sobreposta a um halo difuso.

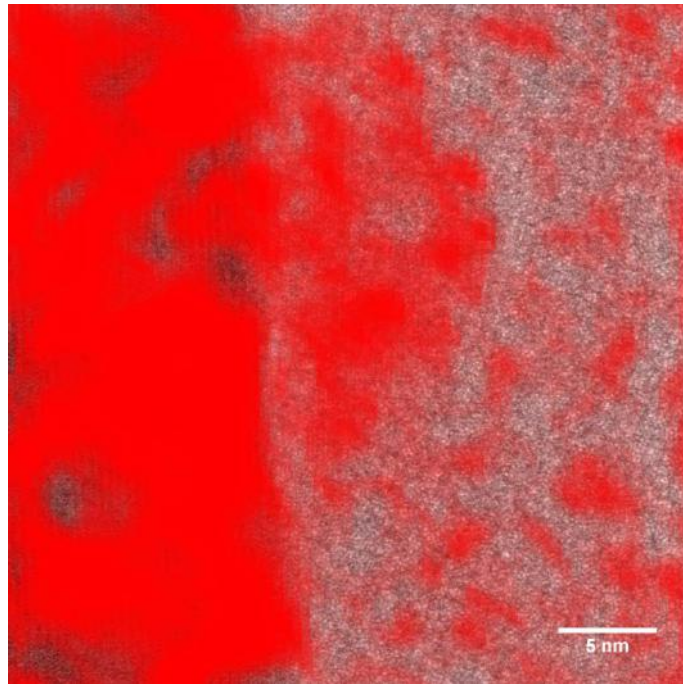


Figura 5.5: Imagem apresentada na Figura 5.2, editada para destacar as regiões com padrão de interferência característico de fase cristalina, apresentadas em vermelho.

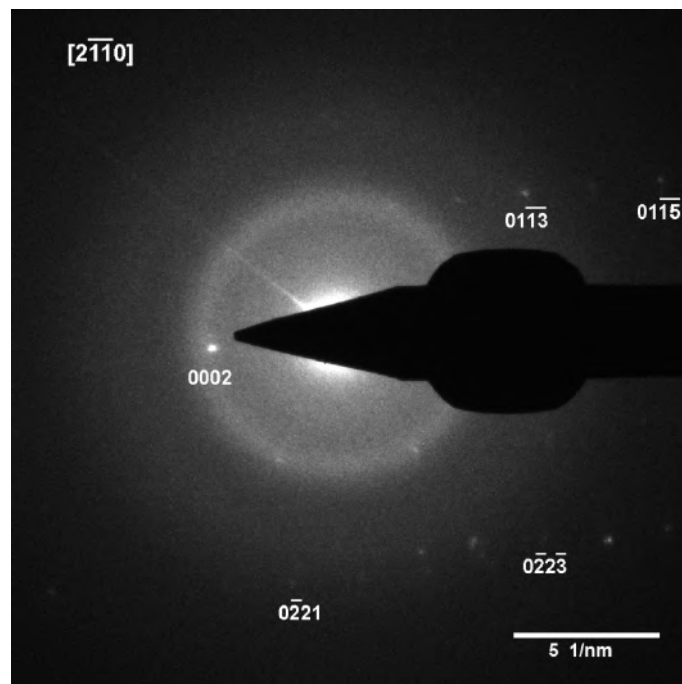


Figura 5.6: Difração de elétrons da camada de alta fração de titânio dos filmes de Ti-Si-O-N. O padrão de difração corresponde ao eixo da zona  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  do titânio.

Uma avaliação da camada com baixa fração de titânio não revelou qualquer fase cristalina presente. Os resultados encontrados estão de acordo com os apresentados por MUSIL *et al.* (2012) e SHENG *et al.* (2008). De acordo com os autores, a introdução de baixas quantidades de um elemento em uma matriz pode torná-la amorfa; quantidades mais elevadas desse elemento, contudo, podem se organizar em estruturas nanocristalinas dispersas em uma matriz amorfa, dependendo da concentração, tamanho e valência dos constituintes.

Uma análise química por XPS indicou que a amostra apresenta, na camada de alta fração de titânio, aproximadamente 65%at. Ti, 15%at. Si, 15%at. O e 5%at. N. Na camada de baixa fração metálica, a composição é de, aproximadamente, 45%at. Ti, 20%at. Si, 30%at. O e 5%at. N.

Amostras deste grupo também passaram por tratamentos térmicos de recozimento, tanto a vácuo quanto em ar, a 300 °C por 5 horas, para avaliação da sua estabilidade térmica. O recozimento em ar levou a um aumento da concentração de oxigênio nas camadas conjugadas, que pode ser explicado pela difusão do oxigênio atmosférico para dentro da amostra. De fato, esse fenômeno não foi observado no recozimento a vácuo, onde o perfil de oxigênio se manteve relativamente inalterado. A Tabela 5.2 traz os resultados da análise por XPS para as camadas das condições não tratada e recozida em ar e vácuo.

Uma análise do pico 2p do silício (Figura 5.7) indica que, na amostra recozida em ar, o silício da camada antirrefletiva se encontra totalmente oxidado, ao passo que aproximadamente 20% do teor de silício na amostra recozida a vácuo se encontra no estado não oxidado.

Adicionalmente, na amostra recozida a vácuo, foi verificada a formação de um intermetálico Ti-Si na interface entre a camada antirrefletiva e a camada conjugada de baixa fração metálica. Esse intermetálico indica que titânio foi segregado da camada de titânio puro e das camadas conjugadas para o exterior, se ligando ao silício da camada antirrefletiva.

Tabela 5.2: Composição química medida por XPS das amostras nas condições não tratada e recozida em ar e vácuo por 5 horas a 300 °C.

Condição	Camada	[Ti] (%at.)	[Si] (%at.)	[O] (%at.)	[N] (%at.)
Não tratada	HMVF	65	15	15	5
	LMVF	45	20	30	5
	AR	0	40	55	5
Recozida em ar	HMVF	45	20	30	5
	LMVF	25	30	40	5
	AR	0	40	55	5
Recozida em vácuo	HMVF	45	20	30	5
	LMVF	40	20	35	5
	AR	25	30	40	5

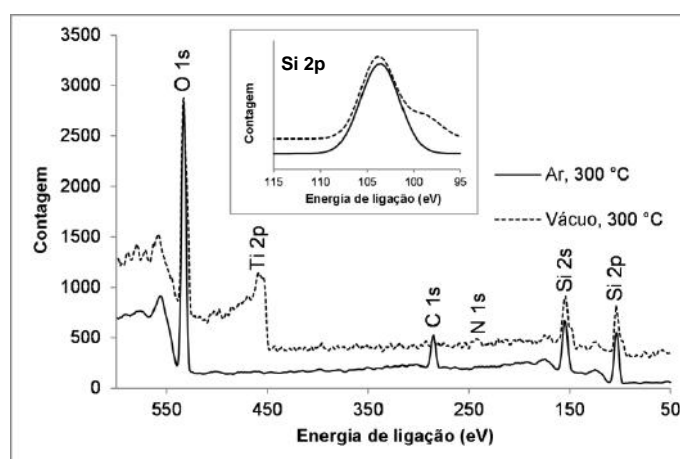


Figura 5.7: Comparação entre os espectros de XPS da camada antirrefletiva de amostras do grupo Ti-Si-O-N recozidas em ar (linha cheia) e a vácuo (linha tracejada) a 300 °C. O inset mostra o pico 2p do Si. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019))

Análises por MET da amostra recozida a vácuo indicam a presença de regiões escurecidas na camada antirrefletiva, correspondentes ao intermetálico Ti-Si, que podem ser vistas na Figura 5.8. A presença desse intermetálico aumentou a rugosidade superficial dos filmes. Contudo, não foi observada nenhuma cristalização causada pelo tratamento térmico, tampouco qualquer diluição das nanopartículas de titânio na matriz.

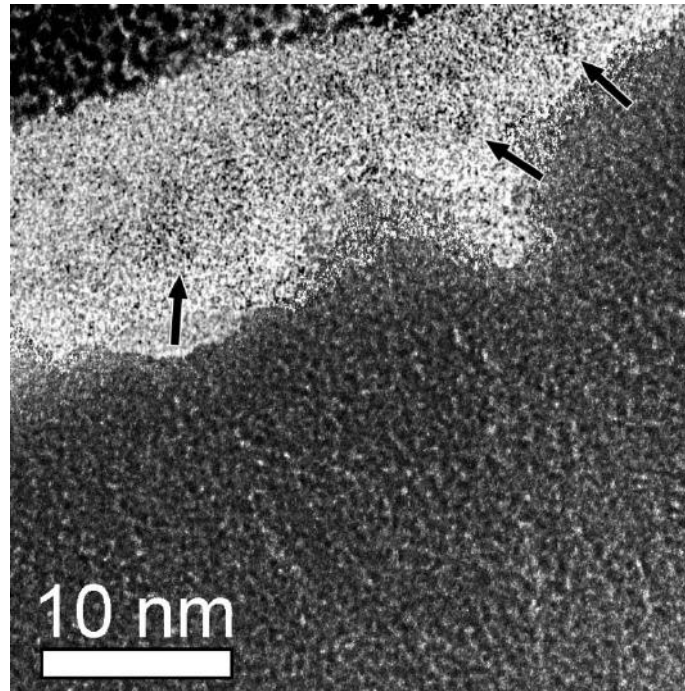


Figura 5.8: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra recozida a vácuo mostrando a interface entre a camada LMVF (abaixo, em cinza) e a camada antirrefletiva (região mais clara). As setas indicam algumas das regiões dentro da camada antirrefletiva onde foi formado o intermetálico Ti-Si. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019))

A amostra aquecida em ar não apresentou formação de um composto intermetálico. Como o oxigênio atmosférico permeou a amostra, sua alta concentração e afinidade por ambos Ti e Si levaram os elementos metálicos a se ligarem preferencialmente ao O, evitando a formação de um composto Ti-Si. Nessa amostra também não foi observada qualquer cristalização decorrente do recozimento ou dissolução das nanopartículas, indicando que os filmes apresentam boa estabilidade térmica a 300 °C, tanto em ar quando a vácuo.

### 5.1.2. Al-Ti-C

Uma amostra do grupo Al-Ti-C, depositada com uma potência de 140 W aplicada a ambos os alvos, foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão. Imagens de alta resolução (Figura 5.9), tratadas por FFT como descrito na seção 5.1.1, mostram uma matriz amorfa com inclusões cristalinas (Figura 5.10). A análise dessas imagens



mostra que as inclusões correspondem a aproximadamente 35% da área da imagem. A avaliação das inclusões por difração de elétrons (Figura 5.11) revela que sua estrutura corresponde à do alumínio.

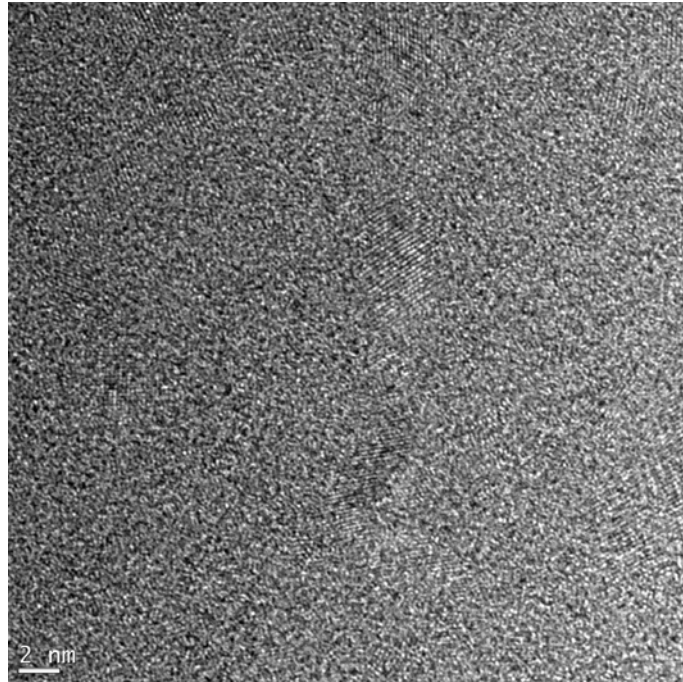


Figura 5.9: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra Al-Ti-C depositada com 140 W aplicados a ambos alvos.

A literatura (BALÁSZI, 2019; DEV, 2018; ZHANG *et al.*, 2008) reporta que filmes de TiC puro depositados por *magnetron sputtering* tendem a apresentar uma estrutura completamente cristalina. No caso deste trabalho, o arranjo amorfo da matriz dos filmes é explicado pela presença do alumínio em solução sólida.

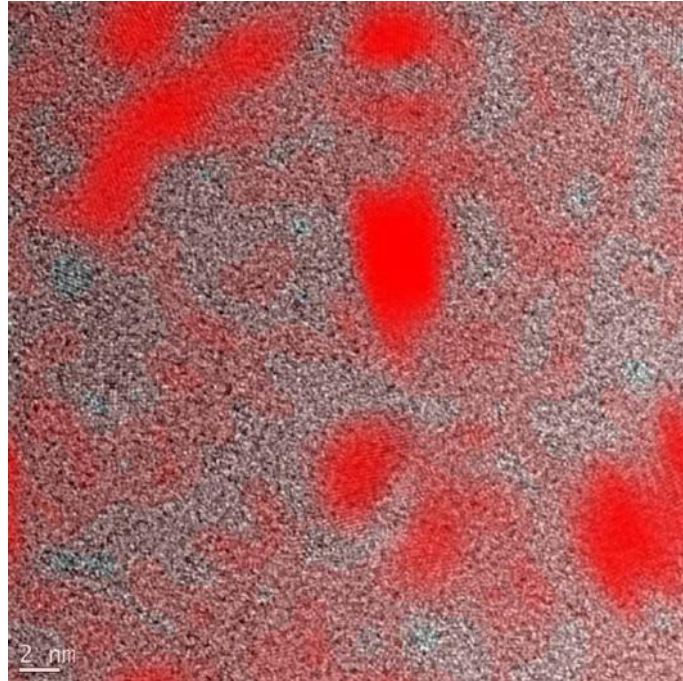


Figura 5.10: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra Al-Ti-C depositada com 140 W aplicados a ambos alvos. As regiões em vermelho correspondem a padrões de repetição no espectro FFT.

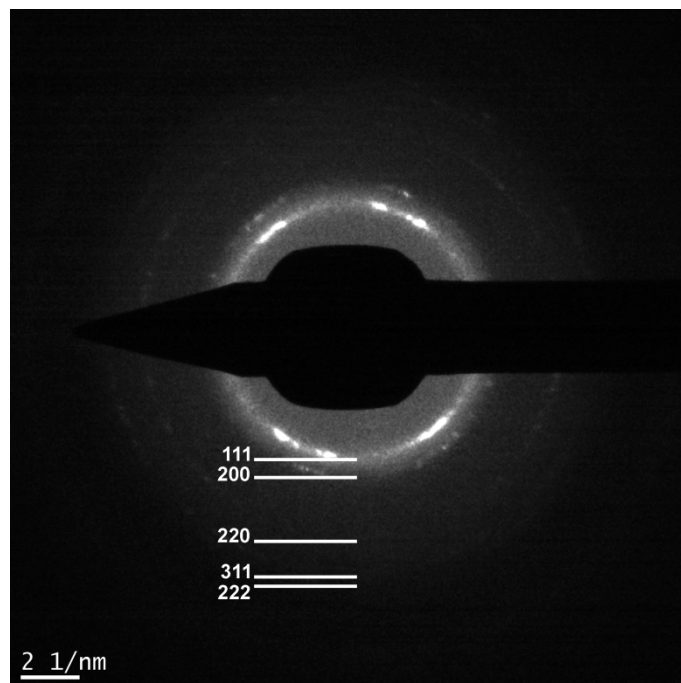


Figura 5.11: Difração de elétrons da amostra de Al-Ti-C depositada com 140 W aplicados a ambos alvos. Os planos indicados na figura correspondem ao alumínio cúbico de face centrada.

Uma análise da composição química dessa amostra por XPS, após limpeza da superfície, revelou que ela contém 60%at. Al, 8%at. Ti, 24%at. C e 8%at. O. EL MEL *et al.* (2011) reportaram que uma limpeza por *sputtering* de uma superfície que contém carbeto contaminados com oxigênio atmosférico tende a desbastar preferencialmente as regiões com baixa concentração de C e O; isso explica a detecção de oxigênio mesmo após limpeza com bombardeamento por argônio por 275 min.

Para contornar o problema associado ao XPS, foi realizada uma análise por RBS em algumas amostras. Nessa análise, a concentração de oxigênio medida foi menor que 1%at. para todas as amostras. A Figura 5.12 traz os resultados da análise de composição por RBS em quatro amostras diferentes.

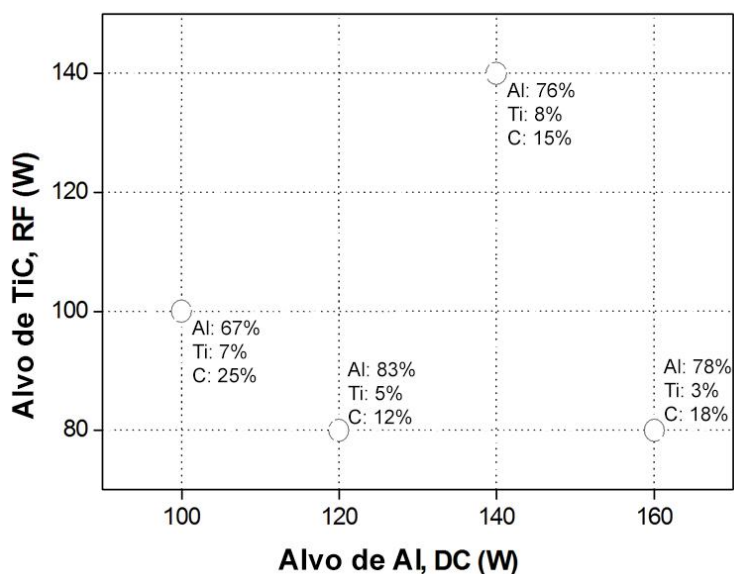


Figura 5.12: Composição atômica dos filmes de Al-Ti-C medida por RBS. A concentração de oxigênio (omitida) foi menor do que 1%at. para todas as amostras. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2017))

Caso todo o alumínio medido por RBS para a amostra depositada com potências de 140 W aplicadas a ambos os alvos se apresentasse em forma cristalina, sua fração volumétrica seria de aproximadamente 80%. Considerando que, nas imagens de alta resolução, foi medida uma fração de aproximadamente 25%, pode-se inferir que cerca de 69% do alumínio presente no filme se encontra disperso na matriz amorfa.

