

Universidade Federal do Rio de Janeiro

FILMES FINOS DE TiC/Al PRODUZIDOS  
POR MAGNETRON SPUTTERING PARA  
APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Felipe Sampaio Alencastro

2012



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

# FILMES FINOS DE TiC/Al PRODUZIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Felipe Sampaio Alencastro

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora:

Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2012

FILMES FINOS DE TiC/Al PRODUZIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING PARA  
APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Felipe Sampaio Alencastro

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:

---

Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Carlos Alberto Achete, D.Sc.

---

Sérgio Alvaro de Souza Camargo Junior, D.Sc.

---

Emanuel Santos Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
FEVEREIRO de 2012

Alencastro, Felipe Sampaio

Filmes Finos de TiC/Al Produzidos por Magnetron Sputtering Para Aplicação em Coletores Solares/ Felipe Sampaio Alencastro. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

VI, 60 p. 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 59-60.

1. Superf cias Refletivas. 2. Filmes Finos Duros. 3. Magnetron Sputtering.

I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Filmes Finos de TiC/Al Produzidos por Magnetron Sputtering Para Aplicação em Coletores Solares

Felipe Sampaio Alencastro

Fevereiro/2012

Orientadora: Renata Antoun Simão

Curso: Engenharia de Materiais

Este trabalho trata da deposição de filmes finos refletivos de alta dureza para aplicação em coletores solares. Os filmes foram produzidos por *magnetron sputtering*, utilizando alvos de alumínio e carbeto de titânio, onde ambos os componentes são depositados concomitantemente sobre os substratos.

A deposição simultânea foi realizada através da rotação do suporte de substratos, que os imergia alternadamente nos plasmas dos diferentes alvos; a velocidade de rotação foi ajustada de forma a garantir que uma quantidade de material inferior a uma camada atômica fosse depositada a cada ciclo, possibilitando uma deposição homogênea dos componentes ao longo da espessura do filme.

Os filmes depositados foram analisados via microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de Raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, perfilometria de contato, nanodureza Berkovich, difração de Raios X rasantes e espectrometria na região do infravermelho e do ultravioleta/visível. Os resultados das análises apontam tendências inversas entre a reflectividade e a nanodureza de acordo com a variação da proporção Al/TiC, e sugerem que a combinação destes componentes apresenta propriedades satisfatórias à produção de superfícies refletivas solares.

*Palavras-chave:* Superfícies Refletivas, Magnetron Sputtering, Filmes Finos Duros.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

TiC/Al THIN FILMS PRODUCED BY MAGNETRON SPUTTERING FOR  
APPLICATION IN SOLAR COLLECTORS

Felipe Sampaio Alencastro

February/2012

Advisor: Renata Antoun Simão

Course: Materials Engineering

This work deals with the deposition of high hardness reflective thin films for solar collectors. Films were made via magnetron sputtering with aluminum and titanium carbide targets, and both components were deposited concomitantly on the substrates. The simultaneous deposition was performed by rotating the substrate holder, which immersed the samples alternately in the plasmas of both targets. The rotation speed was adjusted so that less than one atomic layer of material was deposited each cycle, ensuring a homogeneous deposition through the film.

The films were analyzed by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, contact profilometry, Berkovich nanohardness, X-ray diffraction and infrared and ultraviolet/visible light spectrometry. Analyses results show inverse tendencies between reflectivity and nanohardness, according to the Al/TiC ratio variation. Moreover, results imply that the combination of these compounds presents properties which are suitable to the production of reflective solar surfaces.

*Keywords:* Reflective Surfaces, Magnetron Sputtering, Hard Thin Films.

## Índice

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução.....                                                                               | 1  |
| 2. Objetivo do trabalho.....                                                                     | 3  |
| 3. Fundamentação teórica .....                                                                   | 4  |
| 3.1. Interação da radiação eletromagnética com o meio .....                                      | 4  |
| 3.1.1. Reflectância e reflectividade .....                                                       | 4  |
| 3.2. Superfícies refletivas .....                                                                | 5  |
| 3.2.1. Estabilidade química de superfícies refletivas.....                                       | 6  |
| 3.3. Radiação Solar.....                                                                         | 6  |
| 3.4. Deposição por <i>sputtering</i> .....                                                       | 7  |
| 3.4.1. <i>Sputtering</i> DC.....                                                                 | 7  |
| 3.4.2. <i>Sputtering</i> RF .....                                                                | 8  |
| 3.4.2.1. Potencial de autopolarização .....                                                      | 8  |
| 3.4.3. <i>Magnetron sputtering</i> .....                                                         | 9  |
| 4. Revisão bibliográfica.....                                                                    | 10 |
| 5. Materiais e métodos.....                                                                      | 13 |
| 5.1. Sistema de deposição .....                                                                  | 13 |
| 5.1.1. Distância alvo-substrato .....                                                            | 14 |
| 5.2. Deposição dos filmes .....                                                                  | 14 |
| 5.3. Substratos.....                                                                             | 15 |
| 5.3.1. Limpeza dos substratos.....                                                               | 15 |
| 5.4. Envelhecimento em estufa .....                                                              | 16 |
| 5.5. Caracterização dos filmes .....                                                             | 16 |
| 5.5.1. Perfilometria de contato.....                                                             | 16 |
| 5.5.2. Espectroscopia no ultravioleta e visível (UVVis) .....                                    | 17 |
| 5.5.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....                                               | 18 |
| 5.5.4. Nanodureza Berkovich .....                                                                | 18 |
| 5.5.5. Difração de Raios X com ângulo rasante (DRX) .....                                        | 19 |
| 5.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com corte por feixe de íons<br>focalizado ..... | 20 |
| 5.5.6.1. Feixe de íons focalizado ( <i>Focused Ion Beam</i> – FIB) .....                         | 21 |
| 5.5.7. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....                                          | 22 |
| 5.5.8. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....                                         | 23 |
| 5.5.9. Microscopia de força atômica (AFM) .....                                                  | 24 |
| 6. Resultados e discussão .....                                                                  | 26 |
| 6.1. Nomenclatura das amostras.....                                                              | 26 |

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2. Determinação da taxa de deposição concomitante de Al e TiC .....                                                            | 26 |
| 6.3. Determinação da reflectividade das amostras .....                                                                           | 28 |
| 6.3.1. Reflectividade na região do ultravioleta e visível (UUVVis) .....                                                         | 28 |
| 6.3.1.1. Reflectividade .....                                                                                                    | 30 |
| 6.3.1.2. Reflectividade solar.....                                                                                               | 33 |
| 6.3.1.3. Análise do efeito da variação das potências nas propriedades ópticas no ultravioleta/visível .....                      | 36 |
| 6.3.2. Reflectividade na região do infravermelho .....                                                                           | 37 |
| 6.3.2.1. Análise do efeito da variação das potências na reflectividade no infravermelho.....                                     | 39 |
| 6.4. Nanodureza Berkovich .....                                                                                                  | 40 |
| 6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                                                                              | 42 |
| 6.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....                                                                            | 44 |
| 6.6.1. Mapas de EDS .....                                                                                                        | 47 |
| 6.7. Análise cristalográfica das amostras .....                                                                                  | 50 |
| 6.7.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons ....                                                   | 50 |
| 6.7.2. Difração de Raios X (DRX).....                                                                                            | 51 |
| 6.7.3. Correlação entre os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e difração de Raios X ..... | 52 |
| 6.8. Microscopia de força atômica (AFM) .....                                                                                    | 53 |
| 7. Conclusões.....                                                                                                               | 58 |
| 8. Referências bibliográficas .....                                                                                              | 59 |



## 1. Introdução

A conversão de energia luminosa solar para energia elétrica, atualmente, é feita por diversos modos. Uma das vertentes é a produção de energia por via fototérmica, onde um fluido é aquecido pela radiação solar, gerando energia cinética que, posteriormente, é convertida em energia elétrica.

O aquecimento do fluido é realizado por coletores solares – superfícies de alta absorção luminosa que transformam a radiação solar em energia térmica, levando ao seu aquecimento. O fluido, em contato com o interior desta superfície, se aquece por condução térmica, gerando assim um movimento convectivo que provoca seu fluxo.

Além da superfície de alta absorção – idealmente uma superfície seletiva – o coletor solar é composto também por um sistema de concentração de luz, chamado de concentrador solar, que consiste em uma série de espelhos posicionados de modo a focalizar a maior quantidade possível de radiação solar sobre a superfície absorptiva. O presente trabalho trata da produção destes espelhos.

Espelhos para utilização em coletores solares devem apresentar uma alta reflectividade, para que transmitam a maior quantidade possível de radiação solar ao sistema, aumentando assim a eficiência do coletor. Ademais, eles devem ter elevada resistência mecânica superficial para resistir às condições erosivas do ambiente, como poeira e areia carregadas pelo vento.

Experimentos preliminares indicaram que é possível produzir filmes finos de alta reflectividade por *magnetron sputtering* utilizando carbeto de titânio (TiC) em substratos de vidro. Contudo, a deposição destes filmes só é possível a baixas potências, pois eles apresentam uma tensão interna muito elevada, o que acarreta em uma baixa adesão ao substrato, causando seu deslocamento.

Era esperado que a adição de alumínio aos constituintes do TiC reduzisse a tensão interna dos filmes, contornando o problema do deslocamento por falta de adesão. Com base nisto, este trabalho buscou a deposição concomitante de TiC (com corrente RF) e alumínio (com corrente DC), visando a produção de filmes finos que

apresentassem alta reflectividade combinada com valores elevados de dureza e boa adesão ao substrato.

## **2. Objetivo do trabalho**

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma técnica viável para a produção de superfícies refletivas solares com boas propriedades mecânicas, via *magnetron sputtering*, utilizando para tal um sistema de deposição previamente desenvolvido no Laboratório de Superfície e Filmes Finos do PEMM/COPPE.

Como objetivo secundário, pretende-se estabelecer uma relação entre os parâmetros de deposição e a microestrutura formada no filme – as fases presentes e a distribuição delas – para a melhor compreensão de suas propriedades.

### **3. Fundamentação teórica**

#### **3.1. Interação da radiação eletromagnética com o meio**

A radiação eletromagnética é definida como uma forma de energia que se propaga pelo espaço à velocidade da luz, apresentando um comportamento ondulatório. Esta radiação pode interagir com o meio por onde ela se propaga, sendo esta interação dependente da frequência (ou do comprimento de onda) da radiação e das propriedades do meio.

A interação da radiação com um meio é dada de três formas: ela pode ser absorvida (A), transmitida (T) ou refletida (R) pelo meio, sendo o somatório da intensidade destas componentes igual à intensidade da radiação incidente (I):

$$I = A + R + T \text{ (Eq. 3.1) (adaptado de DUFFIE, 1974)}$$

Estas três formas de interação são dependentes de propriedades do meio, chamadas absorvidade ( $\alpha$ ), reflectividade ( $\rho$ ) e transmissividade ( $\tau$ ), relacionadas entre si como na equação 3.2:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \text{ (Eq. 3.2) (adaptado de DUFFIE, 1974)}$$

Como os filmes produzidos neste trabalho são suficientemente espessos e opacos, pode-se dizer que sua transmissividade é nula, resultando em:

$$\alpha + \rho = 1 \text{ (Eq. 3.3)}$$

##### **3.1.1. Reflectância e reflectividade**

A diferença entre os termos reflectividade e reflectância é simplesmente uma questão de definição: a reflectividade é um valor aplicável a objetos espessos ou

opacos, equivalente à fração da energia incidente que é refletida em sua superfície, ao passo que a reflectância é utilizada para caracterizar filmes finos transparentes ou semitransparentes, onde o fenômeno de interferência de ondas eletromagnéticas pode afetar os resultados (CIE 017.4-1987). Como neste trabalho os filmes depositados são opacos o suficiente para evitar reflexões nas superfícies internas, o correto é empregar o termo *reflectividade*.

### 3.2. Superfícies refletivas

Uma superfície refletiva deve apresentar a maior eficiência possível na reflexão luminosa, idealmente exibindo valores nulos de absorção e transmissão. A figura 3.1 traz os valores percentuais de reflectividade de alguns metais, onde o alumínio se destaca por apresentar valores elevados mesmo a comprimentos de onda relativamente baixos.

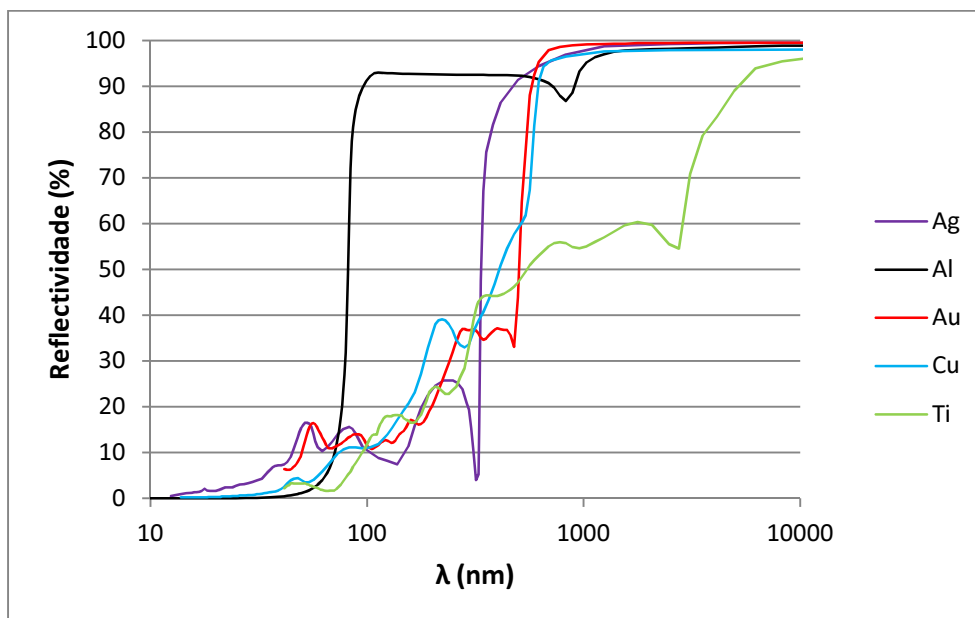


Figura 3.1: Valores percentuais de reflectividade de alguns metais em função do comprimento de onda da radiação incidente. (dados obtidos de WEBER, 2003)

Do ponto de vista da engenharia, a produção de superfícies refletivas ideais não é viável – é interessante para este trabalho, portanto, que os filmes desenvolvidos

apresentem a maior reflectividade  $\rho$  possível, conseqüentemente apresentando a menor absortividade  $\alpha$ .

### 3.2.1. Estabilidade química de superfícies refletivas

Superfícies expostas ao ambiente podem sofrer oxidação ou reações indesejadas com componentes presentes na atmosfera. Superfícies solares, mesmo que tenham uma baixa absortividade, sofrem aquecimento, o que pode agravar a degradação.

Como a reflexão é um fenômeno superficial, reações indesejadas na superfície de um material podem reduzir a sua reflectividade, reduzindo a eficiência do sistema de reflexão. Deste modo, torna-se interessante que a superfície produzida apresente a maior estabilidade química possível dentro das condições de operação.

### 3.3. Radiação solar

A radiação emitida pelo sol é muito semelhante à de um corpo negro a 5790 K (GEIGER, 1965). A radiação que chega à superfície terrestre, no entanto, sofre atenuação e absorção atmosférica. A figura 3.2 apresenta o espectro de irradiância solar que de fato atinge a superfície.

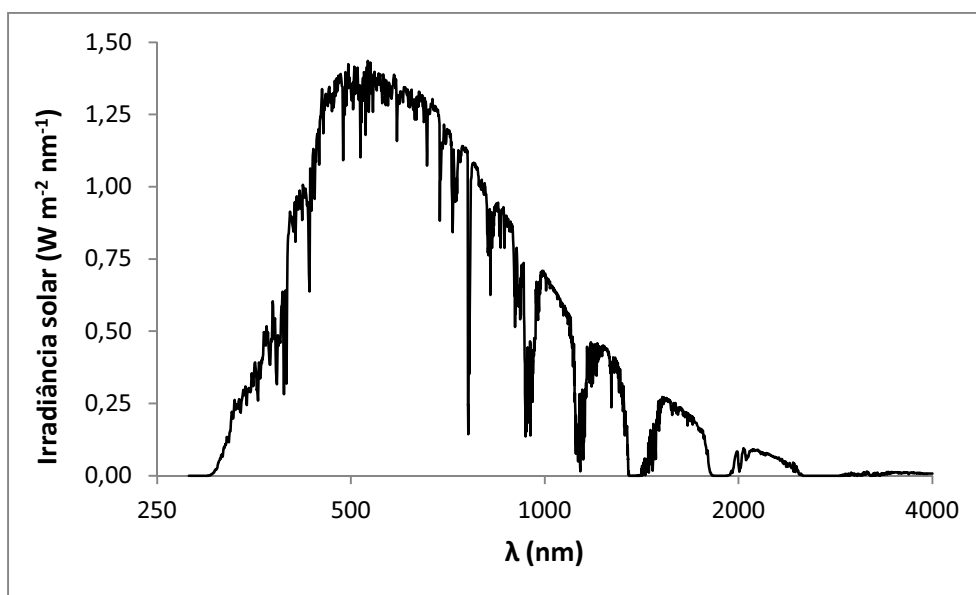


Figura 3.2: Irradiância solar ao nível do mar. (dados obtidos de ASTM G173-03)

Considerando o espectro apresentado acima, fica evidente que as superfícies refletivas solares – embora idealmente tenham a maior reflectividade possível independente da radiação incidente – devem apresentar valores especialmente elevados na faixa de comprimentos de onda entre 300 e 2500 nm, onde a irradiância solar apresenta valores expressivos.

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

A técnica de deposição por *sputtering* é um dos processos de deposição física a vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*) mais utilizados para a produção industrial de filmes finos. Como o sistema é baseado na formação de um plasma, a pressão deve ser controlada para se atingir a condição que melhor conjugue quantidade de íons no plasma com energia destes íons, visando obter a maior taxa de deposição. Usualmente são utilizados valores de pressão da ordem de grandeza do microbar.

