



PRODUÇÃO DE FILMES FINOS TIPO CERMETO DE W-ZnO VIA MAGNETRON
SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Javier Ricardo Sánchez Castillo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro
Outubro de 2015

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS TIPO CERMETO DE W-ZnO VIA MAGNETRON
SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Javier Ricardo Sánchez Castillo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Profa. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Sergio de Souza Camargo Jr., D.Sc.

Dr. Alexandre Mello de Paula Silva, D.Sc.

Prof. Marco Cremona, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
OUTUBRO DE 2015

Castillo, Javier Ricardo Sánchez

Produção de filmes finos tipo cermeto de W-ZnO via *magnetron sputtering* para aplicação em coletores solares/ Javier Ricardo Sánchez Castillo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVI, 60 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 54-60.

1. Superfícies absorvedoras seletivas. 2. Filmes finos tipo cermeto. 3. Coletores solares. 4. Magnetron Sputtering I. Simão, Renata Antoun II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este livro a Deus e à minha mãe

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e energia atômica: A
vontade”

Albert Einstein

Uma parte minha fica neste livro
O resultado do meu esforço, tal vez.
Mas os momentos compartilhados,
as pessoas conhecidas,
o conhecimento aprendido vão comigo para todo lugar onde eu vá.
Como a certeza de que o caminho apenas está começando
e que só Deus sabe meu rumo daqui pra frente.
Deus, toma nossas mãos e guia-nos neste
mundo que cada vez é mais difícil de entender.
Faz de nós uma ferramenta para os teus propósitos e,
sobretudo, não nos deixe andar pelo caminho errado,
sempre leve-nos da sua mão.

Agradecimentos

A Deus pelo amor, pela companhia, pela orientação, pela sua presença em todo momento. Sem ele não teria conseguido nada, a ele devo todo o que sou.

*À Professora **Renata Antoun Simão** por acreditar na minha paixão pela pesquisa, por me orientar, por me ter paciência, me ensinar e por ser como uma mãe.*

*À minha mãe **Amelia Castillo Diaz** que sempre acreditou em mim, que sempre me escutou e a quem sempre tento escutar, seu conselho e exemplo são meu norte em este mundo cheio de incertezas.*

*A **Carlos Andrés Bolaños** que tem sido como um pai para mim, uma das pessoas que mais me orgulho de ter na minha vida, uma das confianças que espero nunca desapontar.*

*À minha irmã, **Maria Paula Sanchez Castillo**, uma das pessoas que me motivam a acordar cada dia e continuar lutando pelos meus sonhos.*

*Às minhas tias **Martha Castillo Diaz e Mimi Castillo Diaz** que sempre tem acreditado em mim, e que sempre tem me apoiado e cuidado de mim na medida do possível.*

*A meus irmãos especialmente **Fabián Alarcón Castillo e Rafael Sánchez**, que fazem sentir orgulhoso de lhes ter por irmãos e de quem espero nunca se cansem de tentar e de lutar como sempre tenho tentado lhes ensinar.*

*À minha família que sempre tem acreditado em mim, que sempre tem me apoiado, especialmente a **Liliana Arenas e Ricardo Millán**, à família **Franco** e a família **Lipez Pinzón**.*

*A **Yufy Paola Lipéz Pinzón**, por sua paciência, sua companhia, seu apoio, seu amor, seu sacrifício, seu conselho e sua fé em mim, a quem desejo a maior das felicidades em qualquer caminho que tome, porque sou sempre ciente que merece de tudo o melhor.*

Aos professores Sergio Camargo, Marco Cremona, Alexandre Mello, Carlos Achete, Paula Mendes, Adriana Rocha, Claudia Serna, Darío Yesíd Peña, João Alcoforado e Gabriella Pereira por ter contribuído na minha formação acadêmica como pesquisador e ter inspirado e influenciado meu trabalho de pesquisa.

Aos técnicos de laboratório Heleno, Nelson, Robson e Jackson, que tem me ajudado a superar inúmeras dificuldades técnicas e que tem me ajudado em cada etapa.

Especialmente para meus amigos, aqueles que sempre me acompanharam e suportaram em cada etapa, a Carlos Eduardo Celani e Brenda Dardari pelo seu esforço para abrir minha mente à arte e a literatura e por uma amizade, afeto e carinho puros, à santa Marcellí do Nascimento da Conceição que embora seja uma das mulheres mais maravilhosas que conheço é sabia e humilde demais, a Jennifer Paola Flórez que foi quase uma irmã, a Bianca Bastos pelo seu apoio e doçura (literal), a Emmanuel Seixas que me ajudou na administração da sala de pós e me deu seu conselho em múltiplos momentos, a Claudio Victor e sua família, a Andrea Monsalve, a Marjorie Contréras, Mauro Wizard, Omayra Ferreira e Iveth, Meigga, Angela, Manuel, Egon, Juliana, Nárce, Pedrinho, Marcelle, às maricas poliméricas e a todos aqueles amigos a quem devo desculpas por não mencioná-los embora tenham me ajudado muito, mas às vezes são tantos que não dá para falar o nome de todos e cada um, mas... muito obrigado.

Aos meus colegas de laboratório, como aos meus colaboradores acadêmicos e científicos como são Alejandra Baena Vásquez, a Felipe Sampaio Alencastro, Rafael Cordeiro, Mahyar Fazeli, Samuel Victorino, Antonio Ponciano, Claudia Barrera, Alvaro Pimentel, Cinthya, Nilson Santos, Ricardo Teixeira, Moema Martins, Juan Esteban, Diego Castañeda, Monica Arenas, Johanna, Nerly Deyanira Montañez, Ely Danier Valbuena e a todos aqueles com os que um papo foi suficiente para aportar na minha dissertação ainda que eles mesmos não percebessem, aos quais devo desculpas por não colocar seus nomes, muito obrigado. Dentre eles a Marcos, uma pessoa que me influenciou com algumas conversas e que hoje não está mais entre nós, mas que estará sempre nas minhas memórias.

*Aos meus amigos e confidentes **Andrés Libardo Lizarazo e Victor Rodriguez**, que em inúmeras vezes me escutaram tanto nas dificuldades quanto nas boas épocas, que em muitas situações me ajudaram inclusive economicamente.*

*Às pessoas que conviveram comigo e me suportaram nos momentos difíceis e compartilharam e comemoraram nos momentos felizes, especialmente a **Natalia Da Silva e Emanuelle Dias**.*

*À senhora **Giselda e sua família** que sempre me ajudaram em múltiplas dificuldades, à **Gabriela** que compartilhou conversas e livros comigo, muito obrigado.*

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal do nível superior que financiou a minha bolsa de manutenção sem a qual não seria impossível estar entregando este documento, à COPPE pelas ferramentas fornecidas para o meu desempenho como mestrando e pesquisador.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) por ter me fornecido as ferramentas necessárias para desenvolver meu projeto de pesquisa e para crescer tanto acadêmica como cientificamente.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, por me permitir ter esta experiência acadêmica e científica no seu campus, e por me acolher como se fosse um brasileiro mais.

Ao Rio de Janeiro pelas suas paisagens inspiradoras e pelo seu povo acolhedor, que embora muitos não concordem, realmente é uma cidade maravilhosa, onde tenho aprendido muito... obrigado meu Rio, sempre te levarei no meu coração.

Ao Brasil e o seu governo que oferecem estas oportunidades a estudantes como eu que querem contribuir ao progresso através do desenvolvimento da ciência e da tecnologia.

Mil vezes obrigado a todas as pessoas que não mencionei, que sabem que são importantes para mim e que contribuíram, desculpas, mas saibam que também têm um lugar especial na minha memória e no meu coração.

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

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS TIPO CERMETO W-ZnO VIA MAGNETRON
SPUTTERING PARA APLICAÇÃO EM COLETORES SOLARES

Javier Ricardo Sánchez Castillo

Outubro / 2015

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os problemas econômicos, sociais, políticos e ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis, como principais fontes energéticas, têm criado um forte interesse em novas fontes de energia sustentáveis e renováveis. A energia solar se apresenta como uma parte da solução para esta problemática energética. Os sistemas fototérmicos atuais são uma das formas de aproveitamento de energia solar mais promissórias. A camada absorvedora é um dos componentes mais importantes neste tipo de sistemas. Baixa toxicidade, baixo custo, alta estabilidade térmica e resistência à corrosão, são alguns dos requerimentos para estes materiais. O óxido de zinco (ZnO) se apresenta como um material que exhibe estas características, mas que tem sido pouco explorado para esta aplicação. A literatura indica a contribuição do tungstênio sobre a estabilidade térmica para filmes aplicados em sistemas fototérmicos submetidos a altas temperaturas (>400°C). Portanto, neste trabalho se depositaram e caracterizaram filmes absorvedores solares seletivos tipo cermeto de dupla camada de W-ZnO, com uma camada antirefletiva de ZnO, via *magnetron sputtering*. Mostrando uma forte influência de fatores como a fração de volume metálico, a espessura e a combinação das diferentes camadas resultando em diversas respostas óticas. Encontrando seletividades óticas entre 3,4 e 17,6. Apresentando absorvâncias de até 0.946 e 0.928 e emitâncias mínimas de até 0.04 e 0.07. Mostrando com isso que o ZnO pode ser aplicado como matriz cerâmica de superfícies seletivas absorvedoras em coletores solares.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION OF W-ZNO CERMETO THIN FILMS VIA MAGNETRON SPUTTERING
TO BE APPLIED IN SOLAR COLLECTORS

Javier Ricardo Sánchez Castillo

October / 2015

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Recently social, economical, political and environmental consequences associated to the use of fossil combustibles as the main energetic source, has created a strong interest in new renewable and sustainable energy sources. Solar energy has been presented as a part of the solution for this energy problem. Photothermal systems are one of the promising ways for solar energy collecting. The absorber layer is one of the most important components in this kind of systems. Low toxicity, low cost, high thermodynamic stability and high corrosion resistance are some of the desirable specifications for this kind of material. Zinc oxide (ZnO) is a material that collects all this requirements, but it has not been enough explored to be applied in this systems. Literature has reported the contribution of tungsten (W) over the thermal stability of films applied in photothermal systems subjected at high temperatures (>400°C). According that, in this work was deposited and characterized double layer cermet films of W-ZnO over silicon (Si), copper (Cu) and stainless steel (SS) substrates, with a top antireflective (AR) layer via magnetron sputtering. Showing a strong effect of metal volume fraction and thickness on the optical properties of this films. This solar selective absorber surfaces reaching selectivities between 3.4 and 17.6, exhibiting maximum absorptances of 0,928 to 0,946 and emittances of at least 0,04 and 0,07. Demonstrating that ZnO will be applied as a ceramic material in solar selective absorber surfaces in solar collectors.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	Objetivo principal.....	3
2.1	Objetivos secundários	3
3	Fundamentação Teórica	4
3.1	Energia Solar	4
3.1.1	Sistemas Fotovoltaicos.....	4
3.1.2	Sistemas Fototérmicos	4
3.2	Conceitos físicos.....	5
3.2.1	Radiação Eletromagnética	5
3.2.2	Propriedades Óticas dos Materiais	6
3.2.3	Fenômenos óticos	6
3.2.4	Constantes Óticas	7
3.2.5	Materiais não Condutores, Dielétricos, Polarização e Permissividade Elétrica.....	8
3.2.6	Materiais Condutores, Metais e Permeabilidade Magnética	9
3.2.7	Velocidade de propagação	9
3.2.8	Ótica geométrica	10
3.3	Mecanismos de Transferência de Energia Térmica	12
3.4	Irradiação Térmica (r_t).....	13
3.4.1	Espectro do Corpo Negro	13
3.4.2	Funcionamento de Superfícies Absorvedoras Solares	13
3.5	Coefficiente de Massa Aérea (AM)	14
3.5.1	Lei de Kirchoff	15
3.5.2	Emitância Térmica ().....	15
3.5.3	Seletividade	15
3.6	Coletores Solares.....	16
3.6.1	Superfícies Absorvedoras Seletivas para Coletores Solares.....	18
3.6.2	Configuração das camadas absorvedoras seletivas	19
3.6.3	Revisão dos materiais absorvedores (experimentais e comerciais) ..	21
4	Sputtering.....	23
4.1	Tipo de fonte.....	24
4.2	Sputtering DC	24
4.3	Sputtering RF.....	24
4.4	Magnetron Sputtering	24
5	Estado da Arte.....	26
6	Metodologia.....	30
6.1	Estudo de filmes de camada simples (SL).....	30
6.2	Estudo de filmes de dupla camada (DL).....	30
6.3	Estudo de filmes anti-refletivos (AR)	30
6.4	Deposição dos filmes com dupla camada absorvedora e uma camada antirefletiva superficial ARDL	31
7	Materiais e descrição experimental	31
7.1	Parametros para filmes de ZnO de baixa transmitância.....	31

7.2	Parametros para filmes de ZnO de baixa transmitância.....	32
7.3	Taxas de deposição	32
7.4	caracterização	33
8	Resultados.....	34
8.1	Filmes finos tipo cermeto de camada simples (SL)	34
8.1.1	Fração de volume metálico (MVF)	37
8.2	Dupla Camada (DL)	39
8.3	Camada Anti-Refletiva (AR)	40
8.4	Filmes tipo de dupla camada com antirefletivo (ARDL)	42
8.5	Resultados de espectrofometria do IR por transformada de Fourier (FTIR) 43	
8.5.1	Resultados das curvas de transmitância no mir para filmes depositados sobre Si	43
8.5.2	Curvas de refletância	45
8.6	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM)	48
8.6.1	Elétrons retroespalhados	48
8.6.2	Elétrons retroespalhados	49
8.7	Imagens de microscopia de força atômica (AFM).....	50
9	Considerações finais	52
10	Conclusões.....	53
11	Referencias Bibliográficas	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação do espectro de radiação eletromagnética segundo seu comprimento de onda.	5
Figura 2. Classificação dos estágios óticos em que podem ser encaixados os diferentes fenômenos óticos.	6
Figura 3. Interação construtiva e destrutiva de duas ondas similares.	10
Figura 4. Representação gráfica de defasagem.....	11
Figura 5. Representação da reflexão interna de um feixe de luz em um filme fino.	11
Figura 6. Representação gráfica de um frente de onda plano.....	11
Figura 7. Demonstração geométrica do efeito do frente de onda sobre a defasagem para filmes finos	12
Figura 8. Espectro de radiação de corpo negro e sua dependência com a temperatura.	13
Figura 9. Espectro de radiação de corpo negro e sua dependência com a temperatura. (Web).....	14
Figura 10. Representação gráfica do efeito do coeficiente de massa aérea no espectro solar.....	15
Figura 11. Coletor de placa plana com tubagem tipo grelha para sistemas de baixa temperatura, empregadas comumente em aquecimento de água.....	16
Figura 12. Sistema fototérmico caseiro de placa plana para aquecimento de água.	17
Figura 13. Coletor solar concentrador do tipo refletor cilindro-parabólico.....	17
Figura 14. Configuração do receptor concêntrico. Adaptado da internet.	18
Figura 15. Imagens públicas da planta Ivanpah.....	18
Figura 16. Comportamento ideal de um absorvedor solar e o espectro de emitância de um corpo negro a 450°C. Adaptado de Kennedy.....	19
Figura 17. Classificação de Kennedy dos tipos de absorvedores segundo a sua configuração Adaptado de: Kennedy.	20
Figura 18. Configuração de filmes tipo cermeto, (a) de crescimento gradual e (b) de dupla camada com diferentes frações metálicas, Adaptado de.....	20
Figura 19. Componentes de um sistema de sputtering básico (diodo).	23
Figura 20. Imagem do interior da câmara de deposição. Adaptado de.	31
Figura 21. Espectro de absorbância UV-Vis das SL depositados por 40 mín.....	35
Figura 22. Espectros de UV-Vis para filmes SL 2 e SL 3 depositados com 700 nm.	35
Figura 23. Espectros de UV-Vis para filmes SL 2 e SL 3 depositados com 150 nm.	36
Figura 24. Espectros UV-Vis de filmes SL 2 com diferentes espessuras.	36
Figura 25. Espectros UV-Vis de filmes SL com diferentes espessuras.	37
Figura 26. Espectro geral do XPS em função da energia de ligação para os filmes SL 3.	37
Figura 27. Imagem de alta resolução de XPS do pico W4f para o SL1 com 15 min de sputtering.....	38
Figura 28. Refletância dos filmes DL em comparação com SL 3.	40
Figura 29. Espectros de refletância dos filmes AR.....	41
Figura 30. Filmes tipo cermeto de W-ZnO com dupla camada e uma camada AR.	42
Figura 31. Transmitância das SL no MIR depositados sobre Si.....	43
Figura 32. Transmitância dos filmes DL vs SL 3 depositados sobre Si.	44
Figura 33. Transmitância dos filmes ARDL depositados sobre Si.	44
Figura 34. Refletância dos filmes DL 1.....	45
Figura 35. Refletância dos filmes ARDL 2.....	46
Figura 36. Refletância dos filmes ARDL depositados sobre Si.....	46
Figura 37. Imagem SEM por elétrons retroespalhados, da seção transversal do filme ARDL 3 com um aumento de 200000x.	48

Figura 38. Imagem SEM por elétrons secundários, da seção transversal do filme ARDL 3 com um aumento de 25000x.....	49
Figura 39. Imagem SEM por elétrons secundários, da seção transversal do filme ARDL 3 com um aumento de 100000x.....	50
Figura 40. Imagens de AFM da amostra SL 1 de 10 μ m \times 10 μ m; (a) topografia (b) contraste de fase.	50
Figura 41. Imagens de AFM da amostra SL 1 de 1 μ m \times 1 μ m; (a) topografia (b) contraste de fase.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos resultados apresentados pelo Kennedy	21
Tabela 2. Resumo dos resultados apresentados do Selvakummar	22
Tabela 3. Parâmetros de deposição que permitem a obtenção de filmes absorvedores de ZnO.....	32
Tabela 4. Taxas de deposição das camadas únicas.....	32
Tabela 5. Parâmetros de deposição das SL.	34
Tabela 6. Espessuras em nm dos filmes SL.	34
Tabela 7. Absorbância dos filmes SL.....	35
Tabela 8. Resultados de Composição química por XPS para as camadas únicas.	39
Tabela 9. Parâmetros de deposição dos filmes DL.	39
Tabela 10. Absorbâncias obtidas da figura 28.	40
Tabela 11. Parâmetros de deposição de filmes AR e refletâncias obtidas.	41
Tabela 12. . Parametros de deposição dos filmes tipo cermeto de dupla camada com uma camada antirefletiva (AR-DL).....	42
Tabela 13. Absorbâncias dos filmes ARDL comparado com o SL3.....	43
Tabela 14. Emitâncias térmicas obtidas a partir das curvas de transmitância da figura 31.	44
Tabela 15. Emitâncias térmicas das curvas de transmitância da figura 33.....	45
Tabela 16. Emitâncias calculadas com base nos espectros de refletância.	47
Tabela 17. Resumo das propriedades óticas.	47

Lista de siglas e abreviaturas

Absorbância (α_s): Constante ótica adimensional que indica a quantidade de radiação absorvida em relação à quantidade de radiação total incidente por unidade de área e por unidade de tempo para um determinado comprimento de onda. Neste trabalho quando se fala de absorbância se refere especificamente ao espectro visível (350-750 nm).

AFM: Microscopia de força atômica em inglês.

Al₂O₃: Óxido de Alumínio III.

AlN: Nitretos de Alumínio.

Antirefletivo (AR): Este tipo de filmes normalmente está composto por materiais cerâmicos como óxidos ou nitretos de índice de refração conhecido, que diminuem a refletância superficial, diminuindo a quantidade de radiação refletida em um comprimento de onda específico ou em uma faixa de comprimentos de onda de interesse.

Bandgap: Amplitude ou banda de energia que separa a banda de valência da banda de condução em um semicondutor.

Buffer: Camada com uma baixa mobilidade de elétrons que age como barreira e que aperfeiçoa a função do trocador em células solares que constam de semicondutores tipo n e tipo p.

Camada de Baixa Fração de Volume Metálico (LMVF): A camada superior em um filme de dupla camada absorvedora tipo cermeto onde se espera que a MVF seja menor que 0.5.

Camada de Alta Fração de Volume Metálico (HMVF): A camada inferior e mais próxima do substrato em um filme absorvedor tipo cermeto de dupla camada onde se espera a MVF seja superior a 0.5.

Camada simples (SL): Filmes que independentemente da espessura, da estrutura ou da composição foram depositados mantendo os mesmos parâmetros até o final. Visando a manter as propriedades homogêneas ao longo do filme quando depositadas sobre um mesmo substrato.

Cermeto: Material compósito cerâmico metálico.

Coefficiente de absorção (b): Constante ótica adimensional que

Dupla camada (DL): Utilizado principalmente para filmes tipo cermeto. Esta sigla é utilizada principalmente para indicar a presença de duas camadas simples que juntas interagem como um filme só, estas camadas são depositadas mantendo como mínimo um parâmetro diferente de uma das camadas em relação aos parâmetros de deposição da outra. As propriedades do filme dependem tanto das propriedades de cada camada, como da interação entre as propriedades das diferentes camadas e da interação com o as propriedades do substrato.

Emitância (): Constante ótica adimensional que indica a quantidade de radiação emitida por um corpo aquecido.

Filme com dupla camada absorvedora e camada antirefletiva superficial (ARDL):

FTIR: Espectrofotometria por transformada rápida de Fourier no IR em inglês.

Fração de Volume Metálico (MVF): Fração (Relação onde o máximo é 1 e indica 100%) volumétrica da fase metálica em relação ao volume total do filme.

Infravermelho (IR): Faixa de radiação eletromagnética que vai desde os 750 nm até aproximadamente 1000 000 nm, esta faixa também é classificada em 3 faixas de radiação, infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR).

Infravermelho médio (MIR): Faixa de radiação do infravermelho entre os 2500 e os 25.000 nm.

Infravermelho próximo (NIR): Faixa de radiação do infravermelho entre os 750 e os 2500 nm.

Neste trabalho se chamam assim os filmes que tem uma dupla camada absorvedora do tipo cermeto de W-ZnO, com uma camada superficial de ZnO como camada antirefletiva.

Refletância (R): Constante ótica adimensional que indica a quantidade de radiação refletida em relação à quantidade de radiação total incidente por unidade de área e unidade de tempo.

Refletor do Infravermelho: Camada que permite uma alta refletância da radiação no infravermelho, normalmente metálica devido à refletividade intrínseca destes materiais no IR, no entanto são muito empregados metais refratários ou de alta estabilidade térmica.

Seletividade (S): Constante adimensional que indica a relação entre a absorbância no espectro visível e a emitância no espectro IR.

SEM: Microscopia eletrônica de varredura em inglês

Transmitância (T): Quantidade de radiação transmitida em relação à quantidade de radiação total incidente por unidade de área e por unidade de tempo.

UV-Vis: Faixas de radiação eletromagnética ultravioleta (UV) entorno dos (200-350 nm) e visível (Vis) entorno dos (350-750nm)

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons por raios X em inglês.

ZnO: Óxido de Zinco

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o petróleo, o carvão e o gás natural, entre outros, têm criado um interesse conjunto dos governos, da indústria e da ciência. Isso devido à instabilidade econômica, à dependência no caso de países que não são produtores e à crise ambiental agravada pela poluição produzida pelas fontes energéticas baseadas em combustíveis fósseis [41]. Visando encontrar, desenvolver, aplicar e otimizar novas tecnologias para o aproveitamento de fontes energéticas sustentáveis e renováveis, para satisfazer a atual e futura demanda energética mundial.