Portanto, a microestrutura do filme pode ser descrita como nanopartículas de Al cristalino dispersas em uma matriz amorfa de Al-Ti-C.

### 5.1.3. Al-Si-N

Amostras do grupo Al-Si-N, depositadas com três razões Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diferentes, foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, também encontrando uma configuração de partículas cristalinas dispersas em uma matriz amorfa. A Figura 5.13 traz imagens de alta resolução da amostra depositada com 200 W aplicados ao alvo de Al e 50, 100 e 150 W aplicados ao alvo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

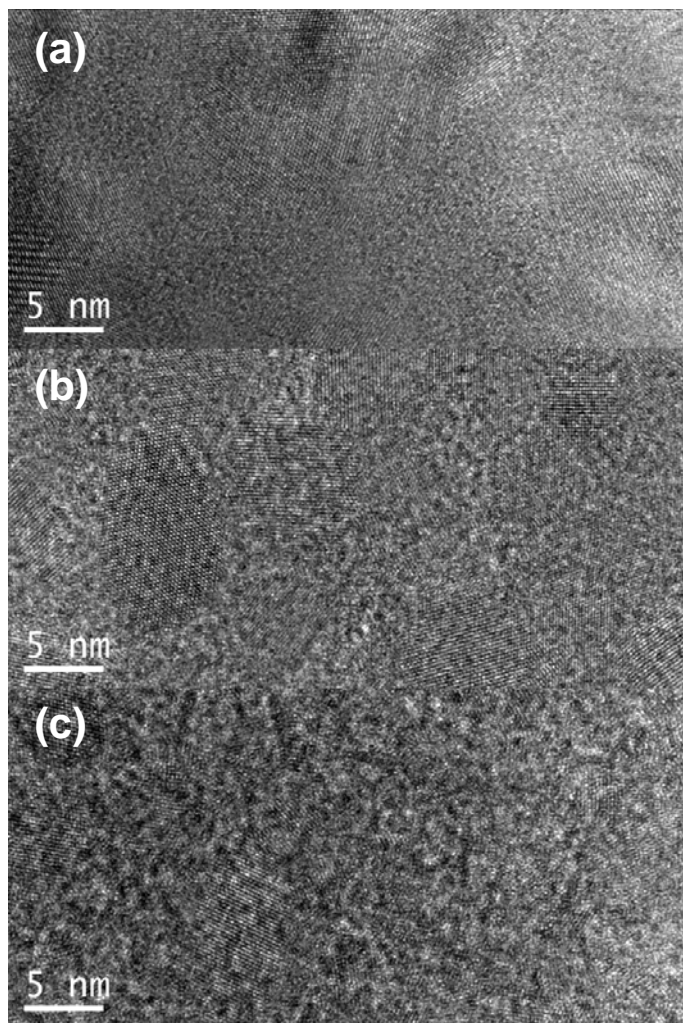


Figura 5.13: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de amostras do grupo Al-Si-N depositadas com 200 W aplicados ao alvo de Al e 50 W (a), 100 W (b) e 150 W (c) aplicados ao alvo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

As imagens de alta resolução foram tratadas por FFT (Figura 5.14), onde é possível verificar a presença das regiões que correspondem aos padrões de repetição identificados no espectro FFT. Observa-se nas imagens que, para maiores teores de alumínio, a morfologia das amostras é composta por cristais maiores e mais espaçados; conforme se aumenta o teor de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , os cristais se tornam mais finos e mais numerosos, embora a sua fração volumétrica diminua.

Análises por difração de elétrons (Figura 5.15 (a) e (b)) revelaram que as partículas são formadas por alumínio cristalino. Conforme a concentração de Si-N nas amostras aumenta, a cristalinidade cai, indicando que a presença e o tamanho dos nanocristais de alumínio estão intimamente relacionados à sua concentração: quando a concentração de alumínio decresce, os cristais se tornam progressivamente mais finos, até o ponto que o filme perde qualquer organização de longo alcance e o alumínio passa a se apresentar em solução sólida amorfa, onde somente anéis difusos são verificados no padrão de difração de elétrons (Figura 5.15 (c)).

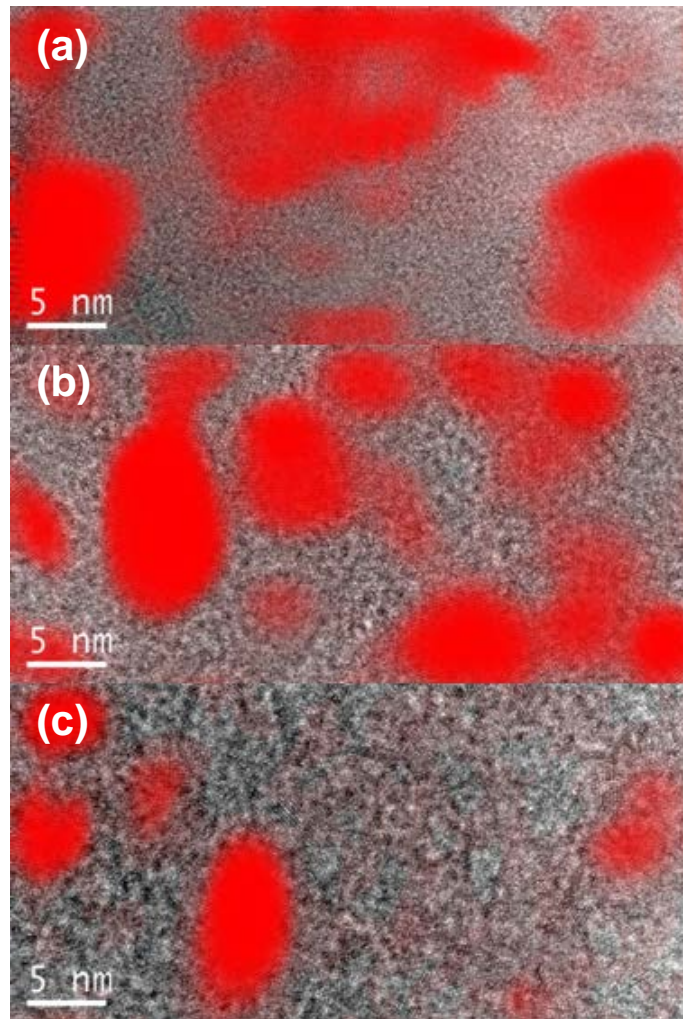


Figura 5.14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de amostras do grupo Al-Si-N depositadas com 200 W aplicados ao alvo de Al e 50 W (a), 100 W (b) e 150 W (c) aplicados ao alvo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. As regiões em vermelho correspondem ao padrão de repetição isolado no espectro FFT.

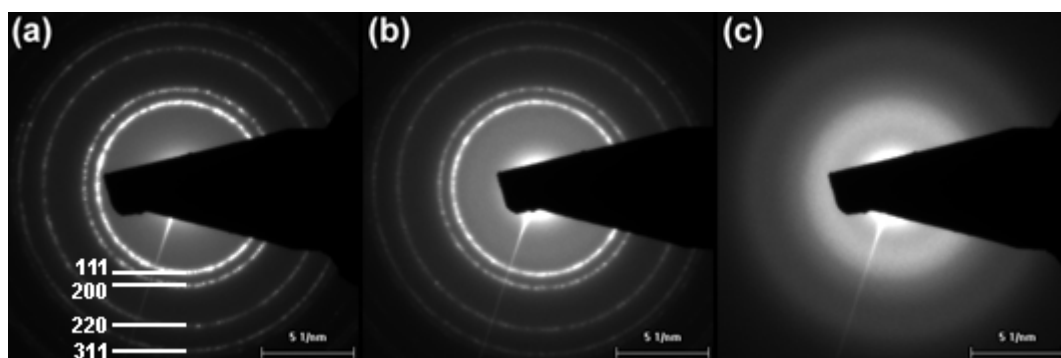


Figura 5.15: Padrão de difração de elétrons de amostras do grupo Al-Si-N, com 200 W aplicados ao alvo de alumínio e diferentes potências aplicadas ao alvo de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) 50 W; (b) 100 W; (c) 150 W. Os planos indicados na figura correspondem ao alumínio cúbico de face centrada.

Uma análise química por XPS da amostra com potência de 100 W aplicada ao alvo de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , após limpeza da superfície por 240 min, revelou que o filme é composto por 67%at. Al, 4%at. Si, 8%at. N e 18%at. O. O oxigênio presente pode ser fruto de contaminação no argônio usado durante o *sputtering* combinada com uma baixa taxa de deposição dos filmes, o que favorece a incorporação de maiores concentrações de gases reativos durante a deposição. Alternativamente, a oxidação atmosférica de filmes de Al-Si-N pode formar algum composto oxidado que, tal qual foi descrito na seção 5.1.2, apresenta resistência ao desbaste por *sputtering* durante a limpeza para análise de XPS, causando um resultado falso na análise.

Na concentração avaliada, caso todo o alumínio estivesse em sua forma cristalina, ele corresponderia a aproximadamente 85% do volume total do filme; analisando imagens de MET, foi observado que a fração volumétrica de alumínio cristalino para essa amostra foi de aproximadamente 12%, indicando que uma parcela muito grande do alumínio se encontra em solução na matriz.

Com base nas análises estrutural e química, tem-se que a matriz é formada por Al-Si-N; o alumínio excedente coalesce em nanopartículas cristalinas, dependendo da sua concentração.

## **5.2. Caracterização óptica**

### **5.2.1. Ti-Si-O-N**

Os filmes do grupo Ti-Si-O-N foram analisados por UV-Vis e FTIR para avaliar sua absorvância solar e emitância térmica. Espectros de reflectância foram obtidos para cada amostra na faixa de 190 a 25000 nm, combinando as análises por UVVis e FTIR. Todos os espectros apresentados neste trabalho exibem uma descontinuidade no comprimento de onda de 1000 nm; tal descontinuidade é causada pela mudança entre equipamentos de espectrofotometria.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de  $\alpha_s$  e  $\epsilon_t$  calculados a partir dos resultados das análises ópticas para amostras depositadas em titânio.

Tabela 5.3: Absorbância solar e emitância térmica medida para as amostras depositadas no grupo Ti-Si-O-N. A espessura nominal das camadas foi estimada com base na calibração por balança de quartzo.

Camada metálica refletiva	Espessura (nm)		$\alpha_s$	$\epsilon_t$
	HMVF	LMVF		
Ti	25	25	0,73	0,17
Ti	25	50	0,84	0,16
Ti	25	75	0,88	0,18
Ti	25	100	0,86	0,21
Ti	50	50	0,83	0,22
Ti	50	75	0,87	0,22
Ti	100	50	0,83	0,22
Ti	150	25	0,73	0,27
Ti	150	50	0,84	0,27
Ti	150	100	0,85	0,30

A análise dos resultados revela tendências associadas a diferentes parâmetros. Ao se variar a espessura da camada de alta fração de titânio (HMVF), se mantendo constante a espessura da camada de baixa fração (LMVF), se observa que a camada HMVF tem influência somente na região térmica do espectro de reflectância, como observado na Figura 5.16.

Ao se fixar a espessura da camada de alta fração de titânio e variar a espessura da camada de baixa fração, o efeito observado é predominantemente sobre a região dominada pela irradiância solar, embora a variação da espessura dessa camada também tenha algum efeito sobre a região térmica, como mostra a Figura 5.17.



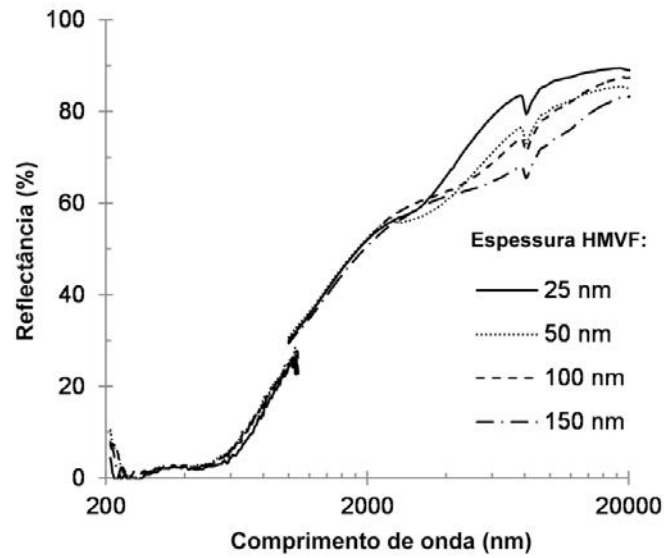


Figura 5.16: Espectros de reflectância de diferentes amostras do grupo Ti-Si-O-N depositadas sobre vidro/Ti, com espessura da camada LMVF igual a 50 nm e variando a espessura da camada HMVF de 25 a 150 nm. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019))

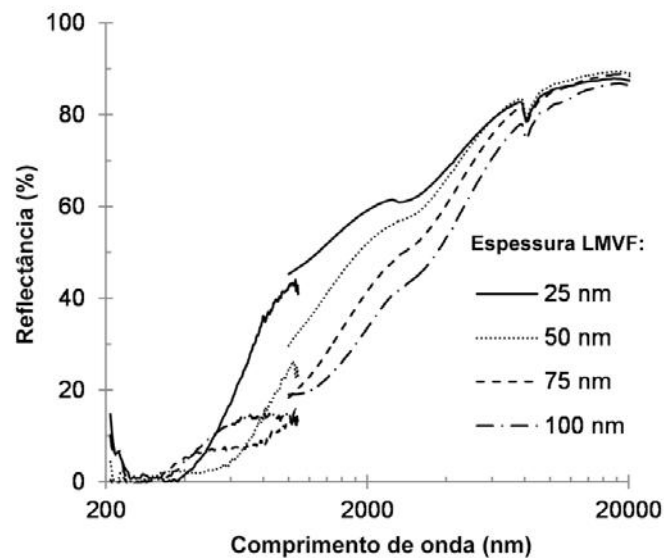


Figura 5.17: Espectros de reflectância de diferentes amostras do grupo Ti-Si-O-N depositadas sobre vidro/Ti, com espessura da camada HMVF igual a 25 nm e variando a espessura da camada LMVF de 25 a 100 nm. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019))

Quando a radiação incide sobre o filme, ela é transmitida pela camada antirrefletiva e interage com a camada de baixa fração de titânio. Essa camada é responsável por

absorver a radiação de maior energia (menor comprimento de onda); na Figura 5.17 pode-se perceber que, quanto mais espessa é essa camada, mais baixa é a sua curva de reflectância, pois a luz precisa percorrer um maior caminho por dentro da camada, sendo absorvida no processo. Ainda na mesma figura, se observa que o efeito dessa camada é reduzido para radiações de maiores comprimentos de onda, uma vez que seus fótons têm energias progressivamente menores, não sendo absorvidos em transições eletrônicas entre as bandas da camada de caráter semicondutor.

A fração da radiação que é transmitida por toda a espessura dessa camada e pela interface HMVF-LMVF (predominantemente radiação no infravermelho médio a distante) chega à camada de alta fração de titânio, onde interage com as partículas metálicas, sendo espalhada e absorvida. Isso explica o fenômeno observado na Figura 5.16, onde a espessura da camada HMVF influencia a reflectância na região de comprimentos de onda acima de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ : quanto mais espessa a camada, maior o caminho da radiação e mais forte é o efeito sobre o espalhamento e absorção.

No que tange esses efeitos, é interessante às propriedades do filme que as camadas sejam amorfas: camadas com maior *bandgap*, em geral, absorvem uma parcela menor da radiação, principalmente nas faixas menos energéticas, como o infravermelho. Camadas absorvedoras com menor *gap* absorveriam uma fração maior da energia térmica, reduzindo a eficiência dos filmes utilizados em coletores solares, conforme foi discutido na seção 3.2.

O efeito do material do substrato (ou da camada refletiva de Ti, no caso das amostras depositadas sobre vidro) também pode ser observado. A Tabela 5.4 traz os valores de amostras depositadas em titânio, cobre e aço inoxidável. Os resultados são equiparáveis a outros resultados da literatura (CÉSPEDES *et al.*, 2014; BARSHILIA, 2014) e de superfícies seletivas comerciais para média temperatura (SELVAKUMAR e BARSHILIA, 2012).

A Figura 5.18 ilustra essa comparação; nela, é possível perceber que os filmes absorvem adequadamente a radiação de menores comprimentos de onda, na faixa da irradiância solar, uma vez que a mudança entre os substratos não tem efeito nessa região. A reflectância dos substratos interfere intensamente na região do infravermelho, onde os filmes são semitransparentes à radiação, que é refletida pela superfície dos substratos. Para comparação, a Figura 5.19 apresenta os espectros de reflectância do Ti, Cu e Fe puros (WEBER, 2003), onde é possível observar uma correlação com os espectros das amostras depositadas sobre diferentes substratos.

Tabela 5.4: Absorbância solar e emitância térmica medida para amostras depositadas no grupo Ti-Si-O-N depositadas sobre Ti, Cu e aço inoxidável. A espessura nominal das camadas foi estimada com base na calibração por balança de quartzo.