O *sputtering* consiste na ejeção onidirecional de átomos ou moléculas da superfície de um alvo sólido, pela transferência de momento vindo da colisão de íons gasosos incidentes. Este alvo, de composição volumétrica idêntica à do filme desejado, pode ser utilizado tanto como o anodo de um sistema de *sputtering* por corrente contínua (DC – *direct current*) ou como parte de um sistema de corrente alternada em radiofrequência (RF – *radio frequency*).

#### **3.4.1. *Sputtering* DC**

Um sistema de *sputtering* DC utiliza uma fonte de corrente contínua, na qual o alvo é conectado ao seu polo negativo. Quando a fonte é acionada, a diferença de potencial criada entre o alvo e o restante do sistema de deposição acelera elétrons presentes no meio, que atingem átomos de gás, arrancando deles outros elétrons e ionizando-os positivamente. Estes íons são então acelerados contra o alvo negativo, colidindo e transferindo momento para os átomos (ou moléculas, dependendo da energia cinética do íon incidente) do alvo. Esta transferência de momento provoca,

através de um efeito cascata, a ejeção de partículas neutras, que saem do alvo de maneira onidirecional. Um certo número destas partículas atingirão o substrato e nele se fixarão, formando assim o filme fino.

### **3.4.2. Sputtering RF**

O sistema de *sputtering* DC somente pode ser utilizado com alvos condutores elétricos, pois estes compensarão a carga positiva dos íons incidentes, doando a eles elétrons provenientes da fonte de corrente; deste modo, não há o acúmulo iônico na superfície do alvo.

No caso de alvos isolantes elétricos, os elétrons não podem migrar através deles para compensar a carga dos íons incidentes. Para contornar esta dificuldade, é necessário aplicar um potencial alternado no catodo, 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, neste 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. Para minimizar este efeito indesejado, a frequência utilizada é muito alta (13,56 MHz), o que reduz o intervalo no qual os íons ficam em uma situação estacionária.

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

Uma particularidade do sistema de deposição RF é o acúmulo de carga 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. Deste modo, em um ciclo completo, uma quantidade maior de elétrons atingirá o alvo, em relação aos íons; esta 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 mais negativos.

O acúmulo maior de elétrons em relação aos íons garantirá ao alvo um potencial médio negativo, o que é interessante ao processo de *sputtering*: um alvo de potencial médio negativo acelerará melhor os íons do que um alvo cujo potencial médio seja neutro. Portanto, este potencial médio, chamado de potencial de autopolarização, aumenta a eficiência do sistema.

### **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 energia e a densidade dos íons incidentes sobre os alvos.

Em um sistema convencional de *sputtering*, a aceleração dos íons é dada em função do campo elétrico gerado pela diferença de potencial aplicada. No caso do *magnetron sputtering*, ímãs posicionados abaixo do alvo geram um campo magnético que se soma a este campo elétrico, acelerando os íons. Como o campo magnético tem linhas de campo fechadas, a intensidade da aceleração dependerá da direção destas linhas, criando assim uma região mais atacada no alvo, atingida justamente pelos íons mais intensamente acelerados.

Ademais, o campo magnético deste sistema possui outras vantagens. Em primeiro lugar, os elétrons repelidos pelo catodo não são diretamente acelerados contra o substrato; eles ficam confinados pelo campo magnético, evitando assim o aquecimento excessivo do substrato e do filme. Além disso, os elétrons seguem uma trajetória helicoidal, ionizando uma quantidade maior de átomos de gás, aumentando a intensidade do plasma.

Esta técnica é interessante por aumentar a eficiência do sistema sem qualquer ônus à deposição.

#### 4. Revisão bibliográfica

Nesta seção serão apresentados dados de alguns trabalhos publicados sobre a produção de compostos e filmes finos envolvendo carbono, titânio e/ou alumínio.

MANI *et al.* (2005) analisaram a tensão residual de filmes de TiC depositados via *sputtering* RF em função da pressão de deposição. Foram utilizados substratos de silício, com 7 cm de distância entre o alvo e o substrato, e potência RF de 300 W. A pressão foi variada de 0,35 a 1 Pa, ajustando o tempo de deposição para a obtenção de uma espessura de aproximadamente 300 nm. A tensão residual foi determinada pela diferença na curvatura do *wafer* de silício antes e depois da deposição, e os resultados indicam uma redução da tensão residual (compressiva) para pressões de deposição mais elevadas. Contudo, a dureza do filme cai de aproximadamente 19 GPa para a pressão de 0,35 Pa, para 10 GPa na condição de maior pressão, 1 Pa.

CHICOT *et al.* (2000) analisaram a dureza de filmes multicamadas de Ti e TiC, pela deposição por *magnetron sputtering* de Ti (filmes de 4  $\mu\text{m}$  de espessura) em substratos de aço com alto teor de carbono (1,2 %p C), seguida de recozimento em diferentes temperaturas para difusão do carbono para o filme. Análises por difração de Raios X (DRX) indicaram que, para uma temperatura de recozimento de 1100 °C, a composição do filme era 100% TiC. As medições de microdureza Vickers revelaram que a dureza deste filme atinge valores de 16,93 GPa para uma carga aplicada de 0,5 N, caindo à medida que a profundidade de indentação aumenta (pois a dureza do substrato é menor, aproximadamente 6,5 GPa).

LIN *et al.* (2011) estudaram a molhabilidade do TiC com alumínio fundido a temperaturas elevadas (1123-1323 K). Em seu estudo, o grupo detectou que, na interface do cerâmico com o metal líquido, houve reação entre os componentes, gerando regiões constituídas por  $\text{Al}_4\text{C}_3$  e  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Os autores sugerem que é termodinamicamente possível que estas fases melhorem a molhabilidade do alumínio.

PANG *et al.* (2009) analisaram o efeito do potencial aplicado ao substrato nas propriedades de filmes Ti-Al-C depositados por *magnetron sputtering*. Para tal, utilizaram um alvo de TiAl e um de grafite, formando filmes de espessura entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ . Os resultados deste trabalho indicaram que filmes depositados sem potencial aplicado ao substrato apresentaram durezas de aproximadamente 36 GPa, valor esse que diminui para aproximadamente 23 GPa para um potencial de -400 V.

CHEN e YI (2011) estudaram a produção de espelhos em vidro para coleção de energia solar. Embora o foco de seu trabalho tenha sido a forma destes espelhos, os autores indicaram que a deposição de uma camada de 100 nm de alumínio no vidro moldado diminuía a rugosidade da superfície, melhorando portanto suas propriedades no que diz respeito à reflexão.

ALMANZA *et al.* (2009) analisaram a influência da deposição de diferentes camadas de alumínio e  $\text{SiO}_2$  na reflectância e no tempo de vida de espelhos para aplicações em energia solar. O estudo propõe que uma espessura de 100 nm para a camada de alumínio é suficiente para alcançar a máxima reflexão. Ademais, um espelho de alumínio sem a camada protetora de  $\text{SiO}_2$ , exposto às condições atmosféricas por 12 anos, apresentou uma perda muito baixa de reflectividade, exibindo somente alguns riscos. Isto é indício de que espelhos de alumínio para coleção solar não sofrem um processo sensível de corrosão atmosférica nas suas condições de trabalho. Contudo, os autores recomendam a deposição de uma camada de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  na superfície do espelho, para aumentar a proteção contra riscos com baixa redução na reflectância do espelho.

SOLDÁN *et al.* (2007) estudaram as propriedades de filmes de TiC e Al depositados por *magnetron sputtering* DC. Neste trabalho, os dois componentes foram depositados a partir de um alvo de TiC fixado por um anel de Al, com potencial aplicado de -100V, substratos de aço e silício aquecidos a 500 °C e pressão de 1 Pa. A quantidade de alumínio no filme (variando de 0% a 100%) foi controlada utilizando anéis de alumínio de diferentes diâmetros internos. Os autores constataram que para

concentrações de Al de 0, 14 e 21 %at., a única estrutura cristalina presente (detectada por difração de Raios X) era TiC. Para 33 e 48 %at., o filme apresentava uma estrutura amorfa, e somente para 63 %at. de alumínio o filme voltava a apresentar uma fase cristalina, o Al<sub>2</sub>Ti. A dureza destes filmes variou de 35 GPa (0 %at. Al) até 10 GPa (63 %at. Al), de maneira estritamente decrescente em relação à concentração de alumínio. Finalmente, o trabalho testou também a resistência à oxidação do filme, mostrando um ganho de massa menor para concentrações maiores de Al; na temperatura de operação relevante ao presente trabalho, contudo, todos os filmes apresentaram variação aproximadamente nula, o que indica uma boa resistência à oxidação.

MISHRA e GHOSE (2006) estudaram o efeito da adição de oxigênio na dureza de filmes de alumínio. Os filmes foram depositados em substratos de silício via *magnetron sputtering* DC, seguidos do bombardeamento com íons de O<sub>2</sub><sup>+</sup> a 16,7 keV, variando a concentração do feixe de íons, de 10<sup>17</sup> a 10<sup>18</sup> átomos de oxigênio por cm<sup>2</sup>. Os resultados mostram que, para filmes de alumínio sem a adição de oxigênio, sua nanodureza é de aproximadamente 1,1 GPa.

## **5. Materiais e métodos**

### **5.1. Sistema de deposição**

O sistema de deposição utilizado neste trabalho é o mesmo desenvolvido por MARTINS (2010), com ligeiras modificações. 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), um controlador de fluxo mássico de gás (central 247C, com controlador 1159B calibrado para argônio, ambos MKS), uma bomba mecânica rotatória de dois estágios (E2M-18, Edwards), uma bomba difusora (160 MM DIFFSTAK, Edwards) e dois sensores de vácuo: um tipo pirani para baixo vácuo (TPR 250, Balzers) e um tipo penning para alto vácuo (CP25-K, Edwards).

Foram utilizados um alvo de alumínio, ligado à fonte DC, e um alvo de carbeto de titânio, 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. Esta placa possui apenas dois orifícios (de 3" cada), posicionados exatamente acima dos alvos, para que estes depositem no substrato somente quando ele estiver diretamente acima da região de plasma mais intenso, visando maior homogeneidade e melhor controle da deposição.

Os substratos são presos em outra placa, conectada a um motor DC próprio para vácuo. Esta placa é posicionada acima da primeira, e gira com velocidade controlada por uma pequena fonte DC com controle de tensão e corrente. Neste trabalho, não foi utilizado um sistema de aquecimento de substratos – estes foram inseridos na câmara à temperatura ambiente, e qualquer aquecimento eventual foi fruto do processo de deposição.

A câmara de vácuo (de cerca de 75 L) possui duas vigias, para que o usuário possa acompanhar a deposição. Em seu interior, a entrada de gás é feita por um

sistema de dispersão tipo chuva, que libera o gás em uma posição bem acima dos alvos, garantindo um fluxo gasoso estável para a formação do plasma. 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.

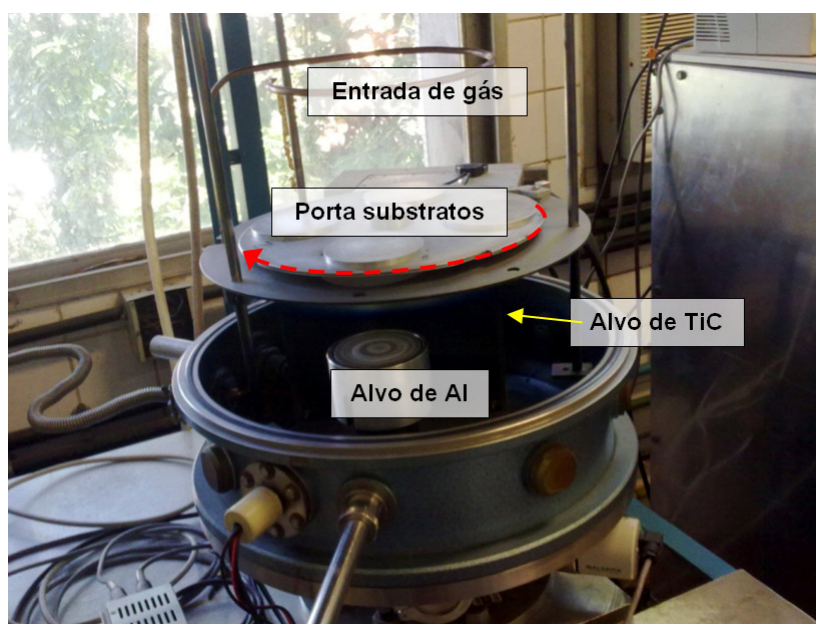


Figura 5.1: Câmara de deposição. Na imagem, o alvo de TiC está oculto atrás do anteparo central.

### 5.1.1. Distância alvo-substrato

MARTINS (2010) utilizou, neste sistema de deposição, uma distância de 85 mm entre o alvo e o substrato. Segundo seu estudo, a diferença de espessura para um filme de alumínio depositado a esta distância, para um ponto no centro da amostra e outro a 3 cm de distância, foi de 8,3%. Uma vez que no presente trabalho a largura dos substratos é de no máximo 2,5 cm, esta distância foi considerada ótima.

## 5.2. Deposição dos filmes

Os filmes foram depositados no sistema descrito no tópico 5.1., com todos os parâmetros mantidos constantes, exceto as potências DC e RF. São estes os parâmetros:

- Velocidade de rotação do disco: 60 RPM
- Pressão base antes da introdução do argônio:  $3 \times 10^{-6}$  mbar
- Fluxo de entrada de argônio: 10 ccm
- Pressão de deposição:  $10^{-3}$  mbar
- Tempo de deposição: 90 minutos

A deposição dos filmes foi realizada com diferentes potências DC e RF, para que fosse possível analisar o efeito de cada constituinte. A potência utilizada no canhão DC variou entre 100 e 160 W, enquanto a utilizada no RF variou de 80 a 140 W.

### **5.3. Substratos**

Os substratos utilizados para a deposição foram vidro (lâminas para microscópio Bioslide, cat.no.7102) e silício (silício monocristalino (111) tipo p, Scheibe Poliert). Os filmes depositados em silício são mais adequados para medir a espessura do filme, uma vez que a superfície do substrato é mais regular. Contudo, o vidro possui baixa reflectância luminosa, o que o torna um substrato melhor para analisar as propriedades ópticas do filme, com mais segurança de que parte da luz não refletirá no substrato.

#### **5.3.1. Limpeza dos substratos**

Diversas técnicas de limpeza de substrato foram testadas, procurando determinar a forma mais efetiva de remover partículas, gordura e demais impurezas da superfície dos substratos utilizados. Todas as técnicas de limpeza que envolviam imersão em líquidos deixaram resquícios nos substratos, que após deposições preliminares se apresentaram como manchas nos filmes.

A forma de limpeza escolhida foi uma rápida lavagem com álcool isopropílico seguida de abrasão manual com papel para a retirada de qualquer impureza aderida à superfície. Esta técnica se mostrou simples e eficaz, não ocasionando manchas nos filmes.

#### **5.4. Envelhecimento em estufa**

Algumas amostras depositadas em duplicata passaram por um tratamento térmico de envelhecimento acelerado em estufa. Este tratamento buscou avaliar o comportamento dos filmes em serviço, em condições de exposição prolongada à alta temperatura.

As amostras foram tratadas na estufa Q-317M42 (Quimis) do Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas do PEMM/COPPE/UFRJ. O tratamento consistiu na inserção das amostras em estufa pré-aquecida a 150 °C, onde foram mantidas nesta temperatura por 8 horas e posteriormente resfriadas ao ar.

#### **5.5. Caracterização dos filmes**

##### **5.5.1. Perfilometria de contato**

A medição da espessura dos filmes, necessária para avaliar sua taxa de deposição, foi realizada por perfilometria de contato, com o equipamento Dektak IIA (Sloan Technology Corporation) do Laboratório de Superfície e Filmes Finos do PEMM/COPPE/UFRJ.

A técnica de perfilometria de contato utiliza uma agulha colocada em contato com a superfície da amostra. Após o contato, a amostra é deslocada em determinada direção, de modo que a agulha acompanhe qualquer irregularidade em sua topografia. O equipamento registra a variação de altura da agulha e a apresenta em um gráfico, para que o usuário possa realizar a análise.

Neste trabalho, os substratos para deposição receberam todos uma marca de caneta permanente em uma de suas bordas, prejudicando intencionalmente a adesão do filme naquela região. Após a deposição, a parte de cada substrato marcada com caneta foi limpa com uma leve aplicação de álcool isopropílico, revelando assim um degrau reto entre o filme e o substrato. As medidas de espessura foram realizadas nestes degraus, visando uma maior confiabilidade.



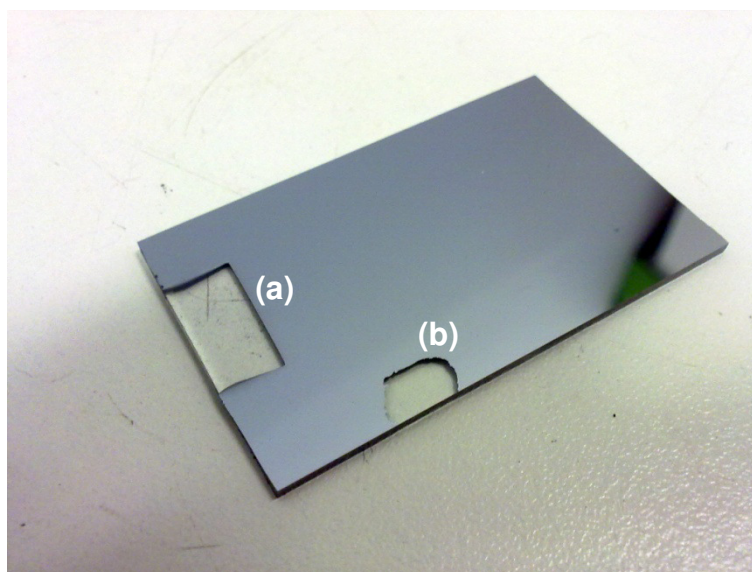


Figura 5.2: Amostra depositada, exibindo (a) região coberta durante a deposição pelo suporte do substrato e (b) degrau feito para a realização de medidas de espessura.

### 5.5.2. Espectroscopia no ultravioleta e visível (UVVis)

A caracterização das propriedades ópticas dos filmes, na região da luz ultravioleta e visível (além de uma fração do infravermelho próximo), foi realizada com o espectrofotômetro Evolution 300 (Thermo Scientific) do Laboratório de Superfície e Filmes Finos do PEMM/COPPE/UFRJ.

