

Caracterização Morfológica e Óptica de Filmes Finos de Anatásio sobre Substratos de Alumínio

Marina Di Giolo B. Guimarães

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. de Materiais, UFRJ

Luiz Carlos Lima

Orientador, Físico, D. Sc.

Fernanda Farias

Co-orientador, Física, M. Sc.

Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados das caracterizações morfológicas e ópticas de filmes finos de anatásio sobre substratos de alumínio lixado e polido. Esses filmes apresentaram uma coloração amarronzada e azulada para os filmes produzidos sobre substratos de alumínio lixado e polido, respectivamente com aproximadamente 3 microns de espessura. A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que mostraram que o grão dos filmes produzidos sobre substratos polidos tem grãos nanoestruturados e distribuídos homogeneamente por toda a superfície do filme enquanto que para filmes sobre substratos lixados o filme cresce de forma irregular depositando em sítios preferenciais de maior energia. Curvas de Espectroscopia de raios-x (EDS) mostraram que filmes produzidos por ambos os substratos apresentam os mesmos elementos, com maior parte de titânio e alumínio, e suas fases. Caracterização óptica por FTIR mostrou que os filmes produzidos em substratos de alumínio polido apresentam menor perda de energia térmica.

1. Introdução

Com o crescimento populacional e econômico aumenta a demanda de energia elétrica que gera algumas preocupações como a degradação ambiental, racionamento de energia e sobretaxas. Com isso surge a investigação de novas tecnologias para suprir o fornecimento de energia elétrica. A geração de energias renováveis vem sendo vislumbrada para resolver essas questões por ser limpa e renovável. O Brasil possui uma posição privilegiada comparada com países da Europa que já utilizam energia renovável provinda do Sol. A energia solar atualmente utilizada pelo homem é uma das antigas fontes alternativas de energia para geração de eletricidade e calor. O uso dessa tecnologia visa solucionar uma das principais preocupações que é a poluição do ar, diminuindo a utilização de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica, como no caso do Norte e Nordeste do País. Atualmente podemos citar várias aplicações de energia fototérmica como os aquecedores solares residenciais utilizados em hospitais e hotéis. No mundo, está sendo realizado um grande esforço na construção de usinas de energia cuja fonte primária de geração é a energia solar. Uma busca rápida na internet mostra mais de 20 usinas solares instaladas desde 2008 no mundo. Países alvo são locais com alta taxa de irradiação como a Espanha, os Estados Unidos, os desertos da África e a Austrália entre outros. Muitas das usinas instaladas no mundo estão baseadas na conversão fotovoltaica, mas já está se tornando consenso que maior eficiência de conversão pode ser alcançada em usinas fototérmicas. No Brasil, a primeira usina solar fotovoltaica da América do Sul a operar no mercado comercial livre foi anunciada oficialmente em março deste

ano. As obras deste empreendimento deveriam começar até o início de abril em Tauá, município a 344 quilômetros de Fortaleza, está orçada em 12 milhões e deve fornecer apenas 1MW para o Operador Nacional do Sistema Elétrico (ONS). A usina é uma iniciativa da MPX, empresa do grupo EBX, de Eike Batista.