Camada metálica refletiva	Espessura (nm)		$\alpha_s$	$\epsilon_t$
	HMVF	LMVF		
Ti	25	50	0,84	0,16
Cu	25	50	0,85	0,02
Aço	25	50	0,82	0,15
Ti	25	75	0,88	0,18
Cu	25	75	0,86	0,02
Aço	25	75	0,85	0,09
Ti	50	75	0,87	0,22
Cu	50	75	0,87	0,05
Aço	50	75	0,86	0,11

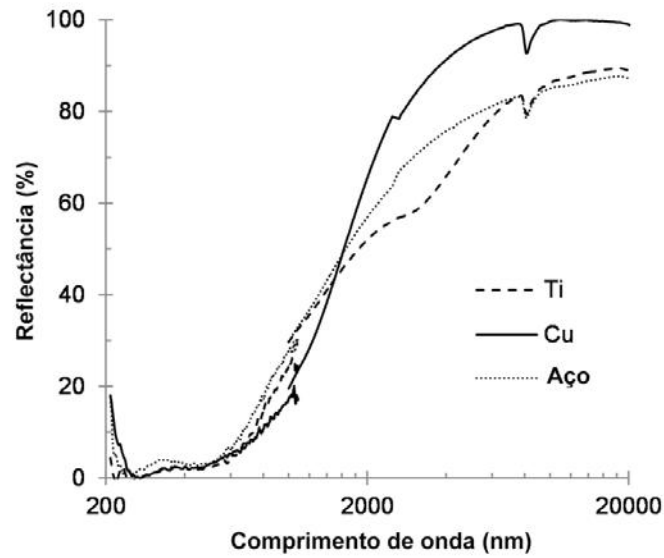


Figura 5.18: Espectros de reflectância de diferentes amostras do grupo Ti-Si-O-N depositadas sobre diferentes substratos, com espessura das camadas HMVF e LMVF iguais a 25 e 50 nm, respectivamente. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019))

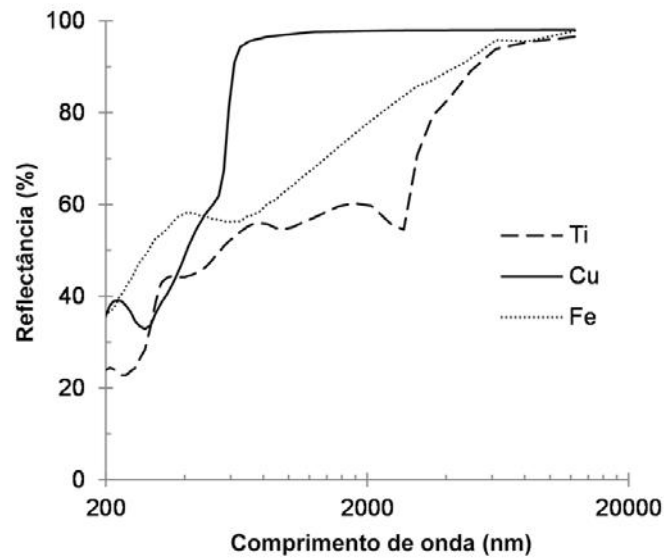


Figura 5.19: Espectros de reflectância de Ti, Cu e Fe puros. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019) com dados de WEBER (2003))

Amostras depositadas sobre vidro/Ti com 50 nm de espessura em ambas as camadas conjugadas foram recozidas em ar e a vácuo, para verificar sua estabilidade

térmica. Suas propriedades ópticas foram medidas e comparadas com a amostra medida como depositada e *shelf-aged*, conforme mostra a Tabela 5.5:

Tabela 5.5: Propriedades ópticas medidas para a amostra depositada sobre vidro/Ti, com 50 nm de espessura em ambas as camadas conjugadas, após diferentes tratamentos.

Condição	$\alpha_s$	$\epsilon_t$
Como depositada	0,88	0,18
<i>Shelf-aged</i>	0,89	0,09
Recozida em ar	0,90	0,09
Recozida a vácuo	0,86	0,14

A amostra *shelf-aged*, sem qualquer aquecimento, apresenta uma emitância térmica substancialmente menor do que a amostra como depositada. Uma hipótese para a explicação desse fenômeno é a segregação de uma parcela do titânio disperso na matriz da camada HMVF, se difundindo para a superfície das nanopartículas de titânio e, com isso, aumentando a transparência da matriz à radiação infravermelha mais energética. A amostra recozida em ar apresentou propriedades muito similares às encontradas na amostra *shelf-aged*, onde a influência da temperatura nas propriedades do filme recozido foi análoga à influência do tempo de envelhecimento da amostra envelhecida naturalmente. Esses resultados indicam que os filmes possuem boa estabilidade térmica, uma vez que sua evolução microestrutural não prejudica sua estrutura e propriedades.

A amostra recozida a vácuo apresentou uma leve queda na sua absorbância solar, em comparação à condição como depositada. Sua emitância térmica ficou abaixo da amostra como depositada, porém maior do que a encontrada para a amostra recozida em ar. Isso pode ser explicado pela formação do intermetálico Ti-Si discutida anteriormente, que pode interferir na transmissão da radiação através da camada antirrefletiva e, como visto nas imagens de MET, aumentou a rugosidade superficial

das amostras, o que impacta na forma com que os filmes interagem com a radiação luminosa.

A Figura 5.20 apresenta os espectros de reflectância das amostras em todas as condições descritas na Tabela 5.5.

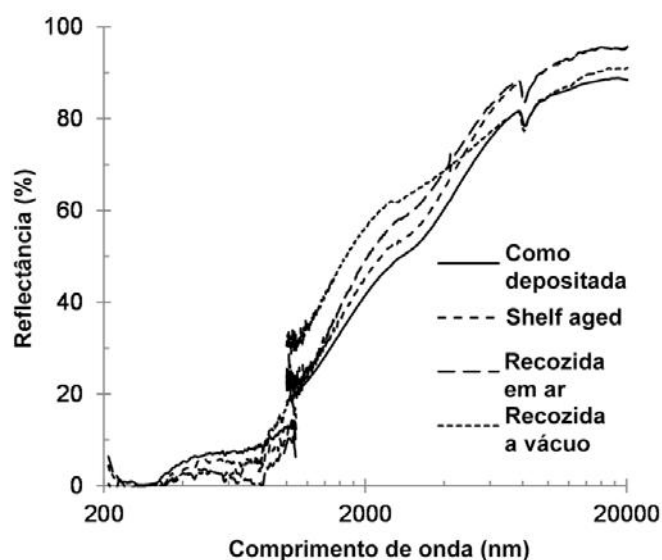


Figura 5.20: Espectros de reflectância medidos para a amostra depositada sobre vidro/Ti, com 50 nm de espessura em ambas as camadas conjugadas, após diferentes tratamentos. (adaptado de ALENCASTRO *et al.* (2019))

#### 5.2.1.1. Comparação com a literatura

A melhor combinação resultados ópticos obtidos para o grupo Ti-Si-O-N foi encontrada nas amostras depositadas em cobre (espessuras das camadas HMVF e LMVF iguais a 25 e 75 nm, respectivamente), onde a emitância térmica chegou a 2% com a absorbância solar medida em 86%. Comparando os resultados das amostras depositadas em cobre com os resultados da Tabela 5.3, para as amostras depositadas em titânio, é possível apontar que a condição ideal de deposição para os filmes Ti-Si-O-N, no que diz respeito aos parâmetros variados neste trabalho, seria uma amostra depositada em cobre, com espessura da camada LMVF próxima a 75 nm e espessura da camada HMVF inferior a 25 nm. Contudo, mesmo os resultados obtidos para as

amostras depositadas nas condições apresentadas são comparáveis aos valores encontrados na literatura e em superfícies seletivas comercialmente disponíveis.

A fim de comparar os resultados obtidos para os filmes *cermet* depositados, foi realizado um apanhado dos resultados ópticos de alguns dos trabalhos consultados durante a elaboração desta tese. Seus resultados, bem como a técnica de deposição envolvida e os materiais utilizados, estão apresentados na Tabela 5.6.

Adicionalmente, a Tabela 5.7 traz os resultados de superfícies seletivas comercialmente disponíveis, obtidos de SELVAKUMAR e BARSHILIA (2012).

Tabela 5.6: Comparação entre diferentes trabalhos sobre superfícies seletivas do tipo *cermet* depositadas por técnicas PVD.

Referência	Camada absorvedora	Tipo de camada	Camada refletiva	Técnica de deposição	$\alpha_s$	$\epsilon_t$
ESPOSITO <i>et al.</i> , 2009	Mo-SiO <sub>2</sub>	Dupla	Aço inox.	<i>Sputtering</i>	0,94	0,13
XUE <i>et al.</i> , 2013	AlNi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dupla	Aço inox.	<i>Sputtering</i>	0,94	0,07
CÉSPEDES <i>et al.</i> , 2014	Mo-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Dupla	Ag	<i>Sputtering</i>	0,91-0,94	0,01-0,03
WANG <i>et al.</i> , 2017	Al-AlN	Dupla	Al	<i>Sputtering</i>	0,97	0,07
AL-RJOUB <i>et al.</i> , 2018	CrAlSiON-CrAlSiN	Dupla	W	<i>Sputtering</i>	0,95	0,10
LU <i>et al.</i> , 2019	a-Si / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Multicamada	Ag	<i>Sputtering</i>	0,78	0,01
WEN <i>et al.</i> , 2019	WO <sub>x</sub>	Camada simples	Al	<i>Sputtering</i>	0,92	0,06

Tabela 5.7: Superfícies seletivas comercialmente disponíveis (dados obtidos de SELVAKUMAR e BARSHILIA, 2012).

Empresa	País	Identificação do filme	$\alpha$	$\epsilon$
Nitto Kohki	Japão	SS-C	0,93	0,04
Alanod Solar	Alemanha	Sunselect (Cu) (CrN–Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )	0,95	0,05
Alanod Solar	Alemanha	Mirotherm <sup>®</sup> (Al)	0,95	0,05
TurboSun	China	W-AIN	0,92- 0,94	0,08- 0,10
Almeco TiNOX	Alemanha	TiNOX energy Al	0,95	0,04
S-Solar (Sunstrip)	Suécia	Ni-NiO	0,96	0,10
PLASMA	Macedônia	TiC/TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /AIN	0,95	<0,10

### 5.2.2. Al-Ti-C

Filmes do grupo Al-Ti-C foram avaliados opticamente buscando verificar a reflectância das amostras, uma vez que seu uso no sistema de concentração de coletores solares demanda alta intensidade de reflexão luminosa. Embora a fração de alumínio em estado metálico nas amostras de Al-Ti-C seja relativamente baixa, os filmes desse grupo apresentam um aspecto metálico com reflexão especular. Análises de reflectância na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram realizadas em algumas amostras, e suas propriedades ópticas foram comparadas com as do alumínio (WEBER, 2003) e carbetos de titânio (LYE e LOGOTHETIS, 1966) puros. A Figura 5.21 traz os espectros de reflectância dos constituintes dos filmes, assim como de filmes depositados com três combinações de potências aplicadas aos alvos.



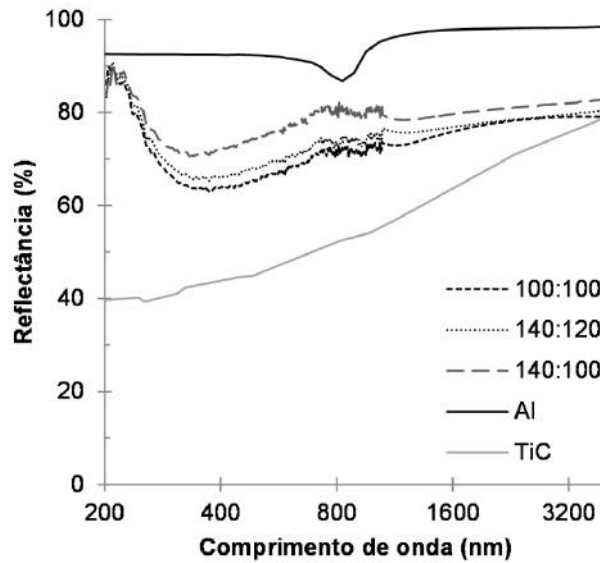


Figura 5.21: Espectros de reflectância do Al (WEBER, 2003) e TiC (LYE e LOGOTHETIS, 1966), e de amostras do grupo Al-Ti-C. A nomenclatura na legenda indica as potências (em W) aplicadas ao alvo de Al (esquerda) e TiC (direita).

Observa-se que as amostras apresentam valores de reflectância situados entre os do Al e TiC puros. Quanto maior a razão entre as potências aplicadas aos alvos de Al e TiC, maior a reflectância da amostra ao longo da faixa analisada.

Nessa faixa, o alumínio apresenta uma reflectância média de 93%, ao passo que o TiC apresenta uma média de 56%. As amostras medidas apresentam 72% (Al 100 W; TiC 100 W), 74% (Al 140 W; TiC 120 W) e 78% (Al 140 W; TiC 100 W).

### 5.3. Propriedades mecânicas

Medidas de nanodureza e módulo elástico foram feitas em amostras dos grupos Al-Ti-C e Al-Si-N. Todas as medidas foram realizadas com profundidade de indentação inferior a 10% da espessura do filme. A razão  $H^3/E^2$ , associada pela literatura   resistência do material   deformação plástica (TSUI *et al.*, 1995; LEYLAND e MATTHEWS, 2000; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011), foi calculada para todas as medidas de nanoindentação.

Os resultados das medidas para o grupo Al-Ti-C estão apresentados na Tabela 5.8. Observa-se que a dureza, o módulo e a resistência à deformação plástica aumentam com a potência aplicada ao alvo de TiC durante a deposição, e diminuem conforme se aumenta a potência aplicada ao alvo de Al.

Tabela 5.8: Valores de dureza e módulo elástico medidos para as amostras do grupo Al-Ti-C.

Potência Al (W)	Potência TiC (W)	Dureza (GPa)	Módulo elástico (GPa)	$H^3/E^2$ (MPa)
100	100	7,20	122,9	24,7
100	120	8,00	131,6	29,6
120	80	6,67	117,4	21,5
140	100	7,00	120,2	23,7
140	140	8,22	134,0	30,9
160	80	6,44	109,1	22,4
160	100	6,72	115,5	22,7

SOLDÁN *et al.* (2007) encontraram valores de dureza variando entre 25 e 35 GPa para filmes de Al-TiC depositados com substrato aquecido a 500 °C. O filme mais duro foi composto por TiC puro, ao passo que o mais macio continha 62,9%at. de Al. Da mesma forma, o módulo elástico variou entre 310 e 190 GPa. Os resultados encontrados pelos autores têm valores muito superiores aos encontrados para os filmes de Al-Ti-C depositados neste trabalho, devido aos parâmetros de deposição diferentes e ao aquecimento do substrato, que favorecem a mobilidade das espécies condensadas durante a deposição e a organização do filme em estruturas mais estáveis. DJAFER *et al.* (2014) mostraram que a variação de parâmetros de deposição influencia fortemente a morfologia e as propriedades mecânicas de filmes de TiC: seu trabalho reporta valores de dureza variando de entre 10 e 30 GPa para filmes depositados somente a partir de um alvo de TiC, variando a pressão na câmara e o potencial aplicado ao substrato durante a deposição. As variações da pressão e do

potencial levam à incidência de partículas mais energéticas e, conseqüentemente, com maior mobilidade superficial, levando os filmes a estruturas mais termodinamicamente estáveis.

As propriedades mecânicas dos filmes de Al-Si-N também foram avaliadas, como mostra a Tabela 5.9. Da mesma maneira que nos filmes de Al-Ti-C, a dureza e o módulo crescem conforme se aumenta a potência aplicada ao alvo cerâmico.

Tabela 5.9: Dureza medida para os filmes de Al-Si-N.

Potência Al (W)	Potência Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (W)	Dureza (GPa)	Módulo elástico (GPa)	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> (MPa)
200	15	5,0	112,3	9,9
200	20	5,5	125,1	10,6
200	50	6,2	111,6	19,1
200	150	7,7	81,9	68,1

VILA *et al.* (2003) estabelecem a dureza de filmes de nitreto de silício cristalino puro na faixa de 17,0 a 18,2 GPa, com módulo elástico entre 185 e 192 GPa. PÉLISSON *et al.* (2007) depositaram filmes combinando Al e N a Si, variando a concentração de silício desde AlN puro até a estequiometria Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os autores mostraram que, conforme o teor de Si nos filmes aumenta, a cristalinidade dos filmes cai e a dureza e o módulo crescem. Com 12%at. de Si, os filmes são completamente amorfos, com a maior dureza observada (aproximadamente 30 GPa). Para a liga com estequiometria Al<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a dureza medida se aproxima de 20 GPa, levemente superior à do nitreto de silício puro (nessa condição, o módulo elástico medido foi 280 GPa). A comparação entre os trabalhos dos grupos de Vila e Pélisson indica que a presença de Al nessa estrutura não permite que Si e N se cristalizem em Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, formando uma estrutura amorfa com dureza e módulo superiores aos que teria o composto cerâmico puro.

Como pode ser visto na Tabela 5.9, os valores das propriedades mecânicas deste trabalho se encontram substancialmente abaixo das reportadas por PÉLISSON *et al.* (2007), devido aos teores de Al muito superiores aos utilizados pelos autores. A alta concentração de Al aumenta o caráter metálico do filme, como será discutido à frente.

SINGH *et al.* (2018) colocam a dureza de filmes de alumínio cristalino puro, depositados por *magnetron sputtering*, na faixa de 0,62 a 1,94 GPa, para amostras depositadas variando o fluxo de gás e a potência aplicada ao alvo de Al. O módulo elástico medido para os filmes variou de 50,3 a 81,7 GPa.

Comparando os valores de dureza, percebe-se que todos os resultados dos grupos Al-Ti-C e Al-Si-N se encontram em valores intermediários entre a dureza do alumínio e a dureza do cerâmico codepositado. Segundo KIM (2000), a dureza de nanocompósitos com reforço particulado tem valores entre os calculados pelas regras das misturas direta e inversa. Contudo, a mesma mecânica não se aplica completamente aos filmes estudados neste trabalho, uma vez que as partículas de alumínio são consideravelmente mais macias que a matriz.