O equipamento em questão possui módulos para diversos tipos de análise. Neste trabalho, foi utilizado o módulo de análise de reflexão/transmissão difusa. No caso da análise de espelhos, o ideal seria um módulo para a medição da reflexão especular, mas até o momento da redação deste trabalho o laboratório não possuía um.

As análises foram feitas na faixa de comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, com varredura de 600 nm/min, tendo como resultado a reflectância dos filmes. Todas as medidas foram realizadas utilizando o alumínio como referência (depositado em silício no equipamento utilizado para a produção dos filmes deste trabalho, com espessura de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ ) – deste modo, os resultados das análises de reflectância são todos relacionados a este metal.

### 5.5.3. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As propriedades ópticas dos filmes, na região da luz infravermelha, foram medidas no equipamento Nicolet 6700 (Thermo Scientific), também do Laboratório de Superfície e Filmes Finos. Assim como o anterior, este equipamento também possui módulos para diferentes análises, sendo utilizado neste trabalho o módulo de reflexão com ângulo de variável.

As análises foram realizadas com um ângulo de incidência de 45°, na faixa de números de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (2500 a 25000 nm), com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Mais uma vez as análises foram feitas usando o alumínio como referência.

Para evitar a interferência excessiva da absorção da radiação infravermelha pela atmosfera, uma nova medição de *background* foi realizada a cada 5 minutos de análise.

### 5.5.4. Nanodureza Berkovich

A dureza superficial do filme foi medida em um indentador Nano Indenter G200 (MTS Systems Corporation) do Laboratório de Recobrimentos Protetores do PEMM/COPPE/UFRJ, com ponta de seção triangular. Como os filmes são muito finos (espessura inferior a 1  $\mu\text{m}$ ), medidas de dureza convencionais – ou mesmo de microdureza – não seriam válidas, pois a profundidade da indentação seria muito superior à espessura do filme. Portanto, foi necessária a utilização de medidas de nanodureza, onde a penetração do indentador é feita a profundidades nanométricas.

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. É importante que a penetração seja sempre inferior a 10% da espessura do filme, para que a dureza do substrato não afete o resultado da análise.

Para cada filme, foram realizadas 25 medições em uma grade de 5x5 pontos, com espaçamento de 30  $\mu\text{m}$  entre os pontos para garantir que as medições não fossem

feitas na zona mecanicamente afetada pela indentação anterior. As medidas foram feitas com um coeficiente de Poisson  $\nu = 0,25$ .

#### **5.5.5. Difração de Raios X com ângulo rasante (DRX)**

A caracterização das fases formadas no filme, e a possível variação destas com a mudança na potência de deposição foi feita por difração de Raios X. Esta técnica consiste na incidência sobre a amostra de radiação proveniente de uma fonte de Raios X, que difrata em seus planos cristalinos, criando regiões de alta intensidade de radiação, que são detectadas com um instrumento apropriado. Como a difração depende da distância interplanar da estrutura cristalina e cada fase possui distâncias interplanares particulares, diferentes fases podem ser caracterizadas de acordo com a detecção da difração em diferentes distâncias interplanares.

No caso específico da análise de filmes finos, o livre caminho médio dos fótons de Raios X é maior do que o caminho que eles devem percorrer dentro do filme (caminho este que é aproximadamente igual à espessura do filme dividida pelo seno do ângulo de incidência da radiação). Deste modo, apenas uma pequena quantidade de fótons sofrerá difração, tornando o sinal da análise muito fraco e seu resultado pouco definido. Para contornar este problema, uma solução é a difração de Raios X com incidência rasante, onde o ângulo de incidência da radiação é de até  $10^\circ$ , para que o caminho percorrido pela radiação na amostra aumente, tornando o sinal mais intenso. Além disso, outra medida possível para o aumento da intensidade do sinal é a utilização de fontes de Raios X de menor energia, que penetram menos na amostra, garantindo uma menor interferência do substrato.

Neste trabalho, a difração de Raios X rasante foi realizada no equipamento D8 Focus (Bruker AXS) da DIMAT/INMETRO, com alvo de cobre (radiação  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,5418$  Å). A análise foi dividida em duas partes para a melhor aquisição dos dados: para valores de  $2\theta$  entre  $2$  e  $10^\circ$ , a varredura foi feita na configuração Bragg-Brentano; para  $2\theta$  variando entre  $10$  e  $70^\circ$ , o ângulo de incidência da radiação foi fixado em  $5^\circ$ ,

variando somente a posição do detector. A leitura foi realizada com passos de  $0,02^\circ$ , com tempo de aquisição de 60 segundos por passo.

Como cada análise completa demora aproximadamente 57 horas, e como a determinação dos parâmetros ideais de análise também demanda uma quantidade elevada de tempo, não foi possível analisar todas as amostras por DRX. Deste modo, amostras representativas foram escolhidas e apenas estas foram analisadas.

#### **5.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com corte por feixe de íons focalizado**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização amplamente utilizada. O microscópio incide sobre a amostra um feixe de elétrons, que interagem com a sua superfície emitindo novos elétrons, 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 – estes elétrons são chamados de secundários. Estes elétrons, quando captados, possibilitam a formação de uma imagem topográfica da amostra.

Outra parcela dos elétrons primários pode sofrer uma interação eletrostática com os núcleos atômicos, sofrendo um espalhamento; alguns destes elétrons sofrem espalhamento de alto ângulo, sendo captados pelo detector de elétrons retroespalhados. Este detector forma uma imagem baseada na diferença de número atômico dos constituintes da amostra.

É importante ressaltar que, embora este 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 de 10 nm para os elétrons secundários e 2  $\mu\text{m}$  para os retroespalhados. Ou seja, no caso da caracterização de filmes finos com espessura inferior a estes valores, provavelmente a caracterização será fortemente influenciada pelo substrato de deposição.

Neste trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Nova Nanolab Dual Beam 600 (FEI Company), do laboratório de microscopia da DIMAT/INMETRO, dotado de um canhão de íons focalizado.

#### **5.5.6.1. Feixe de íons focalizado (*Focused Ion Beam – FIB*)**

O canhão de íons acoplado ao microscópio eletrônico de varredura acelera íons de gálio contra a amostra. Este feixe de íons, durante a interação com a amostra, induz a emissão de elétrons secundários, que podem ser captados e formar uma imagem topográfica. Todavia, a importância principal deste feixe de íons para o presente trabalho é a sua capacidade de desbastar a amostra, expondo uma seção transversal dos filmes, além da possibilidade de cortar uma pequena região para a observação por microscopia eletrônica de transmissão.

O microscópio utilizado possui um sistema de injeção de um gás organometálico de platina, que se decompõe sob a irradiação de um feixe de elétrons ou íons, depositando uma camada de platina sobre a superfície da amostra. Esta camada é útil para proteger a amostra do feixe de íons, que será usado para desbastar uma região determinada.

Neste trabalho, uma camada de 100 nm de platina foi depositada com o auxílio do feixe de elétrons, seguida por 1  $\mu\text{m}$  de platina depositada por feixe de íons. Esta sequência é importante pois, embora o feixe de íons deposite a platina com uma intensidade muito maior, ele ataca a superfície da amostra no processo. Portanto, ao se depositar uma fina camada com o feixe de elétrons, é garantido que a amostra seja preservada.

Em seguida, uma região adjacente a esta camada de platina foi demarcada, desbastada e polida com o feixe de íons, expondo a seção transversal do filme.

A figura 5.3 ilustra o processo descrito acima.

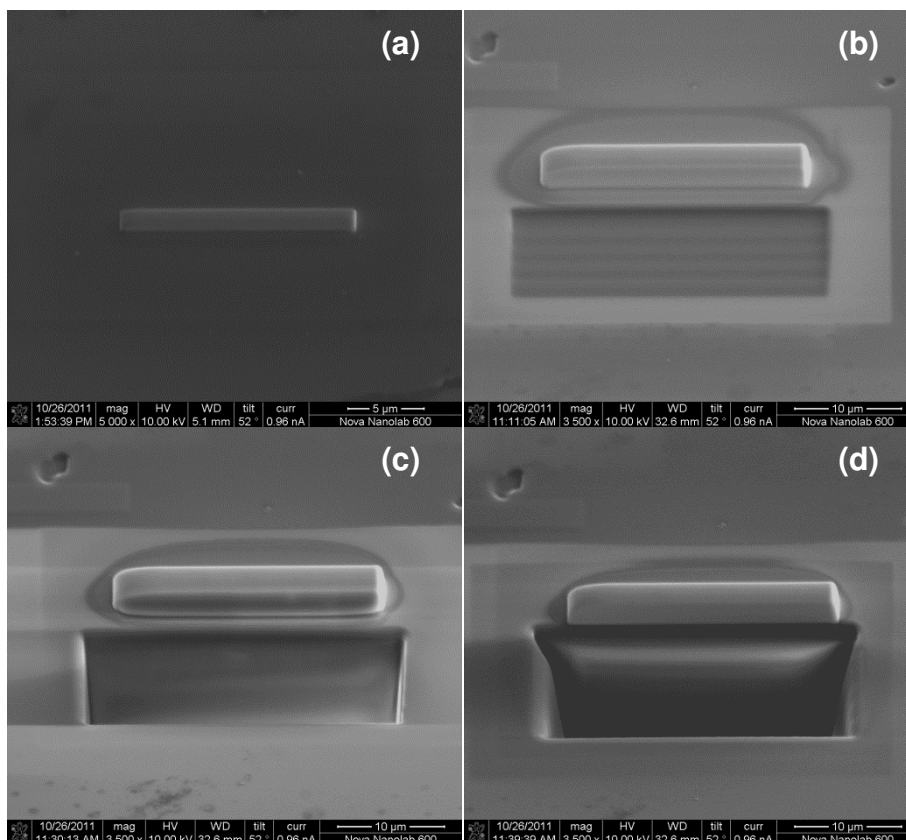


Figura 5.3: Etapas do corte por feixe de íons. (a) deposição da camada de platina; (b) início do corte; (c) corte finalizado, sem desbaste final; (d) após desbaste final

### 5.5.7. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Outro fenômeno pertinente a este trabalho, consequência da incidência de elétrons no MEV, é a emissão de fótons de Raios X. Estes fótons são consequência de um processo onde os elétrons primários, quando interagem com os átomos da amostra, podem dar energia aos seus elétrons para que eles sejam ejetados de seus níveis, criando vacâncias eletrônicas. Um elétron de um nível mais externo tende a ocupar esta vacância, emitindo um fóton no processo. Como a diferença entre os níveis de energia é quantizada e única para cada elemento, a energia destes fótons indica quais são os elementos presentes naquela região da amostra.

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

Assim como com os outros detectores do MEV, a leitura do EDS não é estritamente superficial – a detecção chega a profundidades de 5  $\mu\text{m}$ . Deste modo, a

interpretação dos dados de EDS deve ser feito com discernimento sobre quais elementos são provenientes do filme e quais são provenientes do substrato.

As análises de EDS deste trabalho foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da DIMAT/INMETRO especificado no item anterior.

#### **5.5.8. 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. Esta 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 as fases presentes (ou mesmo se a estrutura analisada é amorfa).

Como os elétrons são transmitidos através da amostra, esta 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.

As amostras foram cortadas e desbastadas por feixe de íons focalizado, como explicado anteriormente. Para auxiliar no manuseio da amostra, ela é presa em um micromanipulador por uma camada de platina. Esta amostra é fixa em um porta amostras de cobre, próprio para MET, e o micromanipulador é então removido.

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai Spirit X20 (FEI Company) do laboratório de microscopia da DIMAT/INMETRO, com tensão de 120 KV e filamento de LaB<sub>6</sub>. A figura 5.4 mostra a sequência do processo apresentado da figura 5.3, onde o filme cortado anteriormente sofre um novo corte, para obter uma amostra fina o suficiente para MET.

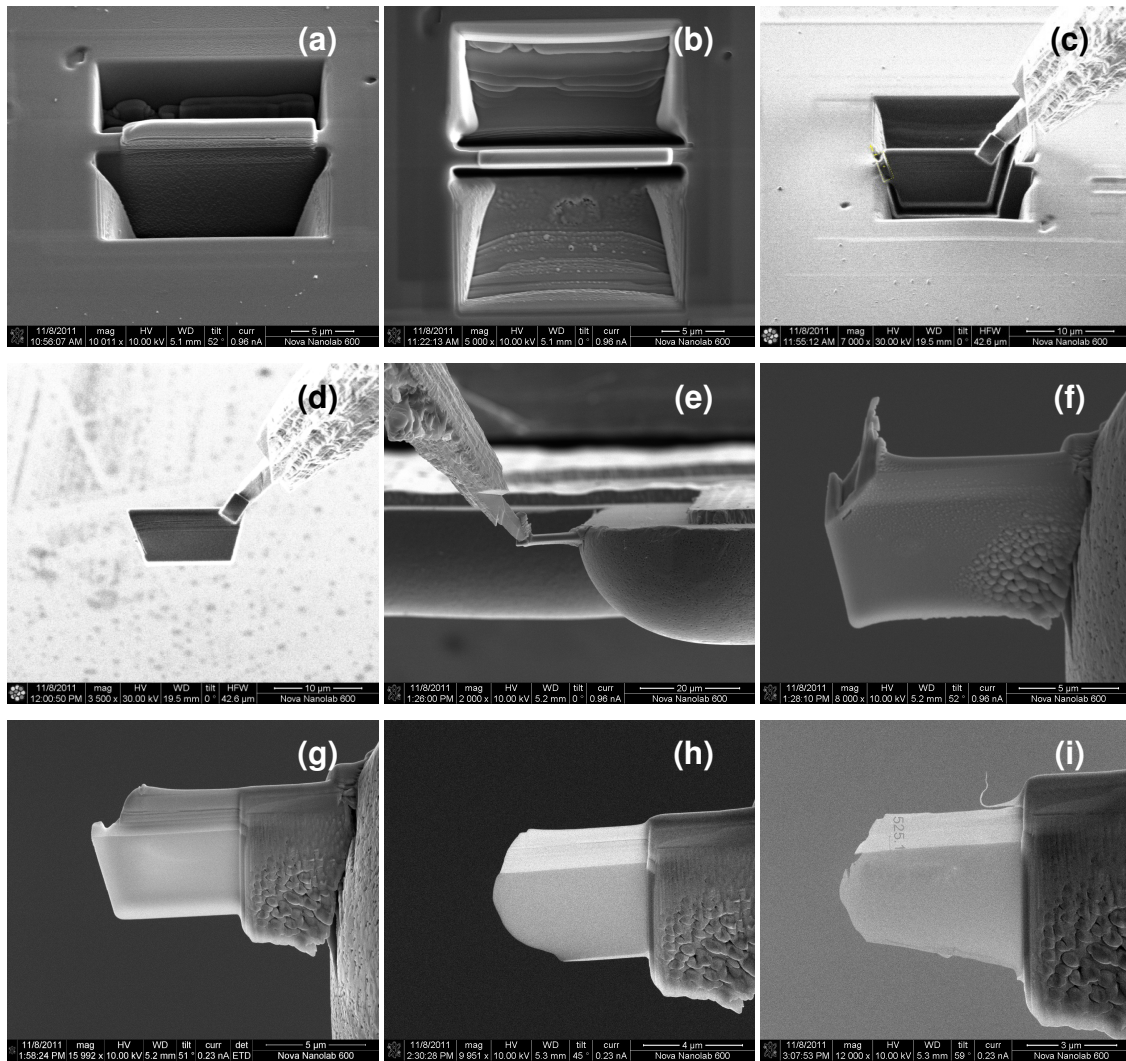


Figura 5.4: Preparação de amostra para MET por feixe de íons. (a) e (b) corte e desbaste do lado posterior; (c) fixação do manipulador de amostras; (d) amostra cortada fixa no manipulador; (e) fixação da amostra no porta amostras de MET e remoção do manipulador; (f), (g), (h) e (i) desbaste da amostra.

### 5.5.9. Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica consiste na varredura da amostra por um cantilever (uma haste com uma agulha na extremidade), cuja ponta interage com a superfície do material analisado em escala nanométrica.

Acima do cantilever há um laser, incidindo sobre ele, que detecta qualquer variação na sua posição. Conforme a agulha passa por variações no material, o cantilever é defletido por forças eletrostáticas entre sua ponta e a amostra; estas



deflexões provocam alterações na direção de reflexão do laser, que são interpretadas digitalmente e convertidas para imagens tridimensionais.

A microscopia de força atômica pode ser realizada no modo de contato, onde o cantilever é mantido em contato com a amostra, com uma força constante aplicada; ou em modo de contato intermitente, onde o cantilever oscila sobre a superfície da amostra com frequência e amplitude estabelecidas.

Particularmente no modo de contato intermitente, é possível obter imagens de contraste de fase, pois as interações entre a ponteira e a amostra afetam o tempo de resposta à oscilação forçada da haste, alterando a fase entre o sinal aplicado pelo microscópio sobre a haste e o movimento real desta. Quanto menor for a interação viscoelástica entre a agulha e o material, menor será o ângulo de fase.

A técnica de AFM possibilita a aquisição de imagens com resoluções muito altas (chegando à resolução atômica), mas é uma técnica lenta (pois a varredura superficial é feita linha por linha, e a distância entre linhas é tão pequena quanto a resolução desejada) e muito sensível a vibrações.

Neste trabalho, foi utilizado o microscópio de força atômica NanoWizard (JPK Instruments) do Laboratório de Superfície e Filmes Finos do PEMM/COPPE/UFRJ, onde foi realizada a aquisição de imagens com dimensões variando de 200 nm x 200 nm até 2  $\mu$ m x 2  $\mu$ m, em modo de contato intermitente.

Como o tempo de aquisição de cada imagem é relativamente longo, bem como o tempo de ajuste do próprio microscópio, e como a aquisição deve ser realizada em um ambiente livre de vibrações, somente 6 amostras foram analisadas. Dentre as imagens obtidas destas amostras, muitas apresentavam ruídos decorrentes de vibrações e foram descartadas.