A energia solar se postula como uma das energias renováveis com maior perspectiva de crescimento nos próximos anos. Devido principalmente que não gera resíduos e a que possui uma vida útil de 25 a 40 anos, aproximadamente. Além disso, pode ser aplicada em lugares inóspitos, não precisa estar ligada a uma rede elétrica externa e se beneficia diretamente do sol, entre outras vantagens [28].

Os sistemas fototérmicos são uma das formas mais aplicadas no aproveitamento da energia solar, os quais consistem na transformação da energia solar eletromagnética em energia térmica aproveitável. Estes sistemas se classificam em função da estabilidade térmica entre sistemas fototérmicos para trabalhar em baixas, medias e altas temperaturas [22].

Esta energia térmica é o resultado da transformação no absorvedor, que consiste na maior parte dos casos de um material compósito que age como superfície absorvedora seletiva. Absorvendo energia solar nas faixas do Ultra-Violeta (UV) e do visível, e refletindo na faixa do infravermelho (IR). Visando reduzir as perdas energéticas associadas ao aquecimento do substrato, propriedade conhecida como seletividade [32].

A eficiência das camadas absorvedoras seletivas depende de um grande número de fatores. Entre eles podemos citar: o tipo de absorvedor; a disposição das diferentes camadas; o uso ou não de superfícies antirefletivas; o índice de refração das camadas absorvedoras; a interface com o substrato; o método de deposição; a proporção e espessura dos elementos depositados na camada absorvedora, entre outras. Existem pesquisas desenvolvidas, tanto teórica como experimentalmente, que procuram explorar novos materiais e melhorar cada vez mais a seletividade das mesmas como se mostrará nesta proposta [32 e 61].

O óxido de zinco (ZnO) é um material que mostra uma boa combinação de propriedades. Por exemplo, não é tóxico, tem uma boa estabilidade química e térmica, tem um *bandgap*, que lhe permite ser aplicado principalmente como *buffer* ou dopado com alumínio (AZO) como semicondutor tipo n para células solares. Portanto, este material tem uma ampla aplicação na indústria e na pesquisa. Além de ser usado também em sensores de gases ou em fotocatalise [72].

No entanto, a literatura mostra que suas propriedades fototérmicas não têm sido quase exploradas [26 e 13]. Portanto, era interessante saber como se comportaria este material como absorvedor seletivo, levando ao objetivo deste projeto. Foram exploradas as propriedades absorvedoras seletivas deste material, ao ser depositado com partículas metálicas de tungstênio. Metal que têm mostrado agir reduzindo a emitância, quando é aplicado em filmes tipo cermeto, produzidos com diferentes materiais cerâmicos como AlN e Al₂O₃ [32, 61, 56 e 76]. Neste projeto, foram depositados e caracterizados filmes finos tipo cermeto de dupla camada W-ZnO para

serem aplicados como superfície absorvedora seletiva em coletores solares. Os filmes foram depositados sobre substratos de aço inoxidável, alumínio (Al) e cobre (Cu).

Os filmes depositados foram caracterizados por diferentes técnicas da seguinte forma: as espessuras foram medidas por meio de perfilometria de contato; o comportamento óptico nas regiões ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IR) do espectro eletromagnético, foram caracterizadas através de um espectrofotômetro de UV-Vis e um espectrofotômetro de IR por transformada de Fourier no IR médio (FTIR-MIR). A análise composicional foi feita por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS). A microestrutura e a topografia foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

2 OBJETIVO PRINCIPAL

- Produzir e avaliar as propriedades óticas e estruturais de superfícies absorvedoras solares seletivas tipo cermeto de dupla camada absorvedora de W-ZnO, com uma camada antirefletiva de ZnO.

2.1 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

Visando cumprir o objetivo geral estabelecido foram estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- Determinar as taxas de deposição
- Determinar as frações de volume metálico
- Estudar as espessuras das camadas
- Selecionar as melhores condições a aplicar nos filmes de dupla camada
- Depositar e avaliar o desempenho de filmes absorvedores de dupla camada
- Depositar e avaliar o desempenho do filme antirefletivo
- Fazer uma comparação dos resultados obtidos com os existentes na literatura para filmes semelhantes aplicados na indústria.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

3.1 ENERGIA SOLAR

A energia solar é a principal fonte energética do nosso planeta. Desde a antiguidade, muitas culturas ao redor do mundo têm se interessado em compreender seus segredos, chegando até a adorar o Sol principalmente por ser o responsável dos diferentes ciclos ambientais, e ao mesmo tempo o responsável das mudanças geradas por estes ciclos.

Esse interesse levou ao desenvolvimento de diferentes mecanismos de aproveitamento tanto direto como indireto desta energia. Encontrando assim desde exemplos simples como o oferecido pelos indígenas Anazasi da América do Norte que viveram nos anos 1200 e 1300 a.C. Onde se construía as casas em posições e orientações específicas para evitar as altas temperaturas associadas à incidência direta do sol no verão, e ao mesmo tempo aproveitar o melhor ângulo de incidência da radiação solar no inverno [22]. Outro exemplo muito engenhoso foi a defesa de Siracusa por parte dos gregos no cerco romano nos anos 214 a 212 a.C. Onde Arquimedes de Siracusa empregou vários espelhos de bronze posicionados para criar um refletor solar côncavo que concentrava a radiação solar, permitindo atear fogo em alguns dos barcos que cercavam Siracusa [23]. Outro exemplo ainda mais interessante, é a utilização de rochas e minerais transparentes que absorvem calor, gerando um ambiente aquecido que favorecia o crescimento dos cultivos romanos nos anos 100 a.C. [22].

A energia solar tem acompanhado o desenvolvimento dos seres humanos, dessa forma, com o passar dos anos e com a descoberta e geração de novos materiais, têm-se criado diversos dispositivos para o aproveitamento deste tipo de energia. A maior parte das tecnologias solares atuais foram definidas pela primeira vez no primeiro simpósio internacional de Energia Solar, realizado em Tucson e Phoenix, Arizona em 1955 [46]. Estes são classificados em dois tipos, segundo os mecanismos de conversão e utilização: em ativos ou passivos. Os ativos são, por exemplo, os sistemas fotovoltaicos (PV) ou fototérmicos (PT), nos quais se consegue transformar diretamente a energia solar em energia elétrica ou térmica respectivamente. Enquanto que os sistemas de aproveitamento passivo são sistemas que se beneficiam dos efeitos secundários da energia solar como a energia eólica, a biomassa e até mesmo as usinas hidroelétricas ou os sistemas ondomotrices [22].

3.1.1 Sistemas Fotovoltaicos

Os sistemas fotovoltaicos aproveitam o efeito fotovoltaico para criar pares de elétron-buraco em materiais semicondutores dopados, gerando uma diferença de potencial. A energia necessária para a criação deste par depende principalmente do Band Gap dos diferentes materiais semicondutores, empregados comumente nestes sistemas conhecidos como painéis ou células solares. No entanto, este tipo de sistemas não é o alvo deste projeto [22].

3.1.2 Sistemas Fototérmicos

Os sistemas fototérmicos conseguem converter a radiação solar incidente na superfície terrestre, em energia térmica aproveitável com baixa uma ínfima taxa de

perda associada apenas aos fenômenos de transporte de energia ou calor. Coletores solares é o nome mais usado para chamar estes sistemas fototérmicos. Existe uma ampla gama de sistemas fototérmicos, os quais dependem principalmente da temperatura à que são expostos [22 e 39].

3.2 Conceitos físicos

Antes de continuar com o desenvolvimento do texto é necessário a compreensão dos fenômenos que acontecem nas superfícies absorvedoras seletivas depende principalmente das suas propriedades físicas, tampouco das propriedades óticas.

3.2.1 Radiação Eletromagnética

James Clerk Maxwell foi quem mostrou no seu trabalho “*A Treatise on Electricity and Magnetism*” que campos magnéticos e elétricos se propagam no espaço em forma de ondas, além de conseguir calcular a velocidade de propagação dessa onda eletromagnética, ele encontrou que era muito semelhante à velocidade da luz conhecida nessa época. Portanto, os resultados do Maxwell levaram-no a considerar que a luz não fosse mais do que outro tipo de radiação eletromagnética. Este fato foi demonstrado posteriormente por Heinrich Hertz [2]. As ondas eletromagnéticas então, se caracterizam pela presença de campos magnéticos e elétricos perpendiculares entre si e que viajam com uma frequência característica. Esta radiação, segundo as observações de Max Planck, pode ser quantizada em pacotes de energia conhecidos como fótons. Cada fóton tem associado uma quantidade específica de energia que é diretamente proporcional à sua frequência como se mostra na eq. (1), onde c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda e h é a constante de proporcionalidade entre a energia e sua frequência característica de radiação, conhecida como constante de Planck ($h = 6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$) [65].

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1} [57].$$

O conjunto total de frequências abrangidas pelas ondas eletromagnéticas é conhecido como espectro de radiação eletromagnético. As ondas eletromagnéticas se classificam ao longo do seu espectro segundo os diferentes subconjuntos destas frequências ou mesmo dos comprimentos de onda associados, como pode ser visto na figura 1.

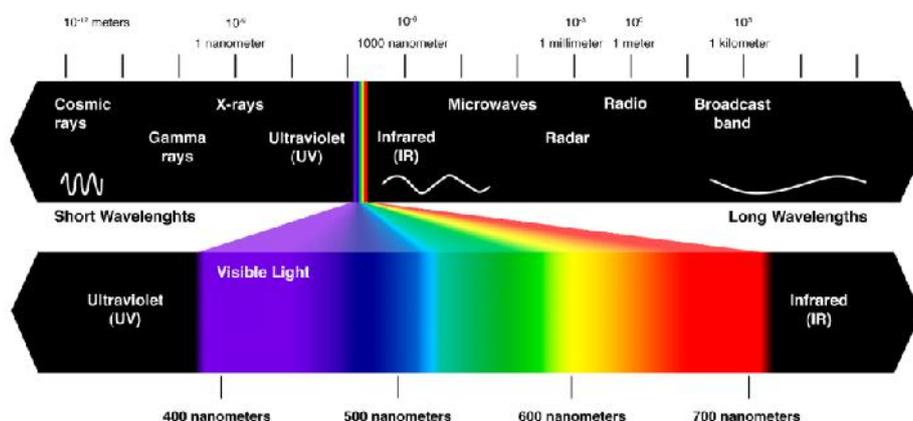


Figura 1. Classificação do espectro de radiação eletromagnética segundo seu comprimento de onda.

Os comprimentos de onda de interesse para os filmes absorvedores seletivos são no intervalo (0,3-20 μm) [22 e 61]. Este intervalo compreende como se mostra na figura 1, o espectro do Ultravioleta (até 0,35 μm) visível (0,35-0,75 μm) e do IR próximo (0,75-2,5 μm) e médio (2,5-10 μm).

3.2.2 Propriedades Óticas dos Materiais

Para analisar as propriedades óticas neste capítulo, serão desconsideradas as interações ondulatórias da luz com a matéria, será abordado principalmente como um feixe uniforme. Baseado neste preceito, se consideraram só o feixe incidente, os feixes refletidos tanto frontal como internamente, os fenômenos envolvidos na propagação do feixe, e o feixe transmitido como se apresenta na figura 2.

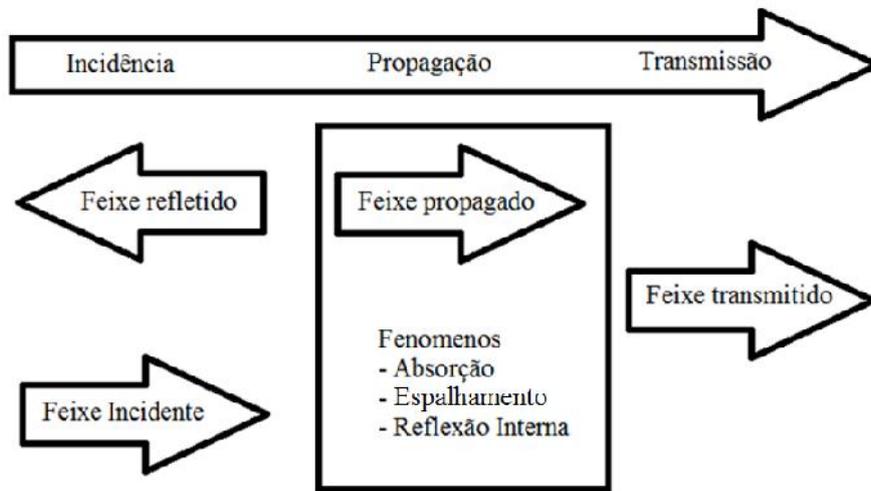


Figura 2. Fenômenos óticos resultantes da interação entre a luz e a matéria.

Inicialmente, uma porção da radiação incidente é refletida pela superfície enquanto a outra parte que não é refletida entra no material. Neste estágio, tem lugar a propagação, e os diferentes fenômenos que nele acontecem; Entre eles se destacam a refração, absorção e espalhamento. Finalmente a porção que resta seja porque não interage com o material ou como resultado de diferentes interações, que consegue atravessar o material é conhecida como feixe transmitido.

3.2.3 Fenômenos óticos

A **Refração** tem lugar na interface e muda a direção, o comprimento de onda e a velocidade de propagação do feixe, mas não afeta diretamente a intensidade do feixe. A **Absorção** para ondas eletromagnéticas na faixa do visível, acontece quando a frequência da radiação incidente é ressonante com as frequências de transição dos elétrons nas camadas eletrônicas dos átomos do material. Portanto, à medida que o feixe viaja através do material, vai interagir com o material, nos comprimentos de onda específicos e como resultado vai ser atenuado nesses comprimentos de onda, ao longo do trajeto. Enquanto que, o **Espalhamento** faz com que a luz mude sua direção e possivelmente seu comprimento de onda depois de interagir com o meio. O efeito atenuante é semelhante ao da absorção, mas, o espalhamento pode ser elástica ou inelástica dependendo da interação fóton. Os efeitos do espalhamento são pouco estudados neste tipo de materiais absorvedores, já que se assume que a radiação dispersada é absorvida, levando em consideração que o fenômeno predominante

nestes materiais é a absorção. Existem outros fenômenos que dão lugar a outras propriedades óticas, mas que não serão relevantes para este projeto, devido à natureza dos fenômenos e dos materiais envolvidos [19].

3.2.4 Constantes Óticas

As constantes óticas são a representação algébrica dos fenômenos desenvolvidos no processo de interação entre a radiação e a matéria. Existem inúmeras constantes e coeficientes que regem as propriedades óticas dos materiais, mas neste caso vão ser focados somente os coeficientes de absorção, transmissão, reflexão e especialmente o índice de refração real e complexo.

Refletância e Transmitância

A **Refletância** (R) é uma constante adimensional que indica a proporção de radiação que é refletida pela superfície frontal e posterior em relação à radiação incidente total, enquanto que a **transmitância** (T) é uma constante adimensional que indica a relação entre a radiação que consegue atravessar o material e a radiação incidente. Quando a radiação não sofrerá fenômenos de atenuação como absorção nem espalhamento, se terá uma relação entre T e R determinada por (2).

$$R + T = 1 \quad (2) [19]$$

Absorbância

A **absorbância** e o **coeficiente de absorção** (α_s) são duas constantes adimensionais óticas muito diferentes, a **absorbância** é a quantidade de radiação absorvida em relação à radiação total incidente. Matematicamente a absorbância se descreve pela eq. 3. É importante distinguir **absorbância** de **absortividade**, sendo que absorbância é uma constante adimensional, medida experimentalmente. Enquanto que a absortividade é uma constante intrínseca do material condicionado por muitos fatores teóricos.

$$\alpha_s = \frac{\int I_{Sol}(\lambda)[1 - R(\lambda)]}{\int I_{Sol}(\lambda)} \quad (3)[56]$$

Por outra parte, o **coeficiente de absorção** é a atenuação do feixe, que é absorvido enquanto ele atravessa o material. Assumindo que a direção de propagação é z, a função da intensidade será determinada por (4). Deduzida da **lei de Beer-Lambert**:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (4)[19]$$

A Transmitância (T), levando em conta a proporção absorvida e refletida, é dada por (5), onde R_1 é a refletância frontal e R_2 é a refletância posterior ou secundaria.

$$T = (1 - R_1) e^{-\alpha l} (1 - R_2) \quad (5)[19]$$

Índice de Refração

Em sólidos Isotrópicos, homogêneos e sem cargas superficiais o índice de refração é um coeficiente que indica o grau de mudança na velocidade de propagação da luz quando um feixe incide sobre uma interface, em comparação à velocidade da luz no vácuo como mostra em (6).

$$n = \frac{c}{v} \quad (6) [19]$$

A refração é regida pela lei de Snell (7). Onde θ_1 é o ângulo de incidência enquanto que θ_2 é o angulo de refração.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (7) [19]$$

Índice de Refração Complexo

O **índice de refração complexo** (\tilde{n}) se aplica quando ocorrem fenômenos de absorção e refração juntos, como é o caso dos absorvedores solares. Este índice tem duas componentes, uma real e uma imaginária como pode ser visto em (8).

$$\tilde{n} = n + ki \quad (8) [19]$$

Onde a refração do material está associada com a componente real n que é determinado pela constante dielétrica, enquanto a absorbância está relacionada com a componente imaginaria k , esta por sua vez depende também da componente real n .

A refletância (R) também vai ter uma dependência do \tilde{n} segundo (9).

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (9)[19]$$

Diferentes tipos de materiais sólidos exibem diferentes tipos de propriedades ópticas que dependem em grande medida da natureza, a microestrutura, a configuração e demais características do material. Quando se estudam as propriedades ópticas dos materiais existem duas grandes distinções, **materiais condutores** ou **materiais não condutores** [7].

3.2.5 Materiais não Condutores, Dielétricos, Polarização e Permissividade Elétrica

Para um material dielétrico isotrópico, homogêneo e linear a polarização (P) do meio depende da suscetibilidade elétrica (X_e) do material e do campo elétrico aplicado (E) como se mostra na equação 10. Onde a constante de proporcionalidade é a permissividade elétrica no vácuo que é ($\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ F/m).

$$P = \epsilon_0 X_e E \quad (10) [2]$$

Esta polarização age sobre o vetor de deslocamento ou de indução elétrica (D), este tem por sua vez uma componente relacionada com a P do meio e outra componente relacionada com o deslocamento do campo elétrico no vácuo, ambas relacionadas com o campo elétrico como se mostra na equação 11.

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (11) [2]$$

Substituindo a eq. 10 na eq. 11 e resolvendo fica segundo a equação 12.

$$D = (1 + X_e) \epsilon_0 E \quad (12) [2]$$

Levando que a permissividade relativa do material (ϵ_r) é segundo a equação 13.

$$\epsilon_r = (1 + X_e) \quad (13) [2]$$

Considerando que a permissividade relativa do material e a permissividade no vácuo se relacionam através da permissividade absoluta (ϵ) do material como se mostra na equação 14.

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (14) [2]$$

Assim, finalmente, se demonstra que para materiais com um caráter dielétrico existe uma relação, onde a susceptibilidade elétrica define a polarização, influenciando na resposta e na interação do material com a componente elétrica da onda eletromagnética incidente. Desconsiderando em todos os casos o ângulo de incidência e a polarização da onda eletromagnética. Esta relação é descrita pela equação 15.

$$D = \epsilon E \quad (15) [2]$$

3.2.6 Materiais Condutores, Metais e Permeabilidade Magnética

No caso dos materiais condutores como os metais, acontece um fenômeno contrário aos dielétricos levando em consideração que nestes existe uma condutividade intrínseca ao material. Esta condutividade age sobre a resposta eletromagnética do material por causa da alta movimentação dos elétrons se correntes elétricas. Estas correntes elétricas induzem linhas de campo magnético, fazendo com que estas interajam com as componentes magnéticas das ondas eletromagnéticas incidentes. Como resultado desta interação vamos ter a equação 16. Onde a intensidade de campo magnético (H), vai depender da densidade de fluxo magnético que da sua vez depende tanto da densidade de fluxo elétrico (J) como da densidade de fluxo magnético induzido (dB/ds) pelas equações de Maxwell. Tudo relacionado pela susceptibilidade magnética do material que se manifesta dentro da permeabilidade magnética absoluta (μ). O resultado da interação entre a componente magnética da onda eletromagnética e o material, desconsiderando o ângulo e a polarização da onda, depende em principalmente da intensidade da componente, da permeabilidade do material, e da condutividade.

$$H = \frac{B}{\mu} \quad (16)[2]$$

3.2.7 Velocidade de propagação

A permeabilidade e a permissividade absolutas dos materiais acabam influenciando a velocidade de propagação ao longo do material, segundo a equação 17, que como já tinha sido mencionado anteriormente, age da sua vez sobre o índice de refração.

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0}} \quad (17)[2]$$

3.2.8 Ótica geométrica

Desconsiderando as interações entre as componentes eletromagnéticas e só considerando os fenômenos óticos geométricos que acontecem entre o material e o feixe incidente. Observa-se que existe uma forte influência dos fenômenos de interferência e defasagem sobre as propriedades óticas dos filmes, como se mostrará a seguir.

Interferência construtiva e destrutiva

Existem dois casos extremos de interferência que são muito importantes, um é quando as ondas tendo características semelhantes, se encontram com uma defasagem que é um múltiplo inteiro e par de $(0, 2, 4, \dots, 2n)$, sendo $(n=1,2,3..n)$. Neste caso se diz que as ondas estão em fase. E como resultado se encontra que a amplitude resultante é a somatória das amplitudes respectivas. Neste caso a interação é chamada de **interação construtiva**. Como se mostra na figura 3.

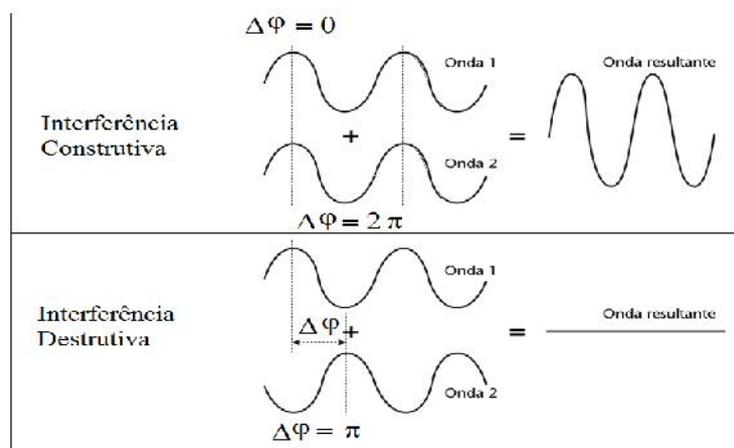


Figura 3. Interação construtiva e destrutiva de duas ondas similares.

Por outra parte, quando a defasagem é um múltiplo inteiro e impar de $(1, 3, 5, \dots, (2n-1))$ sendo $(n=1,2,3,\dots,n)$. Neste caso a amplitude resultante é a subtração das amplitudes das respectivas ondas. Esta é conhecida como uma **interferência destrutiva**. Como se mostra na figura 3.

Defasagem e Frente de Onda

A defasagem é a uma representação do quanto uma onda tem seu ciclo deslocado, com respeito a outra onda semelhante, como se mostra na figura 4, onde as ondas A,B e C estão defasadas todas em um angulo de 120° com respeito à onda anterior.