A principal parte de um equipamento de aquecimento solar é o coletor solar, responsável pela captação de radiação solar incidente na terra e retenção de energia térmica. No caso de alta eficiência o painel do coletor solar é substituído por uma placa chamada por superfície seletiva. Normalmente as superfícies seletivas são compostas de superfícies metálicas de cobre, aço ou alumínio, recobertas por filmes finos de óxido de cobre, níquel negro (black nickel) e outros filmes de óxidos metálicos aplicados por eletrodeposição, deposição química e também por spray pirólise ou técnicas de plasma, onde o filme possui alta absorvência e baixa emitância, para radiação solar. Mais recentemente, materiais e combinações de materiais diferentes têm sido testados como superfícies seletivas com especial interesse no desenvolvimento de materiais micro ou nano estruturados compostos de pequenas partículas metálicas dispersas em uma matriz dielétrica (Chain et al, 1981) . Dependendo das condições de produção estes recobrimentos podem apresentar diferentes composições e até variações da quantidade de partículas metálicas ao longo da espessura do recobrimento levando a propriedades físicas e químicas interessantes. É possível obter superfícies com ótimas propriedades óticas (absorvência maior que 0,96 e emitância térmica menor que 0,10), maior resistência à corrosão, dada pelo aumento da condutividade elétrica e a diminuição do campo elétrico no óxido. É reportado na literatura também um aumento da estabilidade térmica de óxidos mistos em relação à estabilidade de superfícies de óxidos cobre ou alumínio puros(Munõz et al, 2004). O material em pesquisa para produção de uma superfície seletiva do presente trabalho é o Anatásio (TiO_2), um mineral secundário que se formou após a formação da rocha que o contém e a partir de outros minerais de Titânio como o caso do rutilo. Esse mineral era conhecido, até pouco tempo, apenas em termos acadêmicos, situação que mudou com importantes ocorrências no Brasil. O Anatásio em seu estado natural possui em sua composição de 98,4 a 99,8% de TiO_2 . O Titânio é o nono elemento mais abundante na Terra e devido às suas propriedades: leveza, resistência à corrosão, opacidade, inércia química, oxidação nula, alto índice de refração, etc. possui diversos campos de utilização, como na produção de superfícies seletivas.

Neste trabalho apresentaremos os resultados da caracterização morfológica, por técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), uma caracterização óptica, por análise do espectro de FTIR e finalmente a análise química por EDS de filmes finos de anatásio sobre substrato de alumínio com diferentes rugosidades.

2. Procedimentos e Análises

O Anatásio foi moído e prensado mecanicamente com 8 toneladas formando uma pastilha. Uma série de substratos de alumínio foi polida em pasta de diamante até 1 μm e outra série foi lixada com lixas de granulação 1200. Os filmes foram depositados a pressão de 10^{-5} torr, por 5 minutos a uma voltagem de 711 mV.

A Figura 1 apresenta imagens da topografia e fase do filme de anatásio sobre alumínio lixado. Estas imagens foram adquiridas por AFM modo não contato com tip de silício com raio de curvatura menor que 10 nm. As imagens são de 1,5 μm .

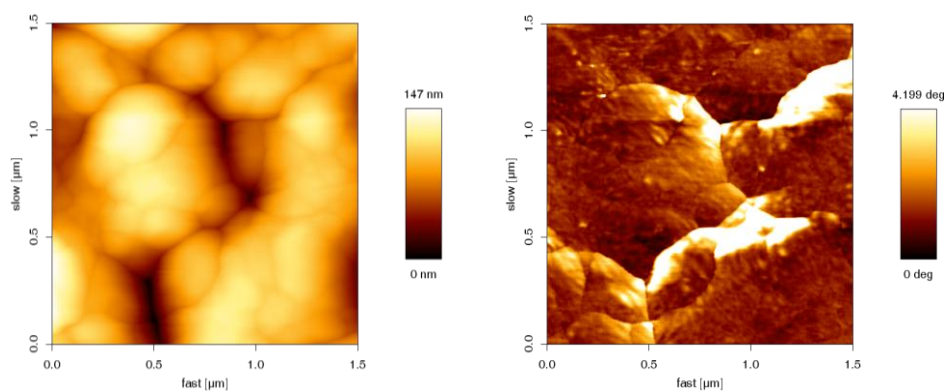


Figura 1. Imagens da topografia e fase do filme de anatásio sobre alumínio lixado por AFM.

Observamos na imagem topográfica que os grãos estão distribuídos de forma aleatória e irregular por toda a superfície, os grãos encontrados têm dimensões nanométricas com largura, comprimento e altura de aproximadamente 330 nm, 500 nm e 45 nm respectivamente. A Tabela 1 resume os resultados encontrados para filmes finos de anatásio sobre substratos de alumínio lixados.

Tabela 1. Resultados da Análise Morfológica por AFM.

Tamanho da Imagem (μm)	Rugosidade RMS (nm)	Altura (nm)	Fase (deg)
10	200	1.500	150
2,5	25	230	50
1,5	23	150	5

A rugosidade aumenta com o tamanho da imagem, para imagens menores a rugosidade não havia saturado indicando uma rugosidade local de aproximadamente 26 nm enquanto que para a imagem de 10 μm a rugosidade já havia saturado indicando a rugosidade global do filme de aproximadamente 200 nm. Essa rugosidade esta associada diretamente à rugosidade do substrato. Na imagem de fase podemos observar uma grande variação de fase indicando que podemos ter vários elementos na superfície e que há regiões como dos contornos de grãos, com maior energia, que pode ser uma região preferencial para deposição de alguns elementos ou a formação de óxidos e hidróxidos.