## **6. Resultados e discussão**

### **6.1. Nomenclatura das amostras**

Com o objetivo de facilitar a identificação das amostras durante o texto deste trabalho, uma nomenclatura foi criada: a primeira sequência numérica da identificação é referente à potência de deposição (em Watts) do canhão DC (alvo de alumínio); a segunda sequência numérica é referente à potência de deposição (também em Watts) do canhão RF (alvo de carbeto de titânio); as duas sequências são separadas por um ponto e vírgula.

Uma amostra depositada com 140 W de potência aplicada no canhão DC e 100 W de potência no canhão RF, por exemplo, será chamada de **140;100**.

### **6.2. Determinação da taxa de deposição concomitante de Al e TiC**

Uma vez que não foi possível obter um filme de TiC depositado com potências superiores a 50 W, por falha de adesão ao substrato, a medição das taxas de deposição em função da potência de Al e TiC puros foi impossibilitada. O meio encontrado de medir a variação da taxa de deposição de acordo com a potência foi realizar a deposição concomitante de Al e TiC, variando em cada filme a potência DC e/ou RF. Ao final deste processo, foi realizado um ajuste tridimensional dos dados, onde as dimensões X e Y são as potências dos dois alvos, e Z é a taxa de deposição.

Todas as medições de espessura, para a determinação da taxa, foram feitas por perfilometria de contato em substratos de silício (pois sua superfície é mais regular do que a do vidro), com tempo de deposição igual a 90 minutos.

A tabela 6.1 apresenta os valores de espessura dos filmes, medidos por perfilometria de contato.

Tabela 6.1: Valores de espessura média dos filmes em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Espessura média (nm) |             |             |             |
|-----------------|-----|----------------------|-------------|-------------|-------------|
|                 |     | 140                  | 120         | 100         | 80          |
| Potência RF (W) | 140 |                      |             | 668<br>(37) |             |
|                 | 120 | 502<br>(29)          |             | 608<br>(19) |             |
|                 | 100 | 456<br>(23)          | 485<br>(82) | 520<br>(11) | 547<br>(48) |
|                 | 80  |                      | 411<br>(21) | 443<br>(23) | 475<br>(13) |
|                 |     | 100                  | 120         | 140         | 160         |
|                 |     | Potência DC (W)      |             |             |             |

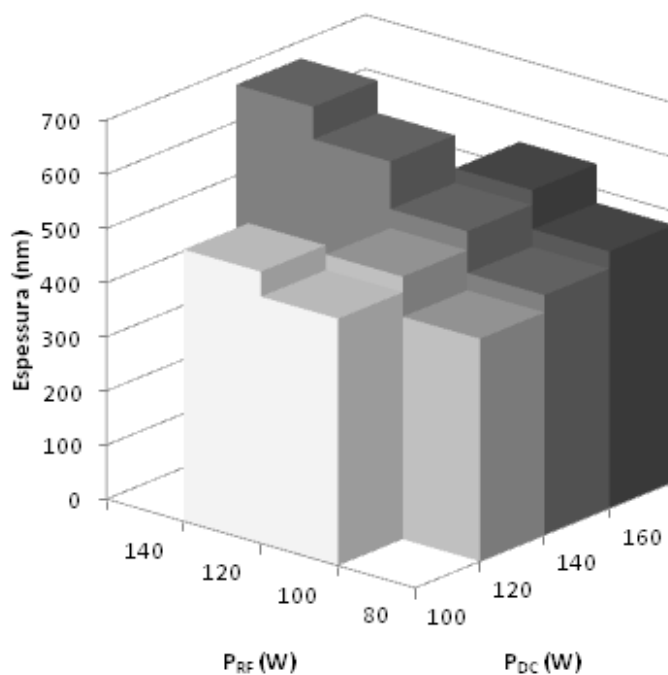


Figura 6.1: Valores de espessura média em função das potências de deposição.

Foi realizado um ajuste da taxa de deposição (em nm/min) em função das potências DC e RF (W), como na equação 6.1:

$$\text{Taxa} = 1,747 \times 10^{-2} P_{DC} + 4,268 \times 10^{-2} P_{RF} - 9,421 \times 10^{-1} \quad (R^2 = 0,9924) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

É válido ressaltar que este ajuste foi feito para intervalos de potências restritos, onde a potência DC variou entre 100 e 160 W e a potência RF entre 80 e 140 W.

### 6.3. Determinação da reflectividade das amostras

#### 6.3.1. Reflectividade na região do ultravioleta e visível (UVVis)

A caracterização por UVVis teve como propósito medir a reflectividade dos filmes, determinando assim sua eficiência. A figura 6.2 apresenta os espectros de reflectividade de algumas amostras, considerando como referência uma amostra de alumínio depositada em silício, com aproximadamente 5 µm de espessura.

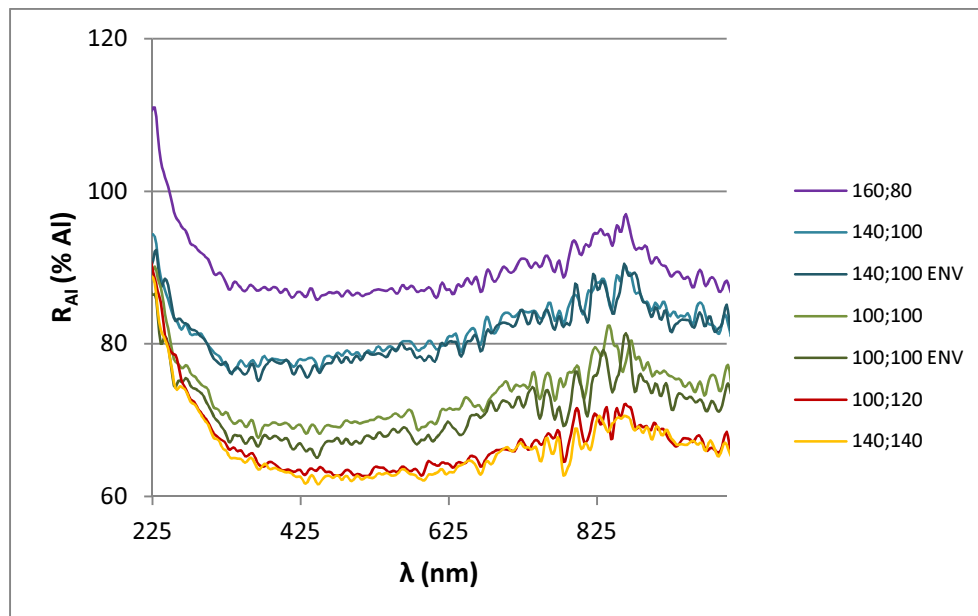


Figura 6.2. Espectros de reflectividade no UVVis de sete amostras representativas. Amostras marcadas com ENV passaram por tratamento térmico para envelhecimento.

A reflectividade de cada amostra, em relação ao alumínio, foi calculada como indica a equação 6.2:

$$R_{Al} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_{Al}(\lambda) d\lambda}{\Delta\lambda} \text{ (Eq. 6.2)}$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os comprimentos de onda limites do equipamento, 190 nm e 1100 nm respectivamente, e  $R_{Al}(\lambda)$  é a reflexão de cada amostra medida em relação à referência de alumínio para o comprimento de onda  $\lambda$ . A tabela 6.2 apresenta os valores de reflectividade calculados para todas as amostras.

Tabela 6.2a: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade (% Al) |               |               |               |
|-----------------|-----|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
|                 |     | 140                   | 120           | 100           | 80            |
| Potência RF (W) | 140 |                       |               | 66,7<br>(0,3) |               |
|                 | 120 | 67,5<br>(0,1)         |               | 77,0<br>(0,2) |               |
|                 | 100 | 73,8<br>(0,3)         | 77,6<br>(0,2) | 82,2<br>(0,4) | 83,1<br>(0,3) |
|                 | 80  |                       | 85,1<br>(0,4) | 89,4<br>(0,6) | 90,0<br>(1,1) |
|                 |     | 100                   | 120           | 140           | 160           |
|                 |     | Potência DC (W)       |               |               |               |

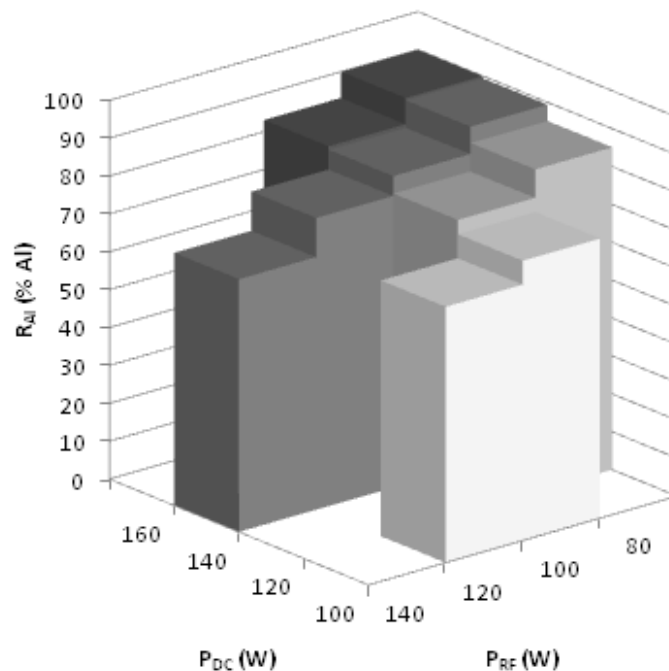


Figura 6.3a: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição.

Tabela 6.2b: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade (% Al) |               |               |     |
|-----------------|-----|-----------------------|---------------|---------------|-----|
|                 |     | 100                   | 120           | 140           | 160 |
| Potência RF (W) | 140 |                       |               |               |     |
|                 | 120 |                       |               |               |     |
|                 | 100 | 71,6<br>(0,3)         | 68,9<br>(0,3) | 81,7<br>(0,4) |     |
|                 | 80  |                       |               | 87,3<br>(0,5) |     |
|                 |     | 100                   | 120           | 140           | 160 |
| Potência DC (W) |     |                       |               |               |     |

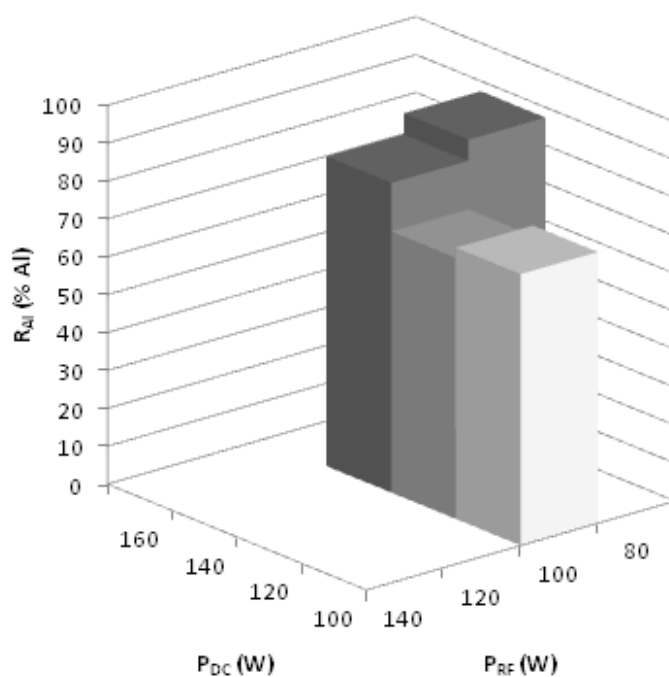


Figura 6.3b: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas.

### 6.3.1.1. Reflectividade

A reflectividade absoluta dos filmes também foi calculada, de acordo com a equação 6.3:

$$\rho = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_{Al(\lambda)} Al(\lambda) d\lambda}{\Delta\lambda} \text{ (Eq. 6.3)}$$

onde  $Al(\lambda)$  é a reflectividade do alumínio para o comprimento de onda  $\lambda$ , como mostrado na figura 3.1. A tabela 6.3 e a figura 6.5 apresentam os dados referentes à reflectividade dos filmes.

Tabela 6.3a: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade (%) |               |               |               |
|-----------------|-----|--------------------|---------------|---------------|---------------|
|                 |     | 100                | 120           | 140           | 160           |
| Potência RF (W) | 140 |                    |               | 58,0<br>(0,2) |               |
|                 | 120 | 58,6<br>(0,1)      |               | 66,9<br>(0,2) |               |
|                 | 100 | 64,3<br>(0,2)      | 67,8<br>(0,2) | 72,4<br>(0,3) | 73,2<br>(0,3) |
|                 | 80  |                    | 75,4<br>(0,4) | 79,5<br>(0,6) | 80,1<br>(1,0) |
|                 |     | 100                | 120           | 140           | 160           |
|                 |     | Potência DC (W)    |               |               |               |

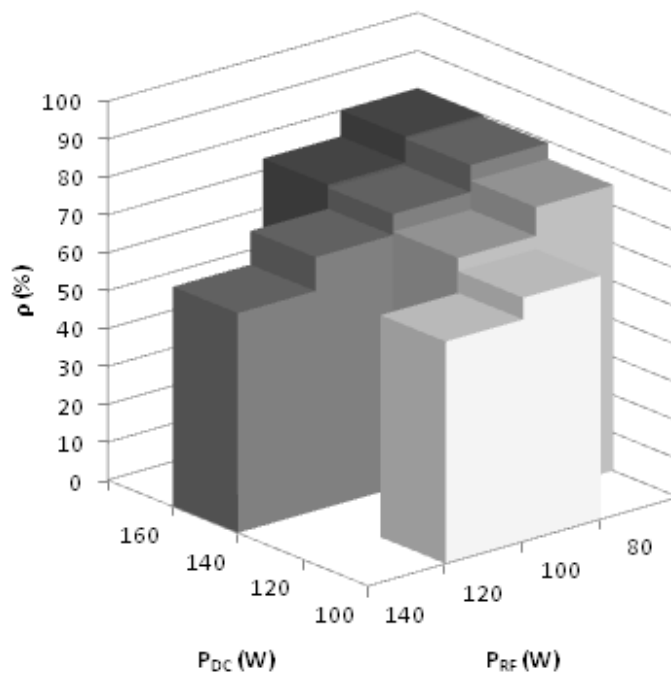


Figura 6.4a: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição.

Tabela 6.3b: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade (%) |               |               |     |
|-----------------|-----|--------------------|---------------|---------------|-----|
|                 |     | 100                | 120           | 140           | 160 |
| Potência RF (W) | 140 |                    |               |               |     |
|                 | 120 |                    |               |               |     |
|                 | 100 | 62,2<br>(0,2)      | 59,9<br>(0,2) | 71,8<br>(0,3) |     |
|                 | 80  |                    |               | 77,3<br>(0,4) |     |
|                 |     | 100                | 120           | 140           | 160 |
| Potência DC (W) |     |                    |               |               |     |

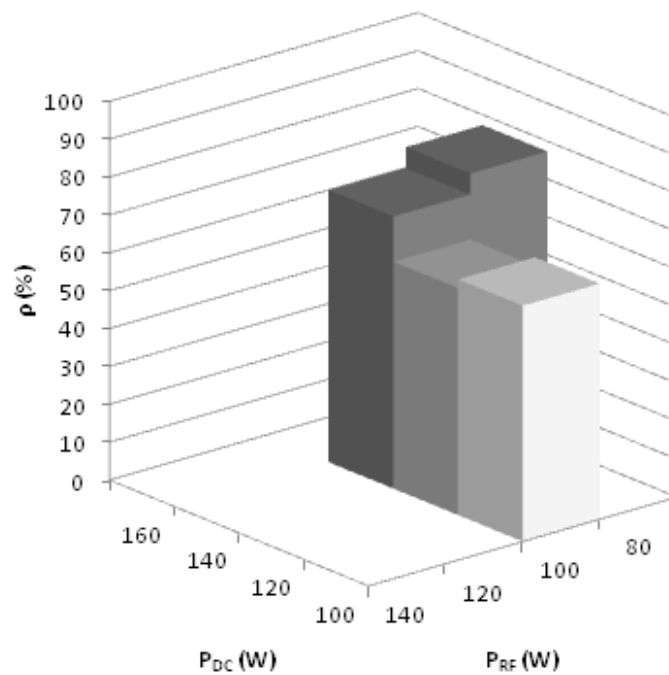


Figura 6.4b: Valores de reflectividade no UVVis em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas.



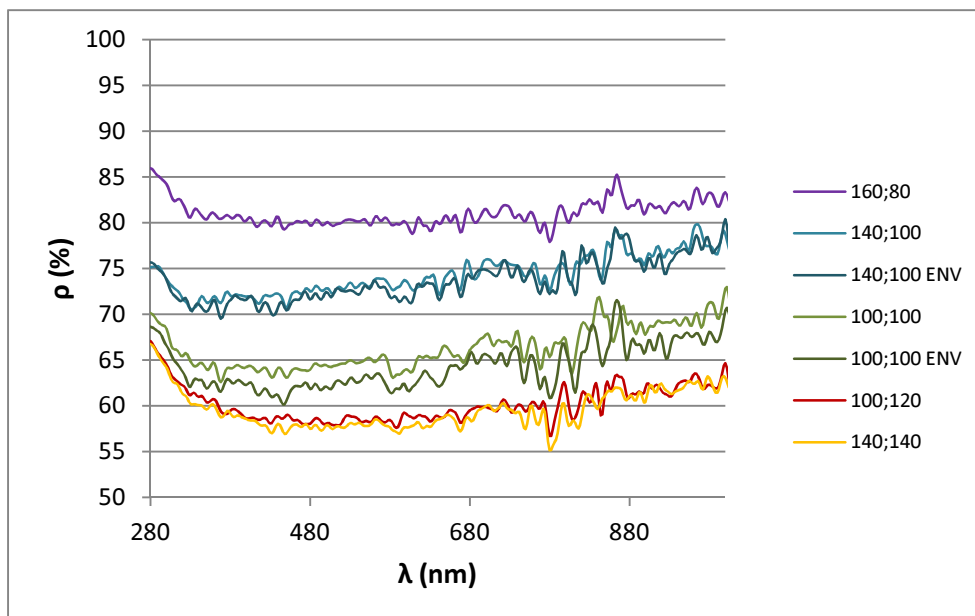


Figura 6.5. Espectros de reflectividade no UVVis de sete amostras representativas. Amostras marcadas com ENV passaram por tratamento térmico para envelhecimento.