Precipitados em ligas reforçam suas propriedades pela criação de campos de tensão e imobilização de discordâncias. Entretanto, materiais de matriz amorfa não apresentam o mesmo endurecimento, uma vez que a matriz não comporta movimentação de discordâncias – o próprio conceito de discordâncias não se aplica a materiais amorfos (ELLIOT, 1984); como o mecanismo de endurecimento por nanopartículas em materiais cristalinos está intimamente ligado à movimentação de discordâncias, ele não tem efeito sobre materiais de matriz amorfa<sup>1</sup>.

A dureza e a razão  $H^3/E^2$  apresentam uma tendência de crescimento com o aumento da razão entre as potências aplicadas aos alvos cerâmico e metálico para os dois grupos analisados. Esse resultado aponta para uma clara melhora da resistência do alumínio à deformação, conforme se adiciona a ele material cerâmico. Essa tendência pode ser explicada por uma combinação de fatores: o aumento do caráter

---

<sup>1</sup> O mesmo não se aplica a compósitos de matriz polimérica.

iônico dos filmes, conforme se aumenta o teor de material cerâmico, e o aumento da desordem estrutural e do volume livre dos filmes. Filmes com maior caráter iônico apresentam ligações atômicas de maior energia, em relação a filmes com maior caráter metálico, contribuindo principalmente com a dureza; filmes com maior volume livre apresentam menor resistência ao carregamento em regime elástico, implicando em um menor módulo elástico.

Ao se comparar o resultado dos ensaios de nanoindentação com os resultados ópticos para o grupo Al-Ti-C, tem-se que a adição de Ti-C à sua estrutura aumentou consideravelmente a sua resistência à deformação plástica ( $H^3/E^2$ , de cerca de 48 kPa para valores na ordem de 20 a 30 MPa), sem grande detrimento da sua reflectância (queda de uma reflectância de 92%, valor do alumínio puro, para 74%–81%).

No caso do grupo Al-Si-N, também foi observado um aumento nos valores de  $H^3/E^2$ , mais intenso do que no caso anterior (aumentando de cerca de 48 kPa, alumínio puro, para valores de 10 a 68 MPa).

## 6. Conclusão

- A deposição por *magnetron sputtering* pode produzir filmes amorfos e filmes de matriz amorfa com dispersão de partículas nanocristalinas;
  - A amorfização da matriz pode ser explicada pela mistura de materiais dissimilares, que não são capazes de se organizar em um arranjo cristalino durante a deposição por *sputtering*;
  - Concentrações elevadas de um elemento metálico no filme levaram à formação de nanocristais desse metal;
  - A deposição utilizando alvos de Ti e SiO<sub>2</sub> produziu estruturas amorfas para concentrações de titânio de 45%at.; para concentrações maiores, da ordem de 65%at., nanocristais de titânio metálico foram formados, dispersos na matriz amorfa Ti-Si-O-N;
  - A combinação de Al e TiC produziu filmes de matriz Al-Ti-C amorfa com dispersão de nanocristais de alumínio metálico;
  - Analogamente, Al combinado com Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> levou a filmes de matriz Al-Si-N amorfa. Conforme a concentração de alumínio nos filmes foi elevada, a presença de nanocristais de Al passou a ser verificada;
  - Em nenhum dos casos analisados foi encontrada qualquer fração cristalina que não correspondesse ao elemento advindo do alvo metálico durante a deposição;
- Filmes *cermet* apresentaram propriedades ópticas diferentes das medidas para quaisquer dos seus componentes no estado puro;
  - A matriz nos filmes Ti-Si-O-N com baixo teor de titânio se apresenta semitransparente à radiação na faixa do visível ao infravermelho médio;
  - Para uma camada com maior concentração de Ti, as partículas de titânio passam a interagir com a radiação infravermelha média a distante, aumentando a absorção nessa faixa;

- Filmes Al-Ti-C apresentaram valores de reflectância situados entre os valores do Al e TiC puros;
- A dureza superficial dos filmes apresentou valores intermediários entre os conhecidos para os constituintes puros;
  - Em ambos os grupos Al-Ti-C e Al-Si-N, o aumento da potência aplicada ao alvo cerâmico levou a um aumento da dureza dos filmes;
  - A resistência à deformação plástica apresentou uma clara tendência de aumento conforme o teor de material cerâmico nos filmes;
- A produção de filmes *cermet* a partir de somente dois constituintes sólidos de baixo custo, Ti e SiO<sub>2</sub>, levou a superfícies com propriedades ópticas comparadas a materiais produzidos comercialmente e em laboratório, com boa estabilidade térmica;
- A adição de um baixo teor de material cerâmico ao alumínio levou a um aumento de sua resistência à deformação plástica de duas a três ordens de grandeza;
  - No caso dos filmes Al-Ti-C, essa melhora ocorreu sem grande perda de suas propriedades ópticas;
- A avaliação dos filmes *cermet* por microscopia eletrônica de transmissão se mostrou fundamental para o estudo da distribuição das partículas metálicas dispersas na matriz, elucidando como a morfologia dos filmes varia de acordo com o teor do composto metálico.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

O estudo dos filmes apresentados neste trabalho pode ser enriquecido pela avaliação de alguns parâmetros não estudados aqui, bem como pela utilização de diferentes técnicas de caracterização e simulação.

Nas amostras do grupo Ti-Si-O-N, a fração volumétrica metálica das camadas absorvedoras deve ser estudada para maximizar a relação entre absorbância solar e emitância térmica. A espessura da camada antirrefletiva foi brevemente estudada em trabalhos anteriores, porém esse estudo pode ser mais bem desenvolvido. Por fim, técnicas de simulação óptica podem ser empregadas para refinar as propriedades dos filmes sem a necessidade da deposição de uma grande quantidade de amostras.

Nas amostras dos grupos Al-Ti-C e Al-Si-N, ensaios de corrosão podem ser realizados para verificar a estabilidade química dos filmes. Amostras do grupo Al-Si-N devem ser avaliadas opticamente para a comparação com o conjunto Al-Ti-C, no que tange a produção de espelhos duros.

A composição química das amostras do grupo Al-Si-N pode ser analisada por RBS para verificar se o teor de oxigênio medido é real ou fruto de oxidação superficial que não pôde ser removida durante a limpeza no XPS.

Para todos os filmes *cermet*, *softwares* de simulação da estrutura atômica e morfologia podem ser aplicados para melhor correlacionar as técnicas de deposição à estrutura das camadas depositadas, de modo a contribuir para o entendimento dos processos que governam a formação dos filmes.



## 8. Bibliografia

- ADLER, D., 1985, "Chemistry and Physics of Covalent Amorphous Semiconductors". In: Adler, D., Schwartz, B., Steele, M. (eds), *Physical Properties of Amorphous Materials*, cap. 1, New York, Springer Science+Business Media.
- ALENCASTRO, F., 2012, *Filmes Finos de TiC/Al Produzidos por Magnetron Sputtering Para Aplicação em Coletores Solares*. Projeto de Graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALENCASTRO, F., 2014, *Filmes Finos de Ti/SiO<sub>2</sub> Produzidos por Magnetron Sputtering Para Aplicação em Coletores Solares*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALENCASTRO, F., SANTOS Jr., E., MENDOZA, M., *et al.*, 2017, "Hardening of Al thin films by TiC doping", *Surface & Coatings Technology*, v. 325, pp. 650-655.
- ALENCASTRO, F., ARCHANJO, B., ARAUJO, J., *et al.*, 2019, "Effect of HMFV and LMVF layers thickness and annealing on the optical properties of Ti-Si-O-N films for mid-temperature solar thermal absorbers", *Solar Energy*, v. 189, pp. 318-324.
- AL-RJOUB, A., REBOUTA, L., COSTA, P., *et al.*, 2018, "A design of selective solar absorber for high temperature applications", *Solar Energy*, v. 172, pp. 177-183.
- ASTM G173-03, 2008, *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. ASTM International, Pennsylvania.
- BALÁSZI, K., 2019, "Magnetron sputtered TiC/a:C nanocomposite thin films: Deposition parameters vs. properties", *Vacuum*, v. 164, pp. 121-125.
- BARSHILIA, H., SELVAKUMAR, N., RAJAM, K., *et al.*, 2008, "Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, v. 516, pp. 6071-6078.
- BARSHILIA, H., 2014, "Growth, characterization and performance evaluation of Ti/AlTiN/AlTiON/AlTiO high temperature spectrally selective coatings for solar thermal power applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 130, pp. 322-330.
- BLAZEK, J., MUSIL, J., STUPKA, P., *et al.*, 2011, "Properties of nanocrystalline Al-Cu-O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron", *Applied Surface Science*, v. 258, pp. 1762-1767.
- BUCKEL, W., 1954, "Elektronenbeugungs-Aufnahmen von dünnen Metallschichten bei tiefen Temperaturen.", *Zeitschrift für Physik*, v. 138, pp. 136-150.

- CÉSPEDES, E., WIRZ, M., SANCHÉZ-GARCÍA, J., *et al.*, 2014, "Novel Mo–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based selective coating for high temperature concentrating solar power applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 122, pp. 217-225.
- CHENG, Y., MA, E., 2011, "Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses", *Progress in Materials Science*, v. 56, pp. 379-473.
- CHIU, K., DAI, C., 2006, "Bias sputter deposited Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet thin films for gas flow sensors", *Thin Solid Films*, v. 513, pp. 374-379.
- DEV, V., 2018, "Lithium intercalation studies in cubic titanium carbide thin films", *Applied Surface Science*, v. 449, pp. 537-541.
- DJAFER, A., SAOULA, N., MADAOU, N., *et al.*, 2014, "Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets", *Applied Surface Science*, v. 312, pp. 57-62.
- DUFFIE, J., BECKMAN, W., 1974, *Solar Energy Thermal Processes*. New York, Wiley-Interscience.
- EL MEL, A., ANGLERAUD, B., GAUTRON, E., *et al.*, 2011, "XPS study of the surface composition modification of nc-TiC/C nanocomposite films under in situ argon ion bombardment", *Thin Solid Films*, v. 519, pp. 3082-3985.
- ELLIOT, S., 1984, *Physics of Amorphous Materials*. Essex, Longman Group Limited.
- EMIN, D., 1980, "Electrical and Optical Properties of Amorphous Thin Films". In: Kazmerski, L. (ed), *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, cap. 2, New York, Academic Press.
- ESPOSITO, S., ANTONAIA, A., ADDONIZIO, M., *et al.*, 2009, "Fabrication and optimization of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature", *Thin Solid Films*, v. 517, pp. 6000-6006.
- FUJISHIRO e GEGEL, 1968, "Calculated zone axes and the standard electron diffraction patterns for titanium", *Journal of the Less-Common Metals*, v. 14, pp. 467-471.
- GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., ECHLIN, P., *et al.*, 2003, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3 ed. New York, Springer US.
- HE, L., GAO, Y., LI, Y., *et al.*, 2019, "Effect of TiB<sub>2</sub>/WC addition on the oxidation behavior of Ti(C,N)-304ss cermets during the early oxidation stage", *Corrosion Science*, v. 159, pp. 108118-108129.

- HEIROTH, S., GHISLENI, R., LIPPERT, T., *et al.*, 2011, "Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition", *Acta Materialia*, v. 59, pp. 2330-2340.
- HIPPLER, R., KERSTEN, H., SCHMIDT, M., *et al.*, 2008, *Low Temperature Plasmas*. Weinheim, Wiley-VCH.
- KENNEDY, C., 2002, *Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials*. National Renewable Energy Laboratory, Colorado.
- KIM, H., 2000, "On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites", *Materials Science and Engineering: A*, v. 289, pp. 30-33.
- KOVALENKO, N., KRASNY, Y., KREY, U., 2001, *Physics of Amorphous Materials*. Berlin, Wiley-VCH.
- KUMAR, S., MURUGESAN, S., SURESH, S., 2014, "Preparation and characterization of CuO nanostructures on copper substrate as selective solar absorbers", *Materials Chemistry and Physics*, v. 143, pp. 1209-1214.
- LEE, B., ABELSON, J., BISHOP, S., *et al.*, 2005, "Investigation of the optical and electronic properties of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase change material in its amorphous, cubic, and hexagonal phases", *Journal of Applied Physics*, v. 97, pp. 35091-35097.
- LEYLAND, A., MATTHEWS, A., 2000, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour", *Wear*, v. 246, pp. 1-11.
- LI, X., WANG, Y., YI, J., *et al.*, 2019, "Influence of substitution of La by Gd on crystallization behavior of Al-Ni-La metallic glasses", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 790, pp. 626-632.
- LIAO, J., YANG, B., ZHANG, Y., *et al.*, 2015, "Evaluation of glass formation and critical casting diameter in Al-based metallic glasses", *Materials and Design*, v. 88, pp. 222-226.
- LIMANDRI, S., OLIVARES, C., RODRIGUEZ, L., *et al.*, 2014, "PIXE facility at Centro Atómico Bariloche", *Nucl. Instrum. Meth. B*, v. 318, pp. 47-50.
- LU, B., PENG, Y., REN, T., *et al.*, 2019, "Preparation and thermal stability of a novel mid-temperature air-stable solar selective coating", *Applied Surface Science*, v. 487, pp. 840-847.

- LUO, X., CHIDAMBARAM-SESHADRI, R., YANG, G., 2019, "Micro-Nanostructured Cermet Coatings". In: Yang, G., Suo, X. (eds), *Advanced Nanomaterials and Coatings by Thermal Spray*, cap. 4, Amsterdam, Elsevier.
- LYE, R., LOGOTHETIS, E., 1966, "Optical Properties and Band Structure of Titanium Carbide", *Physical Review*, v. 147, pp. 622-635.
- MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, D., LÓPEZ-CARTES, C., FERNÁNDEZ, A., *et al.*, 2009, "Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings", *Thin Solid Films*, v. 517, pp. 1662-1671.
- MAYER, M., 1999, "SIMNRA, A simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA", *Proc. of the 15th ICAARI, AIP Conference Proceedings*, v. 475, pp. 541-544.
- MIRELES, M., LOPEZ, M., 2016, "Stable temperature coefficient of resistance in TiSiON thin film resistors deposited by magnetron co-sputtering", *Current Applied Physics*, v. 16, pp. 1484-1490.
- MUSIL, J., VLČEK, J., 1999, "Magnetron sputtering of alloy and alloy-based films", *Thin Solid Films*, v. 343, pp. 47-50.
- MUSIL, J., JÍLEK, R., MEISSNER, T., *et al.*, 2012, "Two-phase single layer Al-O-N nanocomposite films with enhanced resistance to cracking", *Surface & Coatings Technology*, v. 206, pp. 4230-4234.
- NIKLISSON, G., GRANQVIST, C., 1984, "Optical properties and solar selectivity of coevaporated CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films", *Journal of Applied Physics*, v. 55, pp. 3382-3410.
- NING, Y., WANG, W., SUN, Y., *et al.*, 2017, "Tuning of reflectance transition position of Al-AlN cermet solar selective absorbing coating by simulating", *Infrared Physics & Technology*, v. 80, pp. 65-70.
- NURU, Z., ARENDSE, C., KHAMLICH, S., *et al.*, 2011, "Optimization of Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Pt/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> multilayer spectrally selective coatings for solar-thermal applications", *Vacuum*, v. 86, pp. 2129-2135.
- OHRING, M., 2001, *Materials Science of Thin Films*. San Diego, Academic Press.
- OURA, K., LIFSHITS, V., SARANIN, A., *et al.*, 2003, *Surface Science: an introduction*. Berlin, Springer-Verlag.
- OWEN, T., 1996, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy, A Primer*. Alemanha, Hewlett-Packard Company.

PÉLISSON, A., PARLINSKA-VOJTAN, M., HUG, H., *et al.*, 2007, "Microstructure and mechanical properties of Al–Si–N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology*, v. 202, pp. 884-889.

PRUNCU, C., VLADESCU, A., BRAIC, M., *et al.*, 2019, "Multifunctional Ti based carbonitride coatings for applications in severe environments", *Thin Solid Films*, v. 682, pp. 63-75.

SCHALK, N., FOTSO, T., HOLEC, D., *et al.*, 2016, "Influence of varying nitrogen partial pressures on microstructure, mechanical and optical properties of sputtered TiAlON coatings", *Acta Materialia*, v. 119, pp. 26-34.

SELVAKUMAR, N., BARSHILIA, H., 2012, "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 98, pp. 1-23.

SHENG, H., LUO, W., ALAMGIR, F., *et al.*, 2006, "Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses", *Nature*, v. 439, pp. 419-425.

SHENG, H., CHENG, Y., LEE, P., *et al.*, 2008, "Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses", *Acta Materialia*, v. 56, pp. 6264-6272.

SIGMUND, P., 1969, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", *Physical Review*, v. 184, pp. 383-416.

SINGH, M., VIJAYA, G., KRUPASHANKARA, M., *et al.*, 2018, "Deposition and Characterization of Aluminium Thin film Coatings using DC Magnetron Sputtering Process", *Materials Today: Proceedings*, v. 5, pp. 2696-2704.

SOLDÁN, J., MUSIL, J., ZEMAN, P., 2007, "Effect of Al Addition on Structure and Properties of Sputtered TiC Films", *Plasma Processes and Polymers*, v. 4, pp. S6-S10.

STUART, B., 2004, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. West Sussex, Inglaterra, John Wiley & Sons.

TORNTON, J., 1974, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 11, pp. 666-670.

TORNTON, J., 1986, "The microstructure of sputterdeposited coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 4, pp. 3059-3065.

TSUI, T., PHARR, G., OLIVER, W., *et al.*, 1995, "Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks", *MRS Proceedings*, v. 383, pp. 447-452.