A Figura 2 apresenta uma micrografia do filme de anatásio sobre substratos de alumínio lixados, adquirida por MEV.

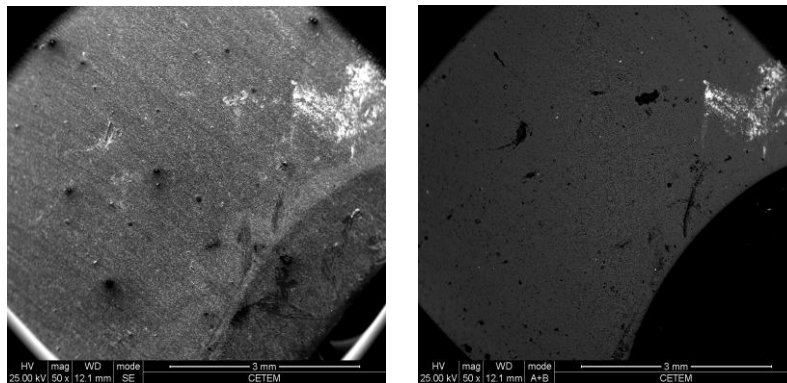


Figura 2. Imagens da topografia e fase do filme de anatásio sobre alumínio lixado por MEV .

Na imagem topográfica podemos observar riscos do polimento do substrato e algumas regiões onde aparecem algumas ilhas maiores que podem ser resultado de espirros da amostra causados durante o processo de deposição. Observa-se na imagem de fase uma gradação de cores, em que a escala mais escura representa regiões com elementos de número atômico menor, a escala clara regiões com elementos de número atômico maior. Nesse caso o preto representa o substrato alumínio e a parte mais clara, outros elementos. É possível também a visualização de uma maior concentração de determinados elementos em uma única região, o que indica uma não uniformidade no filme, que pode ter ocorrido com uma maior deposição sobre defeitos. A gradação de cores nas demais regiões indica a presença de vários metais, ligas, óxidos e hidróxidos formados durante a deposição.

A Figura 3 apresenta um aumento em regiões distintas adquiridas por MEV.

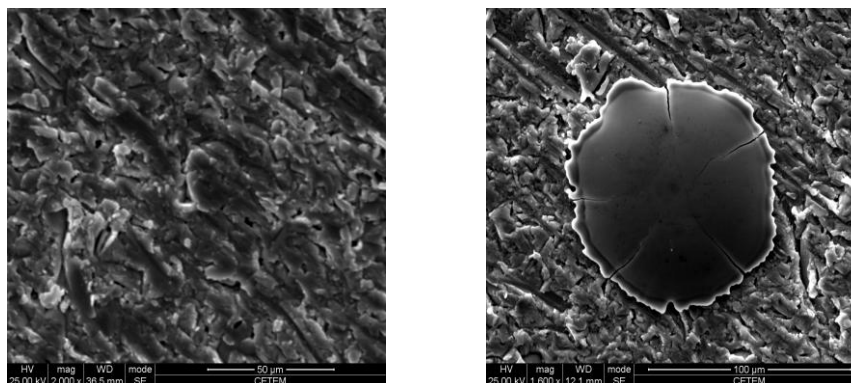


Figura 3. zoom das imagens da topografia do filme de anatásio sobre alumínio lixado por MEV.

Essas imagens revelam nitidamente os riscos da lixa em apenas um sentido, mostrando que a deposição do filme ocorreu por todo o substrato de forma bem rugosa e irregular de acordo com o AFM. Observa-se também a imagem de pontos sobre o filme que amplificado na segunda imagem observamos uma curiosa revelação de uma ilha formada no filme, pode ter sido causada pelo espirro da amostra durante a deposição. Para investigar quais os elementos depositados presentes no filme foi feita uma análise de EDS.