Quando um feixe de luz incide na superfície de um filme fino e se comporta como é mostrado na figura 5, ignorando a interação do feixe com o material e só desde uma perspectiva ótica geométrica, a defasagem vai estar representada pela equação 18. Onde k é a constante da onda, l é a espessura do filme e θ_r é o ângulo de refração.

$$\Delta\phi = 2kx = \frac{2kl}{\cos\theta_r} \tag{18}[2]$$

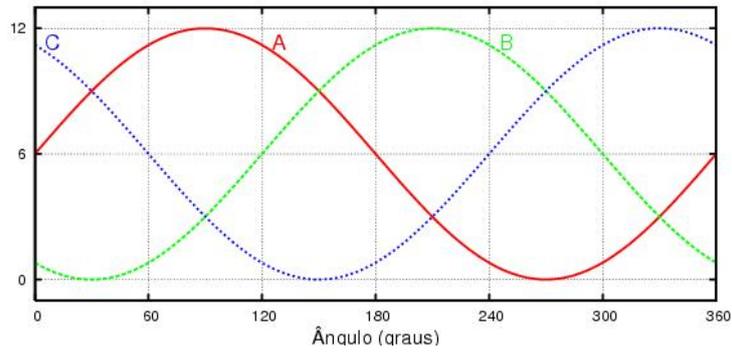


Figura 4. Representação gráfica de defasagem.

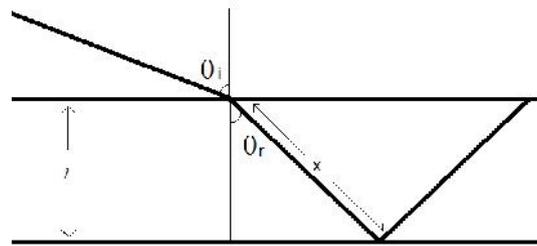


Figura 5. Representação da reflexão interna de um feixe de luz em um filme fino.

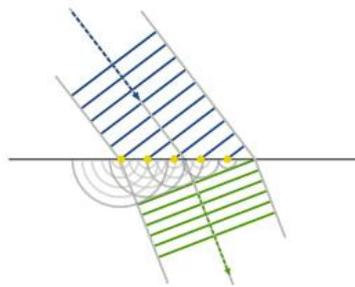


Figura 6. Representação gráfica de um frente de onda plano.

Sendo então que l_0 é o desfase associado ao frente de onda. Finalmente, considerando os dois efeitos mencionados, um geométrico e outro associado à mudança na velocidade de propagação, e levando em consideração a lei de Snell, mostrada na equação 7, a defasagem total vai ser a descrita pela equação 19.

$$\Delta\varphi = \frac{2kl}{\cos\theta_r} - 2k_0nl \tan\theta \sin\theta \tag{19}[2]$$

Considerando que:

$$k = \frac{2\pi f}{v} \tag{20}[2]$$

$$n = \frac{c}{v} \tag{21}[2]$$

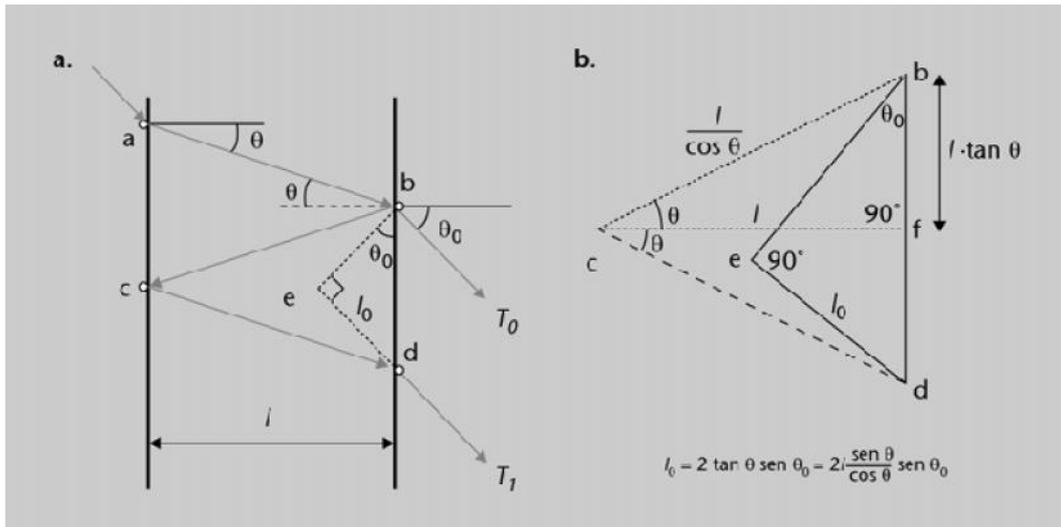


Figura 7. Demonstração geométrica do efeito do frente de onda sobre a defasagem para filmes finos [2].

$$f \cdot \lambda = c \quad (22)[2]$$

Finalmente assumindo $n_0=1$ para o ar, se tem uma expressão definitiva para a defasagem, descrita na equação 23.

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi l n_1}{\lambda} \left(\frac{1}{\cos\theta_r} - \tan\theta \operatorname{sen}\theta \right) \quad (23)[2]$$

Filmes Anti-Refletivos (AR)

Um filme antirefletivo AR ideal tem que ser transparente na faixa visível da radiação solar e ter espessura tal que, para comprimentos de onda específicos permita uma interferência destrutiva (500 nm). Por exemplo, neste caso se quer determinar a espessura de um filme AR, de ZnO ($n_1 \approx 2$) para favorecer uma interação destrutiva ($\lambda = 500 \text{ nm}$) na interface com o ar ($n_0 \approx 1$), para a faixa visível do espectro solar que tem seu ápice de radiação em ($\lambda = 500 \text{ nm}$), para um feixe que incide normal ($\theta_0 = \theta_r = 0^\circ$) à superfície. Portanto, aplicando estes parâmetros na equação 23, a equação para determinar a espessura corresponde à eq. 24.

$$l = \frac{\lambda}{4n_1} = \frac{500 \text{ nm}}{4(2)} = 62,5 \text{ nm} \quad \text{Eq. (24)[2]}$$

3.3 Mecanismos de Transferência de Energia Térmica

A energia térmica é a energia interna de um sistema e pode ser resultado de um estímulo externo ou de interações internas. Todo sistema termodinâmico tende ao equilíbrio entre sua energia interna e a energia externa. Neste princípio se baseia a transferência de energia térmica, sendo ela a ferramenta pela qual se atinge este equilíbrio. Os mecanismos pelos quais se dá esta transferência são três:

- Convecção
- Condução
- Radiação

No caso dos absorvedores solares seletivos, estes sistemas têm sido desenvolvidos tentando diminuir ao máximo possível as perdas de energia térmica associadas a estes mecanismos. Os fenômenos de convecção e condução precisam de um meio, de posse disso, um isolamento por meio de vácuo, reduz consideravelmente as perdas associadas a estes mecanismos. Enquanto que a radiação térmica não precisa de um meio, o que faz deste o principal responsável pelas perdas energéticas, porém é importante se focar na diminuição da emitância térmica deste tipo de sistemas [38].

3.4 Irradiação Térmica (r_t)

A radiação térmica é um mecanismo de transferência de energia térmica que não precisa de um meio de propagação. A radiação térmica está associada à energia cinética das vibrações dos átomos e das moléculas, gerando transferências eletrônicas que transformam essa energia cinética em ondas eletromagnéticas.

3.4.1 Espectro do Corpo Negro

As ondas eletromagnéticas emitidas por um corpo aquecido, não são monocromáticas, muito pelo contrário são espectrais, quer dizer que tem uma distribuição de intensidades características ao longo dos diferentes comprimentos de onda. Esta distribuição espectral é mostrada na figura 8. É conhecida como radiação de corpo negro.

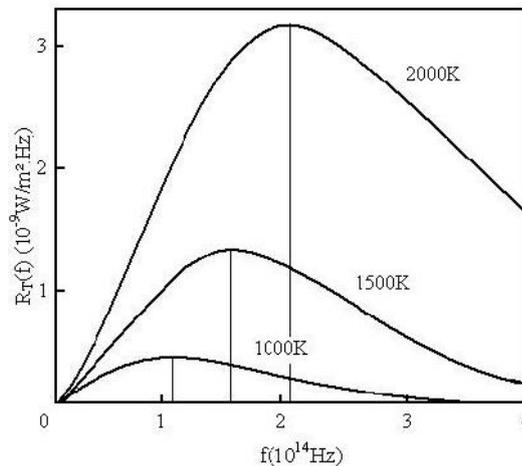


Figura 8. Espectro de radiação de corpo negro e sua dependência com a temperatura.

Um corpo negro definido como “*um corpo cuja superfície absorve toda a radiação térmica incidente*” segundo Resnick [57].

Neste tipo de corpo a variação da função irradiância muda em função da temperatura segundo se descreve na **lei de Stefan** (25). Onde I_{BB} é a energia total irradiada por unidade de área, $I_{BB}(\lambda)$ representa o espectro de radiância do corpo negro, σ é conhecida como a constante de Stefan-Boltzmann e T é a temperatura.

$$I_{BB} = \int_0^{\infty} I_{BB}(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{C_1}{\lambda^5 [e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1]} d\lambda = \sigma T^4 \quad (25) [22].$$

3.4.2 Funcionamento de Superfícies Absorvedoras Solares

A teoria de corpo negro indica que o espectro de radiação é modificado em função só da temperatura, mudando com isso o comprimento de onda no qual se encontra o pico

máximo de radiância (λ_{\max}) como se mostra na figura 9. Segundo a equação de Wien (26). Onde o pico máximo de intensidade tem uma relação direta de proporcionalidade com a temperatura do corpo (T) relacionado pela constante de Wien ($2,898 \times 10^{-3} \text{mK}$) [27].

$$\lambda_{\max} T = 2,898 \times 10^{-3} [\text{mK}] \quad (26) [57].$$

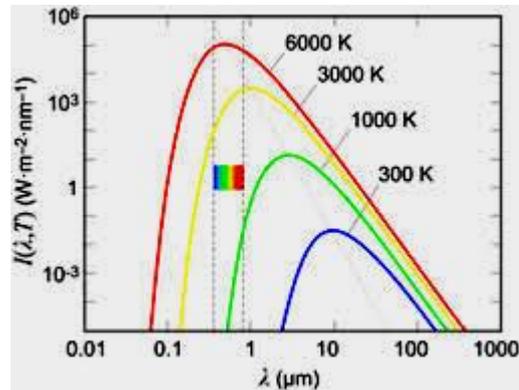


Figura 9. Espectro de radiação de corpo negro e sua dependência com a temperatura. (Web).

Qualquer corpo aquecido a uma determinada temperatura tende a emitir um espectro de radiação de corpo negro associado a essa temperatura. Um exemplo é o sol, que gera um espectro de radiação solar semelhante ao espectro de radiação de um corpo negro de 5790 K, o qual segundo (14). terá um λ_{\max} de 500 nm aproximadamente, na faixa do visível este comprimento de onda está associado à cor amarela. Mas a faixa do espectro que revela a maior irradiância é a faixa do visível, abrangendo os comprimentos de onda ao redor dos 500 nm desde aproximadamente 300 até 750 nm como se vê na figura 9.

No caso das superfícies absorvedoras tem se reduzido significativamente as perdas por condução e por convecção empregando vácuo, no entanto, falta reduzir ao máximo as perdas por emissão do substrato metálico, que apesar de ter uma baixa emitância, não é suficientemente baixa para diminuir as perdas. Portanto, são empregados materiais absorvedores com alta absorbância (0.9-0.99) na faixa do visível, onde está o pico de irradiância máxima do sol, e uma alta refletância (0.9-0.98) no IR onde estão os picos de emissividade do substrato metálico que atinge menores temperaturas. Tentando bloquear as perdas por emitância do substrato aumentando a eficiência do coletor.

3.5 COEFICIENTE DE MASSA AÉREA (AM)

No caso do sol o espectro de radiação está associado ao de um corpo negro de 5790 K, este espectro de radiação sofre uma atenuação quase insignificante enquanto viaja pelo espaço, mas quando ele atravessa a atmosfera terrestre sofre imediatamente uma contínua atenuação até tocar a superfície. Esta atenuação é associada à absorção e espalhamento por parte dos gases presentes ao longo da atmosfera. Ademais, esta absorção é consideravelmente influenciada pela inclinação da mesma com respeito ao zenith (linha perpendicular à tangente do ponto de incidência da luz na superfície terrestre). Essa mudança é descrita pelo coeficiente de massa aérea (AM) como mostra (27), onde (z) é a diferença em graus sexagesimais entre o ângulo de incidência da luz e o zenith como mostra a figura 10.

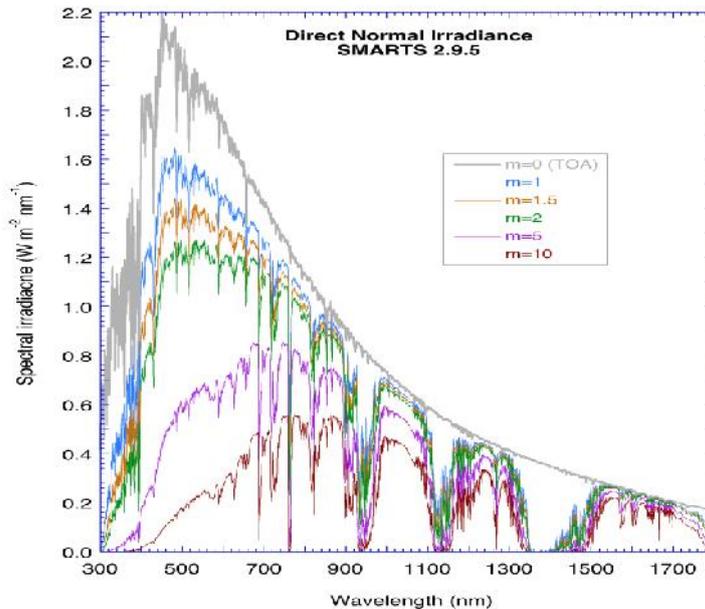


Figura 10. Representação gráfica do efeito do coeficiente de massa aérea no espectro solar.

$$AM = \frac{1}{\cos z} \quad (27) [8].$$

Desta forma quanto maior o AM, maior será a atenuação do espectro solar no momento de tocar a superfície terrestre como pode ser apreciado na figura 6.

3.5.1 Lei de Kirchoff

Para um corpo em um sistema isolado onde a temperatura é constante, a taxa de emissividade é igual a sua absorvidade. Isso é o que enuncia a **lei de Kirchoff para radiação térmica** como se expressa em (28).

$$\varepsilon = \alpha = 1 - \rho \quad (28) [57].$$

3.5.2 Emitância Térmica ()

A emitância térmica é a constante física que relaciona a radiação emitida por um corpo qualquer, comparada com a radiação emitida por um corpo negro a uma determinada temperatura $I_{BB}(T, \lambda)$, representada como porcentagem. Uma forma de enxergar isso aplicado nos coletores solares pode-se expressar através da lei de Kirchoff (29).

$$\varepsilon(T, \lambda) = \frac{\int I_{BB}(\lambda)[1 - \rho(\lambda)]d\lambda}{\int I_{BB}(\lambda)d\lambda} \quad (29)[56]$$

3.5.3 Seletividade

A seletividade (S) é uma medida adimensional de materiais absorvedores seletivos, empregada na avaliação da sua eficiência, consiste na relação comparativa entre a absorvância () na faixa do visível e a emitância térmica () na faixa do IR como se mostra em (30). A seletividade necessária para que superfícies absorvedoras seletivas sejam consideradas comerciais é $S=9$ onde ($\alpha > 0,9$ e $\varepsilon < 0,1$). Em geral é avaliada na faixa de 0,3 a 2,5 μm , devido a que nesta faixa, tem-se encontrado o melhor rendimento de conversão de energia solar em energia térmica útil [32, 61].

$$S = \frac{\alpha}{\varepsilon}$$

(30)[22]

3.6 Coletores Solares

A figura 11 mostra a configuração de um sistema fototérmico comum, que frequentemente isolado por uma cobertura normalmente de vidro que se encarrega de gerar um efeito estufa. Existe um espaço entre o cobertor e o absorvedor. Neste espaço é criado um vácuo para reduzir as perdas por condução e convecção que serão descritas mais adiante. O absorvedor normalmente é uma superfície absorvedora seletiva, com um filme antirefletivo que aumenta consideravelmente o rendimento do absorvedor. O absorvedor está normalmente conectado a uma tubagem metálica condutora que transporta o líquido portador de calor. A zona do material que não está em contato com o absorvedor está em contato com um isolante, finalmente este isolante está em contato com o suporte.

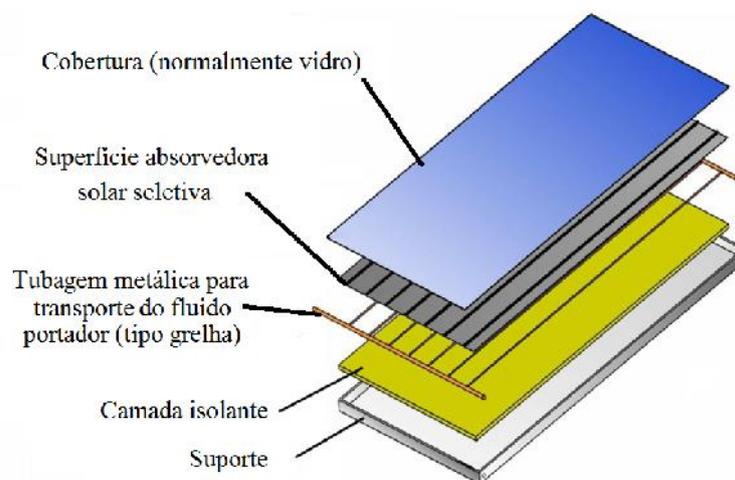


Figura 11. Coletor de placa plana com tubagem tipo grelha para sistemas de baixa temperatura, empregadas comumente em aquecimento de água.

A diferença entre os sistemas de alta, média e baixa temperatura, é o uso de concentradores para temperaturas alta e média. Estes concentradores permitem atingir maiores temperaturas, já que focalizam a radiação no sistema de absorção solar. A classificação pode ser apreciada nas revisões do Kennedy [22] e do Selvakummar [a] onde inclui os resultados para temperaturas médias entre 90 e 150°C, enquanto que para altas temperaturas inclui resultados entre os 250°C e os 400°C. Além disso, em alguns casos os sistemas só conseguem ser eficientes em temperaturas muito altas em vácuo, enquanto que no ar a degradação térmica, leva a uma diminuição marcante da sua eficiência.

Os sistemas de **baixas temperaturas** empregados principalmente como aquecedores de água, como o mostrado na figura 12, estão constituídos principalmente por placas planas que matem uma inclinação fixa (normalmente 45° voltado à fase norte do hemisfério sul), estabelecida na implementação do sistema, com a intenção de obter o melhor aproveitamento da incidência de radiação solar ao longo do ano, e favorecer também o fluxo do fluido portador reduzindo ao máximo as perdas por fluxo morto [38]. Atingindo temperaturas de 70 a 100 °C.



Figura 12. Sistema fototérmico caseiro de placa plana para aquecimento de água.

Já os sistemas de **média temperatura** são constituídos normalmente por espelhos parabólicos que concentram a radiação sobre um cilindro concêntrico como o apresentado na figura 13. Estes tubos receptores têm uma configuração parecida com as placas planas só que como se mostra na figura 14, não é necessário o uso de um isolante porque o sistema todo tem uma configuração concêntrica. Permitindo atingir temperaturas de 120 a 250°C no fluido interior enquanto que no exterior só tem temperaturas de 25°C.



Figura 13. Coletor solar concentrador do tipo refletor cilindro-parabólico.

Por último os sistemas fototérmicos de **altas temperaturas** consistem em um conjunto de refletores parabólicos ou espelhos, que ocupam uma grande área ao redor de uma torre de concentração, onde são dispostos os absorvedores. Esse efeito concentrador acaba gerando temperaturas muito altas (400-550°C) no coletor que transfere toda esta energia ao fluido portador de calor, que normalmente é uma resina sintética ou um sal fundido, através de uma tubagem metálica que se encarrega de transportar este fluido até os trocadores de calor, que transferem este calor a um fluido secundário que normalmente é água. A água após seu aquecimento e em temperaturas tão altas se converte em vapor de alta pressão, que consegue potencializar uma turbina termoelétrica de alto rendimento, gerando desse jeito uma diferença de potencial da ordem dos 120-400 Megawatts. Alguns exemplos deste tipo de sistemas são as plantas solares Ivanpah figura 15.

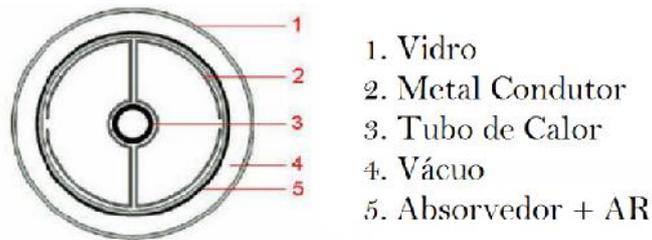


Figura 14. Configuração do receptor concêntrico. Adaptado da internet.



Figura 15. Imagens públicas da planta Ivanpah. Extraído da Web oficial.

Ivanpah é uma das maiores plantas termoelétricas solares dos Estados Unidos (EUA), construída pela empresa BrightSource Energy e cofinanciada pela Google e a NRG Energy em 2013, elas são parte do programa dos EUA que têm investido fortemente na construção de varias plantas similares, planejadas para reduzir as emissões de CO₂ e cumprir os tratados concernentes à questão, para mais informações sobre esta planta pode-se consultar [51]. Este tipo de planta é empregada para uma produção em grande escala de energia (108 GW/ano em 2015 e 40 GW/ano em 2014). No entanto, nestes sistemas as perdas energéticas são enormes, tanto que nestes sistemas as superfícies dos absorvedores aparecem com um brilho incandescente, isso indica que há altos picos de emissão, que não são capturados, tanto energéticas quanto ambientais, já que estas também afetam a fauna nativa, principalmente as aves que sobrevoam a região sendo atingidas pelos feixes gerados pelos concentradores. Portanto, para este tipo de problemática é evidente a importância de soluções que reduzam as perdas energéticas associadas aos picos de emissão dos materiais absorvedores [71].

3.6.1 Superfícies Absorvedoras Seletivas para Coletores Solares

Como se mencionou anteriormente os dispositivos fototérmicos mudam dependendo da temperatura, no entanto, quase todos tem algo em comum, a camada absorvedora,

é um elemento constante e de grande importância para a eficiência destes dispositivos e na maioria dos casos composta por superfícies absorvedoras seletivas.

O absorvedor como é conhecido normalmente, está composto pela superfície absorvedora e pelo filme antirefletivo na maior parte das vezes. Este tem várias funções e como será visto ao longo do texto, estas dependem das suas propriedades óticas, que mudam segundo sua composição e a disposição das suas diferentes camadas.

Os absorvedores são a parte do material, que como seu nome indica tem uma alta absorbância. No entanto, nenhum material pode se constituir como um corpo negro devido a este ser um modelo teórico. Portanto, estes materiais são considerados absorvedores solares seletivos, porque têm uma absorbância preferencial por uma faixa do espectro eletromagnético, que para o caso é a faixa do visível. Esta é a faixa de maior intensidade de emissão encontrada no espectro solar. Mas, não basta ter uma alta absorbância na faixa do visível, também é preciso ter baixa perda térmica, que se reflete em uma alta refletância na faixa do IR, isto é principalmente condicionado pelo pico de emitância térmica do metal como se apresenta na figura 16.