Observa-se que a reflectividade das amostras envelhecidas apresentou uma queda de, em média, 4,5% em relação às amostras não tratadas termicamente.

### 6.3.1.2. Reflectividade solar

A reflectividade solar, contudo, considera a intensidade da radiação solar (apresentada na figura 3.2) no cálculo da reflectividade, como indica a equação 6.4:

$$R_S = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R_{Al}(\lambda) Al(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\Delta\lambda \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) d\lambda} \text{ (Eq. 6.4)}$$

onde  $S(\lambda)$  é a intensidade da radiação solar incidente na superfície terrestre para o comprimento de onda  $\lambda$ . Neste caso, devido à disponibilidade de dados sobre o espectro solar,  $\lambda_1$  foi definido em 280 nm. A tabela 6.4 apresenta os valores calculados de reflectividade solar média.

Tabela 6.4a: Valores de reflectividade solar no UVVis em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade solar (%) |               |               |               |
|-----------------|-----|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
|                 |     | 140                      | 120           | 100           | 80            |
| Potência RF (W) | 140 |                          |               | 58,4<br>(0,2) |               |
|                 | 120 | 59,0<br>(0,1)            |               | 67,0<br>(0,1) |               |
|                 | 100 | 64,2<br>(0,2)            | 67,8<br>(0,2) | 72,2<br>(0,3) | 73,2<br>(0,3) |
|                 | 80  |                          | 75,8<br>(0,4) | 79,5<br>(0,6) | 80,3<br>(1,0) |
|                 |     | 100                      | 120           | 140           | 160           |
|                 |     | Potência DC (W)          |               |               |               |

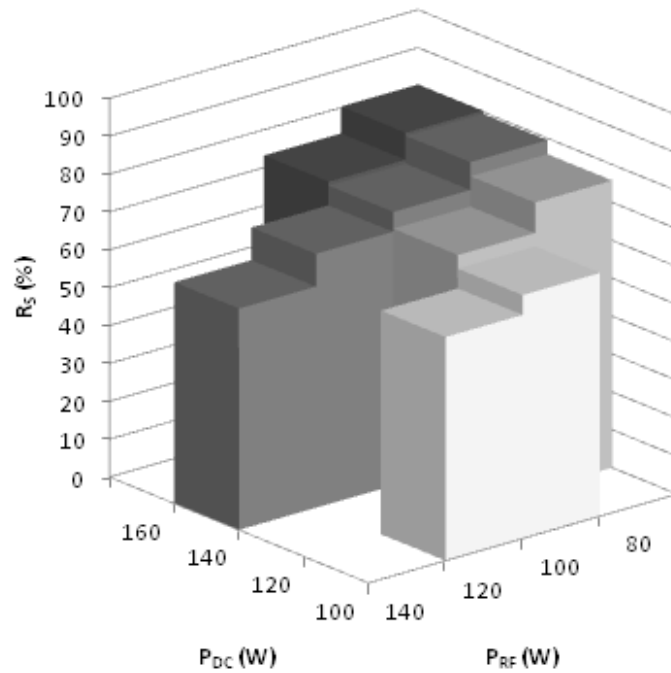


Figura 6.6a: Valores de reflectividade solar no UVVis em função das potências de deposição.

Tabela 6.4b: Valores de reflectividade solar no UVVis em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade solar (%) |               |               |     |
|-----------------|-----|--------------------------|---------------|---------------|-----|
|                 |     | 100                      | 120           | 140           | 160 |
| Potência RF (W) | 140 |                          |               |               |     |
|                 | 120 |                          |               |               |     |
|                 | 100 | 62,3<br>(0,2)            | 60,1<br>(0,2) | 71,6<br>(0,3) |     |
|                 | 80  |                          |               | 77,2<br>(0,4) |     |
|                 |     | 100                      | 120           | 140           | 160 |
|                 |     | Potência DC (W)          |               |               |     |

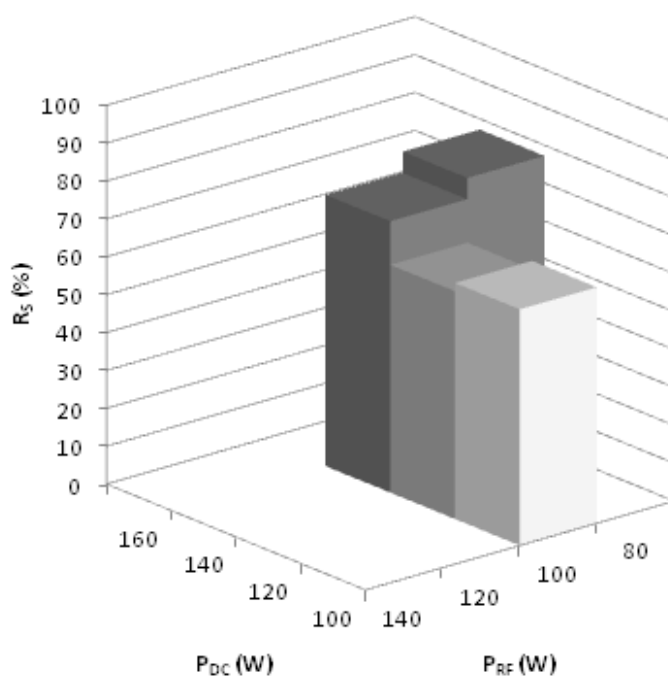


Figura 6.6b: Valores de reflectividade solar no UVVis em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas.

Como parâmetro de comparação, a tabela 6.5 apresenta valores de reflectividade solar de alguns metais, calculados na mesma faixa de comprimentos de onda dos resultados acima. Observa-se que as amostras de maior reflectividade solar

apresentam valores muito próximos aos do cobre, notoriamente conhecido como um material de reflectividade elevada.

Tabela 6.5: Reflectividade solar percentual de alguns metais, para a faixa de comprimentos de onda entre 280 e 1100 nm. (calculado a partir de BASS, 2010 e WEBER, 2003)

| Metal | Reflectividade solar (%) |
|-------|--------------------------|
| Ag    | 93,2                     |
| Al    | 91,2                     |
| Au    | 81,4                     |
| Cu    | 81,1                     |
| Fe    | 58,4                     |
| Ni    | 63,4                     |
| Si    | 37,2                     |
| Ti    | 51,9                     |

### 6.3.1.3. Análise do efeito da variação das potências nas propriedades ópticas no ultravioleta/visível

A partir dos valores calculados referentes aos filmes, foi possível efetuar um ajuste dos dados, obtendo uma equação relacionando a reflectividade (% Al) com as potências DC e RF (W) (equação 6.5), tal qual para a reflectividade percentual (equação 6.6) e para a reflectividade solar percentual (equação 6.7), bem como foi feito anteriormente com as taxas de deposição na equação 6.1.

$$R_{Al-UVVis} = 1,63 \times 10^{-1} P_{DC} - 3,41 \times 10^{-1} P_{RF} + 9,25 \times 10^1 \quad (R^2 = 0,9681) \quad (\text{Eq. 6.5})$$

$$\rho_{UVVis} = 1,55 \times 10^{-1} P_{DC} - 3,27 \times 10^{-1} P_{RF} + 8,24 \times 10^1 \quad (R^2 = 0,9734) \quad (\text{Eq. 6.6})$$

$$R_{S-UVVis} = 1,54 \times 10^{-1} P_{DC} - 3,24 \times 10^{-1} P_{RF} + 8,24 \times 10^1 \quad (R^2 = 0,9728) \quad (\text{Eq. 6.7})$$

A análise dos resultados de reflectância no UVVis indica que o alumínio (alvo DC) é o responsável pela alta reflectividade dos filmes, uma vez que o aumento da sua potência (e, conseqüentemente, do seu teor) leva a um aumento da reflectividade. O carbeto de titânio (alvo RF), contudo, tem um efeito deletério a esta propriedade – o aumento da sua potência reduz a reflectividade dos filmes.

### 6.3.2. Reflectividade na região do infravermelho

A análise para determinação da reflectividade na região do infravermelho seguiu o mesmo princípio da caracterização em UVVis, porém em uma faixa de comprimentos de onda diferente, variando de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$  (números de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). A figura 6.7 apresenta os espectros das mesmas amostras apresentadas graficamente no item anterior.

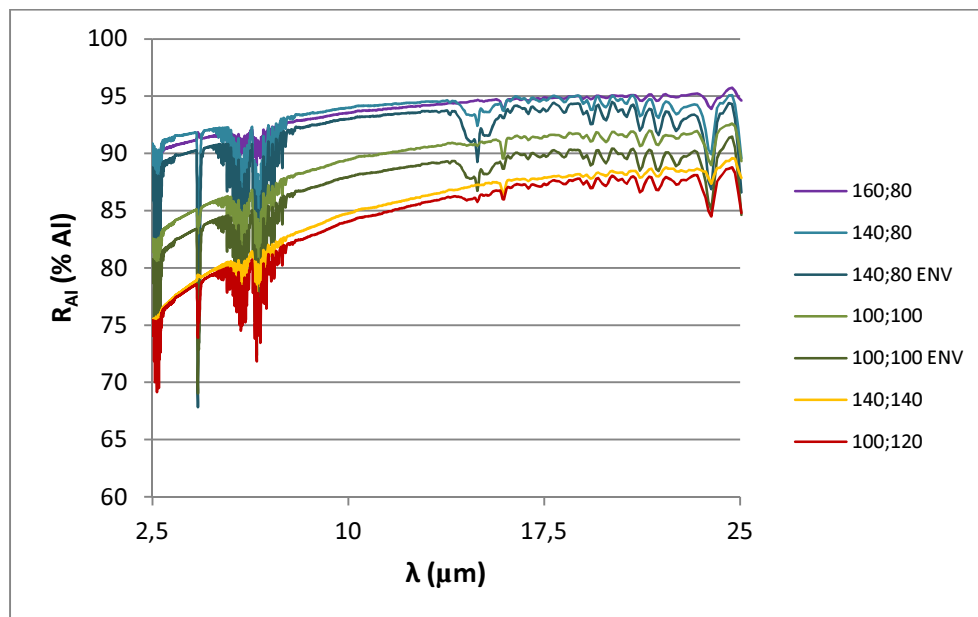


Figura 6.7. Espectros de reflectividade no infravermelho de sete amostras representativas. Amostras marcadas com ENV passaram por tratamento térmico para envelhecimento.

As amostras na condição envelhecida apresentam pequenas bandas de absorvância entre 14 e 15,5  $\mu\text{m}$ , consequência da formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (KATAMREDDY *et al.*, 2007) e  $\text{OTi}(\text{OH})_2$  (SHAO *et al.*, 2001) na superfície dos filmes durante o tratamento.

As bandas apresentadas entre 4 e 4,5  $\mu\text{m}$  e entre 5 e 7,5  $\mu\text{m}$  são consequência da absorção atmosférica do infravermelho. Para a supressão destas bandas, seria necessária a instalação de uma linha de nitrogênio para a ventilação do interior do equipamento – algo que, até o momento das análises, ainda não havia sido realizado.

A reflectividade no infravermelho de cada amostra foi calculada conforme a equação 6.2. Seus resultados estão apresentados na tabela 6.6. No entanto, devido aos baixos valores de incidência solar na faixa do infravermelho, não foi possível calcular os valores de reflectividade solar.

Tabela 6.6a: Valores de reflectividade no infravermelho em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Reflectividade (% Al) |               |               |               |
|-----------------|-----|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
|                 |     | 140                   | 120           | 100           | 80            |
| Potência RF (W) | 140 |                       |               | 80,2<br>(0,4) |               |
|                 | 120 | 79,8<br>(0,5)         |               | 86,0<br>(0,6) |               |
|                 | 100 | 86,0<br>(0,6)         | 86,7<br>(0,6) | 89,4<br>(0,8) | 89,3<br>(0,3) |
|                 | 80  |                       | 88,4<br>(0,6) | 92,3<br>(1,1) | 91,9<br>(0,2) |
|                 |     | 100                   | 120           | 140           | 160           |
|                 |     | Potência DC (W)       |               |               |               |

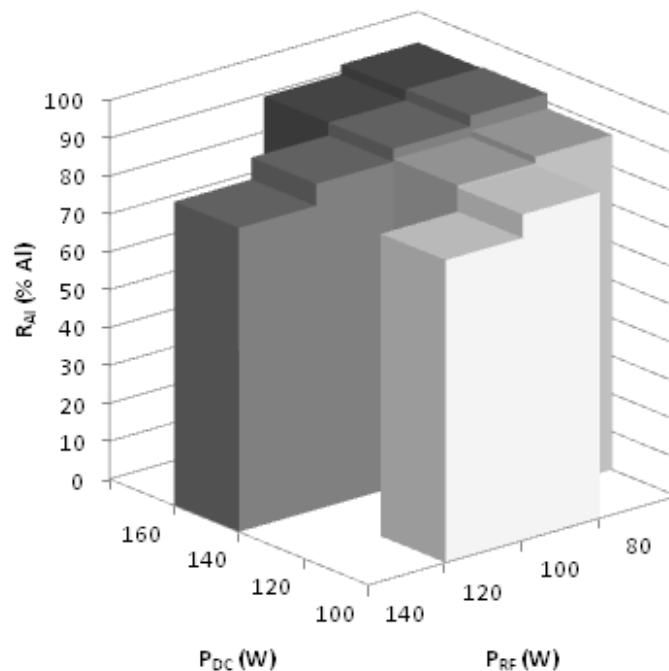


Figura 6.8a: Valores de reflectividade no infravermelho em função das potências de deposição.

Tabela 6.6b: Valores de reflectividade no infravermelho em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostral.

|                 |     | Reflectividade (% Al) |               |               |     |
|-----------------|-----|-----------------------|---------------|---------------|-----|
|                 |     | 100                   | 120           | 140           | 160 |
| Potência RF (W) | 140 |                       |               |               |     |
|                 | 120 |                       |               |               |     |
|                 | 100 | 84,3<br>(0,8)         | 82,9<br>(0,6) | 90,7<br>(0,7) |     |
|                 | 80  |                       |               | 84,4<br>(0,7) |     |
|                 |     | 100                   | 120           | 140           | 160 |
| Potência DC (W) |     |                       |               |               |     |

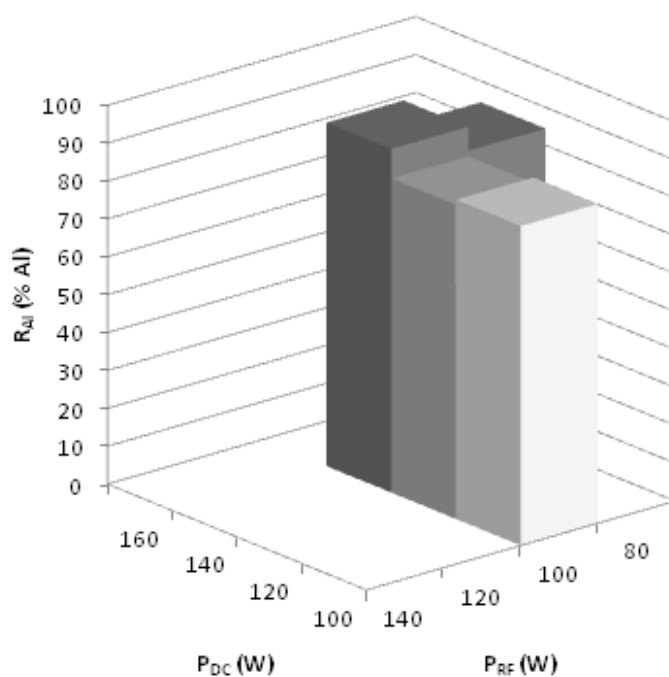


Figura 6.8b: Valores de reflectividade no infravermelho em função das potências de deposição, para as amostras envelhecidas.

### 6.3.2.1. Análise do efeito da variação das potências na reflectividade no infravermelho

Um ajuste dos valores de reflectividade (% Al) em relação às potências DC e RF (em watts) foi feito, obtendo a seguinte equação:

$$R_{\text{AI-IV}} = 7,93 \times 10^{-2} P_{\text{DC}} - 1,74 \times 10^{-1} P_{\text{RF}} + 9,42 \times 10^1 \quad (R^2 = 0,9024) \quad (\text{Eq. 6.8})$$

Assim como na região do ultravioleta e visível, o alumínio é o responsável pela alta reflectividade dos filmes no infravermelho, já que o aumento de sua potência melhora esta propriedade (como pode ser observado na equação 6.8, onde o termo referente à potência DC é positivo, enquanto o referente à RF é negativo).

Bem como no caso anterior, as amostras envelhecidas apresentaram valores de reflectividade menores do que as sem tratamento térmico. No caso do infravermelho esta queda foi, em média, de 3,4%.

#### 6.4. Nanodureza Berkovich

As análises de nanodureza foram realizadas somente em algumas amostras representativas, buscando evidenciar uma tendência da variação desta propriedade de acordo com as potências de deposição. Os resultados apresentados na tabela 6.7 são as médias dos valores de dureza dos 25 pontos medidos em cada amostra.