- VILA, M., CÁCERES, D., PRIETO, C., 2003, "Mechanical properties of sputtered silicon nitride thin films", *Journal of Applied Physics*, v. 94, pp. 7868-7873.
- WANG, C., CHENG, W., MA, P., *et al.*, 2017, "High performance Al–AlN solar spectrally selective coatings with a self-assembled nanostructure AlN anti-reflective layer", *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, pp. 2852-2860.
- WANG, Q., ZHOU, F., MA, Q., *et al.*, 2018, "Fracture toughness and sliding properties of magnetron sputtered CrBC and CrBCN coatings", *Applied Surface Science*, v. 443, pp. 635-643.
- WEBER, M. J., 2003, *Handbook of Optical Materials*. California, CRC Press.
- WEN, H., WANG, W., WANG, W., *et al.*, 2019, "Enhanced spectral absorption of bilayer WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> solar selective absorber coatings via low vacuum pre-annealing", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 202, pp. 110152-110158.
- WILLIAMS, D., CARTER, C., 2009, *Transmission Electron Microscopy*. New York, Springer US.
- WILSON, T., 2008, *Processing, Structure and Properties of Amorphous Aluminum Alloys*. Ph.D. dissertation, University of Tennessee – Knoxville, Knoxville, Tennessee, USA.
- XIONG, X., YI, J., KONG, L., *et al.*, 2019, "The atomic packing structure of Al-(TM)-Y metallic glasses", *Intermetallics*, v. 111, pp. 106505-106512.
- XUE, Y., WANG, C., WANG, W., *et al.*, 2013, "Spectral properties and thermal stability of solar selective absorbing AlNi–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet coating", *Solar Energy*, v. 96, pp. 113-118.
- ZALLEN, R., 1998, *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley Classics Library Edition, New York, John Wiley & Sons.
- ZHANG, H., ZHANG, S., LI, Y., *et al.*, 2008, "Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films", *Thin Solid Films*, v. 516, pp. 5419-5423.
- ZHANG, S., BYON, E., LI, M., *et al.*, 2011, "Realization of superhard nanocomposites with sufficient toughness: Superlattice nanocrystal-TiN/amorphous-(W,Ti)C<sub>0.83</sub> films", *Thin Solid Films*, v. 519, pp. 1901-1906.



## Hardening of Al thin films by Ti—C doping



Felipe S. Alencastro<sup>a</sup>, Emanuel Santos Jr.<sup>a,b</sup>, Martin E. Mendoza<sup>c,d</sup>, Joyce R. Araújo<sup>c</sup>, Sergio Suarez<sup>c</sup>,  
Bráulio S. Archanjo<sup>c</sup>, Renata A. Simão<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>b</sup> Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), Volta Redonda, RJ, Brazil

<sup>c</sup> Materials Metrology Division, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Xerém, RJ, Brazil

<sup>d</sup> Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador

<sup>e</sup> Centro Atómico Bariloche, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Bariloche, Argentina

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 8 February 2017

Revised 7 July 2017

Accepted in revised form 10 July 2017

Available online 10 July 2017

## Keywords:

Magnetron sputtering

Titanium carbide

Aluminum

Nanocomposite films

Hardness

Nanoindentation

## ABSTRACT

Amorphous aluminum alloys have been evaluated as suitable thin films for protective coatings. Magnetron sputtering deposition may provide the necessary conditions for preparing such alloys due to its far-from-equilibrium deposition conditions. In this work, Al-Ti-C nanocomposite films were deposited by magnetron sputtering technique using TiC and Al targets. The produced films are mainly composed of Al nanocrystallites embedded into an amorphous matrix. Films effective hardness varied in the 6.4–8.2 GPa range, while their elastic modulus ranged from 109 up to 134 GPa. The higher the TiC/Al target power ratio, the harder the film. Topographic atomic force microscopy (AFM) images showed that films are mainly constituted by unevenly dispersed grains. Also, the dark phase angle fraction calculation derived from the phase angle contrast AFM images could be correlated with the deposited Al-Ti-C films hardness measured by nanoindentation tests; the higher the surface dark phase angle fraction, the harder the Al-Ti-C films.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Although aluminum films present potential use for different applications [1–3] they usually show low hardness ( $H$ ) and elastic modulus ( $E$ ) [3], being susceptible to scratches and plastic (permanent) deformation. Different methods have been developed for improving mechanical properties. As an example, a 90% increase in aluminum hardness has been achieved by ion bombardment with oxygen [4]. Carbon ion bombardment led to an increase in hardness from 275 MPa to approximately 760 MPa using doses of  $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>. This increase was caused by the formation of aluminum carbide [5].

Recently, ceramic compounds (TiC, SiC) incorporated into Al films are being investigated in order to combine their mechanical properties with those from Al, such as enhanced reflectivity and corrosion resistance [6,7]. Ceramic-based films may be used to increase the surface resistance of tools and mechanical components [7,8], being useful for a number of industrial applications as a wide range of distinct coatings

can be produced depending on their thicknesses, crystalline structures and chemical compositions [9,10]. TiC films can have high internal compressive stresses, which reduce film-substrate adhesion and increase film brittleness [11]. Binary aluminum alloys produced by magnetron sputtering with the addition of niobium, molybdenum and tantalum [12,13] were amorphous in most of the aluminum content range, but crystalline alloys could be obtained as well as crystalline-amorphous mixed films.

Aluminum was also combined with TiC or a-C for achieving superior coating properties [6,14–16]. Even so, few studies have been published about the preparation and characterization of Al-Ti-C nanocomposite films containing an amorphous matrix [6,7,16–18]. Pang et al. [7] have deposited Ti-Al-C films using TiAl and graphite targets and showed that, by increasing the substrate bias, the  $sp^1/sp^2$  carbon hybridization ratio in the films becomes steadily lower with increasing Al content. As a consequence, the films hardness decreased from 37 to 22 GPa. On the other hand, the Al addition into sputtered TiC-Al films improved their oxidation resistance [6,17].

The present study is focused on the relation between structure, deposition parameters and nano-mechanical properties of aluminum films with the addition of TiC produced by double magnetron

\* Corresponding author at: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dep. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Caixa Postal 68505, CEP 21941-972 Rio de Janeiro, Brazil.  
E-mail address: [renata@metalmat.ufrrj.br](mailto:renata@metalmat.ufrrj.br) (R.A. Simão).

sputtering. Transmission electron microscopy (TEM) images showed a fine dispersion of nanocrystals embedded in an amorphous matrix. Phase angle contrast AFM images were correlated to the films hardness assessed by nanoindentation tests.

## 2. Experimental

### 2.1. Samples preparation

Films were deposited by double magnetron sputtering on glass slides ( $25 \times 25$  mm) and silicon (111) wafer ( $20 \times 20$  mm) substrates using pure-Al (99.99%,  $\varnothing = 3$ ", K.J. Lesker, USA) and TiC targets (99.5%,  $\varnothing = 3$ ", K.J. Lesker, USA). Aluminum was deposited using a DC power supply while TiC via RF sputtering at 13.56 MHz. Film composition and structure were varied by changing the power applied to the different targets. Prior to depositions, substrates were ultrasonically degreased in isopropyl alcohol for 15 min. All depositions were carried out at 0.1 Pa working pressure, 10 sccm Ar flow and 85.0 mm substrate-target distance. Neither bias voltages nor heating were applied to the substrates. Deposition time was set to 90 min for all conditions. Thus, coatings containing different Ti-C/Al ratios and thicknesses were produced. Thickness values for all samples are shown on Table 1.

The substrates were fixed on a rotating disc, which alternately immersed them into the plasma of each sputtering target (TiC and pure-Al). Under the rotating disc, a 2-hole plate was placed to ensure that the substrate would be exposed to the plasma only when it was just above the target. The disc rotating speed was kept constant at 60 rpm, so that less than one atomic layer of each constituent (Ti-C or Al) would be deposited at every cycle.

### 2.2. Samples characterization

Films thicknesses were measured by contact profilometry using a Dektak IIA profilometer. Since the silicon wafer is smoother than the glass substrate, measurements were performed on films deposited on Si wafers. Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using a probe corrected FEI Titan 80–300 microscope operating at 300 kV. TEM samples were prepared by the lift out technique using a focused ion beam (FIB) – FEI Nova Novalab 600 instrument.

Surface chemical composition of the films was evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; Omicron Nanotechnology). The XPS analyses were performed in an ultra-high vacuum medium using a monochromatic Al K $\alpha$  X-ray source. Argon ion flux was employed to sputter the surface for depth profile measurements, with energy of 3.5 keV, sample current of 4  $\mu$ A,  $4 \times 4$  mm rastered area, incidence angle of 45°. Peak analysis was performed after subtraction of a Shirley background using Gaussian–Lorentzian peak shapes obtained from the Casa XPS software package. The signal of C 1s located at 285 eV was selected for energy calibration. Sample composition was also determined by Rutherford Backscattering (RBS) at the 1.7 MV Bariloche Tandem

**Table 1**  
Thicknesses of the produced Ti–Al–C films, according to the power applied on each target. (Mean value  $\pm$  standard deviation).

Sample	TiC target power ( $W_{RF}$ )	Al target power ( $W_{DC}$ )	Thickness (nm) <sup>a</sup>
80:120	80	120	411 $\pm$ 21
80:140	80	140	443 $\pm$ 23
80:160	80	160	475 $\pm$ 13
100:100	100	100	456 $\pm$ 23
100:120	100	120	485 $\pm$ 82
100:140	100	140	520 $\pm$ 11
100:160	100	160	547 $\pm$ 48
120:100	120	100	502 $\pm$ 29
120:140	120	140	608 $\pm$ 19
140:140	140	140	668 $\pm$ 37

<sup>a</sup>  $n = 5$ .

Accelerator [19] with 2 MeV alpha particles and using the SIMNRA code [20].

The films surface morphologies were analyzed by atomic force microscopy (AFM) using a NanoWizard 1 (JPK Instruments) microscope. Both topographic and phase angle contrast images ( $1.0 \times 1.0$   $\mu$ m) were obtained at room temperature. Nanoworld NCSTR silicon cantilevers (with integrated tip) with 7.4 N/m spring constant and 160 kHz resonance frequency were used in tapping mode. Besides the topographic images, phase angle contrast ones were obtained and treated using the Gwyddion 2.26 software [21] to evaluate the phase angle dispersion on the surface, which was obtained by the fraction of the harder area formed on the surface.

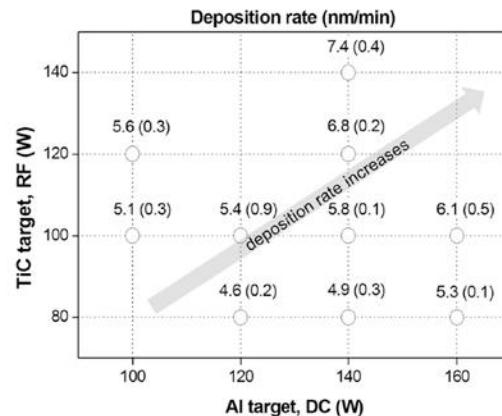
Hardness ( $H$ ) and elastic modulus ( $E$ ) of the resulting films were assessed by instrumented indentation tests using a Nanoindenter G200 equipment (MTS/Agilent) following the Oliver-Pharr method [22]. A Berkovich-type diamond indenter was employed. Such measurements were carried out on the films deposited on the glass substrates. A total of 25 indents were performed on each sample under successive load cycles of 0.2, 0.4 and 0.8 mN. A fused-silica sample with known properties ( $H = 9.5$  GPa,  $E = 73.0$  GPa) was used for the tip area calibration. Poisson's ratio of 0.25 was used to calculations.

## 3. Results and discussion

Al–Ti–C films were prepared by double magnetron sputtering with different current powers applied to TiC and Al targets. From this point on, the samples are identified in accordance with the power applied to each target (TiC:Al), as shown on Table 1. Fig. 1 displays the applied target powers and measured Al–Ti–C films deposition rates. The latter are more dependent on the TiC power target, as indicated by the arrow therein. It was observed that Al and TiC deposition rates considerably changed when both materials were consecutively deposited in comparison to the isolated deposition at constant flows (not shown).

As expected for both targets, the deposition rate increases with increasing target power. The obtained maximum rate is 7.4 nm/min for the 140:140 sample. Taking into account that deposition time was kept constant (90 min) for all depositions, the Al–Ti–C films are 411–668 nm thick.

According to XPS analysis, the 140:140 sample surface composition is about 21% Al, 1% Ti, 49% C and 30% O. The high oxygen concentration may be resulted from atmospheric contamination. Besides that, the composition changed to 60% Al, 8% Ti, 24% C and 8% O after surface sputtering for 275 min. Similar effects were reported by El Mel et al. [23], where argon bombardment onto an oxygen contaminated carbon



**Fig. 1.** Deposition rates with respect to the RF/DC powers applied on each target (TiC and Al).



film with TiC particles lead to a preferential sputtering of the matrix, thereby forming a TiC–O rich surface analyzed by XPS. Moreover, the difference between C and Ti contents was reported by Eklund et al. [24] as caused by the shorter mean free path of sputtered titanium atoms when compared to the same parameter for carbon atoms. Notwithstanding, RBS analysis indicates the mean composition of 76% Al, 8% Ti, 15% C and 1% O for the same sample (140:140). Therefore, the films compositions were preferentially evaluated by RBS analysis. Fig. 2 shows the RBS results for analyzed films. Ti:Al content ratio was observed to be dependent on the DC:RF power ratio. In Fig. 3a, a TEM image of sample 140:140, collected in underfocus condition then highlighting mass contrast, shows titanium-rich darker areas (as circled ones). Selected area electron diffraction analysis of the area in Fig. 3a (inset in Fig. 3a) shows a polycrystalline pattern with five rings having *d*-spacing values of 2.35 Å, 2.00 Å, 1.41 Å, 1.22 Å and 1.17 Å, corresponding to Al (111), (200), (220), (311) and (222) planes, respectively.

In Fig. 3b, a high-resolution TEM (HRTEM) image of the same sample shows nanocrystals surrounded by amorphous regions. These nanocrystals have diffraction fringes with *d*-spacing compatible with Al(111). Therefore, it is indicated that this film is composed of Al nanocrystallites (<5 nm) embedded into an amorphous non-homogeneous matrix. In addition, Raman spectroscopy analysis (not shown) indicates no presence of amorphous carbon phase. In fact, it can be assumed that all coatings should present a similar structure, as discussed next.

Fig. 4 shows the AFM topography and phase angle contrast images of 140:140 sample. The surface is smooth with roughness in the nanoscale range (Fig. 4a). Also, phase angle contrast images indicate the presence of a harder phase, shown by the darker areas in Fig. 4b. It can be noticed that the phase angle contrast image presents a straight forward relation to the topography indeed. It is well known that phase angle contrast allows to qualitative assessing the surface local relative stiffness [25,26]. From that, it can be argued that the film morphology is composed of grains, which are stiffer than the matrix and unevenly dispersed on the surface. To quantify the amount of stiffer regions on the surface, phase angle contrast images were segmented using the Gwyddion software and the amount of dark areas analyzed for different films, as illustrated in Fig. 4c. The calculated dark phase angle fractions (%) are displayed in Fig. 5. It can be seen that the dark phase angle fraction increases with increasing the TiC power. Contrarily, the Al power increase led to a reduction of the dark phase angle fraction. Such results are correlated with films hardness and elastic moduli properties, as follows.

Fig. 6 illustrates the typical load versus displacement curves obtained by instrumented indentation technique for two deposited films,

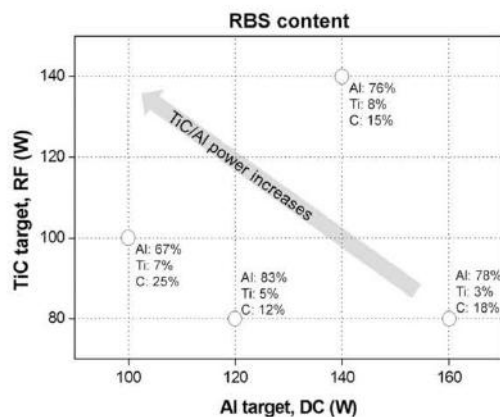


Fig. 2. Films composition measured by RBS spectroscopy. Oxygen content is omitted (<1%). The arrowed line indicates the RF/DC power ratio increase (TiC/Al targets).

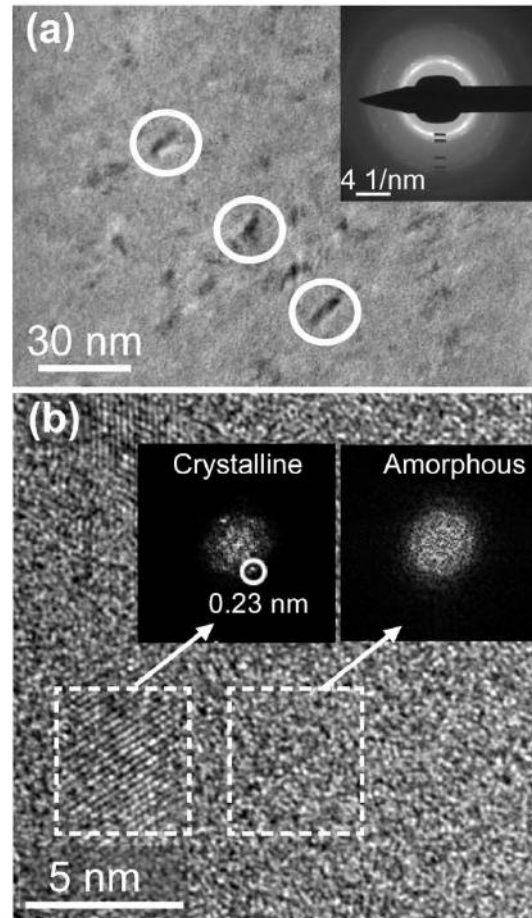


Fig. 3. TEM analyses of Al–Ti–C film (sample 140:140). (a) TEM image, circles show the presence of titanium-rich darker areas. The inset shows a representative electron diffraction pattern. The blue dashes indicate the diffraction rings having *d*-spacing values of 2.35 Å, 2.00 Å, 1.41 Å, 1.22 Å and 1.17 Å, corresponding to Al (111), (200), (220) (311) and (222) planes, respectively. (b) HRTEM showing adjacent crystalline and amorphous regions. The inset shows the fast Fourier transform (FFT) of both regions, the 0.23 nm spaced fringes correspond to Al (111) planes. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

namely 80:160 and 140:140 samples. Both of them presented a similar plastic-elastic deformation behavior for the three applied loads. The absence of pop-ins in the curves is an indication of fracture resistance for the applied loads [22]. Contact depth  $h_c$  is determined from the loading-unloading curve, which represents the depth penetration where the material maintains contact with indenter tip, as indicated in Fig. 6. Indeed, the  $h_c$  parameter becomes important when evaluating films that possess some degree of elastic deformation, not only the plastic one. Therefore,  $h_c$  would be a more accurate parameter for assessing the actual indent depth rather than the maximum penetration  $h_{max}$ . Moreover, it can be argued that the highest  $h_{max}$  (and  $h_c$ ) values were obtained for 80:160 sample, being in the 80–85 nm range for the 0.8 mN load. Thus, one can assume that the indenter tip did not reach the substrates, since the thinnest films are about 411 nm thick.