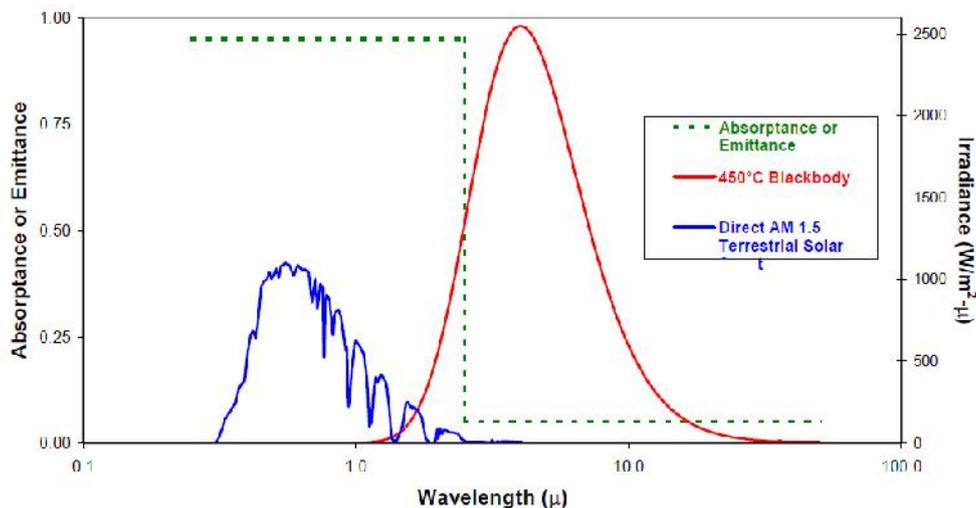


Figura 16. Comportamento ideal de um absorvedor solar e o espectro de emitância de um corpo negro a 450°C. Adaptado de Kennedy.

Existem muitos fatores que influenciam as propriedades das camadas absorvedoras seletivas, desde a composição do mesmo, a morfologia da interface, a natureza da interação entre o substrato metálico e o filme absorvedor, o tipo de absorvedor, o número de camadas depositadas e a espessura delas, entre outros. Mas, o mais importante é o tipo de absorvedor, já que os outros parâmetros têm uma forte dependência do mesmo.

3.6.2 Configuração das camadas absorvedoras seletivas

Na revisão feita por Kennedy [22], este apresenta a classificação dos diferentes tipos de absorvedores mostrados na figura 17, dentre todos, o autor indica a importância e os bons resultados obtidos com as camadas tipo cermeto (*d*), ressaltando que o tamanho das partículas metálicas, junto com a forma e a distribuição das mesmas consegue influenciar fortemente as propriedades da camada absorvedora consideravelmente, levando a eficiências dificilmente atingidas por outros tipos de configuração.

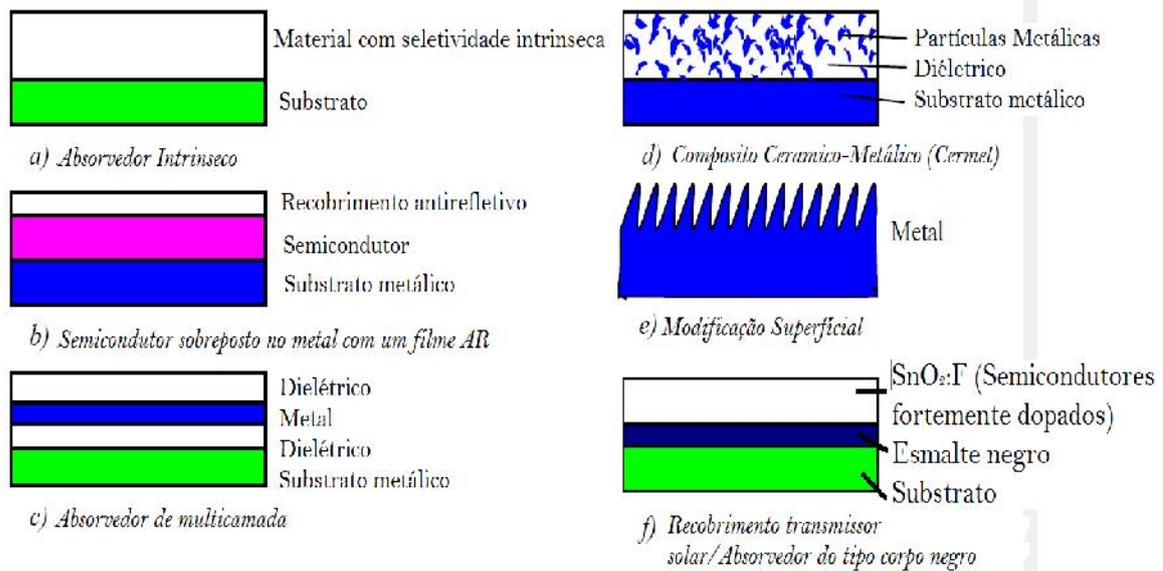


Figura 17. Classificação de Kennedy dos tipos de absorvedores segundo a sua configuração Adaptado de: Kennedy [22].

Absorvedores tipo cermeto podem ser produzidos como uma camada simples ou em outras duas configurações diferentes como as apresentadas na figura 18. A figura 18a apresenta um crescimento gradual da concentração ao longo do eixo transversal da matriz cerâmica, localizando a maior concentração de partículas metálicas próxima do substrato. Nesta configuração não se formam interfaces abruptas o que pode levar a menores perdas devido a mudança de meio por refração. Enquanto na segunda configuração, Figura 18b, se encontra uma configuração de dupla camada com filme antirrefletivo (AR), onde cada camada tem uma diferente fração de volume de partículas metálicas, tudo depositado sobre um substrato metálico, tendo o filme de maior fração de volume metálica (HMVF) próximo ao substrato, enquanto que a camada de menor fração de volume metálica (LMVF) depositado entre o HMVF e o filme AR [32]. Esta configuração minimiza os efeitos de refração entre as camadas deixando os índices de refração de camadas adjacentes próximos.

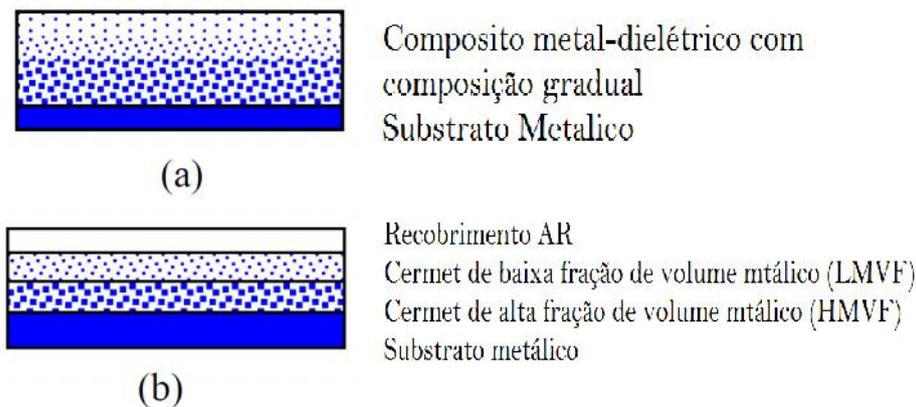


Figura 18. Configuração de filmes tipo cermeto, (a) de crescimento gradual e (b) de dupla camada com diferentes frações metálicas, Adaptado de [22 e 61].

3.6.3 Revisão dos materiais absorvedores (experimentais e comerciais)

Antes de entrar em detalhes sobre as especificações atingidas por diferentes superfícies absorvedoras solares aplicadas comercialmente, é de grande importância lembrar que um coletor solar é aplicável comercialmente sempre que tenha uma absorvância maior a 0.9 com uma emitância menor do que 0.1.

Tabela 1. Resumo dos resultados apresentados por Kennedy [22].

Temperatura Média (70°C < T < 250°C)							
Absorvedor	Substrato	Processo	Absorbancia	Emitancia	Estabilidade térmica (°C)		Companhia
					Vácuo	Ar	
NiCrOx	Cu/Poliamicida	Sputtering	0.92-0.93	0.06		<300	
Black Nickel NiS-ZnS	Steel recoberto de Ni	Eslectrodeposição	0.88-0.96	0.03-0.1		<200	Maxorb
Ni-Sn	Cu	Electrodeposição/ Sol-Gel	0.92-0.98	0.08-0.25		300	Black Crystal
Black Copper Cr-Cr2O3	Ni-Cu	Electrodeposição	0.97	0.09	400	300	MIT ChromeCoat Energy Solarie
Ni-NiOx	Al	Rf-Sputtering	0.96	0.1		300	Sunstrip
Temperatura Alta (T > 250 °C)							
Ni-Al2O3 com SiO2 como AR	Mo-Ni-SS	Rf-Sputtering	0.94	0.07		350-400	
Ni-SiO2 Cr-SiO2	Al, Cu	Reactive DC Sputtering	0.9-0.96	0.03-0.14		400-800 (Argonio)	
Al-AINx-AIN	SS	Reactive DC Sputtering	0.97	0.1	500		

No trabalho do Kennedy se apresenta uma revisão dos melhores resultados obtidos até o ano de 2001, onde se encontram algumas das referências que foram empregadas no estado da arte da presente proposta. Na tabela 1, se apresenta a título de resumo, parte dos resultados apresentados por Kennedy, que foram estabelecidos como úteis para este projeto. Estes materiais dentre todos, se caracterizam por oferecer as maiores eficiências, mostrando as menores emitâncias para temperaturas medias ou altas.

As duas revisões concordam em alguns absorvedores como o Ni-NiO e Ni-NiCrOx depositados por sputtering para aplicações de temperatura média, além de mostrar um aumento da absorvância pela aplicação de filmes AR. Por outro lado, mostra-se uma dependência entre a temperatura máxima de equilíbrio térmico e a natureza do material do substrato, ou seja, ao empregar camadas refletoras do IR compostas por metais refratários como tungstênio (W) e/ou molibdênio (Mo), aumenta consideravelmente a temperatura máxima de equilíbrio térmico, aumentando com isso a vida útil do material absorvedor e reduzindo a emitância. Como já foi indicado anteriormente, o ZnO não tem sido explorado fortemente como matriz cerâmica aplicada em superfícies seletivas, depositadas por *magnetron sputtering* [22, 61 e 56].

Tabela 2. Resumo dos resultados apresentados por Selvakummar [61].

Temperatura Média (70°C < T < 250°C)						
Absorvedor	Substrato	Processo	Absorbância	Emitância (100°C)	Estabilidade Térmica (°C)	
					Vácuo	Ar
NI-PbS-SiO	Vidro	Evaporação por Vácuo	0.92	0.04	240	
Cr-Cr2O3	Cu	Sputtering	0.90-0.94	0.05-0.08	300-400(1h)	
Fe-SiO2	Vidro recoberto de Cu	Sputtering	0.91	0.03 (T.A.)	400(100h)	
Ni-C	Cu, Ni	Sputtering	0.8-0.9	0.02-0.04	400(6h)	
Al/AlN	Vidro	Sputtering	0.93	0.04 (TA)		400
NiCrOx	SS	Sputtering	0.8	0.14	<200	
Ni-NiO	Al	Sputtering	0.96	0.1	300	
Cermet aplicado em Altas Temperaturas						
Ni-Al2O3 com AR de SiO2	Mo-Ni-SS	Sputtering	0.94	0.07	500 (1000 h)	
Dupla Camada						
W-AlN com AR de AlN	Al Recoberto de Cu	Sputtering	0.92-0.94	0.08-0.1 (350°C)	500(1h)	
Mo-AlN com AR de AlN	Cu	Sputtering	0.94	0.08-0.1	350-500	
Multicamada/Crescimento Gradual						
AlxOy-Al-AlxOy	Mo	Sputtering	0.93-0.95	0.05-0.09 (82°C)	800°C (2h)	400°C (2h)
AlxOy-Al-AlxOy	Cu	Sputtering	0.95-0.97	0.05-0.08 (82°C)		400°C (2h)
W/W-Al2O3/Al2O3	SS	Sputtering	0.93	0.10 (400°C) 0.14 (550°C)		580 (30 Dias)

4 SPUTTERING

A palavra sputtering é traduzida ao português como pulverização catódica. No entanto, não pode ser traduzida porque nela, as partículas ejetadas não são um pó, mas sim um conjunto gasoso composto por átomos, moléculas, íons e elétrons. Portanto será chamado ao longo do texto como sputtering.

Sputtering é um processo de deposição física a vapor assistida por plasma (PEPVD). Este processo consiste basicamente em uma câmara ou reator, um sistema de vácuo, um diodo, um alvo, um substrato e um sistema de alimentação de gases como se mostra na figura 19.

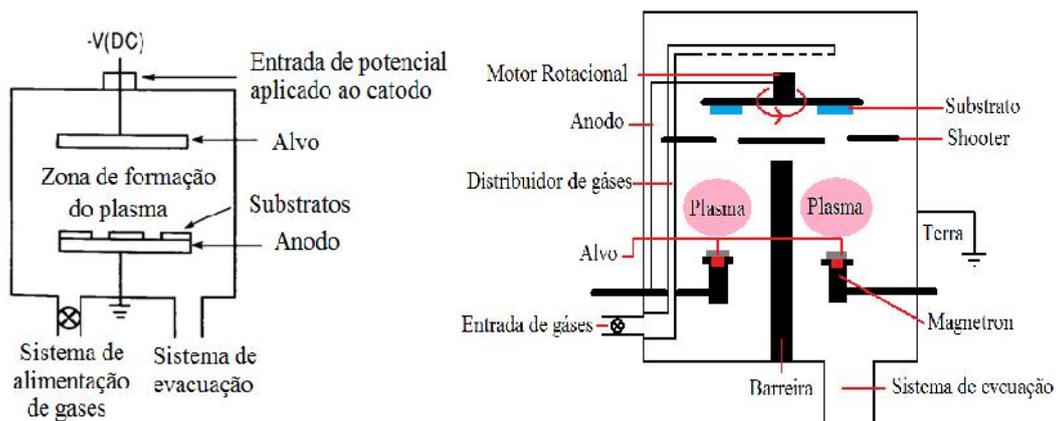


Figura 19. Componentes de um sistema de sputtering básico tipo diodo à esquerda, sistema de co-deposição via magnetron sputtering aplicado neste trabalho à direita.

Inicialmente é necessário evacuar a câmara até condições de pressão de alto ou ultra alto vácuo que correspondem a pressões entorno de 10^{-6} mbar e 10^{-9} mbar, respectivamente. Posteriormente se alimenta o sistema através do sistema de alimentação com um gás inerte que normalmente é Argônio e se estabiliza a pressão até as condições desejadas. Para permitir controlar através da pressão e da diferença de potencial o tipo de plasma gerado que na maior parte dos casos será um plasma brilhante ou cintilante. Além de diminuir o livre caminho médio dos átomos ejetados em função da distância alvo-substrato, visando a diminuir a possibilidade de colisão destes.

Ao ligar a fonte, um potencial negativo é aplicado ao catodo. Este potencial movimenta os elétrons, fazendo com que colidam com os átomos do gás que se deseja ionizar, sendo que na maioria dos casos é utilizado argônio. Estes íons são acelerados em direção ao catodo, colidindo com os átomos superficiais do alvo, fornecendo energia superior à energia das ligações do material do qual o alvo esta composto. Através de uma transferência de momento, desencadeando uma cascata de colisões que podem acabar ejetando átomos, moléculas, íons, fótons e elétrons secundários [66]. Os íons e os elétrons são atraídos novamente pela diferença de potencial, enquanto que os átomos e as moléculas são ejetados em direções em torno da normal à superfície do alvo, com uma distribuição de energia cinética definida. Depositando-se pela câmara toda. A ligação da partícula com a superfície do substrato vai depender do intercambio energético e da estabilidade termodinâmica, mas na maior parte dos casos é uma ligação física, este processo é chamado de adsorção da partícula na superfície, e a partícula é chamada de adsorbato.

A superfície de interesse é conhecida como substrato e está representada na figura 19, contraposta ao alvo. A velocidade com que a camada cresce ao longo do tempo, é conhecida como taxa de deposição e está influenciada fortemente por vários fatores como a pressão, a temperatura do substrato e a geometria com que esta posicionada em relação ao alvo, entre outros. Portanto, controlando estes parâmetros é possível controlar a taxa de deposição e por sua vez a espessura, a estrutura e a homogeneidade do filme.

4.1 TIPO DE FONTE

Existem diferentes tipos de materiais com diferentes respostas a um mesmo estímulo elétrico. Portanto, no caso dos processos de deposição por sputtering são empregados diferentes tipos de fontes, dependendo da condutividade elétrica do material. As fontes mais empregadas são a fonte de corrente contínua (DC) e a fonte de corrente alternada por radiofrequência (13,56 MHz) (RF).

4.2 SPUTTERING DC

Se costuma usar fontes DC, principalmente no processo de deposição de materiais que possuem uma condutividade intrínseca condutores ($\sim 10^{-7}$ S/m). Um sistema de sputtering DC de diodos consiste em dois eletrodos planos contrapostos. Onde a superfície exposta do catodo está coberta pelo alvo enquanto que a superfície interna é esfriada com água. O substrato por sua vez, está posicionado no anodo. Visando a aplicar uma diferença de potencial DC que permita a movimentação das partículas carregadas entre os dois diodos. Carregando negativamente a superfície do alvo, orientando desta forma os íons de argônio contra o alvo. [33]

4.3 SPUTTERING RF

Os sistemas de sputtering RF são sistemas muito mais complexos em relação aos DC e são aplicados para materiais que não possuem uma condutividade intrínseca. Através do uso da corrente alternada no catodo, favorece-se a polarização elétrica do material, gerando uma movimentação de cargas positivas na superfície do alvo. No entanto, íons e elétrons têm massas atômicas diferentes, portanto suas mobilidades em referência a um mesmo estímulo elétrico serão diferentes, sendo que a mobilidade dos elétrons será sempre maior, criando um acúmulo de carga remanescente na superfície do alvo. Este acúmulo de carga, gerado pela diferença entre as mobilidades dos íons em relação à mobilidade dos elétrons, cria um potencial de auto-polarização ou self-bias. Aumentando o tempo relativo do ciclo negativo, atraindo mais íons, e gerando uma carga global mais negativa, mas na superfície do alvo, um sistema mais equilibrado que oferece uma taxa de deposição mais eficiente [33 e 66].

4.4 MAGNETRON SPUTTERING

Magnetron Sputtering é uma modificação da técnica anteriormente descrita, na que se dispõe um magnetron, em contato com o alvo. Desta forma, as linhas de campo acabam capturando os elétrons, aumentando o número de colisões na proximidade da superfície do alvo. O plasma fica confinado, aumentando a quantidade de partículas ejetadas em zonas específicas do alvo, aumentando por sua vez a taxa de deposição [33].

No caso específico deste trabalho, a configuração utilizada é a apresentada na figura 19 à direita, onde se apresenta um sistema de co-deposição, onde o alvo de ZnO é posicionado no canhão conectado à fonte RF enquanto que o alvo metálico se posiciona no canhão conectado à fonte DC. A câmara conta com um sistema rotacional que consiste em um motor que gera uma rotação dos substratos para permitir uma deposição simultânea e homogênea dos dois materiais ao mesmo tempo, junto com uma barreira que diminui a interferência entre os dois diferentes fluxos de partículas ejetadas dos alvos.

5 ESTADO DA ARTE

H. Tabor [68] menciona em um artigo de 1961 que desde 1954 o Laboratório Nacional de Física de Israel esteve interessado na produção por eletrodeposição de Black Ni, o qual consiste em uma mistura de sulfetos complexos de Ni e Zn. Indicando a vantagem de ter um maior número de variáveis para controlar e fazer mais eficiente o processo, mas ressaltando a desvantagem de um mais difícil controle do mesmo como um processo industrial, principalmente associado à falta do conhecimento do processo por parte do pessoal encarregado. Além disso, é um dos primeiros artigos em mencionar a importância da interferência destrutiva para um ótimo ponto do espectro solar.

Em 1955, H. Tabor [67] apresentou na conferência sobre energia solar realizada em Tucson, Arizona, um trabalho acadêmico onde por primeira vez se fala sobre superfícies que ainda que suportam temperaturas de uns poucos centos de graus C, se apresentam pretas (alta absorvância na faixa do visível) e com uma baixa emitância térmica. O autor sugere que este tipo de tecnologia seria útil na fabricação de coletores solares com uma eficiência tal que não precisariam de concentradores. Advertindo que estas superfícies seletivas poderiam ser a chave para diminuir os custos e aumentar a eficiência destes dispositivos aumentando sua viabilidade.

Em 1961, H. Tabor [68] fez uma classificação das superfícies absorvedoras dizendo que o primeiro grupo eram as combinações metal-dielétrico, aproveitando com isso a componente real do índice de refração complexo e criando um efeito interfacial regido pela lei de Drude. Enquanto que a segunda eram as superfícies metálicas que por si sozinhas atingiam uma absorvância de 55 % com uma baixa emissividade térmica. Além disso, mostra como empregando conformações do tipo metal-dielétrico com Ni finamente eletrodepositado em forma de NiO e de Ni(OH)₃ consegue atingir absorvâncias de até 90% e emitâncias de 10-20%. Mas sua contribuição maior, foi a introdução da idéia do vácuo para reduzir as perdas por convecção e a implementação do mesmo em coletores cilíndricos.

Em 1976-1978 começou uma revolução nas superfícies absorvedoras, devido a que todo mundo estava experimentando com partículas metálicas ultrafinas em matrizes dielétricas sobre substratos metálicos com baixa emitância, esta combinação particular de materiais recebeu o nome de Cermeto (Cerâmico/Dielétrico) – Metálico. Os cermetos se caracterizaram por oferecer uma maior absorvância mantendo as condições de emissividade. Entre eles ressaltaram os trabalhos de H.G. Craighead, R.A. Buhrman e A.J. Sievers [10], G.A. Niklasson e C.G. Granqvist [53]. Os filmes de Ni-Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ sobresaem obtendo absorvâncias de 94% e mantendo emissividades de 10% como indicariam em 1979 H.G. Craighead, R.A. Buhrman, R. Bartynsky, A.J. Sievers e L. Wojcik [8] em uma revisão sobre este tipo de filmes.

Em 1978, D.M. Trotten Jr. et. al. [70] focou seu trabalho na redução do efeito frontal de reflexão visando a aumentar a absorvância, e reduzir a emitância introduzindo o conceito de composição gradual, todo baseado no fato da modificação gradual do índice de refração complexo e suas respectivas componentes eliminando a necessidade de um filme anti-refletor (AR).

Em 1976, B.O. Seraphin [62] evidencia que os métodos de deposição começam mudar por causa dos novos avanços na tecnologia, com o desenvolvimento de técnicas de deposição assistidas por plasma em ambientes de vácuo. O que possibilita obter melhores propriedades óticas e maior homogeneidade através destas novas técnicas.

Em 1987, Sella et. al. [60] e Lafait et. al. [36] empregaram a deposição por sputtering para obter filmes de Fe-Al₂O₃ e de Pt/Al₂O₃ sobre superfícies de molibdênio e aço inoxidável que mostraram seletividades de (0,95-0,96)/0,06 a 300°C para AM 1.