Tabela 6.7: Valores de nanodureza média em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                        |            | <b>Nanodureza Berkovich (GPa)</b> |                |                |                |
|------------------------|------------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>Potência RF (W)</b> | <b>140</b> |                                   |                | 8,22<br>(0,37) |                |
|                        | <b>120</b> | 7,98<br>(0,29)                    |                |                |                |
|                        | <b>100</b> | 7,36<br>(0,40)                    |                | 7,17<br>(0,55) | 6,72<br>(0,33) |
|                        | <b>80</b>  |                                   | 6,74<br>(0,30) |                | 6,52<br>(0,39) |
|                        |            | <b>100</b>                        | <b>120</b>     | <b>140</b>     | <b>160</b>     |
|                        |            | <b>Potência DC (W)</b>            |                |                |                |



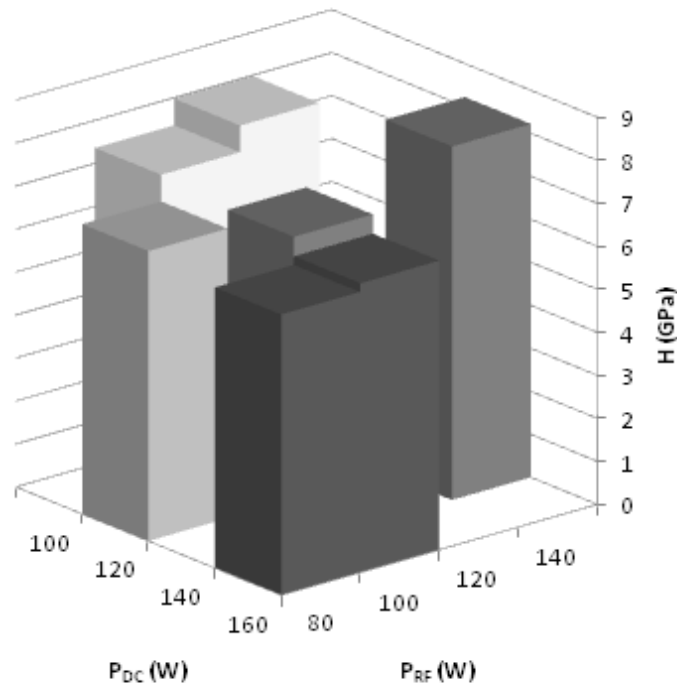


Figura 6.9: Valores de nanodureza média em função das potências de deposição.

Um ajuste destes valores, considerando os valores de nanodureza em GPa e as potências DC e RF e W, retornou a seguinte equação:

$$H = - 8,28 \times 10^{-3} P_{DC} + 2,67 \times 10^{-2} P_{RF} + 5,59 \quad (R^2 = 0,9572) \quad (\text{Eq. 6.9})$$

Em relação às amostras envelhecidas, somente a amostra **140;100** foi analisada, na qual a dureza apresentou uma queda de 15%, de 7,17 para 6,06 GPa.

Os resultados de nanodureza se mostram de acordo com dados da literatura. Neste trabalho, a dureza média dos filmes foi de aproximadamente 7,24 GPa, valor este intermediário os valores de dureza encontrados na literatura, onde a dureza de filmes de TiC chega a 19 GPa (MANI *et al.*, 2005), enquanto a de filmes de alumínio é de aproximadamente 1,1 GPa (MISHRA *et al.*, 2006).

Contudo, trabalhos realizados com a produção de filmes ternários de Ti, Al e C indicam durezas superiores às encontradas neste trabalho. PANG *et al.* (2009)

encontraram valores entre 23 e 36 GPa, enquanto SOLDÁN *et al.* (2007) obtiveram valores entre 10 e 35 GPa. Tal discrepância pode ser fruto de parâmetros de deposição e substratos de materiais diferentes.

### 6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise das amostras por microscopia eletrônica de varredura revelou uma microestrutura homogênea ao longo da seção transversal dos filmes. Ademais, as medições de espessura realizadas por MEV confirmaram as previamente feitas por perfilometria de contato.

As figuras 6.10-6.12 apresentam imagens obtidas por MEV, com medições de espessura. É importante ressaltar que estas imagens foram obtidas com a superfície da amostra inclinada  $52^\circ$  em relação ao canhão de elétrons. Desta forma, a seção transversal não está em verdadeira grandeza, sendo portanto necessário dividir o valor medido por  $\cos(38^\circ)$  para obter a medida real. As medições marcadas com (cs) foram realizadas já considerando esta inclinação.

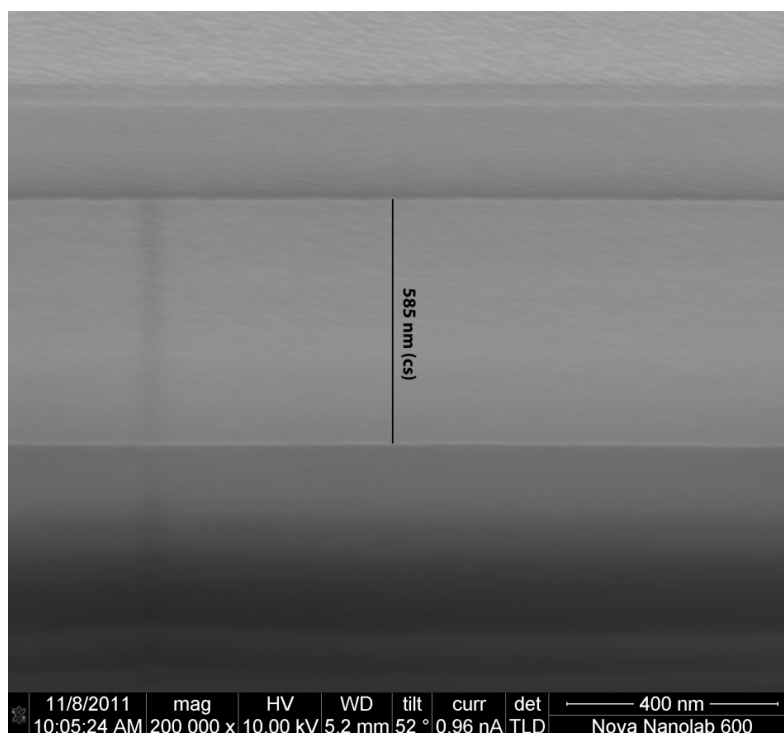


Figura 6.10: Imagem de MEV da seção transversal da amostra 140;140.

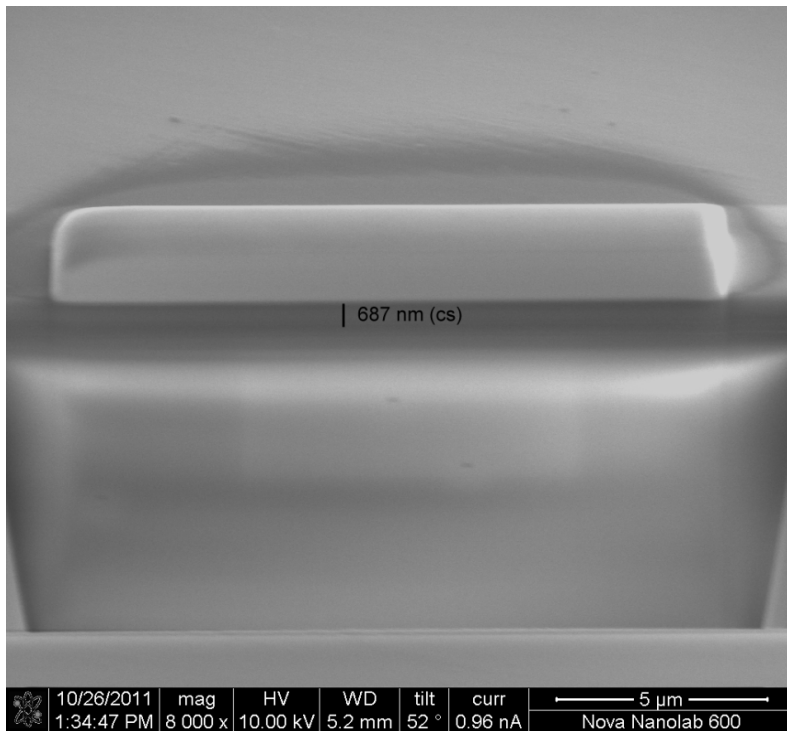


Figura 6.11: Imagem de MEV da seção transversal da amostra **140;100**.

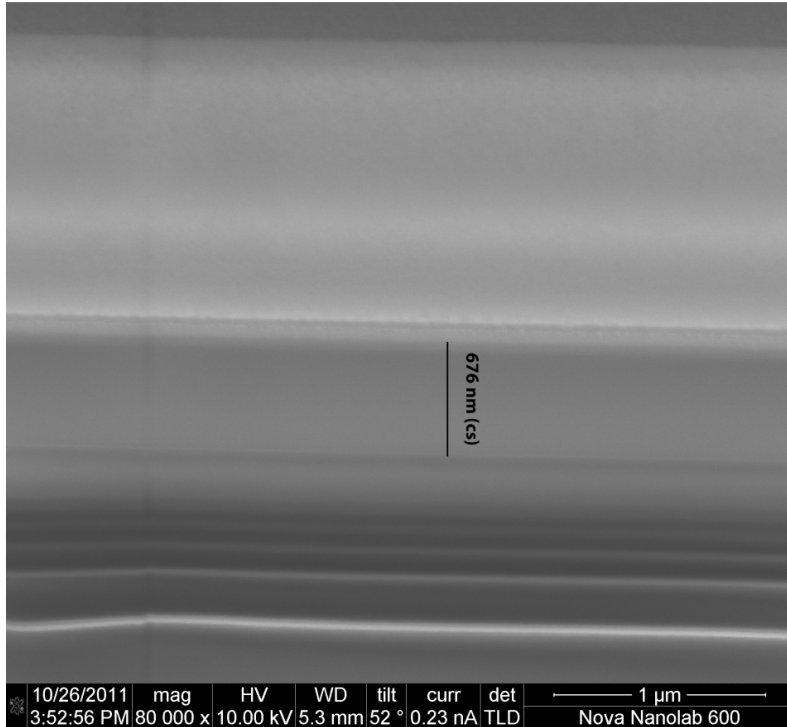


Figura 6.12: Imagem de MEV da seção transversal da amostra **140;100**, condição envelhecida.

## 6.6. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Durante a obtenção das imagens por MEV, foram realizadas análises de EDS em determinados pontos dos filmes, buscando tanto a sua composição quanto a variação da mesma ao longo das suas dimensões. De modo geral, foram obtidos espectros para a superfície do filme e seu interior (superfície transversal proveniente do corte por feixe de íons). Um espectro do substrato de vidro também foi obtido, para eliminar elementos que poderiam ser considerados contaminantes.

Novamente, é importante lembrar que o volume de interação dos Raios X para a obtenção do espectro de EDS chega a profundidades de 5  $\mu\text{m}$  – conseqüentemente, a análise inevitavelmente apresentará componentes do substrato, considerando que os filmes têm espessura inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

Espectros obtidos para a amostra **140;100** estão apresentados nas figuras 6.13-6.15. Nestes exemplos, a presença de Ga é consequência do feixe de íons de gálio, e Pt é decorrente da camada protetora depositada pelo microscópio na superfície do filme. Elementos como O, Mg, Si e Ca são tipicamente encontrados em vidros, e foram confirmados como componentes do substrato pelo espectro correspondente. Na superfície do filme foi evidenciado um pico de Ar – embora a sua presença seja incomum, esta pode ser explicada pela adsorção do gás de deposição.

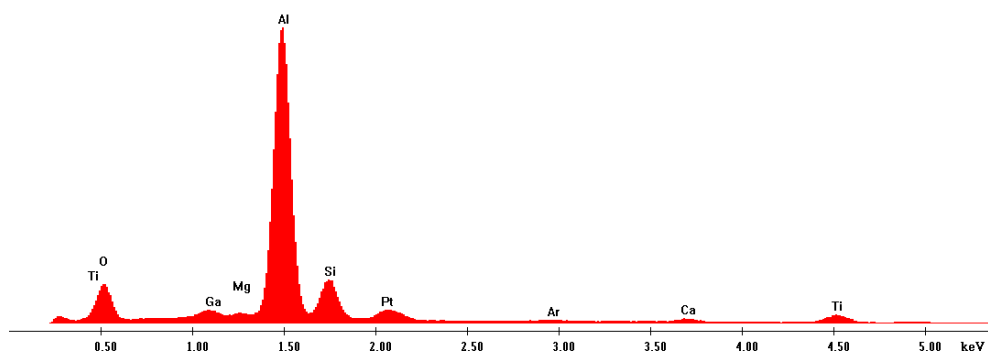


Figura 6.13: Espectro de EDS obtido em um ponto da seção transversal do filme, amostra **140;100**.

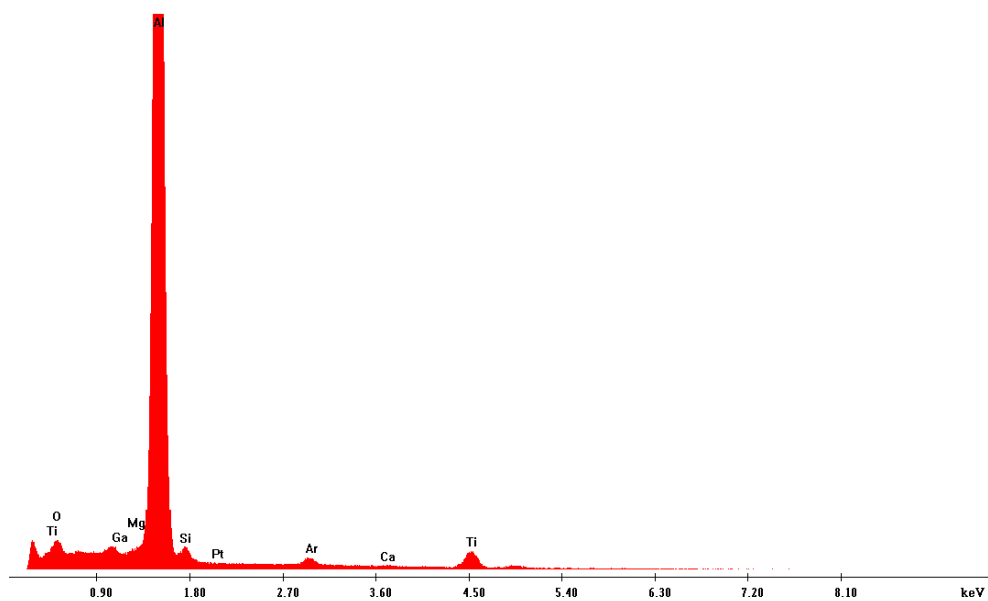


Figura 6.14: Espectro de EDS obtido em um ponto da superfície do filme, amostra **140;100**. Neste caso, devido à sua alta intensidade, houve uma saturação do detector no pico de energia do alumínio.

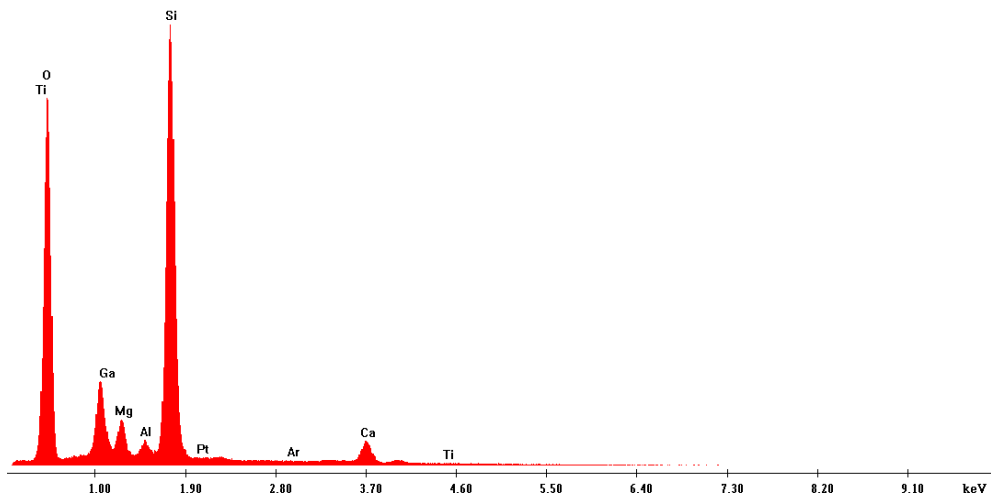


Figura 6.15: Espectro de EDS obtido em um ponto do substrato de vidro, amostra **140;100**.

As figuras 6.16 e 6.17 apresentam espectros EDS da seção transversal de amostras depositadas com os mesmos parâmetros da amostra representada nas figuras anteriores, obtidos ambos com as mesmas condições de aquisição, onde a primeira imagem corresponde à amostra na condição como depositada, enquanto a segunda corresponde à amostra envelhecida.

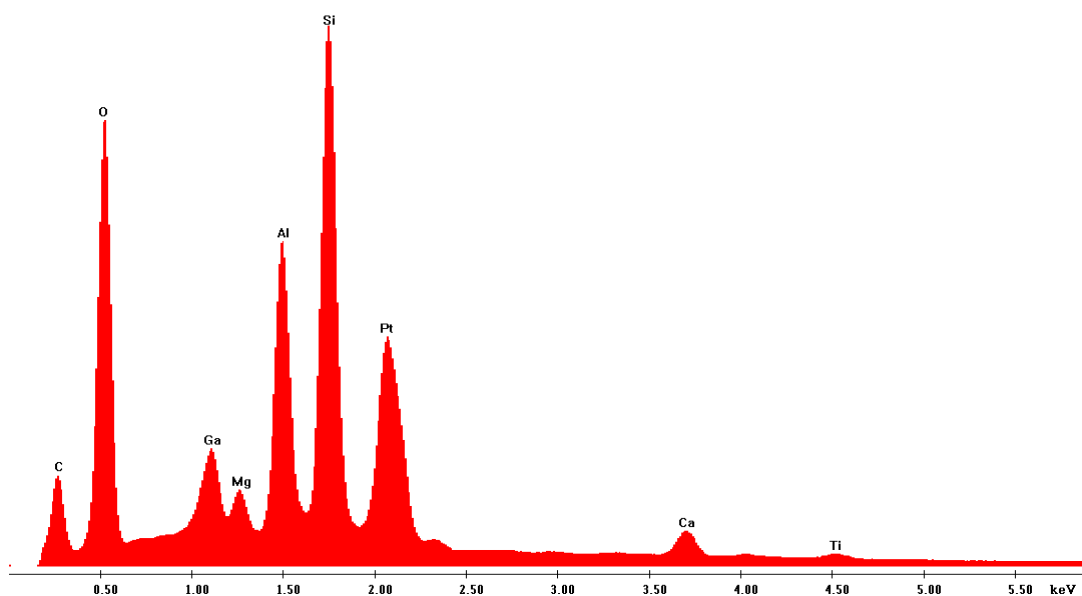


Figura 6.16: Espectro EDS da amostra **140;100**, não submetida ao tratamento de envelhecimento.