Regarding thin films, it is usual to assume that if the indent depth is larger than 10% of the film thickness, nanoindentation measurements

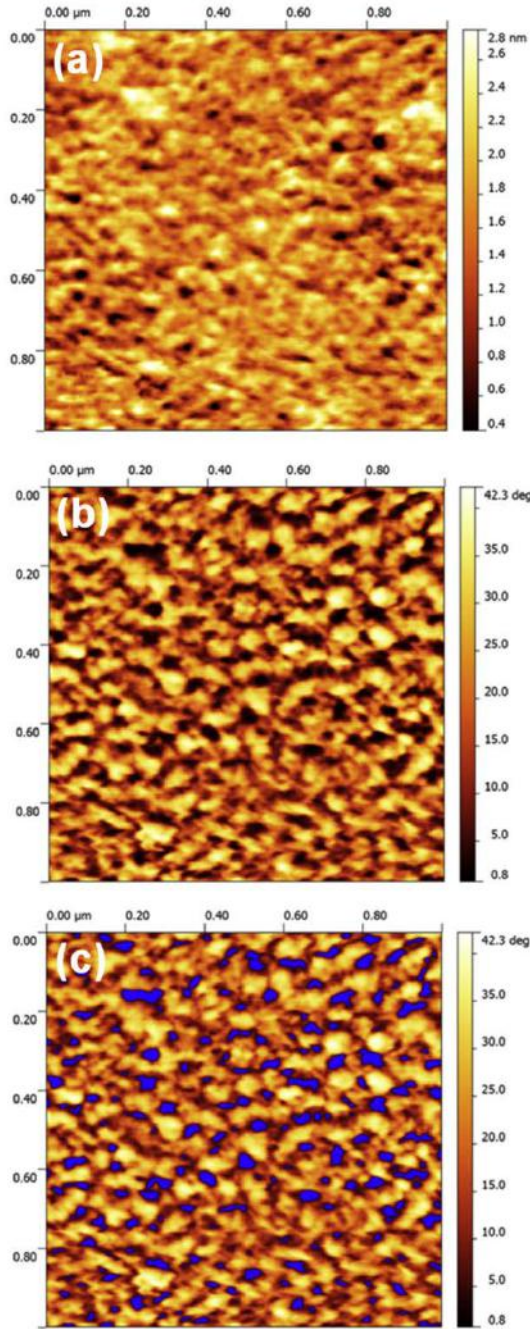


Fig. 4. Atomic force microscopy: (a) topography and (b, c) phase angle contrast images for Al–Ti–C film deposited by double magnetron sputtering (sample 140:140).

are influenced by the substrate; i.e., hardness is somehow related to film–substrate composite instead of the coating solely [27]. On the other hand, elastic modulus values assessed by indentation through the entire layer region represent actually the coating–substrate

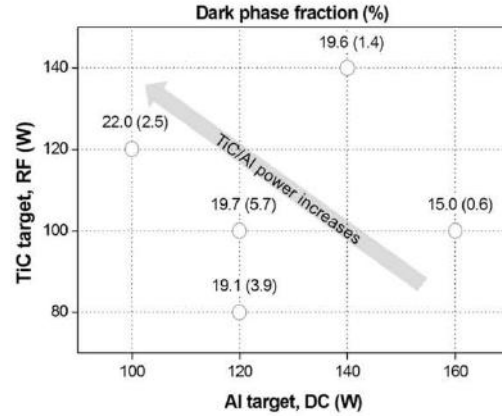


Fig. 5. Dark phase angle fraction ( $\pm$  standard deviation) calculated from AFM phase angle contrast images of the Al–Ti–C films deposited by double magnetron sputtering: TiC (rf power) and Al (DC power) targets.  $n = 8$ . The arrowed line indicates the RF/DC power ratio increase (TiC/Al targets).

composite behavior, since the elastic field under the indenter has a long range, extending into the substrate [27]. Films hardness ( $H$ ) values calculated from the loading–unloading curves are plotted as a function of the deposition parameters (TiC and Al target power) in Fig. 7. The  $H$  values are related to the 0.2 mN load, which led to a maximum penetration depth ( $h_{max}$ ) of  $35.7 \pm 0.9$  nm for the sample 80:160. Therefore, the obtained results are mainly referred to the Al–Ti–C films rather than the film–substrate composites.

According to Fig. 7, the hardness tends to increase when the applied power ratio (TiC/Al) is increased. That is, the higher (lower) the power applied to the TiC (Al) target, the harder the film. This statement is, of course, limited to the complexity of the deposition mechanisms involved as well as the parameters used, such as: DC and RF target powers, Ar flow, working pressure etc. Pure-Al films have been reported to present hardness in the 1.4–2.0 GPa range [3]. On the other hand, TiC–Al films deposited by magnetron sputtering are much harder, having  $H$  values as high as 25 GPa, depending on the deposition parameters [6, 7, 18]. Both hardness and elastic modulus increase when the amount of TiC increases [6]. Also, Wilhelmsson et al. [28] have reported  $Ti_3AlC_2$  films 20 GPa hard with an elastic modulus around 260 GPa. In the

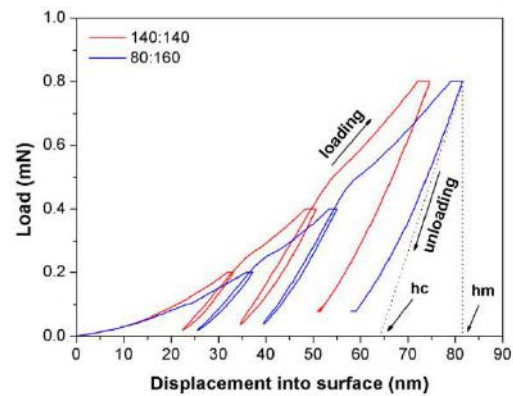


Fig. 6. Typical load versus penetration depth curves from instrumented indentation tests for the Al–Ti–C films deposited by double magnetron sputtering: 140:140 and 80:160 samples.  $H_{max}$  is the maximum penetration depth and  $h_c$  is the calculated contact depth.

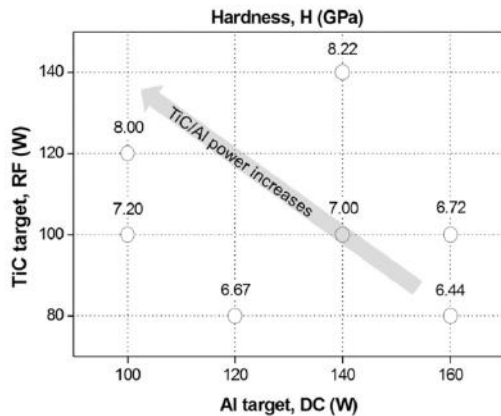


Fig. 7. Hardness ( $H$ ) values (in GPa) obtained from instrumented indentation tests with respect to the applied TiC and Al target powers for the Al–Ti–C films deposited by double magnetron sputtering. Load = 0.2 mN,  $n = 25$ , and maximum standard deviation of about 5%. The arrowed line indicates the RF/DC power ratio increase (TiC/Al targets).

present study, the Al–Ti–C films are considerably harder than pure-Al films, being 6.4–8.2 GPa hard. It is noteworthy that a very similar behavior was obtained by both instrumented indentation tests and AFM analysis. In this way, the dark phase angle fraction can be surely associated with the film hardness – the higher the dark phase angle fraction, the harder the Al–Ti–C film.

Fig. 8 displays the hardness of the Al–Ti–C films with respect to their elastic modulus. The correlation between  $H$  and  $E$  follows a slight linear relationship. Indeed,  $E$  corresponds to the slope of a harmonic interatomic potential, whereas  $H$  is more sensitive to the microstructural defects in the network. For amorphous carbon coatings, some studies have argued that the found linear  $H/E$  relation comes from the mean compressive strain ( $H/2E$ ) behavior [29,30]. Therefore, this also appears to be the case of amorphous Al–Ti–C films. Furthermore, the  $H^3/E^2$  (or  $H/E$ ) parameter is also attributed for predicting the wear resistance or the film resistance to permanent deformation [29,31]. In case of Al-doped TiC coatings, the  $H^3/E^2$  ratio increases when the amount of Al is reduced, leading to more wear resistant films [6]. However, this effect does not appear to be the case of Al–Ti–C thin coatings, once the

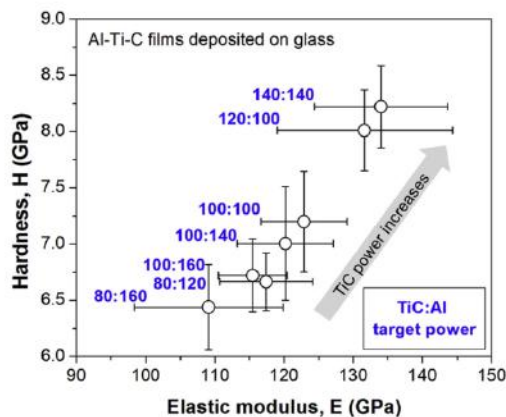


Fig. 8. Hardness ( $H$ ) versus elastic modulus ( $E$ ) of the producing Al–Ti–C films measured by instrumented indentation tests; Load = 0.2 mN,  $n = 25$ . The arrowed line indicates the RF power increase (TiC target).

produced films did not present any significant differences among the  $H^3/E^2$  values ( $\sim 0.06$  GPa), regardless of their deposition parameters.

The  $H/E$  relation is mostly ruled by the RF power (TiC target), as also indicated in Fig. 8. It can be observed that the higher the  $H$  (and  $E$ ), the higher the TiC target power. Since the sputtered pure-TiC films are hard ( $\sim 30$  GPa) [6], the Al–Ti–C films deposited at highest RF powers (TiC target) may present more ionic bonds, which could be responsible for hardening.

To conclude, once the dark area fractions (AFM analysis) and films hardness (elastic modulus) increased when the TiC deposition power did so, the proposed AFM image analysis can be straightly combined with nano-mechanical properties (hardness and elastic modulus) of the Al–Ti–C films deposited.

#### 4. Conclusions

In this work, Al–Ti–C films were prepared by magnetron sputtering technique. Different RF and DC powers were applied to TiC and pure-Al targets, respectively. All films presented <10% at. titanium in their compositions. The produced films are constituted by an amorphous matrix containing Al nanocrystallites. Films hardness and elastic modulus were correlated to the deposition parameters. The higher the TiC/Al target power ratio, the harder the films. Likewise, the dark phase angle fraction (derived from phase angle contrast AFM images) increased when the TiC/Al power ratio does so. Therefore, the surface dark phase angle fraction determined by AFM analysis can be correlated with the Al–Ti–C films hardness obtained by nanoindentation tests.

#### Acknowledgements

This work was partially supported by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and CAPES (Higher Level Personnel's Improvement Coordination) Brazilian funding agencies.

#### References

- [1] B. Enders, S. Krauß, K. Baba, G.K. Wolf, Ion-beam-assisted deposition of aluminium and aluminium alloy coatings for corrosion protection, *Surf. Coat. Technol.* 74 (75) (1995) 959–965.
- [2] C.J. Wang, J.W. Lee, T.H. Twu, Corrosion behaviors of low carbon steel, SUS310 and Fe–Mn–Al alloy with hot-dipped aluminum coatings in NaCl-induced hot corrosion, *Surf. Coat. Technol.* 163 (164) (2003) 37–43.
- [3] J. Zhang, D. Yang, X. Ou, Microstructures and properties of aluminum film and its effect on corrosion resistance of AZ31B substrate, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 18 (2008) s312–s317.
- [4] P. Mishra, D. Ghose, The hardness study of oxygen implanted aluminum thin films, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 965–970.
- [5] C. Meunier, S. Vives, F. Munnik, G. Berthout, S. Mikhailov, Effect on microstructure and hardness of 1 MeV carbon ion implantation in Al, Co and W, *Surf. Coat. Technol.* 262 (2015) 191–199.
- [6] J. Soldan, J. Musil, P. Zeman, Effect of Al addition on structure and properties of sputtered TiC films, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S6–S10.
- [7] X. Pang, L. Shi, P. Wang, G. Zhang, W. Liu, Influences of bias voltage on mechanical and tribological properties of Ti–Al–C films synthesized by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1537–1543.
- [8] G. Zhang, B. Li, B. Jiang, F. Yan, D. Chen, Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8788–8793.
- [9] D. Chicot, Y. Bénériaux, J. Lesage, Hardness measurements of Ti and TiC multilayers: a model, *Thin Solid Films* 359 (2000) 228–235.
- [10] A. Mani, P. Aubert, F. Mercier, H. Khodja, C. Berthier, P. Houdey, Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of TiC thin films grown by RF sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 190–195.
- [11] H. Wang, S. Zhang, Y. Li, D. Sun, Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5419–5423.
- [12] T. Car, N. Radić, P. Panjan, M. Čekada, A. Tonejc, Correlation between hardness and stress in Al–(Nb, Mo, Ta) thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4605–4609.
- [13] J. Ivkov, K. Salamon, N. Radić, M. Sorić, Thermal stability of Al–Mo thin film alloys, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 1109–1115.
- [14] H. Chaliyawa, G. Gupta, P. Kumar, G. Srinivas, Siju, H. Barshilia, Structural and mechanical properties of reactively sputtered TiAlC nanostructured hard coatings, *Surf. Coat. Technol.* 276 (2015) 431–439.
- [15] S. Zhang, X. Bui, Y. Fu, Magnetron-sputtered nc-TiC/a-C(AI) tough nanocomposite coatings, *Thin Solid Films* 467 (2004) 261–266.

- [16] O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O. Persson, H. Högberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering, *J. Cryst. Growth* 291 (2006) 290–300.
- [17] Q.M. Wang, W. Garkas, A.F. Rentería, C. Leyens, H.W. Lee, K.H. Kim, Oxidation behaviour of Ti–Al–C films composed mainly of a Ti<sub>2</sub>AlC phase, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2948–2955.
- [18] X. Pang, L. Shi, P. Wang, Y. Xia, W. Liu, Effects of Al incorporation on the mechanical and tribological properties of Ti-doped a-C:H films deposited by magnetron sputtering, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 771–775.
- [19] S. Limandri, C. Olivares, L. Rodriguez, G. Bernardi, S. Suárez, PIXE facility at Centro Atómico Bariloche, *Nucl. Instrum. Meth. B* 318 (2014) 47–50.
- [20] M. Mayer, SIMNRA, A simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, in: J.L. Duggan, I.L. Morgan (Eds.), *Proc. of the 15th ICAARI, AIP Conference Proceedings*, 475, 1999, p. 541.
- [21] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 181–188.
- [22] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [23] A. El Mel, B. Anglèraud, E. Gautron, A. Granier, P. Tessier, XPS study of the surface composition modification of nc-TiC/C nanocomposite films under in situ argon ion bombardment, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3982–3985.
- [24] P. Eklund, M. Beckers, J. Frodelius, H. Högberg, L. Hultman, Magnetron sputtering of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films from a compound target, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 1381–1388.
- [25] H. Ahn, S. Chizhik, A. Dubravin, V. Kazachenko, V. Popov, Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings, *Wear* 249 (2001) 617–625.
- [26] S. Magonov, V. Elings, M. Whangbo, Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy, *Surf. Sci.* 375 (1997) L385–L391.
- [27] R. Saha, W.D. Nix, Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, *Acta Mater.* 50 (2002) 23–38.
- [28] O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, T. Nyberg, U. Jansson, Deposition of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> epitaxial films by magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1066–1068.
- [29] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* 246 (2000) 1–11.
- [30] C.A. Charitidis, Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: a review, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 51–70.
- [31] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, J.C. Sánchez-Lopez, Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1662–1671.

## Anexo II

Artigo publicado com base no estudo das amostras do grupo Ti-Si-O-N.

Solar Energy 189 (2019) 318–324



Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/solener](http://www.elsevier.com/locate/solener)



### Effect of HMVF and LMVF layers thickness and annealing on the optical properties of Ti-Si-O-N films for mid-temperature solar thermal absorbers



Felipe S. Alencastro<sup>a</sup>, Braulio S. Archanjo<sup>b</sup>, Joyce R. Araujo<sup>b</sup>, Martín E. Mendoza<sup>b,c</sup>,  
Renata A. Simao<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>b</sup> Divisão de Metrologia de Materiais Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) Duque de Caxias, Brazil

<sup>c</sup> Grupo de Materiales Siderúrgicos, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Avenida Central del Norte 39-115, P.O. Box 150001, Boyacá, Colombia

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Solar selective coating  
Magnetron sputtering  
Nanostructured coating  
Thermal stability

#### ABSTRACT

Stability upon heat treatment of magnetron sputtered Ti-SiO<sub>2</sub> solar-absorbing cermet thin films was studied via TEM and XPS. The films, produced using Ti and SiO<sub>2</sub> targets, consists of an infrared-reflective metallic base layer (or metallic substrate), two cermet solar-absorbing layers – one with a high metal volume fraction (HMVF) and another with low metal volume fraction (LMVF) – and a SiO<sub>2</sub> anti-reflective layer. The HMVF layer was composed of nanometric Ti crystals embedded on an amorphous Ti-Si-O matrix, whereas the LMVF layer consisted only of an amorphous Ti-Si-O matrix. The influence of the base layer metal and both cermet layer thicknesses on the solar absorbance ( $\alpha$ ) and thermal emittance ( $\epsilon$ ) was studied. Films reached a  $\alpha/\epsilon$  ratio of 43.0. HMVF layer thickness had a strong influence over thermal emittance, while LMVF layer had more influence over solar absorbance. Thermal stability was tested for selected samples, indicating that films exhibit resistance up to at least 300 °C on air. Reasons for this stability are related either to the formation of a Ti-Si barrier layer for vacuum treated samples or to the further oxidation of the film for the samples treated on air.