A Figura 4 apresenta imagens por AFM da topografia e fase do filme de anatásio sobre alumínio polido com 1,5 μm . Todas as imagens foram adquiridas pelo mesmo equipamento nas mesmas condições das imagens anteriores.

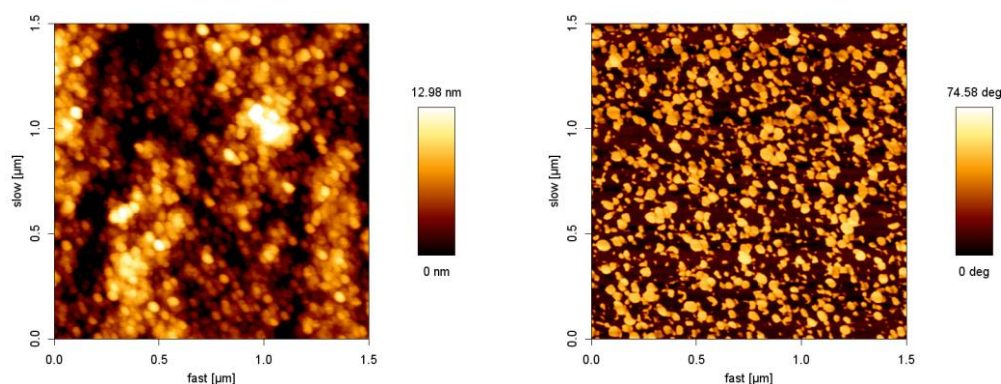


Figura 4. Imagens da topografia e fase do filme de anatásio sobre alumínio polido por AFM.

Observamos na imagem topográfica que os grãos estão bem distribuídos de forma relativamente homogênea e regular por toda a superfície, os grãos encontrados têm dimensões nanométricas, são grãos circulares de diâmetro 60 nm e 6 nm de altura máxima. A Tabela 2 resume os resultados encontrados para filmes finos de anatásio sobre substratos de alumínio polidos.

Tabela 2. Resultados da Análise Morfológica por AFM.

Tamanho da Imagem (μm)	Rugosidade RMS (nm)	Altura (nm)	Fase (deg)
10	18	63	40
2,5	3,5	15	68
1,5	3,0	13	75

Neste caso a rugosidade também aumenta com o tamanho da imagem, porém para o filme sobre alumínio polido observamos que na imagem de 10 μm a rugosidade não atinge a saturação, apresentando RMS de 18nm, ficando fácil verificar que essa rugosidade esta associada diretamente à rugosidade do substrato. Podemos comparar também a diferença de fase, para imagens da amostra lixada existe uma grande diferença de fase que pode estar associada a deposições preferenciais em sítios mais energéticos enquanto que a menor diferença de fase da amostra polida esta associada a melhor distribuição homogênea por todo o filme. Podemos verificar que as imagens de fase apresentam vários tons de cinza para ambas as amostras, isso significa que vários materiais com diferentes números atômicos e dureza estão presentes indiferente ao tratamento anterior à deposição.

Observamos nas amostras polidas que o filme ficou nitidamente homogêneo, não havendo separação de fases, além de possuir granulação nanométrica. As imagens com maior aumento não apresentaram resultados adicionais, visto que o filme apresenta-se bem homogêneo e sem defeitos superficiais, com grãos nanométricos distribuídos pela superfície, de acordo com AFM. Análise de espessura feita por perfilometria mostraram que ambos os filmes apresentaram a mesma espessura com aproximadamente 2,8 μm .

A figura 5 apresenta o resultado da análise química por EDS.

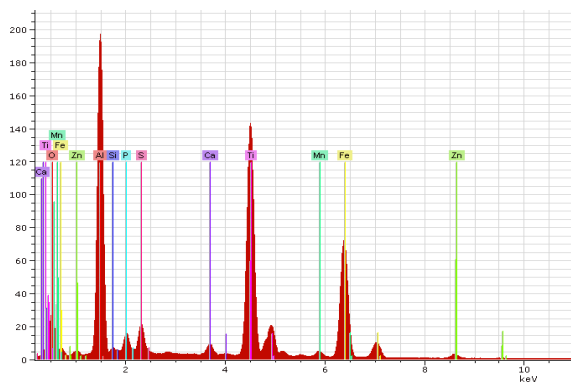


Figura 5. Análise por EDS dos filmes lixado e polido.