Em 1991, T. S. Sathiaraj et. al. [59] fizeram uma deposição assistida por RF-Sputtering de um filme de Ni-Al₂O₃ com um AR de SiO₂, obtendo uma seletividade de 0,96/0,07 com uma estabilidade no ar de até 500°C.

Em 1997, M. Farooq, A.A. Green e M.G. Hutchins [15] fizeram uma deposição por sputtering de um filme com uma fração de volume metálica graduada (10-90% MVF), com espessura de 170 nm, desde a superfície do filme AR de SiO₂ até o substrato. Minimizando os picos de interferência destrutiva em substratos de Al e Cu. Foi atingida uma seletividade de (0,9-0,96)/(0,03-0,14). Neste foi avaliado o efeito espessura da camada absorvedora nas suas propriedades óticas e o efeito da camada AR de SiO₂.

Em 2002, M. Farooq e M.G. Hutchins [17] publicaram uma análise teórica por simulação, da correlação entre os índices de refração individuais tanto dos metais como das matrizes dielétricas e sua eficiência absorvedora quando se combinavam em uma matriz cermeto. Sendo avaliadas suas eficiências para filmes depositados por sputtering com crescimento gradual da sua fração de volume metálico (MVF pelas suas siglas em inglês) nos intervalos de 0,3-2,5µm. A combinação metal/dielétrico com índices de refração semelhantes aumenta sua eficiência como absorvedores, ainda mais sim estes índices forem altos, como é o caso do V que possuía o maior índice de refração junto com Al₂O₃, os quais geraram as melhores eficiências que outras combinações (Ni:SiO₂, Ni:Al₂O₃, Cr:Al₂O₃ Co:Al₂O₃).

Em Julho de 2002, Kennedy et. al. [22] publicou uma das mais completas e úteis revisões sobre superfícies absorvedoras seletivas depositadas por técnicas PVD, Kennedy reuniu conceitos físicos importantes para a compreensão do funcionamento deste tipo de filmes e apresentou uma classificação inicial destes materiais segundo a temperatura de funcionamento. Seguido de uma classificação dos diferentes tipos de superfícies absorvedoras seletivas segundo a composição das suas camadas e o efeito destas na eficiência dos filmes. Finalmente mostrou diferentes exemplos de resultados teóricas, experimentais, comerciais, e os seus respectivos métodos de fabricação. Classificando-os segundo sua estabilidade térmica em superfícies seletivas de baixa, media e alta temperatura. Kennedy apresenta superfícies seletivas de Alumina pigmentadas de Ni para coletores solares planos, com seletividades de 0,85-0,97/0,08-0,21 ao 100 °C e estabilidades térmicas entre 300 e 500°C. Estas superfícies são comercializadas por empresas como Suntrip na Suécia e Showa no Japão.

Em 2003, T. Boström, E. Wäckelgard e G Westin [6] desenvolveram um filme fino de nanopartículas de Ni incrustadas em uma matriz de Al₂O₃. O filme que era liso e homogêneo tinha uma proporção de Ni que variava de 0 a 80% em volume. Obtendo os melhores resultados para um 65% Ni, com uma espessura de 0,1µm e um tamanho de partícula de 10 nm. Atingiu uma seletividade de 0,83/0,03 sem AR, e de 0,93/0,04 com AR. Além disso os resultados mostraram uma diminuição da eficiência com o aumento na porcentagem de Ni.

Em 2006, Suxie Zhao e Ewa Wäckelgard [76] desenvolveram um trabalho teórico - experimental de otimização das propriedades óticas de superfícies absorvedoras seletivas típicas, formada por uma camada antirefletiva de AlON e duas camadas absorvedoras tipo cermeto de NiOx. Neste trabalho os autores indicam que ainda que não é totalmente conhecido o mecanismo de absorção dos filmes. Se estima que existem dois mecanismos principais envolvidos neste processo, um que está relacionado como o coeficiente de absorção do material que depende do coeficiente

de extinção, e outro associado à absorção induzida pela interferência e que depende da diferença entre os índices de refração e as espessuras. A fração de volume metálica foi controlada por meio do fluxo de oxigênio na câmara que junto com o controle da espessura das camadas, permitiu avaliar o efeito destes dois parâmetros sobre os picos de interferência destrutiva otimizando assim a resposta ótica dos filmes depositados. Obtendo absorbâncias de 0.97 e emitâncias de 0.04.

Em 2007, T Böstrom, E. Wäckelgard et. al. [5] fizeram e avaliaram um filme de nanopartículas de Ni em uma matriz de Al_2O_3 . Este filme foi feito por meio de Sol-Gel com uma dupla camada absorvedora. A camada de baixa fração de volume metálico (LMVF) com uma concentração de 40% Ni e 60% Al_2O_3 , enquanto que na camada de Alta fração de volume metálico (HMFV) era de 80% Ni e 20% Al_2O_3 . Foi avaliado pelas técnicas de caracterização como Scattering Electron Microscopy SEM, Transmission Electron Microscopy TEM e Elastic Recoil Detection Analysis ERDA. Encontrando os melhores parâmetros para sua deposição por Sol-Gel e mais tarde em 2009 [4] reportaram o crescimento de SiO_2 híbrido sobre o mesmo filme como camada AR, obtendo com isso uma seletividade de 0,96/0,04 a 100°C e uma alta resistência tanto mecânica como à corrosão.

Em 2008, Nilson dos Santos Ferreira [13] na sua dissertação de mestrado do programa de pós-graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), intitulada "Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio", explorou as propriedades optoeletrônicas dos filmes em função dos parâmetros de deposição do ZnO via magnetron sputtering, encontrando que para baixas pressões de trabalho (1×10^{-3} mbar) e altas taxas de deposição, os filmes reduziam consideravelmente sua transmitância e aumentavam também sua resistividade. No entanto, este comportamento não foi explorado, levando em consideração que não estava dentro das características desejadas para os filmes.

Em 2008, Katumba et. al. [31] criaram via sol-gel superfícies absorvedoras seletivas sobre alumínio, introduzindo nanopartículas de carbono em uma matriz de ZnO e de NiO, avaliando sua resposta ótica por meio de espectrofotometria de UV-Vis, sua estrutura através de X-HRTEM, sua composição química por EDS e por EELS e sua estrutura cristalina por DRX. Encontrando seletividades de 12.4 (0.71/0.06) para o C-ZnO e de 20.91 (0.84/0.04) para o C-NiO. Evidenciando também a presença de nanopartículas de Ni metálico na matriz de C-NiO.

Em 2011, N. Selvakumar e Harish C. Barshilia [61] publicaram um revisão sobre filmes absorvedores fototérmicos seletivos depositados por Physical Vapor Deposition (PVD) aplicados em temperaturas baixas - medias e altas. Nesta revisão se apresenta a estabilidade termomecânica como uma das principais problemáticas neste tipo de filmes e se indica filmes baseados em nitretos, óxidos e óxido - nitretos como a melhor solução. Menciona a importância dos métodos PVD na fabricação destes filmes. Mostram-se também as tendências comerciais neste tipo de filmes. Para temperaturas medias se apresentam: SS-AIN, CrN-Cr₂O₃, etaPlus, TiNO_x, Al-AIN, Ni-NiO e a-C:H/Cr. Enquanto que para temperaturas altas se sugerem: Pt-Al₂O₃, Ni-Al₂O₃, Ni-SiO₂, Fe-Al₂O₃, Cr-SiO₂, Mo-Al₂O₃, Mo-SiO₂ e W-Al₂O₃. Dentre estes os melhores resultados foram atingidos pelo Pt-Al₂O₃ é claro que neste caso o Pt faz eles inviáveis comercialmente. Portanto se realça os resultados obtidos com W-Al₂O₃, Mo-Al₂O₃ e Ni-Al₂O₃ como os melhores substitutos do Pt-Al₂O₃.

Em 2013, Yafei Xue et. al. [78] estudaram, tanto teórica quanto experimentalmente o efeito da espessura e da fração de volume metálico, de camadas de LMVF e de HMFV em filmes absorvedores seletivos tipo cermeto de dupla camada de MoSi₂-Al₂O₃ depositadas via magnetron sputtering, sobre aço inoxidável. Encontrando teoricamente que entre menor for a fração de volume metálico das duas camadas respectivamente,

maior é absorvência atingida. No entanto, os valores experimentais obtidos resultaram maiores, atingindo as maiores absorvências para os filmes de 40 nm e 63% de MVF na HMVF e de 30 nm e 21% de MVF na LMVF. Atingindo assim absorvências de 0.93 e emitâncias térmicas de 0.13.

Em 2014, F. Sampaio [58]. Depositou e estudou filmes absorvedores seletivos de dupla camada com camada AR, avaliando o efeito da espessura das camadas do absorvedor de um filme de Ti-SiO₂ sobre Ti, Aço Inoxidável e cobre. Obtendo uma seletividade máxima de 0,86/0,02 para uma camada HMVF de 25 nm e uma camada LMVF de 75 nm depositadas sobre cobre. Encontrando que a espessura da camada LMVF modifica principalmente a absorvência, enquanto que a HMVF influencia na emitância térmica do filme. Além disso, se encontrou que a espessura do filme HMVF não tem um efeito sobre a refletância para comprimentos de onda menores que 2,5 µm. Os melhores resultados surgem quando o filme é depositado sobre um substrato de cobre.

Em 2014, L. Gaouyat et. al. [21] caracterizou um filme de Ni-NiCrO_x depositado por sputtering, este filme tem mostrado uma seletividade 0,961/0,021. A caracterização foi feita por HRTEM, XPS, XRD. Encontrando evidencia clara de nanopartículas de Ni de 5 nm, em uma matriz amorfa de NiO e CrO_x. Ressaltando o rendimento promissório dos filmes de Ni-NiCrO_x, e a eficiência das técnicas PVD na obtenção de nanopartículas nos compósitos do tipo cermeto, aplicados como superfícies absorvedoras seletivas.

Em 2015, L. Rebouta et. al. [56] avaliaram a estabilidade térmica de filmes de W-Al₂O₃, encontrando uma menor emissividade no vácuo para temperaturas de 580°C durante 2500 h, associando esta maior estabilidade térmica em altas temperaturas anteriormente identificada em outras pesquisas referenciadas pelo autor, à presença do tungstênio, além de indicar que esta alta estabilidade pode estar associada à resistência à oxidação das partículas de tungstênio embebidas na matriz cerâmica.

Em 2015, Klochko et. al. [34] depositaram via eletroquímica filmes de Ni-ZnO, estudando o efeito dos parâmetros de eletrodeposição nas propriedades morfológicas e estruturais dos filmes. Encontrando que este tipo de materiais podem se depositar formando nanoestruturas, controladas através dos parâmetros de deposição, que acabam atingindo uma boa absorvência (92%) ao custo de altas emitâncias térmicas (28%).

Dentre todos os filmes absorvedores seletivos, a melhor configuração encontrada ao longo da literatura envolve filmes tipo cermeto de dupla camada absorvedora, com uma camada antirefletiva superficial e em alguns casos uma camada refletora do IR entre o substrato e o absorvedor. A revisão da literatura mostra a viabilidade de filmes tipo cermeto com uma matriz de ZnO, para ser aplicado como superfície absorvedora seletiva. No entanto, é de grande importância a aplicação de W como material metálico, devido ao aporte que gera na emitância e na estabilidade térmica dos filmes. A técnica *magnetron sputtering* tem mostrado a melhor resposta no controle das propriedades estruturais e composicionais, permitindo da sua vez um maior controle das propriedades óticas em comparação com outras técnicas como Sol-Gel e eletrodeposição.

6 METODOLOGIA

O projeto será apresentado em quatro estágios: Inicialmente um estudo de diferentes filmes de camada simples (SL), seguido de um estudo de diferentes filmes de W-ZnO tipo cermeto de dupla camada depositados sobre diferentes substratos, um estudo de filmes antirefletivos (AR) de ZnO e por último a deposição de diferentes filmes tipo cermeto de dupla camada de W-ZnO (DL), com uma camada AR na superfície exposta (ARDL), sobre diferentes substratos. Durante cada etapa foi realizado tanto a produção dos filmes quanto a caracterização das respectivas propriedades de interesse.

6.1 ESTUDO DE FILMES DE CAMADA SIMPLES (SL)

Para maior compreensão deste estágio, se definiram como filmes de camada simples (SL), filmes que independentemente da espessura, da estrutura ou da composição foram depositados mantendo os mesmos parâmetros até o final. Visando a manter as propriedades homogêneas ao longo do filme.

Foram depositados filmes tipo cermeto de camada simples (SL). Avaliando nestes o efeito da MVF e da espessura sobre a absorvância na faixa do visível, a morfologia superficial e as espessuras para os filmes AR de ZNO, entre outras características. A informação fornecida pela caracterização dos filmes SL foi aplicada no controle e a otimização dos filmes tanto DL, AR como ARDL.

Foram depositados filmes tipo cermeto de W-ZnO como se apresenta na tabela 5, com diferentes valores de potência para a fonte DC, que mudaram entre 20, 25, 30, 40 e 60 W, sendo identificados respectivamente como SL 1, SL 2, SL 3, SL 4 e SL 5 e diferentes espessuras para SL 2 e SL 3 que mudaram entre 150 a 700 nm, como se mostra na tabela 6. Estes filmes foram caracterizados por espectrofotometria de UV-Vis e por FTIR, XPS, AFM e perfilometria de contato.

6.2 ESTUDO DE FILMES DE DUPLA CAMADA (DL)

Foram depositados dois filmes tipo cermeto de dupla camada (DL) baseado no estudo dos filmes SL, sobre substratos de aço inoxidável, cobre e silício. Foi modificada a MVF da camada de HMVF variando a potência da fonte DC, aplicando uma potência de 60 W para DL1 e de 80 W para DL2 mantendo a potência da camada LMVF constante. Usando espectrofotometria de UV-Vis e de FITR, se estudou tanto o efeito da MVF, como o efeito do substrato sobre a seletividade. Desta forma, se selecionou o filme DL que vai ser aplicado nos filmes ARDL.

6.3 ESTUDO DE FILMES ANTI-REFLETIVOS (AR)

Foram depositados filmes AR de ZnO baseados no calculo teórico da equação 24, apresentado anteriormente no capítulo de propriedades óticas. Considerando as taxas de deposição estimadas para estes filmes, foram depositados dois filmes de ZnO sobre substratos de Si, um durante 5 min e outro durante 10 min. A refletância foi medida no espectrofotômetro de UV-Vis, e as espessuras foram medidas por perfilometria de contato.

6.4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES COM DUPLA CAMADA ABSORVEDORA E UMA CAMADA ANTIREFLETIVA SUPERFICIAL ARDL

Considerando os resultados obtidos tanto dos filmes SL, DL e AR, foram depositados filmes ARDL sobre substratos de aço, Cu e Si. O efeito do substrato sobre as propriedades óticas foi avaliado por espectrofotometria de UV-Vis e por FTIR, enquanto que a espessura e a homogeneidade das camadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) da seção transversal.

7 MATERIAIS E DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

7.1 PARAMETROS PARA FILMES DE ZNO DE BAIXA TRANSMITÂNCIA

O desenvolvimento destes filmes foi realizado no laboratório de engenharia de superfícies do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Este laboratório conta com um sistema de magnetron sputtering que é apresentado em detalhe na figura 20, que permite uma co-deposição.

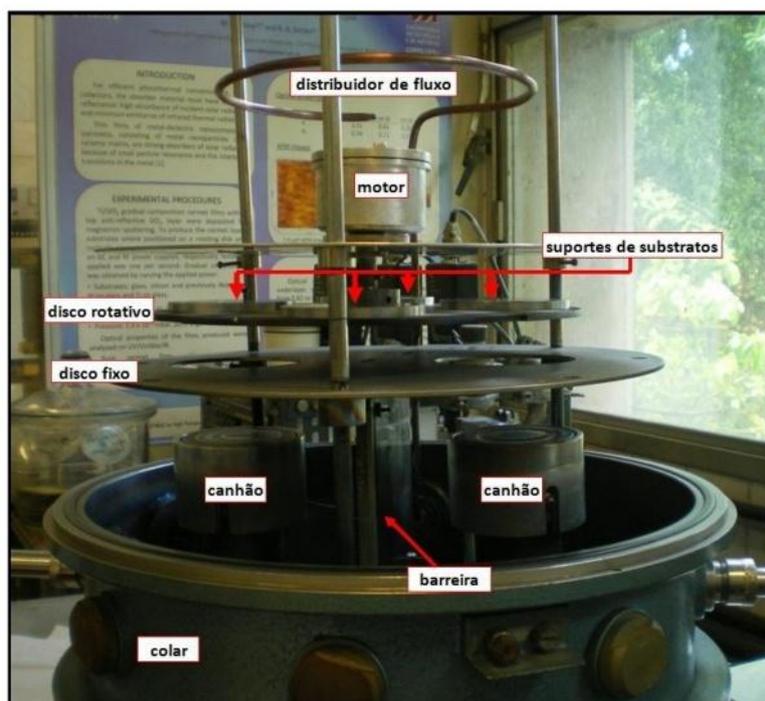


Figura 20. Imagem do interior da câmara de deposição. Adaptado de [42].

Este sistema possui dois alvos, um alimentado por uma fonte DC, enquanto que o outro está alimentado por uma fonte RF. As deposições foram realizadas utilizando alvos de W (99,9% US inc) na fonte DC e ZnO (99,99% US inc.) na fonte RF. Os canhões de sputtering são separados por uma barreira, que favorecerá a homogeneidade composicional no momento da deposição. Os substratos foram presos em suportes e posicionados na parte superior, do disco rotativo que é movido pelo motor rotacional, visando a uma deposição seqüencial e homogênea das

diferentes camadas, segundo as potencias aplicadas em cada alvo. Este reator emprega um disco fixo e a barreira para controlar o fluxo de moléculas, garantindo que só serão depositadas as partículas que foram ejetadas do alvo em uma direção perpendicular à superfície do substrato, reduzindo com isso a interferência entre os fluxos de moléculas, íons e partículas neutras resultantes da quebra de algumas moléculas e átomos, diferente em ambos os alvos.

A câmara esta equipada com duas bombas de vácuo. Uma bomba mecânica de vácuo primário (Adixen modelo Pascal 2010SD), atingindo pressões de até 10^{-3} mbar, requerendo a utilização de mais uma bomba difusora de alto vácuo (Edwards Diffstak), que atinge pressões de 10^{-6} mbar. Assim como dois medidores de vácuo (Balzerv, modelo TPG 252) que controlam as pressões geradas pelos dois sistemas de vácuo simultaneamente. Para controlar o fluxo do gás (argônio) de alimentação do sistema será utilizado um medidor de fluxo (MKS Instruments Inc.). Além disso, uma fonte elétrica de raio-frequencia (Advanced Energy, modelo US Gun II), conectada ao alvo de ZnO através de um casador de impedância (Advanced Energy, modelo ATX-600). Onde é possível medir o potencial de autopolarização, e outra fonte com retificador de corrente direta (MEDX-1K, Advanced Energy), conectado ao alvo de Ni.

7.2 PARAMETROS PARA FILMES DE ZnO DE BAIXA TRANSMITÂNCIA

Se encontraram filmes de ZnO que apresentam baixa transmitância quando são depositados com os parâmetros da tabela 3, como resultado da deposição de diferentes filmes de ZnO, reproduzindo os resultados reportados por Nilson [12]. Estes parâmetros foram mantidos constantes ao longo desta pesquisa para a deposição dos filmes tipo cermeto e os filmes de tungstênio.

Tabela 3. Parâmetros de deposição que permitem a obtenção de filmes absorvedores de ZnO.

Fluxo de Ar [sccm]	60
Distância Alvo-Subst. [cm]	5
Pressão Base [mbar]	4 E-06
Pressão Trabalho [mbar]	5 E-03
Potencial de Autopolarização [V]	317
Potência RF [W]	200
Substrato	Silício
Velocidade de rotação [rpm]	24
Diâmetro dos alvos [cm]	7,62

7.3 TAXAS DE DEPOSIÇÃO

Aplicando os parâmetros da tabela 3. Foram depositados filmes de camada simples de tungstênio, ZnO e tipo cermeto de W-ZnO durante 10 minutos. Na tabela 4 se apresentam os parâmetros aplicados e se reportam também as taxas de deposição (R) encontradas para os diferentes filmes, estimadas com base na relação entre as espessuras (e) dos filmes e os tempos de deposição (t) como se mostra na eq. (31).

Tabela 4. Taxas de deposição das camadas únicas.

Potência [W]*		Taxa de deposição [nm/min]
RF	DC	
ZnO/Si		
200		10.2
200		10.1
Tungstênio/Si		
	25	2.5
	30	3.1
	60	4.5
	80	5.7
Filmes tipo Cermeto W-ZnO/Si		
200	25	14.9
200	30	15.9
200	60	19
200	80	18.5

*As potências são aplicadas sobre um alvo de 7.2 cm de diâmetro.

$$R = \frac{e}{t} \quad (31)$$

7.4 CARACTERIZAÇÃO

As medidas de espectrofotometria por transformada rápida de Fourier (FTIR) foram feitas em um espectrofotômetro (spectrum 100) com um modulo de refletância especular de incidência normal, produzido pela empresa Perkin Elmer para este equipamento específico, com um passo de 1cm^{-1} , desde 4000 até 500cm^{-1} com 32 repetições por espectro e uma velocidade de varredura de aproximadamente $1100\text{cm}/\text{min}$.

Os espectros de refletância de UV-Vis foram realizados em um espectrofotômetro de UV-Vis (Evolution 300 UV-Vis) com uma lâmpada de xenon, a uma velocidade de varredura de $1200\text{nm}/\text{min}$ e um passo de 2nm , obtendo espectro de refletância desde 200 até 1100nm .

A microscopia de força atômica (AFM) foi realizada em um microscópio (Witec apha 300), usando uma ponta de nitreto de silício marca (Bruker) modelo (SNL-10), no modo de contato intermitente com uma velocidade de varredura de $512\text{pontos}/\text{s}$.

A espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) foi realizada em um equipamento com uma montagem de espectroscopia SPECS com um analisador semiesférico PHOIBOS 150 e canhão de raios X com radiação de magnésio $K(\alpha)$, os espectros foram processados pelo software XPSCasa do SPECS.

8 RESULTADOS

8.1 FILMES FINOS TIPO CERMETO DE CAMADA SIMPLES (SL)

Aplicando os parâmetros da tabela 3 foram depositados filmes SL tipo cermeto de W-ZnO sobre substratos de silício (Si) com diferentes potências na fonte DC como se mostra na tabela 5. Onde as diferentes amostras foram chamadas de SL1, SL2, SL3, SL4 e SL5 respectivamente. Todos os filmes mantiveram um tempo de deposição de 40 min. Embora o tempo se manteve fixo, as taxas de deposição mudaram com a potência da fonte DC como se evidencia na tabela 4. Portanto, não só a espessura dos filmes muda como se mostra na tabela 6, senão também a relação de tungstênio metálico total no filme que é caracterizada comumente como fração de volume metálico (MVF).

Tabela 5. Parâmetros de deposição das SL.

Amostras*	SL 1	SL 2	SL 3	SL 4	SL 5
Potência DC [W]	20	25	30	40	60

*As amostras foram nomeadas em função da potencia na fonte DC.

Tabela 6. Espessuras dos filmes SL [nm].