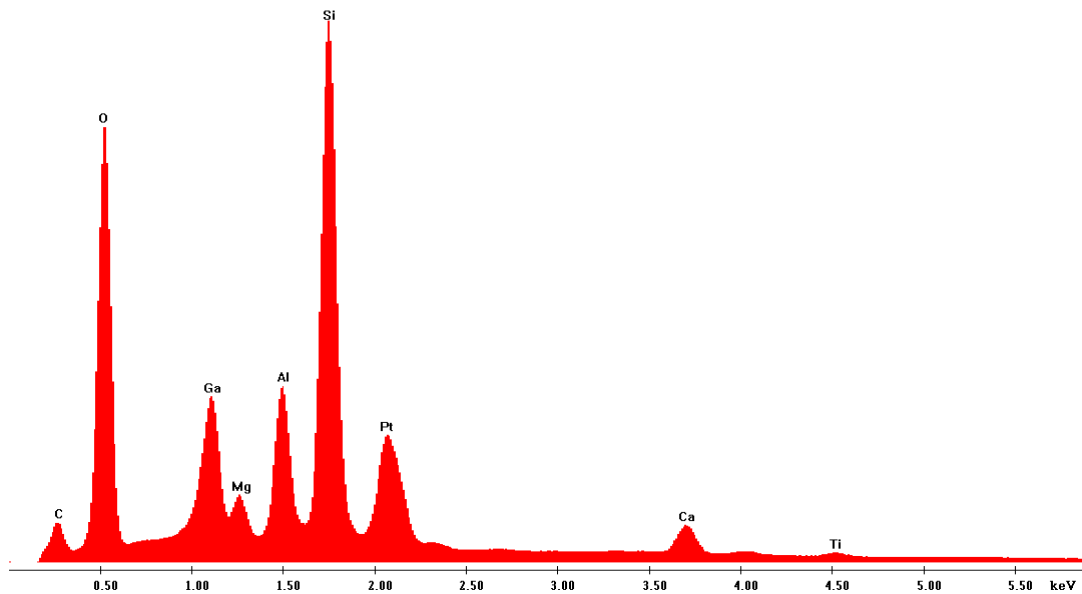


Figura 6.17: Espectro EDS da amostra depositada **140;100**, submetida ao tratamento de envelhecimento.

Nas figuras 6.16 e 6.17, observa-se um considerável aumento do pico de oxigênio em relação à figura 6.13, decorrência de diferentes parâmetros de aquisição dos espectros.

### 6.6.1. Mapas de EDS

Análises de EDS por mapas também foram realizadas, buscando um melhor entendimento sobre a distribuição dos elementos na seção do filme. Na análise por mapas, o equipamento mediu a radiação dos elementos Al, Ti, C, O e Si. A figura 6.18 apresentam os mapas destas análises para a mesma amostra dos espectros anteriores (**140;100**, não envelhecida).

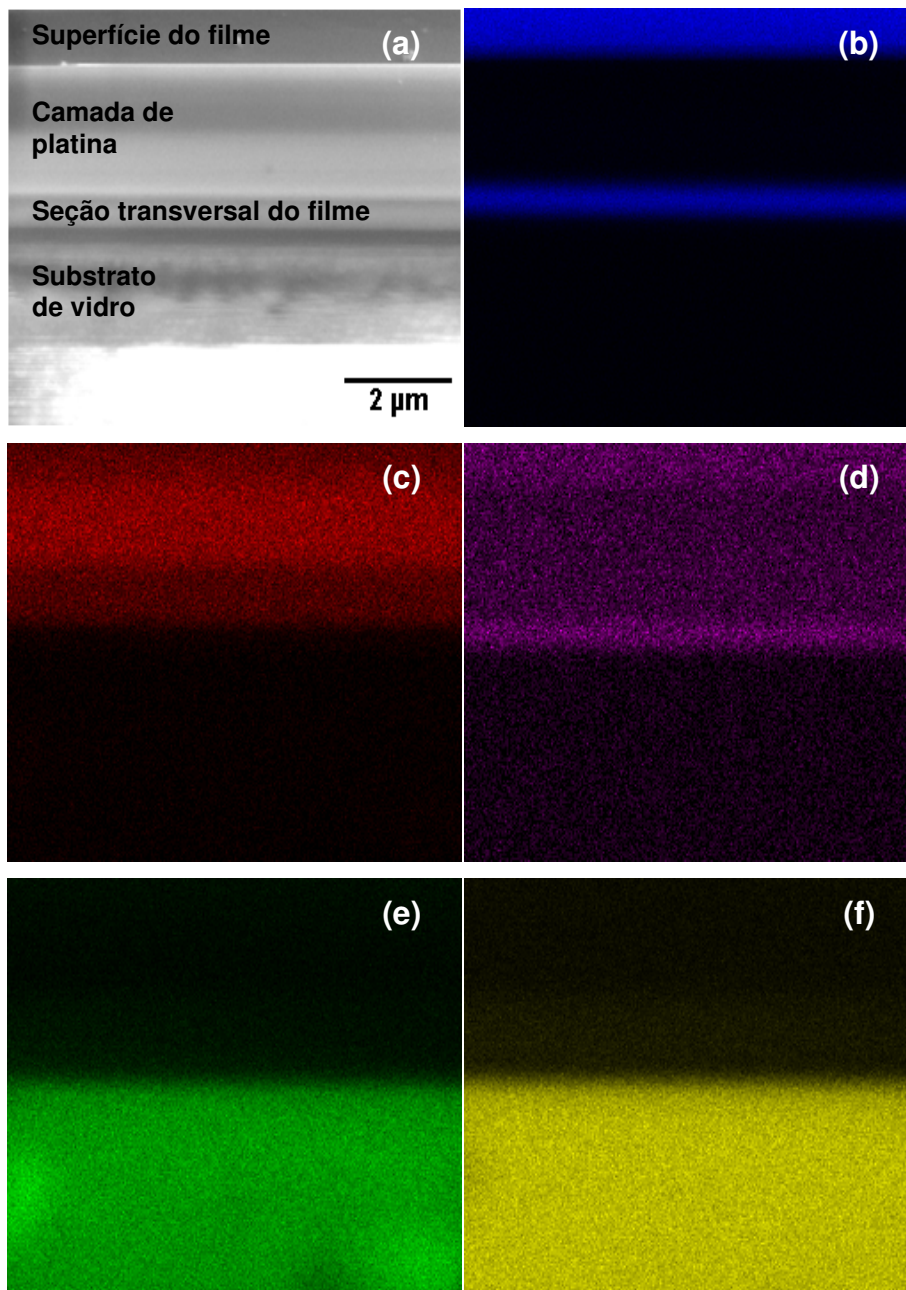


Figura 6.18: Mapas de EDS da amostra **140;100**, obtidos da região (a) para os seguintes elementos: (b) Al; (c) C; (d) Ti; (e) O; (f) Si.

Na figura 6.18(a), a superfície do filme está ao fundo, sendo vista após a camada protetora de platina. É notável a forte intensidade da radiação do alumínio, tanto na superfície quanto na seção transversal do filme. Também é clara a presença do titânio nestas regiões, embora seu sinal seja mais fraco do que o do alumínio.



A grande presença de carbono na camada de platina pode ser explicada pelo gás precursor desta camada, um organometálico de platina que libera carbono durante a sua decomposição.

Na região do substrato, o sinal do silício e do oxigênio é muito forte, devido à composição do vidro.

A figura 6.19 apresenta os mapas de EDS da mesma amostra, porém na condição envelhecida.

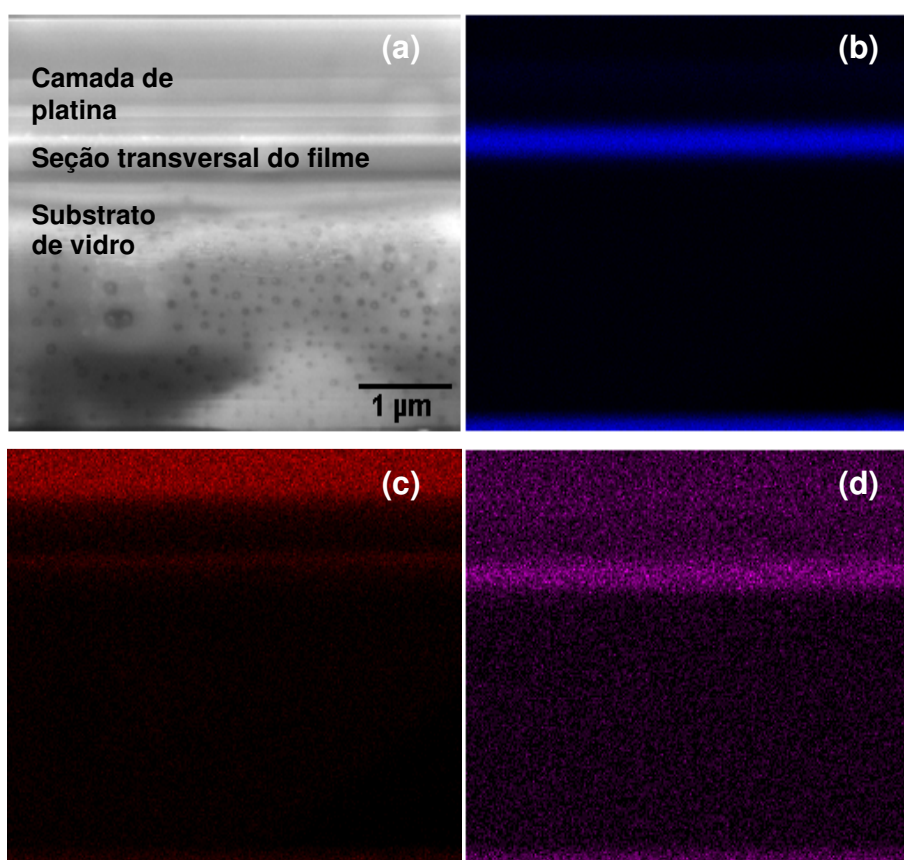


Figura 6.19: Mapas de EDS da amostra **140;100**, condição envelhecida, obtidos da região (a) para os seguintes elementos: (b) Al; (c) C; (d) Ti. Os mapas de Si e O foram omitidos nesta imagem por não apresentarem diferenças significativas em relação aos da condição não envelhecida.

Comparando os mapas de EDS da amostra não envelhecida com os da amostra envelhecida, nota-se que o tratamento térmico não provocou diferenças sensíveis na distribuição de seus constituintes. Contudo, como a radiação detectada por esta

técnica é emitida ao longo de profundidades muito superiores à espessura do filme, a resolução destes mapas não seria suficiente para detectar pequenas variações locais.

## **6.7. Análise cristalográfica das amostras**

### **6.7.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons**

A amostra para microscopia eletrônica de transmissão cortada por FIB (amostra **140;140**) foi analisada. Nas imagens obtidas foi observado que a amostra é composta por pequenas partículas cristalinas dispersas em uma matriz amorfa. A figura 6.20 apresenta imagens de transmissão obtidas na análise, e a figura 6.21 traz uma imagem de difração de elétrons, evidenciando os anéis amorfos e pontos indicativos de fase cristalina.

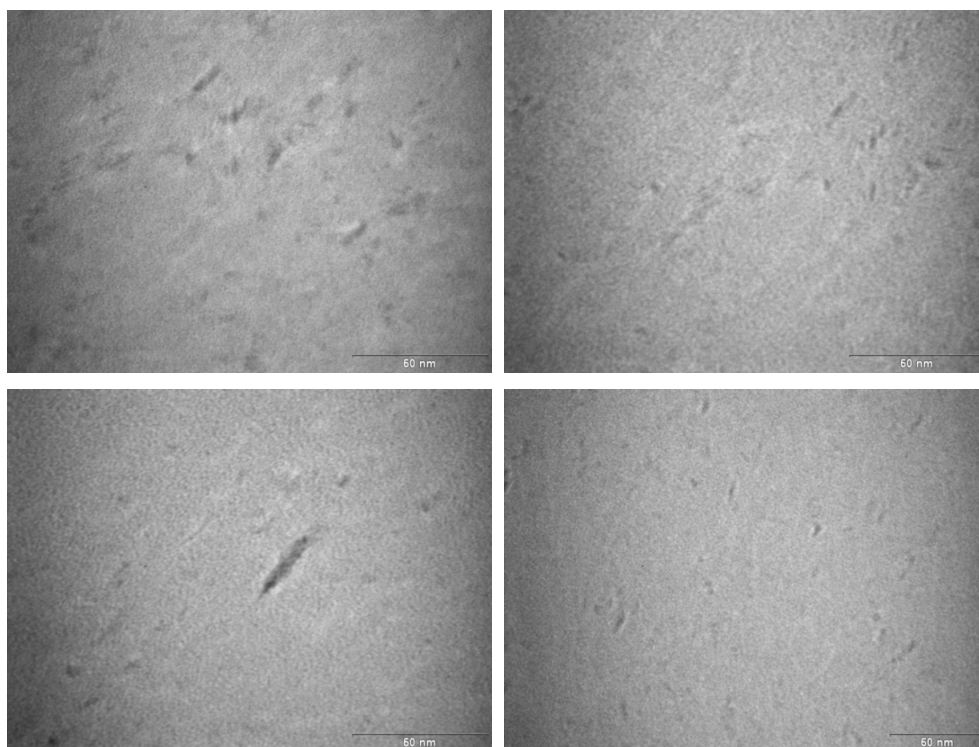


Figura 6.20: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a dispersão de partículas finas.

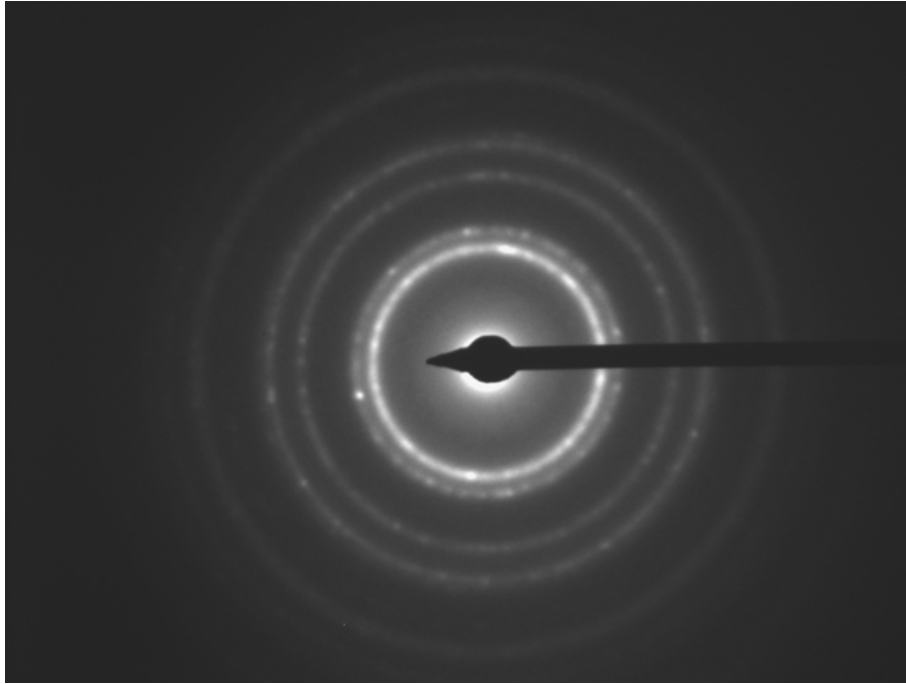


Figura 6.21: Imagem de difração de elétrons, mostrando anéis amorfos e pontos indicando simetria cristalina.

A identificação destas fases por difração de elétrons é possível, mas não está no escopo deste trabalho.

### 6.7.2. Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de Raios X (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) revelou, essencialmente, um pico próximo a  $2\theta = 9^\circ$ , e uma banda com baixa intensidade próxima a  $2\theta = 38^\circ$ . Segundo NAGUIB *et al.* (2011), estes resultados estão de acordo com a estrutura do composto  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , que apresenta um pico relativo ao plano (002) próximo a  $2\theta = 10^\circ$  e um pico relativo ao plano (008) próximo a  $2\theta = 39^\circ$ .

A figura 6.22 apresenta difratogramas de duas amostras analisadas.

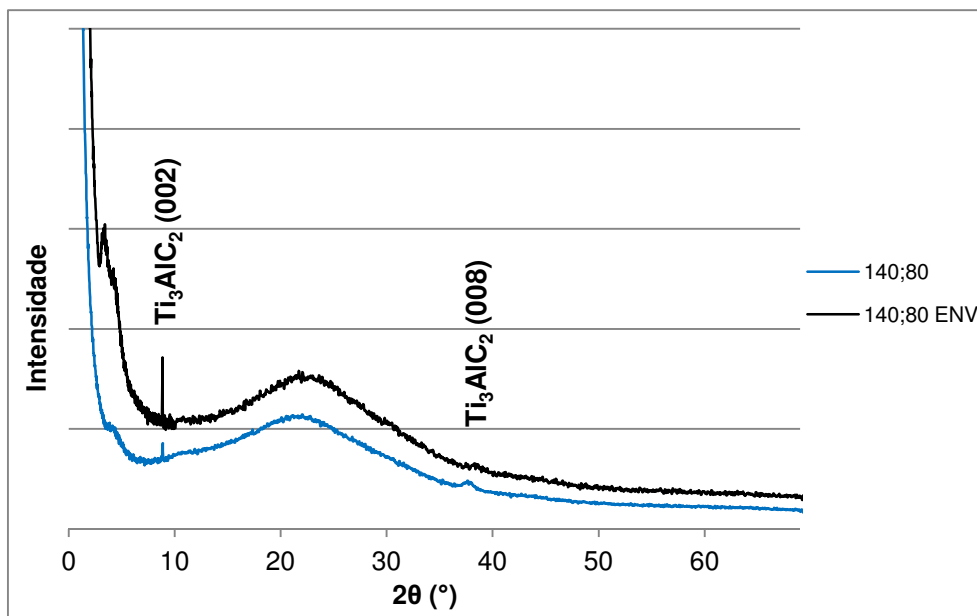


Figura 6.22: Difratomogramas de duas amostras analisadas, indicando os planos referentes aos picos encontrados. Não foram encontradas na literatura fases formadas por combinações de Al, Ti e C correlacionadas ao pico próximo de  $2\theta = 3,5^\circ$ .

O difratograma do composto  $Ti_3AlC_2$  apresenta outros picos, mas estes não foram encontrados neste trabalho. Isto pode ser decorrência do efeito de textura do filme depositado, que favorece a difração nos planos paralelos ao (001).