#### 1. Introduction

Nowadays, the harvesting of solar energy is done, mainly, in two different fronts: photovoltaic cells and photothermal collectors. The former directly converts solar radiation into electricity via the photoelectric effect, and the latter transforms the radiation into heat, which can be used for heating purposes or to generate electricity in a thermoelectric way. Since the efficiency of a photothermic systems increase with temperature, it is desired that the solar thermal collector should absorb the most solar radiation while emitting the least infrared thermal radiation, in order to maximize the energy balance and, thus, the collector temperature.

Solar selective coatings are used on solar collectors to enhance their optical properties and increase their efficiency. Ideally, a spectrally selective coating must have a high absorbance in the solar wavelength range ( $\alpha_s$ ) and a low emittance in the thermal range ( $\epsilon_t$ ) (Qiu et al., 2019; Ye et al., 2019); the latter implies that the coating should present a low absorbance in the thermal range. Moreover, the efficiency of the collector can be measured via the  $\alpha_s/\epsilon_t$  ratio: the higher its value, more solar radiation the coating absorbs losing the least energy through

thermal radiation (Orel and Gunde, 2000; Pasquetti and Papini, 1978). In order to maximize the efficiency, the desired cutoff between the two absorbance regimes should be around  $\lambda = 2500$  nm (Farooq et al., 1998; Schüler et al., 2000; Signore et al., 2011; Xue et al., 2014).

A broadly used structure for solar selective films is the multilayer cermet arrangement, involving two or more ceramic-metal (cermet) composite layers consisting of metallic particles dispersed over a ceramic matrix. Better optical properties are being observed for films composed of 5 layers or more (Céspedes et al., 2014; Kennedy, 2002; Xue et al., 2013). On top of the metallic substrate several cermet layers are deposited with gradually decreasing metal volume fractions, finished by an anti-reflective (AR) transparent ceramic layer (AL-Rjoub et al., 2018; Li et al., 2019; Dan et al., 2018; Elsheikh et al., 2019; Mellor et al., 2018; Pasquetti and Papini, 1978). In theory, the cermet layers with decreasing metal content should present lower refractive index differences between each adjacent pair of layers, reducing the reflectance of each interface and improving the overall solar absorbance of the film. Besides, the thickness of each layer should be optimal to cause destructive interference between the light reflected on each interface. Finally, the metallic particles on those layers should be small

\* Corresponding author at: PEMM-COPPE – UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco F, Av. Horácio Macedo, 2030, 21941-598 Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

E-mail address: [renata@metalmat.ufrj.br](mailto:renata@metalmat.ufrj.br) (R.A. Simao).

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.084>

Received 28 November 2018; Received in revised form 28 May 2019; Accepted 27 July 2019  
0038-092X/ © 2019 International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

enough to be transparent to infrared radiation, allowing the long-wavelength light to be transmitted through the dielectric matrix and be reflected on the metallic layer, decreasing the films thermal emittance. The contemporary tendency is to deposit a set of several layers, aiming to reduce reflectance and increase destructive interference. Numerous studies are being done in the simulation of these tandem configurations.

Similarly, a possible design for cermet systems is a double-layer cermet structure, using only two absorbing cermet layers, deposited on a reflective metallic substrate. The first layer above the substrate should present a high metal volume fraction (HMFV), whereas the second should exhibit a lower metallic content (LMVF, low metal volume fraction). On top of the cermet layers is often deposited an antireflective layer, since the refractive index of cermet films is usually high (Dan et al., 2018; Kennedy, 2002). Xue et al. (2014) suggest that increasing the thickness of the HMFV layer leads to the appearance of an interference peak close to 1 μm, while increasing LMVF layer thickness leads to a red shift of the cutoff limit.

The aim of this paper is to produce a simple thermally stable double-layer cermet solar selective coating based on two materials, which are largely available by a reasonable price, and study the influence of cermet layers thicknesses on the solar absorbance and thermal emittance of double-layer cermet solar selective coating. The objective is to produce a film made with few affordable materials and layers, making the process cheaper in order to, in the future, be applicable to low-investment regions. This way, at first the optical properties of the layers will be presented, as well as the films thermal stability and the effect of different base metals on the optical properties. Afterwards, the results will be explained in base of the morphological analysis by TEM and chemical examination by XPS.

2. Experimental

Double-layered cermet Ti/SiO<sub>2</sub> coatings were deposited using an Orion 5 magnetron sputtering system (AJA Int.). Films were deposited from a Ti target (purity of 99.99%) connected to a DC power source and a SiO<sub>2</sub> target (purity of 99.99%) coupled to a RF power source. Both targets have a diameter of 2". Targets were mounted on magnetron sputtering guns facing the substrate holder, positioned 17 cm apart.

The base pressure of the vacuum chamber was lower than 4.0 × 10<sup>-6</sup> Pa to all samples, using a turbomolecular pump (TC110, Pfeiffer). Depositions were carried out on an atmosphere with a constant mixture of Ar and N (purity of 99.99%, flow of 10 sccm and 0.1 sccm, respectively) resulting in a working pressure of 2.7 × 10<sup>-1</sup> Pa.

Different kinds of substrates were used: glass microscope slides coated with a 300 nm-thick titanium reflective layer, commercially pure copper sheets and stainless steel (SS) plates. Substrates were rinsed with isopropyl alcohol and RF-sputtered with a -300 V bias for 30 min to remove residual surface contamination. Metallic samples were polished and sputter-etched by argon before deposition. Titanium was chosen as a reflective layer, in the case of films deposited on glass, because this element constitutes the cermet layers as well, meaning we could use the same metallic target employed on the subsequent layers.

Deposition rates for all constituents were determined by a quartz crystal microbalance and later used to determine the deposition time for each layer. Thickness of HMFV layer ranged between 25 and 150 nm, and LMVF layer thickness ranged between 25 and 100 nm. Deposition times were changed in order to achieve the expected thicknesses. Ti and SiO<sub>2</sub> target powers were adjusted to produce films with 70%v Ti on the HMFV layer and 40%v Ti on the LMVF layer. A final 30 nm-thick antireflective (AR) SiO<sub>2</sub> layer was deposited with 200 W power applied to the SiO<sub>2</sub> target.

Reflectance spectra for all samples were obtained from UV-Vis and FTIR spectroscopy. Solar absorptance (α<sub>s</sub>) values were calculated by integrating the measured reflectance values (ρ, obtained by UV-Vis and FTIR calibrated with an aluminum mirror reference) and the AM1.5G

solar irradiance spectrum (S<sub>i</sub>) over the 200 nm–25 μm wavelength (λ) range, according to Eq. (1) (Duffie and Beckman, 1974). The same was done for thermal emittance (ε<sub>t</sub>), using the black body irradiance spectrum at 373 K (ε<sub>b373</sub>), as shown in Eq. (2) (Duffie and Beckman, 1974).

$$\alpha_s = \frac{\int_{0.2\mu m}^{25\mu m} S_i(\lambda)[1 - \rho(\lambda)]d\lambda}{\int_{0.2\mu m}^{25\mu m} S_i(\lambda)d\lambda} \tag{1}$$

$$\epsilon_t = \frac{\int_{0.2\mu m}^{25\mu m} \epsilon_{b373}(\lambda)[1 - \rho(\lambda)]d\lambda}{\int_{0.2\mu m}^{25\mu m} \epsilon_{b373}(\lambda)d\lambda} \tag{2}$$

Samples were prepared for transmission electron microscopy (TEM) observations by focused ion beam (FIB) milling in a Nova Nanolab Dual Beam 600 (FEI Company) microscope and analyzed in a Cs corrected transmission electron microscope Titan 80/300 (FEI Company). Thicknesses of all layers were measured by TEM. The crystalline structure of the cermet layers was observed by selected area electron diffraction (SAED) analysis.

Optical properties of the films were characterized by FTIR (Nicolet 6700, Thermo Scientific) and UV-Vis (Evolution 300, Thermo Scientific) spectroscopy, with a combined wavelength range ranging between 0.2 and 25 μm.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) depth profile was used to provide the elemental composition of the Ti-Si-O-N film. The instrument used was an Escapulus P System, Omicron NanoScience-Oxford Instruments, with a monochromatic aluminum X-ray source (Kα = 1486.7 eV) operated at 15 kV and 20 mA emission. The analysis area on the sample was approximately 2 mm in diameter. XPS spectra were acquired using analyzer pass energy of 160 eV, 1.0 step and 0.25 s dwell per step. An Omicron NanoScience Fig-05 ion gun was used to sputter the samples with Ar+ ions at beam energy of 3.5 KeV and 40° incidence angle from the surface normal, rastered over an area of approximately 4 mm × 4 mm on the sample. The beam current measured using a Fluke ammeter was approximately 4 μA.

Thermal stability of coatings was studied by annealing the samples in a vacuum furnace (4.0 × 10<sup>-6</sup> Pa) and in an atmospheric furnace, both at 300 °C for 5 h. Vacuum and atmospheric annealing were done with a 30 min ramp-up time, from room temperature (25 °C) to 300 °C, and cooling down the sample back to room temperature freely. In total, samples were evaluated in conditions as-deposited, shelf-aged (1 year at room temperature, 50% relative humidity) and heat-treated in vacuum and atmosphere.

3. Results and discussion

3.1. Optical properties

The calculated values of α<sub>s</sub> and ε<sub>t</sub> for films deposited on glass substrates coated with a titanium layer are presented in Table 1. Thickness was calibrated using a quartz balance and was checked by Transmission Electron Microscopy (TEM) cross-section images. Measured and

Table 1  
Calculated values of α<sub>s</sub> and ε<sub>t</sub> for films deposited on glass substrates coated with a titanium layer.

Sample identification	Base metal	Thickness (nm)		α <sub>s</sub>	ε <sub>t</sub>	α <sub>s</sub> /ε <sub>t</sub>
		HMFV	LMVF			
25-25-Ti	Ti	25	25	0.73	0.17	4.3
25-50-Ti	Ti	25	50	0.84	0.16	5.3
25-75-Ti	Ti	25	75	0.88	0.18	4.9
25-100-Ti	Ti	25	100	0.86	0.21	4.1
50-50-Ti	Ti	50	50	0.83	0.22	3.8
100-50-Ti	Ti	100	50	0.83	0.22	3.8
150-50-Ti	Ti	150	50	0.84	0.27	3.1

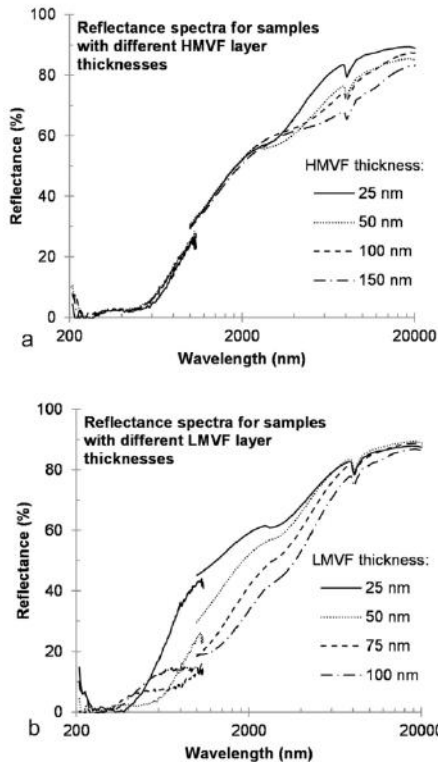


Fig. 1. (a) Reflectance spectra of samples with a constant LMVF layer thickness of 50 nm, varying HMVF layer thickness. Samples were deposited over titanium substrates. (b) Reflectance spectra of samples with a constant HMVF layer thickness of 50 nm, varying LMVF layer thickness. Samples were deposited over titanium substrates.

expected thicknesses were found to be the same, within the experimental error.

Comparing the presented values, it can be seen that LMVF layer thickness has a strong influence over  $\alpha_s$ , whereas HMVF layer thickness has a greater effect over  $\epsilon_t$ . When maintaining LMVF layer thickness constant and varying HMVF thickness,  $\alpha_s$  remains approximately constant while  $\epsilon_t$  changes; on the other hand, keeping HMVF layer thickness constant while analyzing LMVF thickness effect, it is seen that  $\alpha_s$  varies, whereas  $\epsilon_t$  remains approximately unchanged. Fig. 1a and b shows reflectance spectra of different samples varying only HMVF and LMVF layer thicknesses, respectively. A close observation of Fig. 1a reveals that the variation of HMVF thickness has no effect over the reflectance on the solar radiation range, indicating that this layer is completely opaque to light with lower wavelengths – otherwise, beams would be transmitted through it and their intensity would be attenuated in accordance with layer thickness, resulting in different reflectance spectra for various thicknesses.

Similar results were observed by Xue et al. (2014), where the effects of thicknesses and metal volume fractions of HMVF and LMVF layers on the optical properties of  $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  cermet coatings were studied. The authors found, experimentally and through simulations, that an increase on either the HMVF or the LMVF thickness leads to a redshift of the cutoff wavelength. As the cutoff shifts to a higher wavelength, both solar absorptance and thermal emittance go through an optimal condition and worsen again. This phenomenon is also observed in our samples by varying the LMVF layer thickness (Fig. 1b); nonetheless,

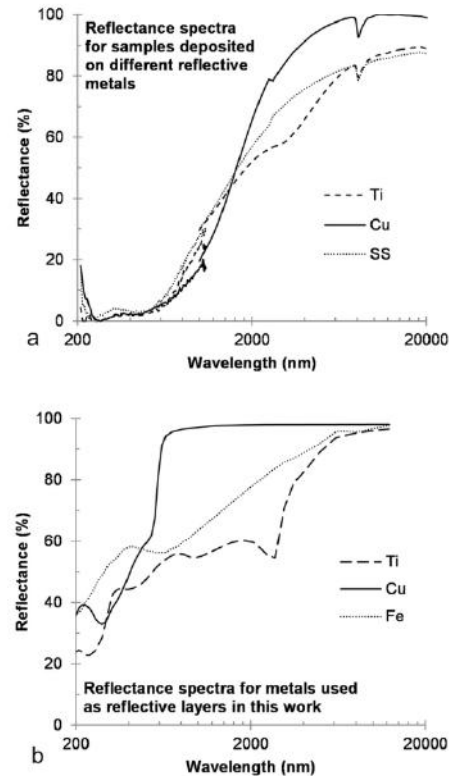


Fig. 2. (a) Reflectance spectra of samples with HMVF and LMVF layer thicknesses of 25 and 50 nm, respectively, varying the substrate metal. (b) Reflectance spectra of the different metals used as substrates on this work.

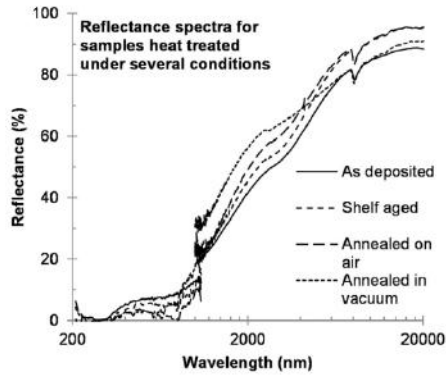
when altering the HMVF layer thickness, we can only observe a shift in the reflectance spectra for wavelengths higher than 2000 nm, which puts the optimal condition for the HMVF layer thickness in the lower end of our test window. On the other hand, Ning et al. (2017) found that a change of LMVF layer thickness impacts on the cutoff wavelength, while varying HMVF layer thickness has little effect on the regime transition.

Furthermore, both HMVF and LMVF layers should be transparent to thermal radiation in a perfect cermet structure. However, it can be noted that both layers have some influence over the reflectance in the infrared range, indicating that they should be further refined in future studies. In order to check the influence of the substrate on the optical properties of the samples, films were deposited on Cu, SS and Ti substrates. Fig. 2a compares the reflectance spectra of samples deposited on Cu, SS and Ti, where it can be seen that the base metal affects the reflectance on the IR wavelength range. Films deposited on copper substrates exhibited lower thermal emittances in comparison with the other samples (Table 2). In fact, comparing these spectra to the reflectance spectra for Ti, Cu and Fe (Weber, 2003) (presented in Fig. 2b) it can be argued that films are rather transparent to IR radiation, since deposited samples reflectance are similar among each other in the UV–Vis region and differ in the IR range, in the same fashion as their base metals spectra do.

Annealed samples presented a slight blue-shift on the cutoff wavelength in reference to as-deposited condition, fact that was also observed for the shelf-aged samples (Fig. 3). Additionally, vacuum-annealed samples presented a decrease in the reflectance at higher

**Table 2**  
Calculated values of  $\alpha_s$  and  $\epsilon_t$  for films deposited on different substrates.

Sample identification	Base metal	Thickness (nm)		$\alpha_s$	$\epsilon_t$	$\alpha_s/\epsilon_t$
		HMVF	LMVF			
25-50-Ti	Ti	25	50	0.84	0.16	5.3
25-50-SS	SS	25	50	0.82	0.15	5.5
25-50-Cu	Cu	25	50	0.85	0.02	42.5
25-75-Ti	Ti	25	75	0.88	0.18	4.9
25-75-Cu	Cu	25	75	0.86	0.02	43.0



**Fig. 3.** Reflectance spectra of sample 50-50-Ti as deposited, shelf aged and heat-treated at 300 °C for 5 h on vacuum and atmosphere.