	~10 mín.	40 mín.	60/70 mín.
SL 1		381,91	
SL 2	148,63	433,65	685,36
SL 3	159,48	484,59	716,15
SL 4		560,8	
SL 5		694,53	

A figura 21 apresenta o espectro de refletância no UV-Vis, dos 5 filmes SL depositados durante 40 mín. Nesta se evidencia um fenômeno interferencial diferenciado que está fortemente ligado aos fatores que mudam entre filme e filme, o único fator que muda é a potência no entanto seus efeitos se vêm refletido muito provavelmente, tanto na fração de volume metálico quanto na espessura. Enquanto aos resultados gerais, se encontrou que o filme que apresentou a maior absorbância em todos os tempos, foi o filme de SL 3 conforme se mostra na tabela 7.

Era de grande importância separar os dois efeitos e avaliá-los independentemente. Desta forma, foram depositados filmes com uma espessura aproximada de 700 nm, reproduzindo os parâmetros dos filmes SL 2 e SL 3, que foram os que exibiram as maiores absorbâncias como se vê na tabela 7 encontrando os espectros da figura 22.

Os filmes SL 2 e SL 3 da figura 22, se diferenciam só pela potência de deposição na fonte DC, de 25 W para SL 2 e 30 W para SL 3. Devido a que a espessura neste caso se manteve constante em 700 nm. Portanto é muito provável que a mudança no espectro esteja associada à MVF. Para confirmar este resultado foram depositados os mesmos filmes SL 2 e SL 3 com espessuras aproximadas de 150 nm, apresentando os resultados na figura 23.

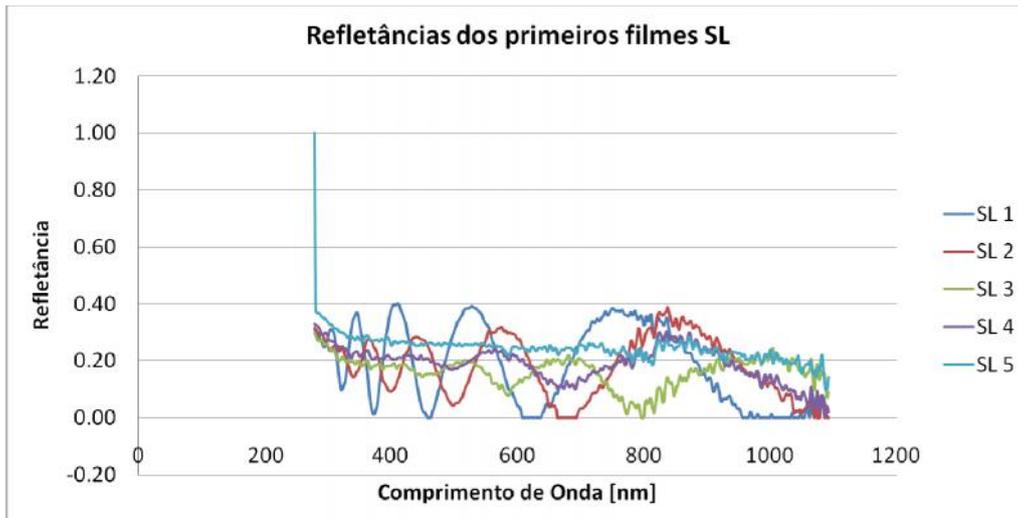


Figura 21. Espectro de absorvância UV-Vis das SL depositados por 40 mín.

Tabela 7. Absorbância dos filmes SL.

	~10 mín.	40 mín.	60/70 mín.
SL 1		0.692	
SL 2	0.696	0.736	0.653
SL 3	0.723	0.748	0.672
SL 4		0.717	
SL 5		0.663	

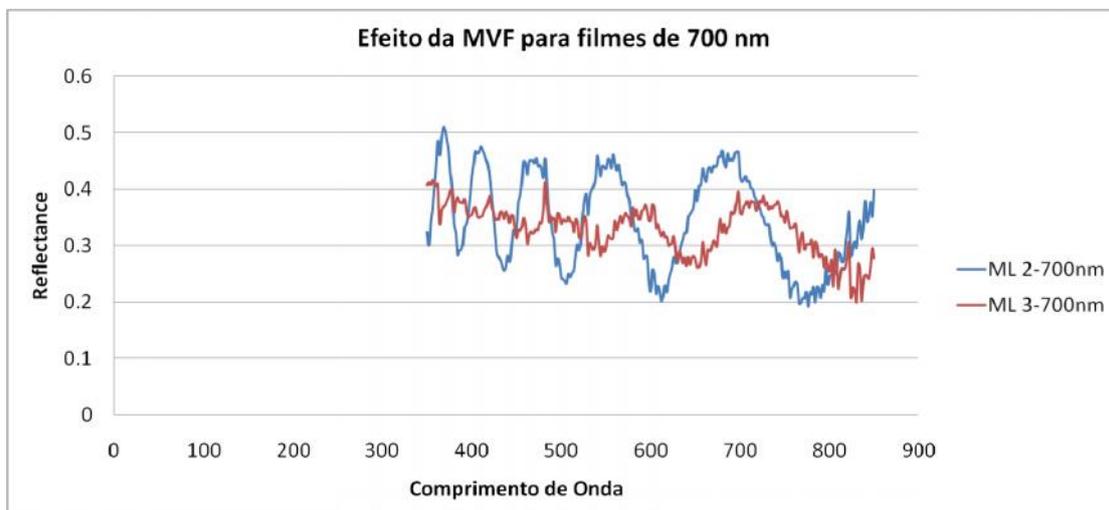


Figura 22. Espectros de UV-Vis para filmes SL 2 e SL 3 depositados com 700 nm.

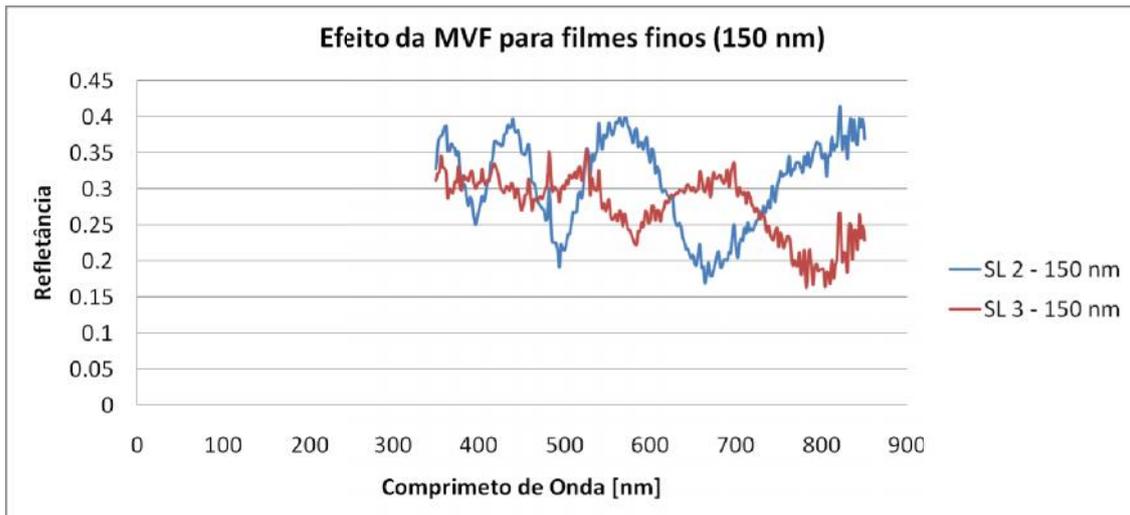


Figura 23. Espectros de UV-Vis para filmes SL 2 e SL 3 depositados com 150 nm.

A figura 23 confirma o efeito evidenciado anteriormente na figura 22, onde foi observado que ao mudar a MVF, mudam a posição e o número de picos, mas em ambos os casos muda fortemente a amplitude de oscilação do espectro. Sendo que para os filmes de 700 nm o número de picos evidenciado é muito maior que os picos encontrados para os filmes de 150 nm, principalmente por causa da espessura, mostrando que entre maior é a espessura maior é o número de interferências tanto destrutivas quanto construtivas como é mostrado na figura 24, onde se estuda o efeito da espessura para os filmes SL 2 e SL 3, comparando os resultados obtidos a 700 nm com os resultados obtidos a 150 nm.

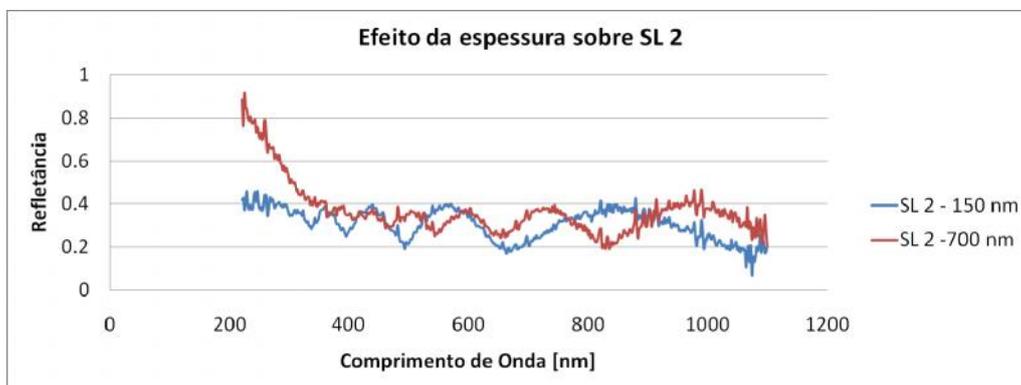


Figura 24. Espectros UV-Vis de filmes SL 2 com diferentes espessuras.

Nas figuras 24 e 25, se mostra o efeito da espessura para filmes SL 2 e SL 3 depositados com espessuras de 150 e de 700 nm. Encontrando um menor efeito da espessura sobre a amplitude de oscilação do espectro em ambos os casos. Mostrando desta forma que tanto a espessura quanto a MVF agem sobre o número e a posição dos picos do espectro UV-Vis. No entanto também se evidencia uma influencia da MVF sobre a amplitude de oscilação dos espectros.

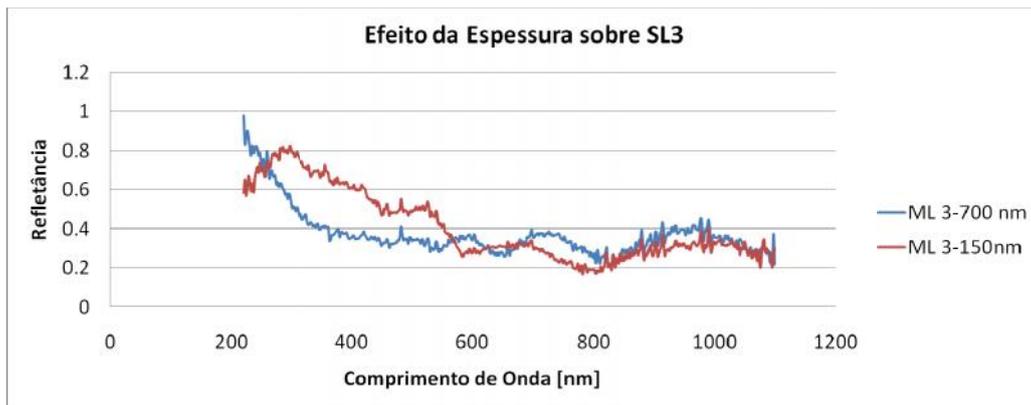


Figura 25. Espectros UV-Vis de filmes SL com diferentes espessuras.

8.1.1 FRAÇÃO DE VOLUME METÁLICO (MVF)

A fração de volume metálico foi caracterizada por XPS e como os espectros gerais apresentaram um comportamento semelhante, na figura 26, apenas o espectro geral medido para a amostra SL 3 é apresentado a modo de exemplo. Os picos característicos identificados em todos os filmes foram o pico zinco (Zn) 2p 3/2, o oxigênio (O) 1s, o carbono (C) 1s e o tungstênio (W) 4 f.

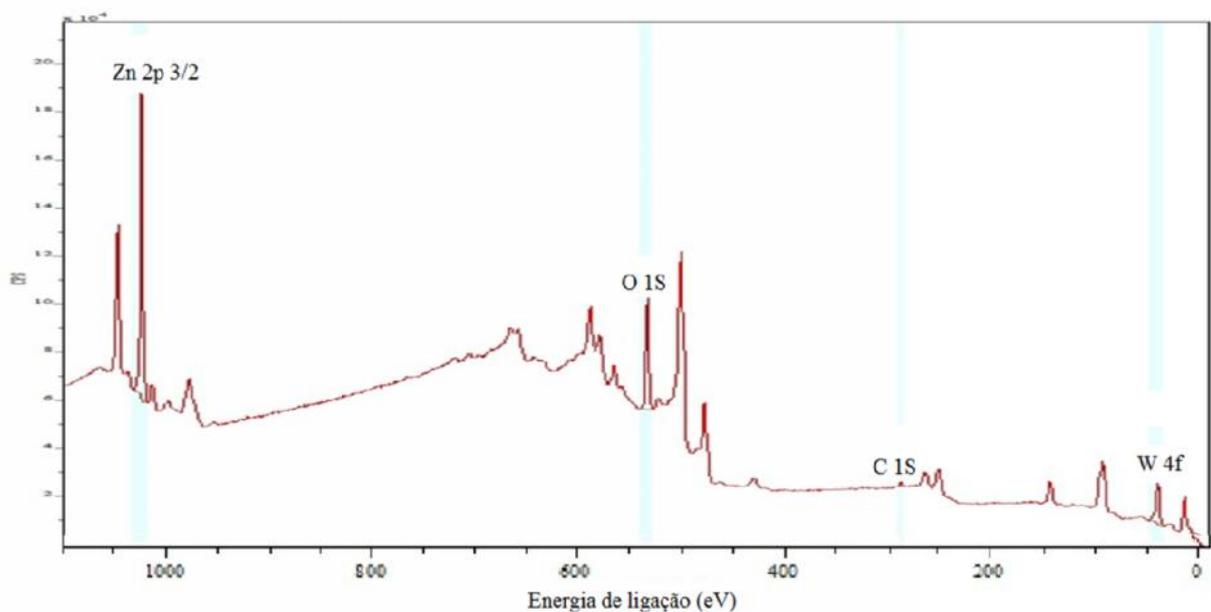


Figura 26. Espectro geral do XPS em função da energia de ligação para os filmes SL 3.

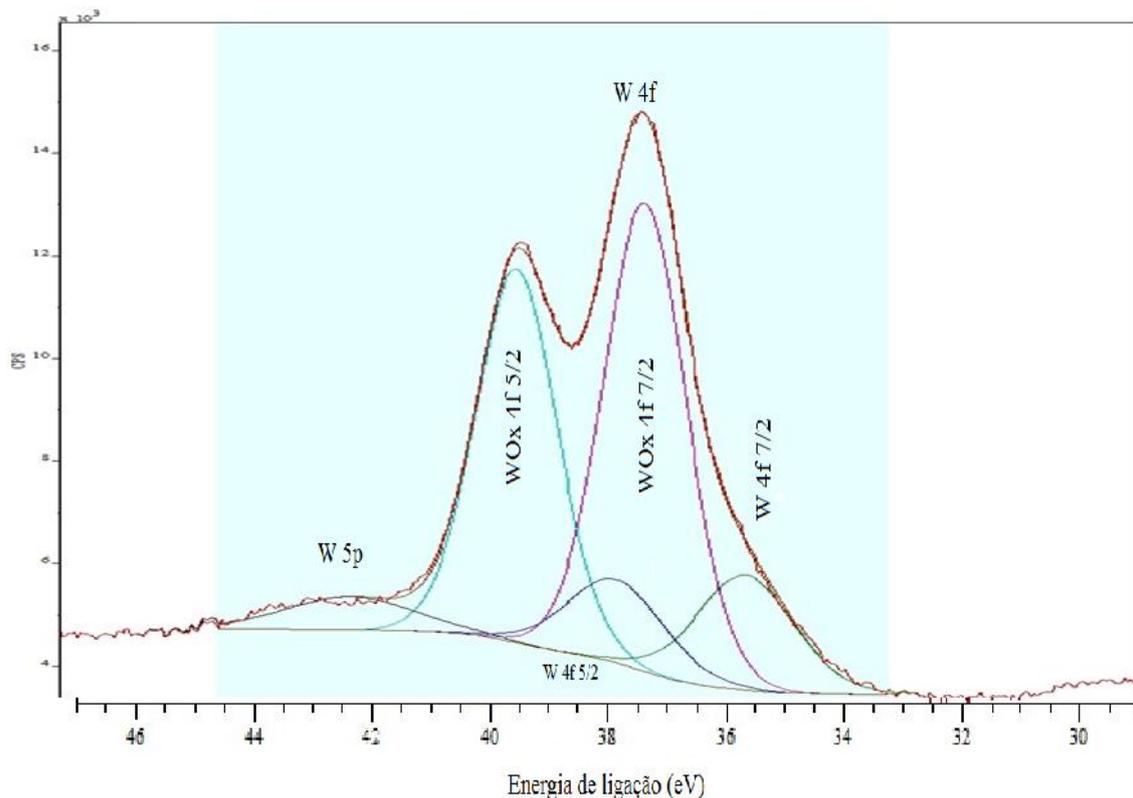


Figura 27. Imagem de alta resolução de XPS do pico W4f para o SL1 com 15 min de sputtering.

Foram realizadas varreduras de alta resolução com até 19 repetições nos picos característicos, os picos se apresentaram homogêneos sem irregularidades que indicassem a presença de diferentes fases associadas às diferentes energias de ligação. No entanto, nos picos de alta resolução do W 4 f sempre foram identificados dois picos característicos como se apresenta a modo de exemplo na figura 27. Os picos identificados segundo o Handbook de XPS [79], estão associados à energia dos elétrons das camadas W 4 f metálicas e oxidadas, lembrando que o orbital 4f tem dois sub-orbitais 4f 7/2 e 4f 5/2, o que justifica a formação de dois pares de picos por cada pico 4f. Devido à semelhança na posição dos diferentes picos de óxido de tungstênio não é possível determinar o tipo de óxido por XPS. No entanto, foi possível identificar a relação entre a fase oxidada e a fase metálica identificada como W/WO_x.

Apesar do pico de carbono não parecer muito significativo na figura 26, quando é feita a correção usando o fator de sensibilidade estabelecido pelo software XPScasa, se encontrou que as proporções de oxigênio e de carbono são as maiores como se mostra na tabela 8. Onde se apresentam a modo de resumo a composição química dos filmes SL 1, SL 4 e SL 5. Foi realizada uma remoção das camadas superficiais por meio de um bombardeio de íons ou sputtering. Como resultado, a proporção de carbono diminuiu em função do tempo de sputtering, aumentando as proporções relativas do W e do Zn, mostrando que o carbono possivelmente está associado a impurezas superficiais que podem vir da manipulação das amostras. O oxigênio não muda consideravelmente em função do tempo de sputtering, mas a relação W/WO_x aumenta, indicando que as camadas superficiais estão oxidadas pelo contato da fase metálica com a atmosfera, e que a medida que o processo de sputtering remove as camadas superficiais onde o tungstênio se encontra oxidado, aumenta a proporção da fase metálica, mostrando uma relação W/WO_x cada vez mais aproximada.

Tabela 8. Resultados de Composição química por XPS para as camadas únicas.

ZnO RF	200 [W]				
W DC	20[W]			40[W]	60[W]
Spt [mín]	0	3	15	15	15
% Zn	18,2	17,7	25	7,15	15,52
% W	8	6,8	9,8	11,55	18,22
% O	56,5	64,5	58,6	39,2	58,42
% C	17,3	11	6,6	42,1	7,84
% Total	100	100	100	100	100
W/Zn	0,44	0,38	0,39	1,62	1,17
FVM	0,02	0,02	0,03	0,07	0,20
W/WOx	0,19	0,23	0,28	0,58	1,12
Amostra	SL 1			SL 3	SL 5

A fração de volume metálico foi calculada ignorando a proporção de Zn metálico, só considerando a proporção atômica de tungstênio metálico multiplicando a % de tungstênio metálico pela fração de tungstênio metálico obtida pela relação $W/(WO_x+W)$. A literatura evidencia diferentes métodos para o cálculo da MVF, alguns a calculam através da relação de gás de oxigênio-argônio (Ar/O_2) quando o processo é feito só com um alvo metálico e uma fonte DC, também é estimado através da condutividade normalizada do filme em relação à condutividade do material metálico. Outros através da fração atômica e a relação entre as taxas de deposição. Por ser um parâmetro que tem mostrado influenciar tanto nas propriedades dos filmes, deve ser melhor avaliado, o qual pode ser discutido em trabalhos posteriores.

8.2 DUPLA CAMADA (DL)

A deposição de filmes de dupla camada foi realizada considerando as absorvâncias e as frações de volume metálico observadas nos filmes SL. Considerando que a camada de alta fração de volume metálico (HMFV) age principalmente sobre a emitância e que a camada baixa fração de volume metálico (LMVF) age principalmente sobre a absorvância [58]. Considerando que dentre os filmes SL de baixa fração de volume metálico (SL 1, SL 2 e SL 3) o que mostrou a maior absorvância foi o SL 3, e que só a partir dos filmes SL 5 se garante ter uma camada HMFV. Foram depositados filmes de dupla camada (DL) segundo os parâmetros apresentados na tabela 9. A figura 28 mostra dois filmes DL, DL 1 e DL 2 onde a camada LMVF são do tipo SL 3, enquanto que as camadas HMFV foram depositadas com duas potências diferentes na fonte DC como mostram os parâmetros registrados na tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de deposição dos filmes DL.

Potencia DC [W]	30	
Nome das amostras	DL 1	DL 2
Potencia RF [W]	60	80
Espessura LMVF [nm]	40	
Espessura HMFV [nm]	20	



Figura 28. Refletância no UV-Vis dos filmes DL em comparação com SL 3.

Na figura 28, mostra o efeito da adição de uma camada de alta fração de volume metálico (HMVF) de W-ZnO com diferentes frações de volume metálico, em comparação com a refletância obtida no SL 3, o melhor resultado dos filmes de camada simples mostrados na figura 21 segundo as absorvâncias par estes espectros apresentados na tabela 10. Os parâmetros de deposição dos filmes estão na tabela 9. Na figura 28, observa-se uma diminuição da refletância com a dupla camada, além de um deslocamento dos picos de interferência. No filme DL 1, o espectro se mantém só com uma pequena defasagem e se aprecia também um aumento da amplitude de oscilação, no entanto sempre atingindo mínimos inferiores aos do espectro da camada simples SL 3.

Enquanto que para o filme DL 2 se encontra um aumento no número de picos e na amplitude atingida por estes, o espectro também mostram uma menor refletância com respeito ao SL 3. Neste caso, ambos os filmes tem espessuras semelhantes como poder se apreciado na tabela 9. Portanto, o aumento no número de picos e na amplitude está associado com a fração de volume metálico da camada de HMVF.

Tabela 10. Absorvâncias no UV-Vis obtidas da figura 28.

	SL 3	DL 1	DL 2
α	0,9	0,88	0,9

A literatura indica que o efeito da camada HMVF é maior sobre a emitância do que sobre a absorvância [58], além de indicar, que entre menor seja a fração de volume metálico na camada HMVF, menor é a emitância atingida [78]. Portanto apesar de que a absorvância no DL 2 é maior, foi aplicada a configuração do filme DL 1 visando a otimizar a refletância do IR mais do que a absorvância no visível como se mostra a tabela 16 [80].