Na análise química por EDS podemos observar qualitativamente os elementos presentes no filme, na região escura da Figura 2 observa-se um pico maior do alumínio (substrato) com outros componentes distribuídos o que confirma no MEV que a região mais escura se refere ao substrato alumínio. Na análise da região mais clara da Figura 2 fica evidente que a composição é em sua maioria Ti. Por fim, a análise sobre a ilha Figura 3 evidencia um espiro de Ti sobre o filme. No filme sobre substrato polido observa-se no EDS a distribuição de todos os elementos presentes por toda a superfície. Existe maior presença de alumínio porque o substrato é desse elemento. Vê-se também forte presença do Ti distribuído pelo filme inteiro, sem regiões com maior concentração. Também observamos a presença de O, Mn, Mg, Fe, Zn, Zr, Si e Nb que são devido à composição do anatásio.

A figura 6 apresenta uma curva característica de FTIR para os filmes de anatásio sobre alumínio lixado.

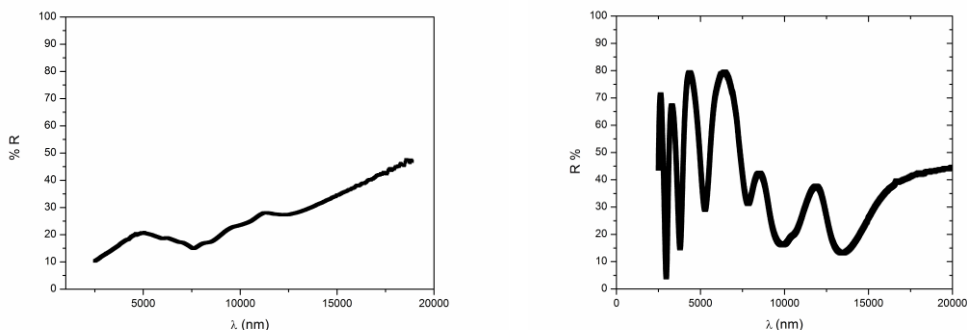


Figura 6. Curva de FTIR para filmes de anatásio sobre alumínio lixado e polido

Dessa curva podemos tirar informações da emitância do filme seletivo. Para o filme de anatásio depositado sobre substrato lixado a emitância foi de aproximadamente 70% da radiação luminosa absorvida. Para o filme de

anatásio depositado sobre substrato liso a emitância foi aproximadamente 50%. Podemos observar que os resultados para filmes finos eletrodepositados sobre substrato liso são melhores que para substrato lixado.

3. Conclusão

Foram produzidos filmes finos de anatásio sobre substratos de alumínio lixado e polido por técnica de deposição a vácuo - ebeam. Os filmes de anatásio sobre substratos lixados apresentaram maior rugosidade e maiores grãos comparados com os filmes produzidos sobre substratos polidos. Essa diferença pode estar associada à topografia do substrato. Os filmes depositados sobre alumínio polido apresentam menor perda térmica, visto que quanto menor a emitância melhor a seletividade do filme. Todos os filmes formados foram medidos por perfilometria e apresentaram a espessura de 2,8 μm .

4. Agradecimentos

Ao CNPq e CETEM pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade cedida para conhecimentos extra-curriculares, ao orientador Luiz Carlos Lima por informações, acompanhamento em todas as etapas da pesquisa e dedicação para que fosse realizado um bom projeto, à co-orientadora Fernanda Farias por estar presente durante as deposições ensinando e auxiliando para que fossem realizadas com segurança e qualidade, à prof^o Renata Simão pela liberação do laboratório e equipamentos e aos técnicos dos laboratórios.

5. Referências Bibliográficas

E. E. Chain ; K.A.Gesheva ; B.O.Seraphin. Chemicaly vapor-deposition black molybdenum films of high IR reflectance and significant solar absorptance, **Thin Sol. Films**.v.83, p. 387, 1981.

A. G. Munõz ; J. B. Bessone, Anodic oxide growth on aluminium surfaces modified by cathodic deposition of Ni and Co, **Thin Sol. Films** v.460 p 1434 2004