**Table 3**  
Calculated values of  $\alpha_s$  and  $\epsilon_t$  for 25-75-Ti sample aged in different conditions.

Condition	$\alpha_s$	$\epsilon_t$	$\alpha_s/\epsilon_t$
As-deposited	0.88	0.18	4.9
Shelf-aged	0.89	0.09	9.4
Annealed (air)	0.90	0.09	10.1
Annealed (vacuum)	0.86	0.14	6.0

wavelengths (above 2000 nm), in comparison to air-annealed condition. It can be seen in Table 3 that shelf-aging alone had a positive impact on the optical properties of sample 25-75-Ti, decreasing its emittance while slightly increasing its absorptance. Moreover, annealing the sample on air slightly decreased thermal emittance while maintaining the absorptance values high. On the other hand, annealing

in vacuum slightly decreased the absorbance and increased the emittance, which will be further discussed ahead.

**3.2. TEM analysis**

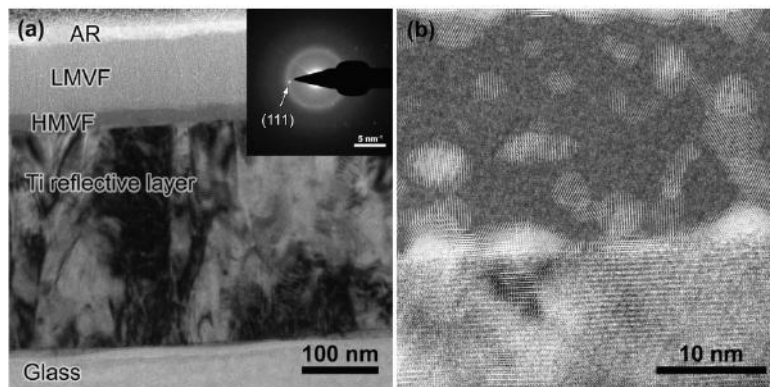
Fig. 4a shows a bright field image of the cross section structure of the as-deposited 25-100-Ti bilayer solar absorber. Since the composition of each cermet layer was kept constant throughout all the samples and considering that the microstructure of the layers was constant through their depth, microstructural observations made for this sample reflect the structure of all deposited samples.

SAED pattern was obtained for HMVF layer (inset in Fig. 4a). It can be seen that there are diffraction spots, which correspond to titanium (1 1 1) reflection (Fujishiro and Gegel, 1968), along with an amorphous halo. It can be argued that the SAED pattern corresponds to a structure of crystalline Ti and amorphous Ti-Si-O phases. SAED on the LMVF layer did not produce any diffraction spots, revealing only an amorphous halo (result not shown).

Moreover, high resolution (HRTEM) images were obtained and processed via Fast Fourier Transform (FFT) analysis. Fig. 5b shows a typical HRTEM image of the Ti reflective layer alongside with HMVF layer. FFT bright spots distances match metallic Ti d-spacings and agree with the ones measured by electron diffraction. By isolating those bright spots, doing an inverse FFT and, finally, overlaying them to the HRTEM image, we were able to create images highlighting all the areas which present a periodic pattern structure. It clearly shows the presence of nanometric titanium clusters dispersed over a Ti-Si-O amorphous matrix on the HMVF layer. The same analysis carried out on the LMVF layer did not reveal any spots on the FFT spectrum. The mean diameter of the Ti nanometric clusters on the HMVF layer was determined to be  $(3 \pm 1)$  nm ( $n = 42$ ), in accordance to cermet metallic particle sizes found in the literature (Niklasson and Granqvist, 1984).

The morphology of the antireflective layer is observed to be amorphous, and heat treatment in air did not affect the general profile of the layers. On the other hand, samples treated in vacuum presented dark spots on the antireflective layer, which will be further discussed on the XPS analysis. Moreover, after heat treatment, this layer presented a much higher roughness and thickness, indicating that some segregation is occurring.

Based on the observed microstructure of both composite layers, we could argue that LMVF layer in fact does not present a crystalline cermet structure; instead, it is composed of Ti and Si oxynitrate in an amorphous solid solution phase, since we found no crystalline phases or any phase segregation, while increasing the amount of metallic titanium on the film (HMVF) induces titanium crystalline nanocluster formation.



**Fig. 4.** TEM analysis of the 25-100-Ti solar absorber. (a) The image shows all the layers of the 25-100-Ti solar adsorber including glass substrate, titanium reflective layer, HMVF, LMVF and AR. The inset shows an SAED pattern of the HMVF layer. The (1 1 1) reflection at 2.3 Å of the metallic Ti is arrowed. (b) HRTEM image of the Ti reflective layer and HMVF interface. The atomic planes are highlighted as guides to eyes.



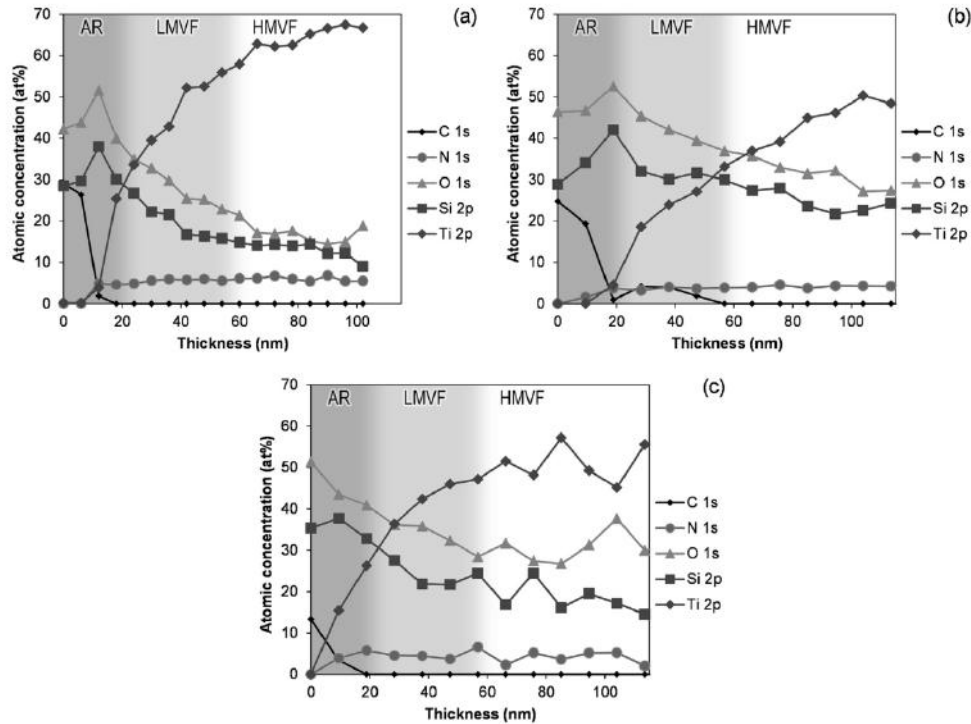


Fig. 5. XPS depth profile analyses for films: (a) before heat-treatment; (b) heat-treated on air at 300 °C for 5 h; (c) heat-treated on vacuum at 300 °C for 5 h.

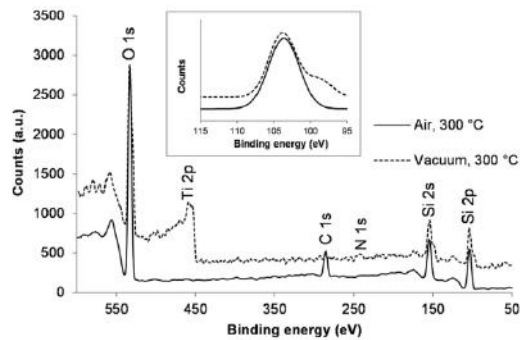


Fig. 6. XPS spectrum of the surface of the samples treated in air and vacuum after the first sputtering. Inset shows the fitting of the Si 2p peak, showing the SiO<sub>x</sub> peak at 105.8 eV present for both samples and the low energy peak related to TiSi at 100.8 eV only for samples treated in vacuum.

3.3. XPS analysis

XPS depth profile analyses of films, before and after heat treatment, are presented in Fig. 5. It can be observed that after the removal of the first adsorbed carbon contamination layer, shelf-aged films presented an antireflective layer composition of 52 at% oxygen, 38 at% silicon, 4 at% titanium and 5 at% nitrogen. Nitrogen is observed in almost the same amount throughout the film. Titanium amount increases to approximately 45 at% on LMVF layer, further increasing to 65 at% on the HMVF layer. In this layer, silicon and oxygen amounts reach approximately 10 and 15 at%, respectively, indicating the formation of an

oxygen-poor silicon oxide. The atomic content profile for silicon and oxygen changes very little after annealing the sample at 300 °C in air. It is observed that oxygen content remains relatively unchanged (between 30 at% and 40 at%) through LMVF and HMVF layers. Carbon amounts reach around 5 at% in LMVF layer; this analysis indicates that oxygen permeated through the antireflective coating layer into the film during annealing and carbon could only incorporate in the outer layers. Regarding the sample heat-treated on air, atmospheric oxygen may have diffused into the sample as the oxygen content increased both for LMVF and HMVF layers. Quantification of the silicon 2p indicates that for the air treated samples, silicon is fully oxidized while a fifth of the silicon is in the non-oxidized state for the vacuum treated sample. Furthermore, an increase in carbon amount with thermal treatment is observed on the surface only for the air treated sample.

Analyzing samples annealed in vacuum, the measured profile changes significantly for the outmost layers, when compared to the profile observed for untreated samples. Titanium content increases after the first sputtering (10 nm), and high-resolution peak shift analysis of Si 2p suggests that a Ti-Si compound is formed within the first 10 nm surface (Fig. 6). This compound may correspond to the dark spots observed close to the surface, via TEM. Titanium likely segregated from the cermet layers outwards, forming nanometric Ti-Si clusters inside the SiO<sub>2</sub> layer. This is corroborated by the oxygen profile analysis: for vacuum treated samples, a higher oxygen concentration is observed close to the titanium substrate, suggesting that it has diffused inwards partially reducing silicon.

3.4. Discussion

Niklasson and Granqvist (1984) reported on the formation of an amorphous matrix on cermet films. In this work, silicon, oxygen and

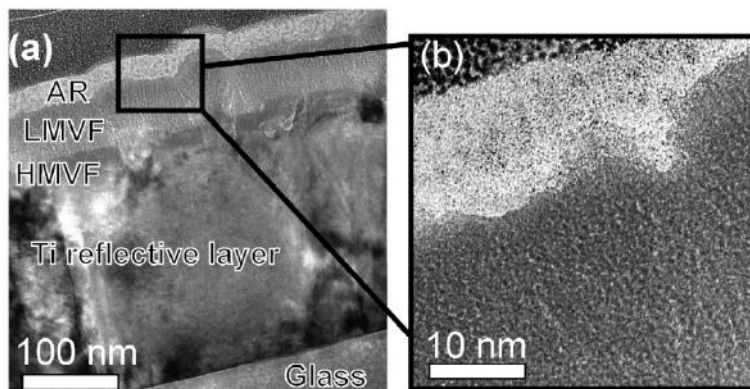


Fig. 7. . TEM analysis of the 25-100-Ti sample heat-treated on vacuum at 300 °C for 5 h: (a) overview of all the deposited layers over glass; (b) detail of the interface between antireflective and LMVF layers.

titanium formed an amorphous matrix with embedded titanium nanoparticles. A layer with lower titanium content did not show any crystalline particles, only an amorphous Ti-Si-O matrix. Moreover, since the antireflective silicon dioxide layer was grown over an amorphous Ti-Si-O layer, its structure is also amorphous. Similar results were also observed for Al-O-N sputtered thin films (Musil et al., 2012).

Upon annealing in air, no further crystallization was observed. Composition profiles by XPS of the air-annealed sample was very similar to the one observed for the as-deposited condition.

Vacuum annealing led to a very different profile. Small dark clusters (diameters lower than 5 nm) were observed by TEM within the AR layer inducing an increase in surface roughness (Fig. 7). These clusters may be related to the formation of a Ti-Si intermetallic compound. Furthermore, the presence of dissolved titanium on the matrix may have enhanced the thermal stability of the metallic nanoparticles, since titanium is less likely to dissolve onto a Ti-rich matrix.

Chambers et al. (1987) stated that an intermetallic compound TiSi is a good barrier against diffusion and self-limits its growth. Since no external oxygen was present during the heat treatment of the sample when in vacuum, Ti and Si could be able to bond to each other and form this compound, instead of being oxidized. Comparing XPS and optical results for the vacuum heat treated sample, it is clear that the titanium diffusion from the HMVF layer towards the surface decreased the reflectance on the infrared region (compared to the shelf-aged condition), increasing the metallic content of this layer, thus altering its optical properties. Nonetheless, both shelf aging and heat treatment on air slightly increased the infrared reflectance relative to the as-deposited sample.

#### 4. Conclusion

Spectrally selective solar surfaces were deposited via magnetron sputtering combining Ti and SiO<sub>2</sub>. It was noted that HMVF layer thickness has a greater influence over the reflectance on the IR range, whereas LMVF layer causes a broader change on the reflectance spectra, with a more pronounced effect on the solar radiation range.

The base metal had a strong impact over the emittance of samples, Cu being the optimal choice, with thermal emittance values as low as 0.02.

HRTEM analysis of HMVF layer revealed nanosized clusters of Ti (mean diameter of 2.5 nm) embedded on an amorphous matrix, whereas LMVF layer, where titanium content is lower, crystalline particles were found.

Heat treatment did not substantially alter the optical properties of the layers but oxidation had a small positive impact on the optical

absorbance and emittance. Vacuum annealing increased the metallic content of the outmost layer, which negatively impacted on the optical properties. Heating in atmosphere, on the other hand, had no effect on the metallic content of this layer.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES and CNPq Brazilian funding agencies and Petrobrás for the financial support. The authors also thank Geronimo Perez and Carlos Alberto Senna for preparing the samples for TEM analyses.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.084>.

#### References

- Al-Rjoub, A., Rebouta, L., Costa, P., et al., 2018. A design of selective solar absorber for high temperature applications. *Sol. Energy* 172, 177–183.
- Céspedes, E., Wirz, M., Sánchez-García, J., et al., 2014. Novel Mo-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based selective coating for high temperature concentrating solar power applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 122, 217–225.
- Chambers, S., Hill, D., Xu, F., et al., 1987. Silicide formation at the Ti/Si(111) interface: diffusion parameters and behavior at elevated temperatures. *Phys. Rev. B* 35, 634–640.
- Dan, A., Chattopadhyay, K., Barshilia, H., et al., 2018. Shifting of the absorption edge in TiB<sub>2</sub>/TiB(N)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> solar selective coating for enhanced photothermal conversion. *Sol. Energy* 173, 192–200.
- Duffie, J., Beckman, W., 1974. *Solar Energy Thermal Processes*. Wiley-Interscience, New York.
- Elsheikh, A., Sharshir, S., Ali, M., et al., 2019. Thin film technology for solar steam generation: a new dawn. *Sol. Energy* 177, 561–575.
- Farooq, M., Green, A., Hutchins, M., 1998. High performance sputtered Ni:SiO<sub>2</sub> composite solar absorber surfaces. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54, 67–73.
- Fujishiro, S., Gegel, H., 1968. Calculated zone axes and the standard electron diffraction patterns for titanium. *J. Less-Common Met.* 14, 467–471.
- Kennedy, C., 2002. Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials. National Renewable Energy Laboratory, Colorado.
- Li, C., Sari, F., Ting, J., 2019. Reactive magnetron sputter-deposited TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> multilayered solar selective coatings. *Sol. Energy* 181, 178–186.
- Mellor, A., Alvarez, D., Guarracino, I., et al., 2018. Roadmap for the next-generation of hybrid photovoltaic-thermal solar energy collectors. *Sol. Energy* 174, 386–398.
- Musil, J., Jilek, R., Meissner, M., et al., 2012. Two-phase single layer Al-O-N nanocomposite films with enhanced resistance to cracking. *Surf. Coat. Technol.* 206, 4230–4234.
- Niklasson, G., Granqvist, C., 1984. Optical properties and solar selectivity of coevaporated CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films. *J. Appl. Phys.* 55, 3382–3410.
- Ning, Y., Wang, W., Sun, Y., et al., 2017. Tuning of reflectance transition position of AlN cermet solar selective absorbing coating by simulating. *Infrared Phys. Technol.* 80, 65–70.
- Orel, Z., Gunde, M., 2000. Spectral selectivity of black and green painted surfaces. *Sol.*

- Energy Mater. Sol. Cells 61, 445–450.
- Pasquetti, R., Papini, F., 1978. Thermal conversion of solar radiation. Sol. Energy 21, 129–138.
- Qiu, X., Gao, X., Zhou, T., et al., 2019. Structure, thermal stability and chromaticity investigation of TiB<sub>2</sub> based high temperature solar selective absorbing coatings. Sol. Energy 181, 88–94.
- Schüler, 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. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 60, 295–307.
- Signore, M., Sytchkova, S., Rizzo, A., 2011. Sputtering deposition and characterization of tandem absorbers for photo-thermal systems operating at mid temperature. Opt. Mater. 34, 292–297.
- Weber, M., 2003. Handbook of Optical Materials. CRC Press, California.
- Xue, Y., Wang, C., Wang, W., et al., 2013. Spectral properties and thermal stability of solar selective absorbing AlNi–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet coating. Sol. Energy 96, 113–118.
- Xue, Y., Wang, C., Sun, Y., et al., 2014. Effects of the LMVF and HMVF absorption layer thickness and metal volume fraction on optical properties of the MoSi<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective absorbing coating. Vacuum 104, 116–121.
- Ye, Q., Chen, M., Cai, W., 2019. Numerically investigating a wide-angle polarization-independent ultrabroadband solar selective absorber for high-efficiency solar thermal energy conversion. Sol. Energy 184, 489–496.