8.3 CAMADA ANTI-REFLETIVA AR

A espessura da camada AR é fundamental como se mostra no capítulo de propriedades óticas, onde segundo a equação 24 se determina a espessura critica para criar uma interferência destrutiva na interface do filme. A espessura determinada era de 62.5 nm. Para controlar a espessura se empregaram as taxas de deposição

indicadas na tabela 4. Baseado nestas se determinaram dois tempos diferentes de deposição (5 e 10 min.) para avaliar a refletância na faixa do visível dos filmes de ZnO. Os parâmetros dos filmes de ZnO depositados se apresentam na tabela 11 junto com as refletâncias obtidas. O filme AR 1 tem uma menor refletância que o filme AR 2, o que corresponde aos cálculos teóricos da equação 24.

Tabela 11. Parâmetros de deposição de filmes AR e refletâncias obtidas.

Nome das amostras	AR 1	AR 2
tempo de deposição [min.]	5	10
Espessura [nm]	55	110
Refletância	0.0944	0.1182

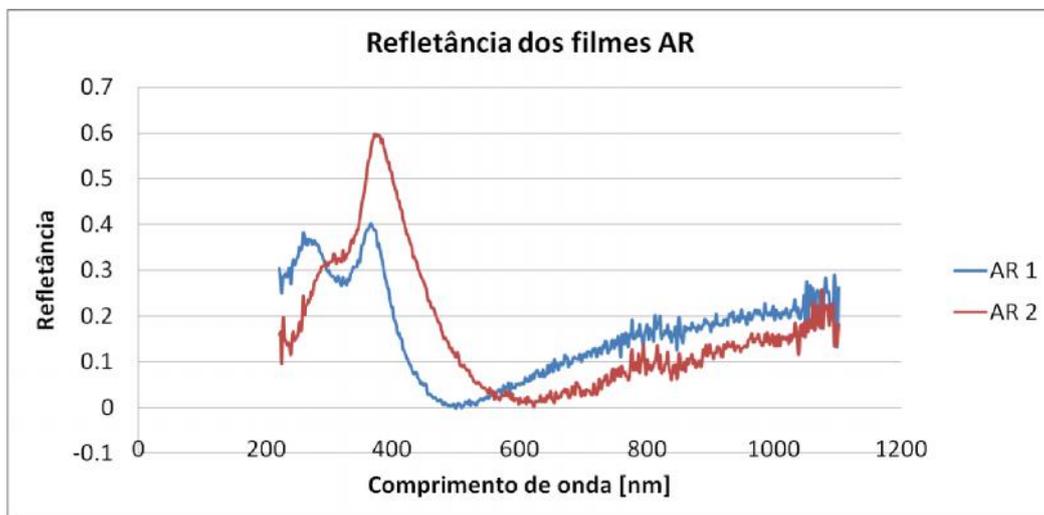


Figura 29. Espectros de refletância no UV-Vis dos filmes AR.

8.4 FILMES TIPO DE DUPLA CAMADA COM ANTIREFLETIVO (ARDL)

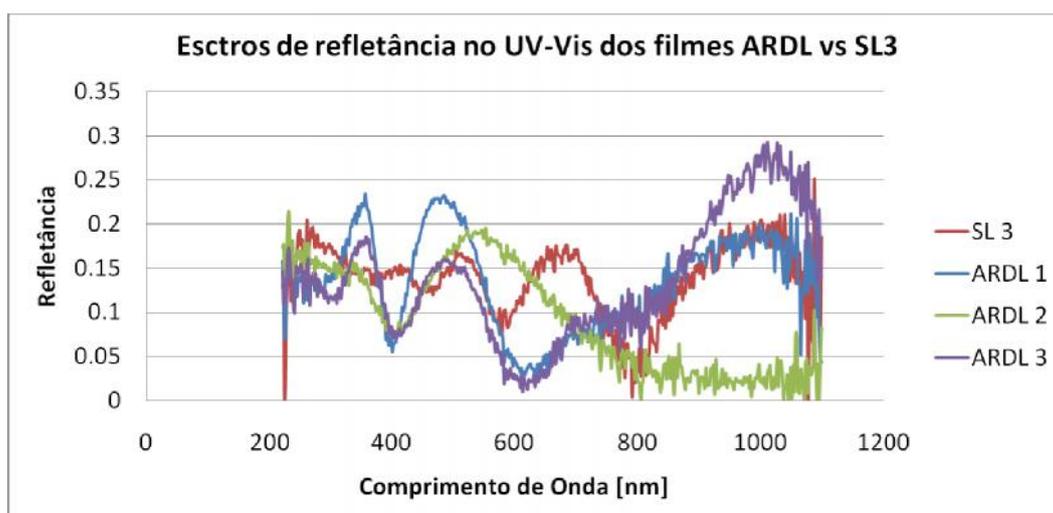


Figura 30. Filmes tipo cermeto de W-ZnO com dupla camada e uma camada AR.

Tabela 12. . Parâmetros de deposição dos filmes tipo cermeto de dupla camada com uma camada antirefletiva (AR-DL).

Amostra		AR-DL 1	AR-DL 2	AR-DL 3
Potencia	AR	RF [W]/ Bias [V]	200	200
	LMVF	DC/RF [W]/Bias [V]	30/200	30/200
	HMVF	DC/RF [W]/Bias [V]	60/200	60/200
	Refletor IR	DC [W]	0	80
Substratos		Si/Cu/Aço	Si/Cu/Aço	Si/Cu/Aço
Tempo [min]	AR	10	6.5	5
	LMVF	10	6.5	17
	HMVF	10	6.5	10
	Refletor	0	0	6
Espessura Apróx. [nm]	AR	102	66.3	51
	LMVF	159.34	103.571	270.878
	HMVF	190.33	123.715	190.33
	Refletor	0	0	34.2
	Total	451.67	293.586	546.408
Pressões de Trabalho [mbar]		5.00E-03	5.00E-03	5.00E-03
Pressão Base [mbar]		4.00E-06	4.00E-06	4.00E-06

Foram depositados mantendo o mesmo tempo para cada camada nos filme ARDL 1 e ARDL 2. No entanto na camada ARDL 3 cada camada foi depositada com um tempo diferente, segundo as taxas de deposição determinadas para cada uma das diferentes camadas, e segundo os resultados obtidos anteriormente para filmes SL e DL. No filme ARDL 3 se depositou também uma camada refletora no infravermelho de tungstênio como pode ser apreciado na tabela 12. A camada refletora, segundo a literatura age principalmente sobre a refletância no infravermelho, e o seu efeito no faixa do visível é agir como um refletor interno, só que sua refletância está em torno de 60%. [56].

Segundo os espectros exibidos na figura 30, se aprecia uma diminuição significativa da refletância do filme em comparação a qualquer outro filme apresentado. Existem vários fatores que agiram para diminuir a refletância neste filme em comparação aos outros ARDL, como a espessura da camada AR 1 que se ajusta com os cálculos teóricos e com os resultados da figura 29. A fração de volume metálico da camada SL 3, que tem mostrado a maior absorbância dentre todas as camadas SL. Resultando

como se mostra na tabela 13, em uma absorvância aproximada de 0.92, que segundo a revisão bibliográfica para este tipo de material, tem sido a maior atingida até agora.

Os espectros ARDL 1 e ARDL 3 são muito semelhantes, apresentando picos coerentes, como uma atenuação da amplitude de oscilação e uma diminuição dos valores de refletância atingidos no filme ARDL 3. O espectro do filme ARDL 2 mostra uma forte interação construtiva entorno dos 500 nm, diminuindo com isso como se mostra na tabela 13, a absorvância estimada para tal filme.

Tabela 13. Absorvâncias dos filmes ARDL comparado com o SL3.

	SL 3	ARDL1	ARDL2	ARDL3
α	0.884671	0.900725	0.884148	0.925062

8.5 RESULTADOS DE ESPECTROFOMETRIA DO IR POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os resultados de FTIR que vão ser apresentados só contemplam a faixa do infravermelho médio (MIR) baseado nos espectros de refletância de 2,5 μm . até 18 μm , não permitindo estudar a transição da faixa do visível para a faixa MIR. No entanto, esta faixa fornece informação suficiente para calcular as emitâncias dos filmes em relação à emitância de um corpo negro aquecido a 100°C,. Os resultados de FTIR estão diferenciados entre os resultados de transmitância e de refletância, sendo que para os resultados de transmitância só se avaliaram filmes depositados sobre Si, considerando que este é relativamente transparente na faixa do infravermelho médio (MIR). Enquanto que os espectros de refletância permitiram avaliar o efeito do substrato. Estes espectros permitem uma comparação entre os espectros de transmitância e de refletância dos filmes depositados sobre Si.

8.5.1 RESULTADOS DAS CURVAS DE TRANSMITÂNCIA NO MIR PARA FILMES DEPOSITADOS SOBRE Si

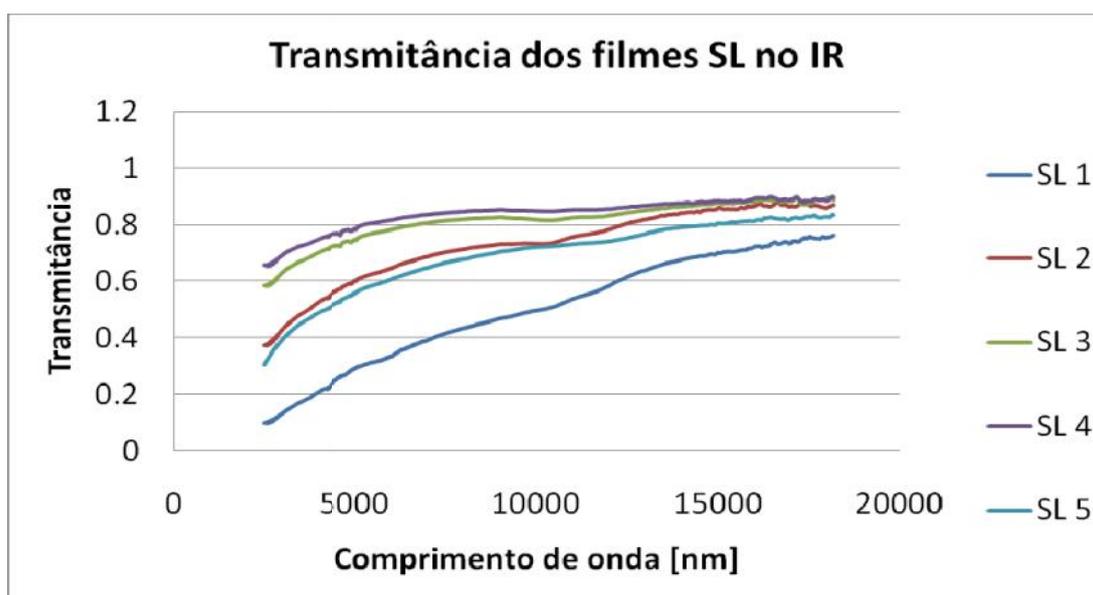


Figura 31. Transmitância das SL no MIR depositados sobre Si.

Tabela 14. Emitâncias térmicas obtidas a partir das curvas de transmitância da figura 31.

	SL 1	SL 2	SL 3	SL 4	SL 5
(100°C)	0.52025541	0.270930726	0.18412941	0.155908716	0.307628667

Na figura 31, as curvas de transmitância no caso dos filmes de SL depositados sobre Si, permitem apreciar o efeito da fração de volume metálico na absorbância do espectro IR, mostrando que o máximo de transmitância é obtido para o filme SL 4, enquanto os menores valores foram obtidos para o filme SL 1.

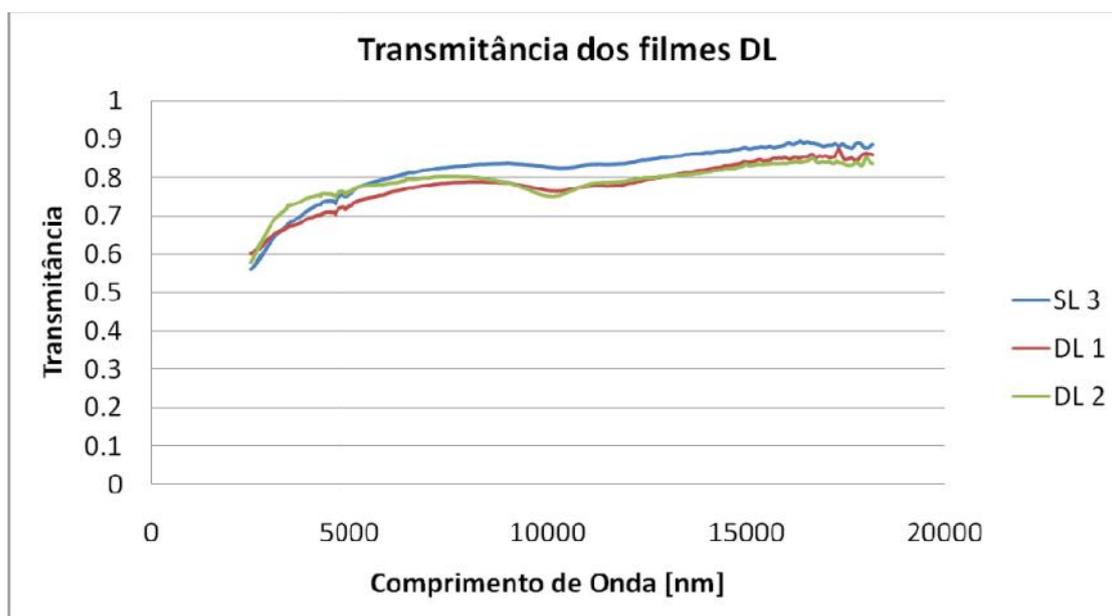


Figura 32. Transmitância no MIR dos filmes DL vs SL 3 depositados sobre Si.

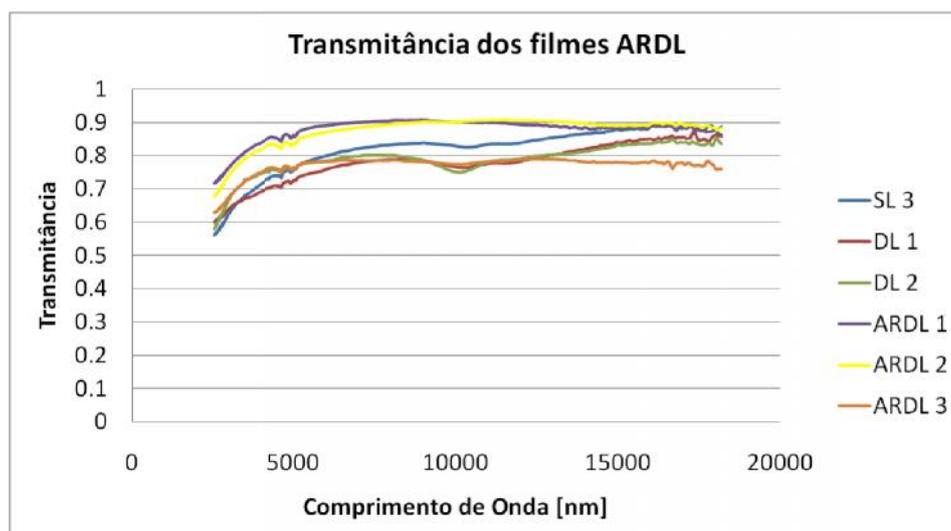


Figura 33. Transmitância no MIR dos filmes ARDL depositados sobre Si.

Na figura 32, os espectros de transmitância dos filmes de dupla camada mostra uma maior transmitância a partir de comprimentos de ondas menores para os filmes DL 2 comparado ao DL 1, enquanto que para comprimentos de ondas maiores que 10000 [nm] aproximadamente os dois espectros mostram um comportamento semelhante.

Os espectros de transmitância dos filmes de dupla camada com camada antirefletiva (ARDL) depositados sobre Si, segundo os resultados da figura 33, evidenciam maiores transmitâncias para os filmes ARDL 1 e ARDL 2 em comparação com os filmes de DL e com o filme ARDL 3, como se demonstra posteriormente por meio do cálculo da emitância térmica na tabela 15.

Tabela 15. Emitâncias térmicas das curvas de transmitância da figura 33.

	SL 3	DL 1	DL 2	ARDL 1	ARDL 2	ARDL 3
(100°C)	0.172145	0.217934	0.20943	0.107613	0.112289	0.22001254

8.5.2 CURVAS DE REFLETÂNCIA

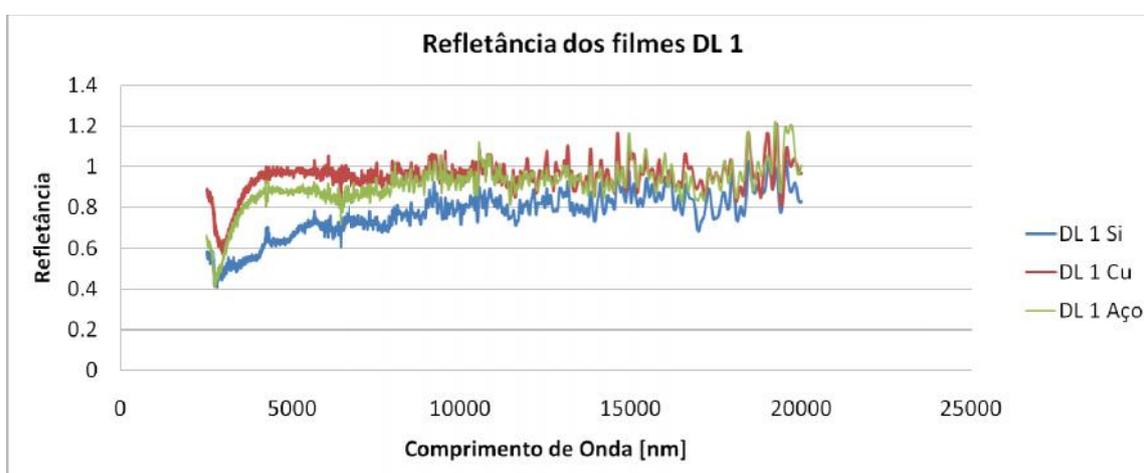


Figura 34. Refletância no MIR dos filmes DL 1.

As figuras de refletância em geral mostram um comportamento semelhante. Portanto, para mostrar as particularidades dos filmes vão ser apresentados os espectros de refletância mais significativos. No entanto, na tabela 16 se apresentam a emitâncias térmicas estimadas para todos os espectros.

A maior parte dos espectros de refletância evidenciam um comportamento semelhante. No entanto são os espectros do filme DL 1, os que mostram melhor esta tendência, como se aprecia na figura 34. Mostrando a maior refletância para os filmes depositados sobre Cu, e a menor refletância para os filmes depositados sobre Si. Fenômeno associado aos substratos metálicos e pronunciado no caso do Cu que apresenta uma refletância no IR pronunciada em comparação com os outros metais como se argumentará mais adiante.

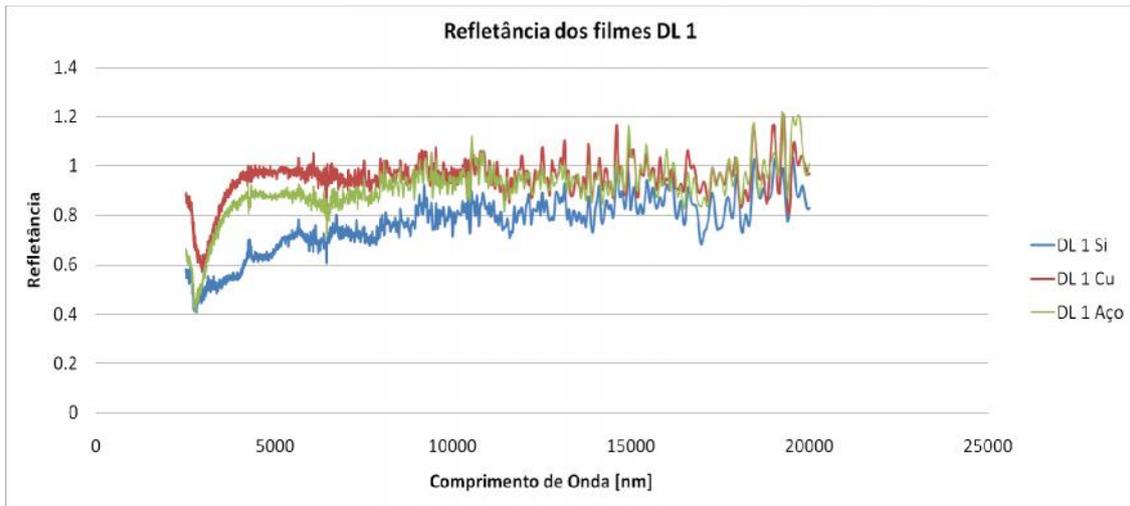


Figura 35. Refletância no MIR dos filmes ARDL 2.

Dentre todos os filmes ARDL, o filme ARDL 2 é o que maior evidência o efeito do substrato como se mostra na tabela 16. Portanto é de grande importância analisar por a figura 35, para avaliar o efeito do substrato no caso dos filmes ARDL. Neste caso como na maioria o filme depositado sobre Cu mostrou a maior refletância e o filme depositado sobre Si a menor. No entanto, a diferença entre os espectros depositados nos três filmes não se evidencia tão fortemente como na figura 34, para os filmes DL 1. A diferença entre estes filmes é principalmente a espessura da camada de HMVF, indicando possivelmente que uma maior espessura acentua a o efeito do substrato. No entanto, como se evidencia na tabela 16, os filmes finos mostram maiores refletâncias.

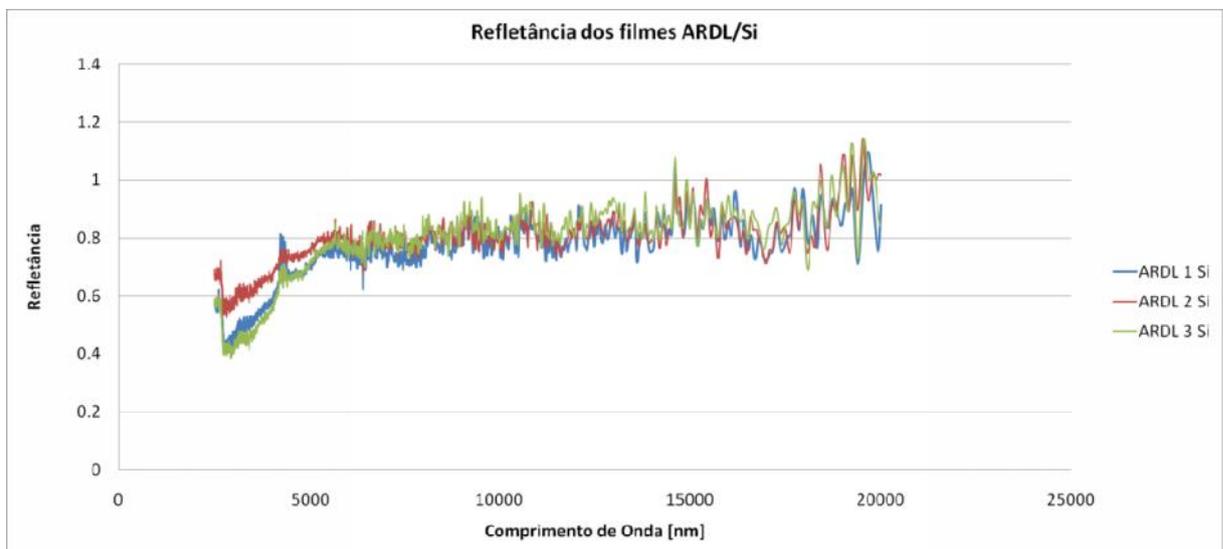


Figura 36. Refletância no MIR dos filmes ARDL depositados sobre Si.