O trabalho de NAGUIB *et al.* (2011) indica que a microestrutura do composto  $Ti_3AlC_2$  é análoga à do TiC (estrutura sal de rocha), onde um a cada três planos de átomos de carbono da família (100) é substituído por um plano de átomos de alumínio.

### 6.7.3. Correlação entre os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, difração de elétrons e difração de Raios X

Na análise de difração de Raios X, a intensidade muito baixa do sinal foi um indicativo de que os filmes apresentavam baixa fração cristalina. Esta indicação foi reforçada pela difração de elétrons, onde foi possível observar anéis indicando a presença de fase amorfa, e pontos pouco intensos, indício de uma baixa quantidade de fase cristalina.

Analisando os padrões de difração de elétrons na matriz e nas partículas, se conclui que os pequenos grãos observados têm estrutura cristalina (provavelmente  $Ti_3AlC_2$ ), ao passo que a matriz – de fração volumétrica muito superior – apresenta uma estrutura amorfa.

### 6.8. Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens obtidas por microscopia de força atômica evidenciam a formação, nos filmes, de grãos relativamente rígidos em uma matriz de rigidez inferior. A comparação entre as imagens topográficas e as imagens de contraste de fase revela que os grãos mais rígidos (regiões mais escuras na imagem de contraste de fase) apresentam elevações topográficas maiores em relação à matriz.

As figuras 6.23 e 6.24 apresentam imagens de uma mesma região da amostra **140;140**, exibindo a topografia e o contraste de fase.

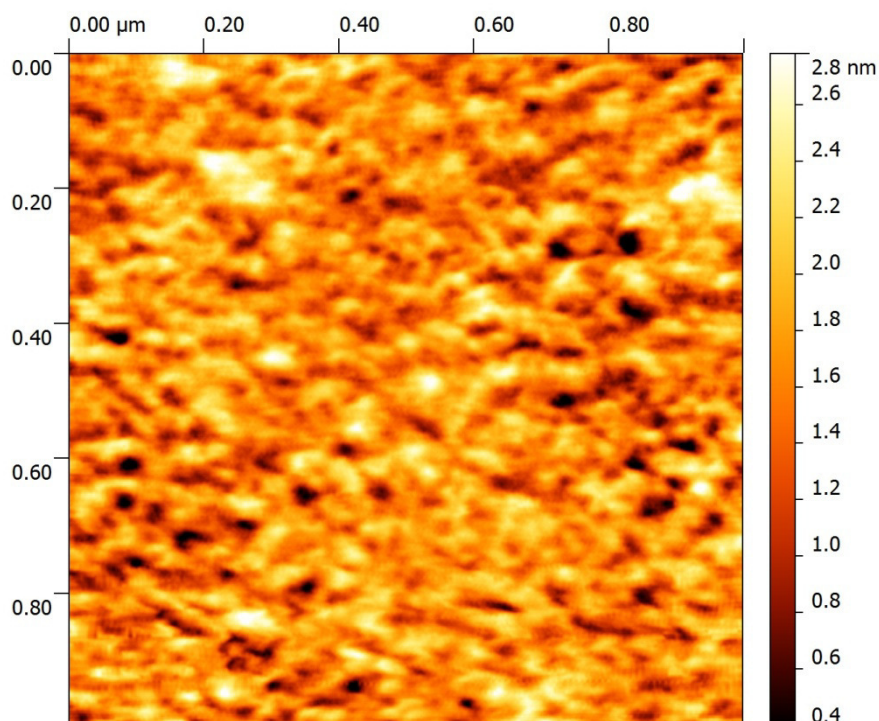


Figura 6.23: Imagem topográfica obtida por microscopia de força atômica, amostra **140;140**.

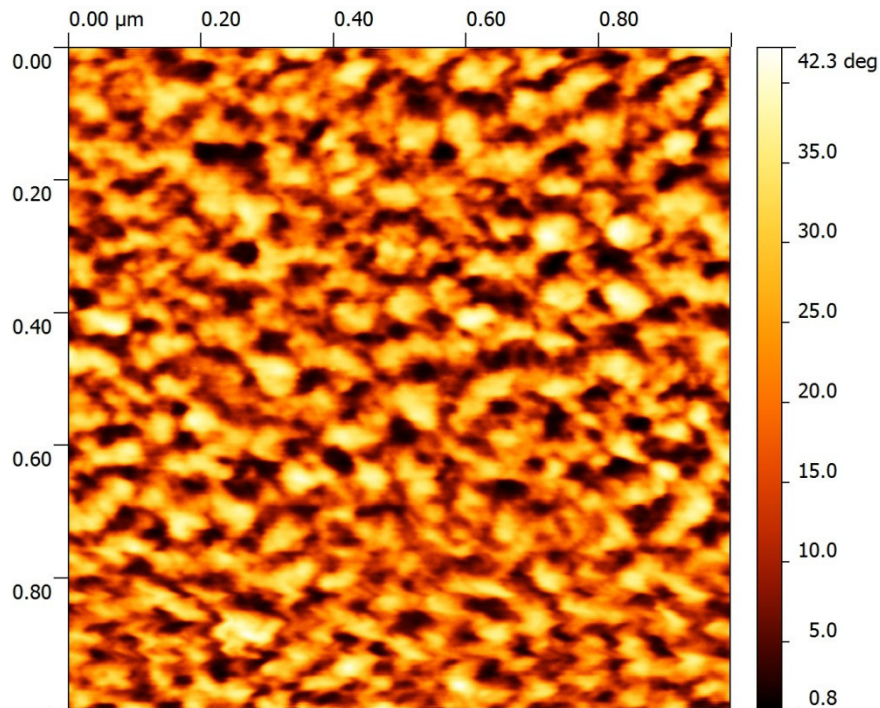


Figura 6.24: Imagem de contraste de fase obtida por microscopia de força atômica, amostra **140;140**.

A presença de grãos resilientes dispersos em uma matriz de resiliência inferior pode confirmar a suposição feita na seção 6.7.3., onde a fase cristalina corresponderia a estes grãos.

A fração superficial de grãos escuros nas imagens de contraste de fase foi medida através do *software* Gwyddion 2.26 (Czech Metrology Institute). A figura 6.25 mostra a marcação pelo software das regiões escuras na imagem apresentada na figura 6.24, e a tabela 6.8 apresenta os valores obtidos para todas as amostras analisadas.

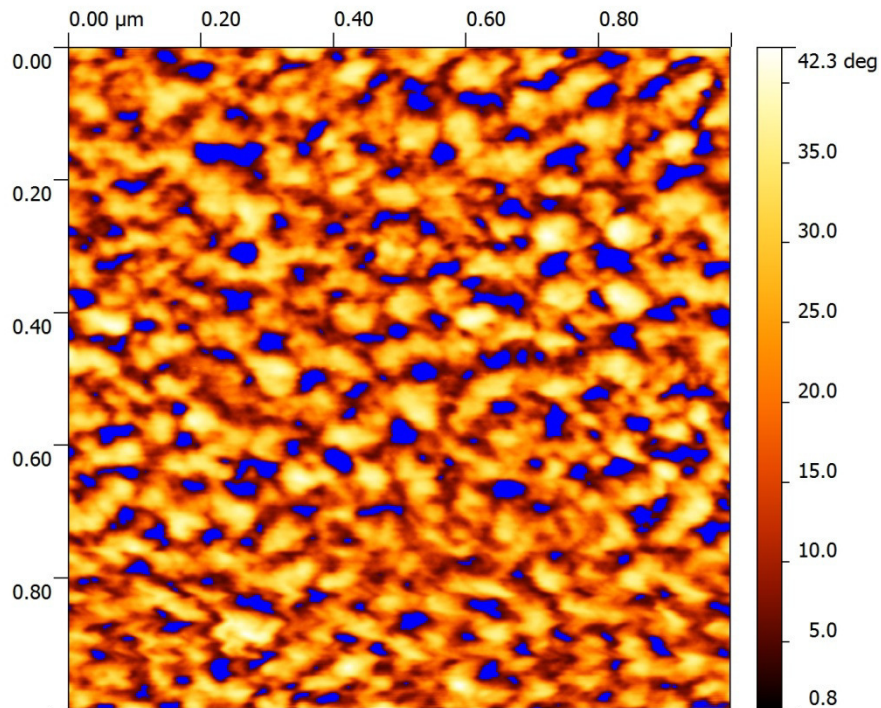


Figura 6.25: Marcação (em azul) das regiões escuras da imagem de contraste de fase apresentada anteriormente.

Tabela 6.8: Valores de fração superficial de grãos escuros nas imagens de contraste de fase em função das potências de deposição. Os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão encontrado para cada amostra.

|                 |     | Fração superficial de grãos escuros (%) |               |               |               |
|-----------------|-----|-----------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
|                 |     | 100                                     | 120           | 140           | 160           |
| Potência RF (W) | 140 |                                         |               | 19,6<br>(1,4) |               |
|                 | 120 | 22,0<br>(2,5)                           |               |               |               |
|                 | 100 |                                         | 19,7<br>(5,7) |               | 15,0<br>(0,6) |
|                 | 80  |                                         | 19,1<br>(3,9) |               |               |
|                 |     | 100                                     | 120           | 140           | 160           |
|                 |     | Potência DC (W)                         |               |               |               |

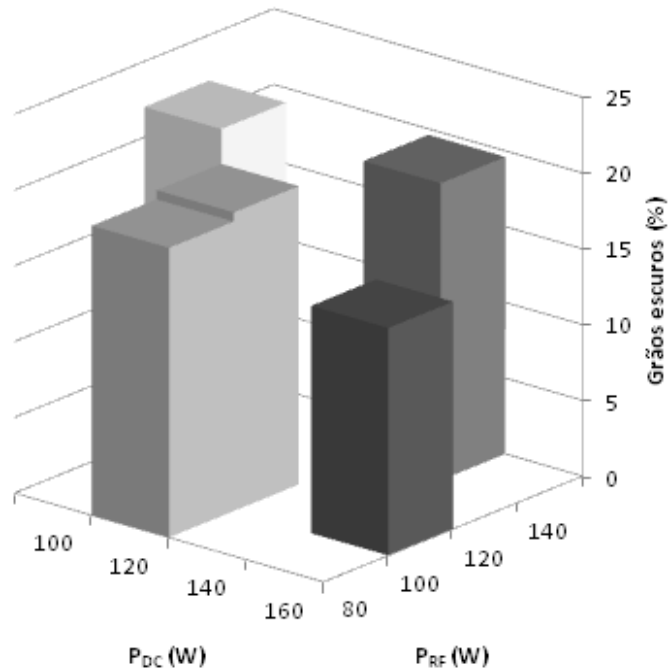


Figura 6.26: Valores de fração superficial de grãos escuros nas imagens de contraste de fase em função das potências de deposição.

Dentre as amostras envelhecidas, somente a amostra **120;100** foi analisada em AFM, a qual apresentou um valor de fração de grãos escuros igual a 17,8%.

O ajuste dos dados da análise de fração superficial de grãos escuros nas imagens de contraste de fase (condição como depositada) resultou na seguinte equação:

$$F_{GE} = - 1,03 \times 10^{-1} P_{DC} + 4,19 \times 10^{-2} P_{RF} + 2,78 \times 10^1 \quad (R^2 = 0,9423) \quad (\text{Eq. 6.9})$$

A equação 6.9 indica que a fração de grãos escuros (de resiliência superior) segue a mesma tendência da nanodureza, onde um aumento da potência de deposição no canhão DC reduz a fração destes grãos, ao passo que um acréscimo da potência aplicada ao canhão RF aumenta esta fração.

É provável que a fração superficial destes grãos esteja de fato relacionada à nanodureza do filme; KIM (2000) apontou que a dureza de um compósito formado por



nanopartículas duras se situa em algum ponto entre as durezas previstas pela regra das misturas direta (equação 6.10) e pela regra das misturas inversa (equação 6.11):

$$H_C = f_P H_P + f_M H_M \text{ (Eq. 6.10)}$$

$$H_C = \left( \frac{f_P}{H_P} + \frac{f_M}{H_M} \right)^{-1} \text{ (Eq. 6.11)}$$

onde  $f_P$  e  $f_M$  são, respectivamente, as frações de partículas e de matriz, e  $H_P$  e  $H_M$  são as durezas das partículas e da matriz, respectivamente.

Como em ambas as equações a dureza do compósito é estritamente crescente conforme a fração de partículas cresce (desde que as partículas tenham dureza superior à da matriz), a dureza dos filmes deste trabalho – análogos a um compósito cujo comportamento se situa entre estas equações – também crescerá de acordo com o aumento da fração de partículas.

## 7. Conclusões

Foram depositados filmes por *magnetron sputtering* a partir de alvos de alumínio e carbeto de titânio, variando para cada amostra as potências aplicadas nos dois canhões de deposição. A reflectividade destes filmes chegou a valores de 90% (em relação ao alumínio puro) na região do ultravioleta/visível, e 88,6% (também em relação ao alumínio) na região do infravermelho – ambos os valores obtidos para valores de potências de deposição de Al e TiC iguais a 160 e 80 W, respectivamente. O filme depositado nesta condição chega a refletir 80,3% da radiação solar incidente. Análises de nanodureza Berkovich revelaram valores de até 8,22 GPa de dureza superficial, para potências de 140 W aplicadas aos dois alvos.

Os valores de reflectividade mostraram uma tendência condizente com as potências de deposição aplicadas, onde o aumento da potência no alvo de Al elevou o valor da reflectividade, ao passo que o aumento da potência no alvo de TiC o reduziu. Para a nanodureza, contudo, o efeito é oposto – o aumento da relação Al/TiC causou uma redução desta propriedade mecânica.

Ademais, o tratamento térmico de envelhecimento em estufa não provocou um efeito deletério muito expressivo na reflectividade das amostras, tanto na região do infravermelho quanto na do ultravioleta/visível. A única amostra envelhecida na qual a nanodureza foi analisada, contudo, apresentou uma queda de 15% nesta propriedade, o que não é interessante do ponto de vista da aplicação destes filmes.

Em relação às características microestruturais dos filmes, foi observada uma matriz predominantemente amorfa rica em alumínio com dispersão de cristais nanométricos de estequiometria  $Ti_3AlC_2$ .

Baseado nos dados coletados a respeito das propriedades ópticas e mecânicas dos filmes, é possível sugerir que a combinação de potências de deposição de 140 W para o alvo de alumínio e 100 W para o alvo de carbeto de titânio produz filmes com um bom compromisso de propriedades.

## 8. Referências bibliográficas

ALMANZA, R., HERNÁNDEZ, P., MARTÍNEZ, I., MAZARI, M., 2009, “Development and mean life of aluminum first-surface mirrors for solar energy applications”, ***Solar Energy Materials and Solar Cells***, v. 93, pp. 1647-1651.

ASTM G173-03, 2008, ***Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface***. ASTM International, Pennsylvania.

BASS, M., 2010, ***Handbook of Optics***. 4 ed. Florida, McGraw-Hill.

CHEN, Y., YI, A. Y., 2011, “Design and fabrication of freeform glass concentrating mirrors using a high volume thermal slumping process”, ***Solar Energy Materials and Solar Cells***, v. 95, pp. 1654-1664.

CHICOT, D., BENARIOUA, Y., LESAGE, J., 2000, “Hardness measurements of Ti and TiC multilayers: a model”, ***Thin Solid Films***, v. 359, pp. 228-235.

CIE 017.4-1987, 1987, ***International Lighting Vocabulary***. CIE, Viena.

DUFFIE, J., 1974, ***Solar Energy Thermal Processes***. Wiley-Interscience.

GE, Z., CHEN, K., GUO, J., ZHOU, H., FERREIRA, J., 2003, “Combustion synthesis of ternary carbide Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> in Ti–Al–C system”, ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 23, pp. 567-574.

GEIGER, R., 1965, ***The climate near the ground. Translated by Scripta Technica, inc.*** Cambridge, Harvard University Press.

KATAMREDDY, R., INMAN, R., JURSIK, G., SOULET, A., NICHOLLS, A., TAKOUDIS, C., 2007, “Post deposition annealing of aluminum oxide deposited by atomic layer deposition using tris(diethylamino)aluminum and water vapor on Si(100)”, ***Thin Solid Films***, v. 515, pp. 6931-6937.

KAWAMATA, K., SHOUZU, T., MITAMURA, N., 1998, “K-M-S (keep-molecules sputtering) deposition of optical MgF<sub>2</sub> thin films”, ***Vacuum***, v. 51, pp. 559-564.

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.

LIN, Q., SHEN, P., YANG, L., JIN, S., JIANG, Q., 2011, "Wetting of TiC by molten Al at 1123–1323 K" *Acta Materialia*, v. 59, pp. 1898-1911.

MANI, A., AUBERT, P., MERCIER, F., KHODJA, H., BERTHIER, C., HOUDY, P., 2005, "Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of TiC thin films grown by RF sputtering", *Surface and Coatings Technology*, v. 194, pp. 190-195.

MARTINS, M., 2010, *Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering Para Aplicação em Coletores Solares*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MISHRA, P., GHOSE, D., 2006, "The hardness study of oxygen implanted aluminum thin films." *Surface and Coatings Technology*, v. 201, pp. 965-970.

NAGUIB, M., KURTOGLU, M., PRESSER, V., LU, J., NIU, J., HEON, M., HULTMAN, L., GOGOTSI, Y., BARSOUM, M., 2011, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>", *Advanced Materials*, v. 23, pp. 4248-4253.

PANG, X., SHI, L., WANG, P., ZHANG, G., LIU, W., 2009, "Influences of bias voltage on mechanical and tribological properties of Ti–Al–C films synthesized by magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, v. 203, pp. 1537-1543.

PENG, P., LIAO, G., SHI, T., TANG, Z., GAO, Y., 2010, "Molecular dynamic simulations of nanoindentation in aluminum thin film on silicon substrate", *Applied Surface Science*, v. 256, pp. 6284-6290.

SHAO, L., ZHANG, L., CHEN, M., LU, H., ZHOU, M., 2001, "Reactions of titanium oxides with water molecules. A matrix isolation FTIR and density functional study", *Chemical Physics Letters*, v. 343, pp. 178-184.

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.

WEBER, M. J., 2003, *Handbook of Optical Materials*. California, CRC Press.