Na figura 36, se mostram os espectros de refletância dos filmes ARDL depositados sobre Si, principalmente porque estes também foram caracterizados por transmitância, permitindo deste jeito fazer uma comparação com a figura 33. Mostrando um comportamento semelhante aos espectros de transmitância, no entanto, nos espectros de refletância se evidencia uma maior diferença para comprimentos de onda menores entre as refletâncias dos filmes ARDL 1 e ARDL 2. O filme ARDL 3 possui uma fina camada refletora do IR, portanto o comportamento diferenciado nas curvas de

transmitância com respeito às curvas de refletância, onde mostra um comportamento semelhante aos outros filme ARDL. Mostrando que a camada fina de W age como refletor do IR, reduzindo a transmitância no IR, mas não afeta fortemente a refletância.

Tabela 16. Emitâncias calculadas com base nos espectros de refletância no MIR.

Emitancias					
	DL 1	DL 2	ARDL 1	ARDL 2	ARDL 3
Si	0.233476	0.244682	0.222834	0.194257	0.185742
Aço	0.090071	0.160558	0.13691	0.110015	0.167758
Cu	0.047222	0.185635	0.120919	0.072248	0.117398

Na tabela 16, se apresentam as emitâncias térmicas estimadas com base nos dados dos espectros de refletância e em relação a um corpo negro de 100°C. Nesta se mostra muito mais generalizado o efeito do substrato mostrando que na maioria dos casos a refletância é maior para os filmes depositados sobre Cu. Fato reportado e explicado anteriormente na literatura [58]. Mostrando, as menores emitâncias para os filmes DL 1, atingindo valores de até 0.05, seguido dos filmes ARDL 2, atingindo emitâncias de até 0.07.

Tabela 17. Resumo das propriedades óticas.

Substrato	α	ϵ (100°C) R	Seletividade R
DL 1 (LVMF 40 min. HVMF 20 min.)			
Si	0.8361	0.2335	3.5811
Aço	0.8250	0.0901	9.1599
Cu	0.8310	0.0472	17.5977
DL 2 (LVMF 40 min. HVMF 20 min.)			
Si	0.8310	0.2447	3.3962
Aço	0.8455	0.1606	5.2663
Cu	0.8519	0.1856	4.5892
ARDL 1 (AR 10/LVMF 10/HVMF 10 min.)			
Si	0.9282	0.2228	4.1652
Aço	0.8749	0.1369	6.3904
Cu	0.8605	0.1209	7.1166
ARDL 2 (AR 6.5/LVMF 6.5/HVMF 6.5 min.)			
Si	0.8528	0.1943	4.3902
Aço	0.9035	0.1100	8.2127
Cu	0.8910	0.0722	12.3325
ARDL 3 (AR 5/LVMF 17/HVMF 10/Refl. IR 5 min.)			
Si	0.9123	0.1857	4.9118
Aço	0.8810	0.1678	5.2518
Cu	0.9458	0.1174	8.0562

No entanto, quando estes valores de emitância são comparados com os resultados de emitâncias estimados pelas curvas de transmitância, registrados na tabela 14, se evidencia que os resultados de emitância estimados pelas curvas de refletância não

consideram a transmitância dos filmes, mostrando a importância de complementar as emitâncias calculadas pelas curvas de refletância com os resultados das curvas de transmitância para mostrar um valor real de emitância térmica, assim como a importância dos filmes refletores do IR. Como mostram os resultados de transmitância e refletância do filme ARDL 3.

Todos os filmes, exceto o filme DL 2, mostraram os maiores valores de seletividade quando eram depositados sobre Cu, e os menores quando foram depositados sobre Si. Todos os filmes mostraram um aumento da absorbância quando se adicionou a camada AR. O substrato não mostrou ter um efeito evidente sobre a absorbância na faixa do visível. A maior absorbância foi 0.946 com uma emitância de 0.11 para os filmes ARDL 1 depositados sobre Cu. A menor emitância estimada por curvas de refletância foi 0,047 para filmes DL 1. A menor emitância estimada pelas curvas de transmitância foi de 0.108 para os filmes ARDL 1. O filme ARDL 3 tem uma camada refletora do espectro IR, portanto sua emitância só pode ser apreciada pelas curvas de refletância sendo 0.11 quando depositado sobre Cu.

8.6 IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARRERDURA (SEM)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura vão ser diferenciadas entre, imagens obtidas por elétrons retroespalhados e imagens por elétrons secundários.

8.6.1 ELÉTRONS RETROESPALHADOS

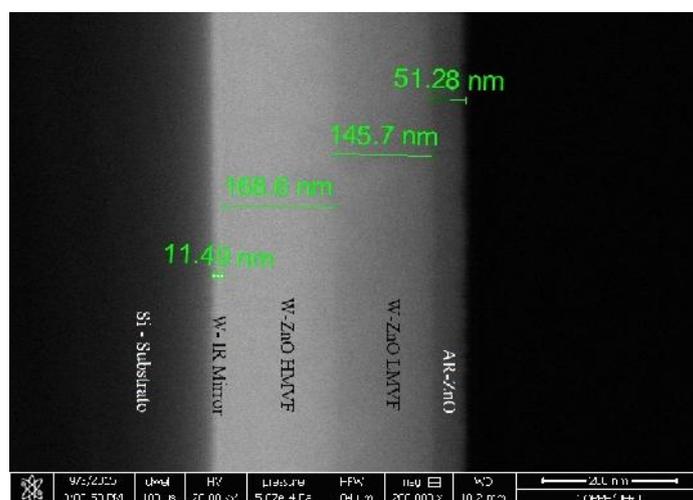


Figura 37. Imagem SEM por elétrons retroespalhados, da seção transversal do filme ARDL 3 com um aumento de 20000x.

Na figura 37, se apreciam cinco regiões diferenciadas pelo contraste na tonalidade cinza da imagem SEM da seção transversal do filme. O substrato de Si aparece escuro devido a que tem um menor número atômico, em contraste com o tungstênio que aparece como uma fina camada muito clara, quase branca, porque tem um número atômico maior. As camadas aparecem com alta homogeneidade ao longo da imagem, facilitando a estimativa das espessuras do filme. Mostrando que as taxas de deposição calculadas em função das medidas de espessura obtidas por perfilometria de contato, correspondem com as espessuras registradas na figura 37. Indicando que para as condições estabelecidas no filme, permitem o controle das espessuras através dos parâmetros no processo de deposição. A mudança na tonalidade cinza das

imagens se da possivelmente como já foi registrado em outras imagens SEM, feitas para filmes semelhantes [21], pela diminuição gradual do conteúdo do metal, sendo a última camada o filme AR. No entanto, a imagem não permite uma identificação das fases internas dentro dos compósitos, evitando com isso evidenciar alguma distribuição da forma ou tamanho da fase metálica dentro da matriz cerâmica.

8.6.2 ELÉTRONS RETROESPALHADOS

A figura 38 mostra uma imagem SEM por elétrons secundários, revelando a microestrutura da seção transversal do filme. Nesta imagem, se apreciam regiões onde se destacam alguns grãos com um crescimento colunar, característico dos filmes de ZnO depositadas nestas para estas pressões [80]. No entanto, não pode se reconhecer a estrutura por causa da falta de definição, na figura 38, se mostra uma imagem ampliada da figura 39, que permite visualizar um pouco melhor a microestrutura e identificar alguns grãos, mostrando na maioria dos casos, tamanhos muito finos acompanhados da presença de alguns grãos muito grossos como se aprecia. A definição da micrografia, não permitiu a caracterização por processamento de imagens, evitando desta forma a caracterização da forma, o tamanho e a distribuição dos grãos.

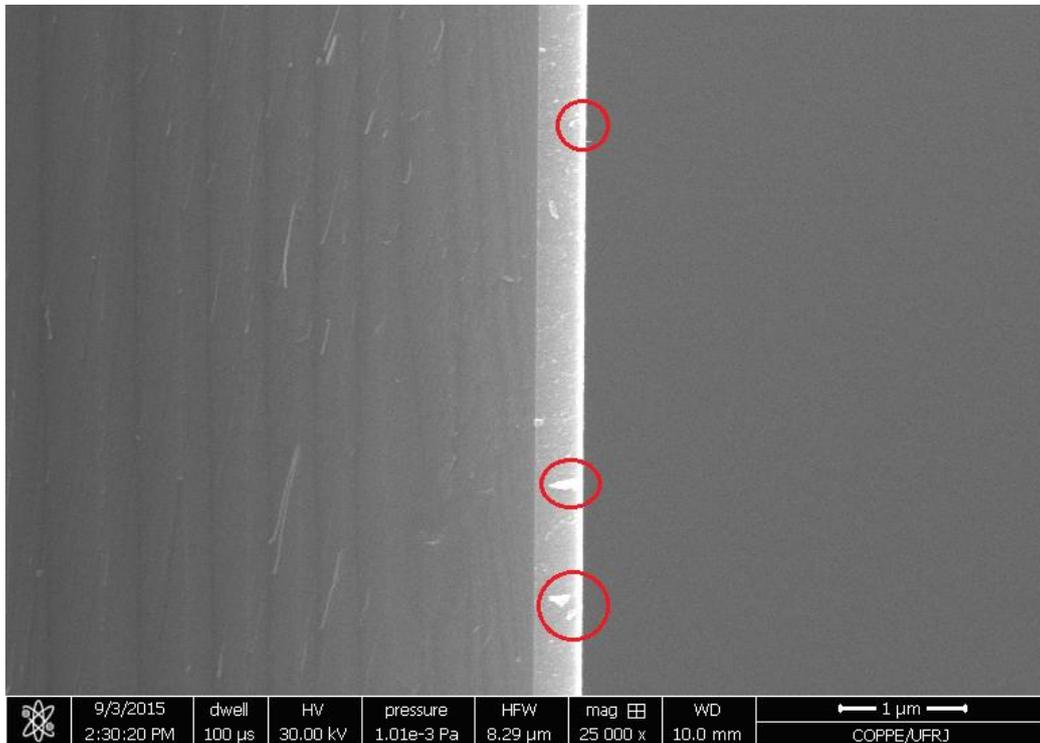


Figura 38. Imagem SEM por elétrons secundários, da seção transversal do filme ARDL 3 com um aumento de 25000x.

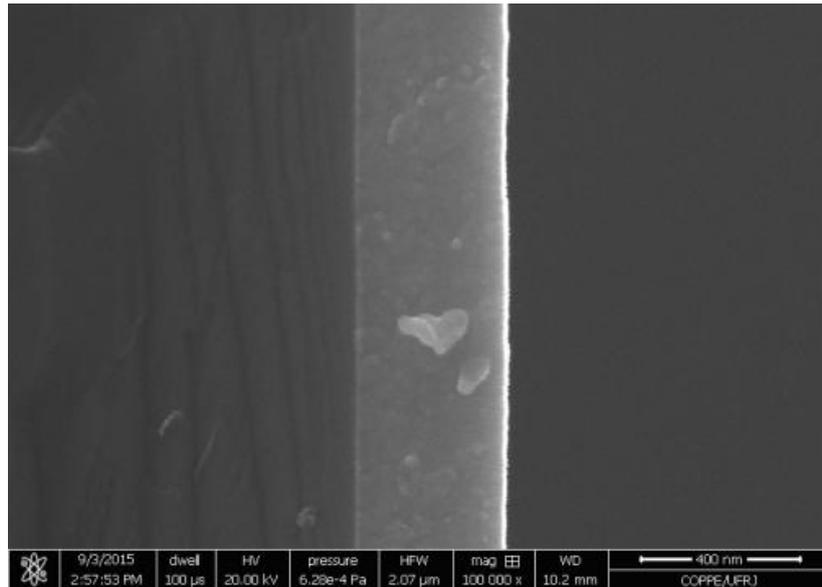


Figura 39. Imagem SEM por elétrons secundários, da seção transversal do filme ARDL 3 com um aumento de 100000x.

8.7 IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Na figura 40, se mostram tanto a imagem da topografia (Fig. 40a) quanto a imagem do contraste de fase (Fig. 40b) da superfície do filme SL 1, com uma baixa resolução. Estas imagens permitem identificar a distribuição uniforme de grãos cerâmicos com alta circularidade e tamanhos de grão da ordem das centenas de nanômetro, com uma alta circularidade. Também se observa a presença de grãos com formas poliedrais, identificadas na literatura [25], e associadas ao ZnO.

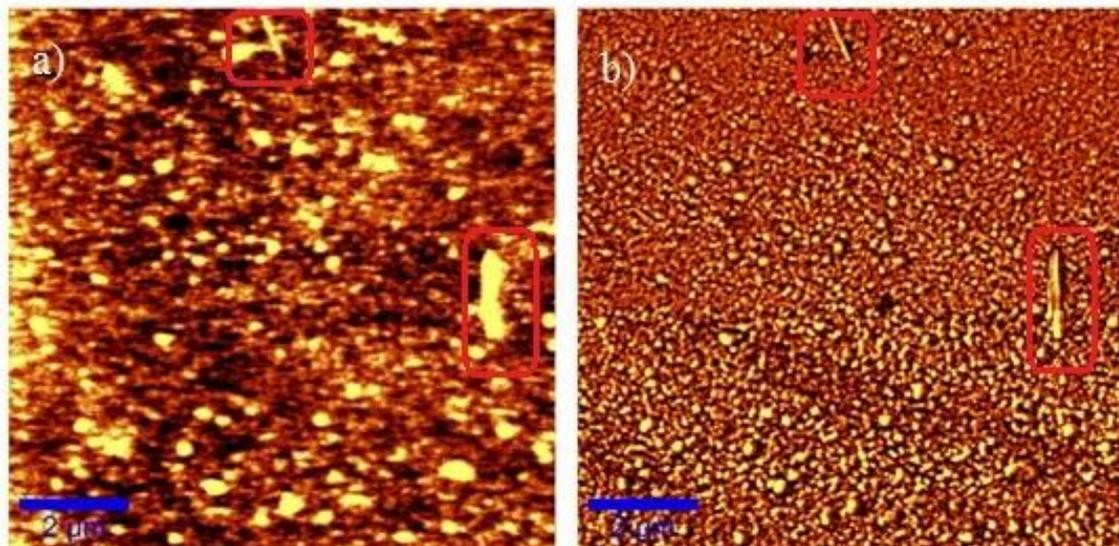


Figura 40. Imagens de AFM da amostra SL 1 de 10µmx10µm; (a) topografia (b) contraste de fase.

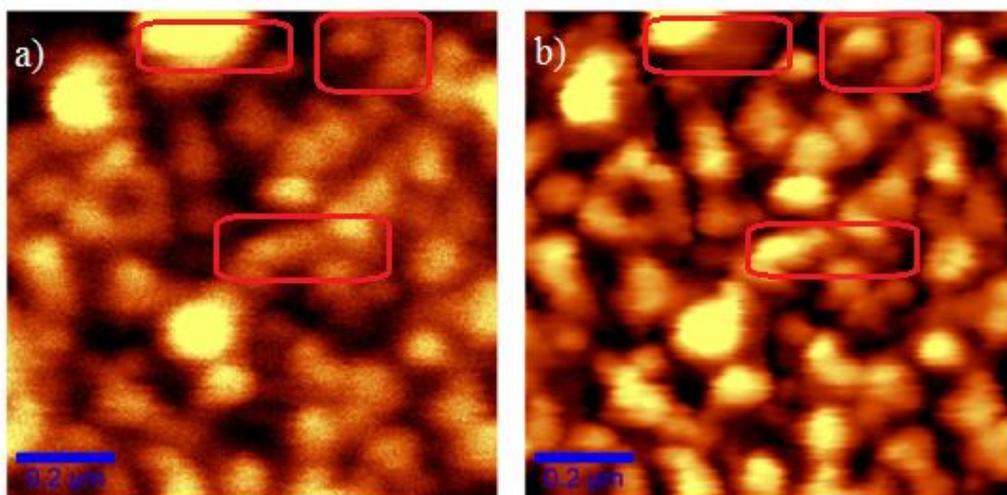


Figura 41. Imagens de AFM da amostra SL 1 de $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$; (a) topografia (b) contraste de fase.

Na figura 41, se mostra uma imagem de alta resolução feita por AFM da topografia (Fig. 41a.) comparada com o contraste de fase (Fig. 41b), da superfície do filme SL 1, o que tem a menor fração de volume metálico dentre todos os filmes de camada simples. Mostrando uma baixa e quase inexistente diferenciação entre as imagens da topografia vs o contraste de fase. No entanto, se mostram algumas regiões diferenciadas marcadas com um círculo vermelho nas duas imagens. Onde se pode identificar uma mudança de fase no mesmo grão ou em grãos que apresentavam uma tonalidade semelhante na topografia e que no contraste de fase mostraram uma tonalidade diferenciada. Levando a considerar este contraste como uma mudança de fase identificada pela diferença no módulo elástico da fase metálica em relação à fase cerâmica.

Na figura 42, se mostra o caso das imagens de AFM da superfície da amostra SL 3, onde o contraste de fase (Fig. 42a) foi o maior em relação à topografia (Fig. 42b) em comparação com as imagens de AFM das outras amostras. Mostrando uma maior quantidade de fases metálicas (zonas escuras), no meio de grãos contínuos de ZnO como indicam as zonas enquadradas em vermelho. A imagem não foi processada ainda, mas mostra uma distribuição homogênea das fases.

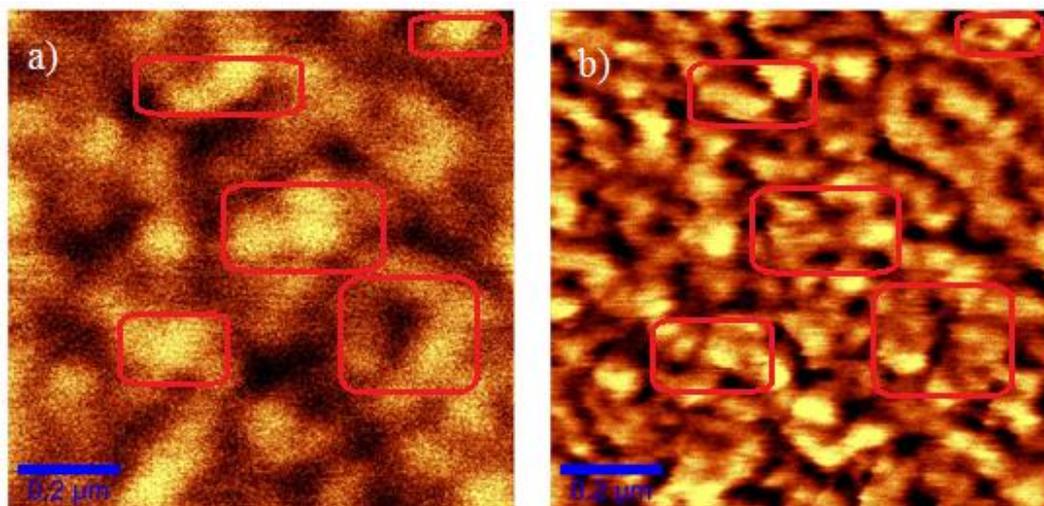


Figura 42. Imagens de AFM da amostra SL 3 de $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$; (a) topografia (b) contraste de fase.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este foi um estudo exploratório que visava caracterizar o comportamento fototérmico de filmes tipo cermeto depositados via magnetron sputtering de W-ZnO. Os resultados superaram as expectativas mostrando um grande potencial especialmente para o ZnO como matriz cerâmica. No entanto, é evidente que faltam alguns estudos complementares que permitam analisar melhor o comportamento deste tipo de filmes e, porque não, adaptar estes filmes para ser aplicados industrialmente.

O ZnO mostrou ter potencial como material cerâmico aplicável em filmes absorvedores solares seletivos tipo cermeto, mostrando absorbâncias de até 0,94 e emitâncias de 0,04 quando depositado via magnetron sputtering com tungstênio, no entanto, é fundamental aprimorar a pesquisa almejando complementar o estudo das propriedades óticas e da combinação das diferentes camadas tanto absorvedoras como antirefletivas. Por outro lado, como todo material que é promissor para ser aplicado em sistemas fototérmicos, é fundamental realizar um estudo da estabilidade térmica do filme, sendo uma das principais características de interesse tanto no ZnO como no W.

A fração de volume metálico é um parâmetro fundamental que condiciona as propriedades fototérmicas e optoeletrônicas dos filmes, e que deve ser corretamente avaliada. No entanto, a forma em que ela é determinada pode não ser efetiva, visto que tanto a taxa de deposição quanto a relação entre a fase metálica e a fase oxidada muda quando se depositam filmes tipo cermeto. Muito possivelmente isso aconteça por causa de fenômenos que têm lugar tanto ao ejetar as partículas do alvo, pela interação entre os dois diferentes plasmas, enquanto estas atravessam o plasma e inclusive no substrato. No substrato ocorrem fenômenos como a quebra das ligações do ZnO, migração do oxigênio, oxidação dos átomos em estado metálico que se encontram na superfície do filme ao ser expostos à atmosfera, mudança da microestrutura, entre outros. Além destes fenômenos, se evidencia a necessidade de controlar a temperatura do substrato.

A fração de volume metálico está diretamente relacionada com o coeficiente de extinção, este por sua vez influencia o coeficiente de absorção que acaba afetando a refletância interna dos filmes. Enquanto que a defasagem do espectro está relacionada principalmente com os fenômenos interferenciais. Isto tudo, teoricamente, porque isso não tem sido totalmente provado segundo a literatura. Mostrando que o estudo teórico através de simulação e comprovação experimental, é um elemento chave para a compreensão do comportamento deste tipo de filmes, no entanto este tipo de estudo requer a união de vários institutos e centros de pesquisa pela multidisciplinariedade do caso, como mostra a literatura tem sido feito em pesquisas recentes.

Uma característica interessante, que não foi observada com cuidado nesta pesquisa foi a microestrutura, requerendo assim um estudo mais aprofundado, vinculando os parâmetros de deposição e os efeitos destes sobre a microestrutura e as propriedades dos filmes. Isto visando a otimizar as propriedades fototérmicas através do controle morfológico e estrutural dos filmes.

10 CONCLUSÕES

O comportamento ótico de filmes absorvedores de dupla camada de W-ZnO e a camada antirefletiva, mostraram que o ZnO pode ser aplicado como matriz cerâmica em superfícies absorvedoras seletivas e como filme antirefletivo para coletores solares.

Os filmes tipo cermeto de W-ZnO mostraram uma absorbância intrínseca quando depositados via magnetron sputtering em condições de baixa pressão e altas taxas de deposição.

A fração de volume metálico e a espessura dos filmes influenciam a defasagem e amplitude dos espectros de UV-Vis destes filmes. A fração de volume metálico mostrou uma maior influência sobre a amplitude quando comparada à espessura.

A maior seletividade foi de 17,6 e foi atingida pelo filme DL 1, principalmente associada à menor emitância (0,04), em contraste, a absorbância deste filme foi de 0,83 o que se constitui como uma baixa absorbância para este tipo de filmes. Por outro lado, o filme ARDL 2 mostrou a segunda maior seletividade, sendo esta de 12,33 associada a uma absorbância de 0,89 com uma emitância de 0,07, o que se constitui como uma resposta satisfatória para este tipo de filmes. No entanto, os filmes ARDL 3 apesar de ter uma seletividade menor (8) mostraram uma maior absorbância (0,94) e uma emitância (0,11) que embora seja baixa, pode ser reajustada aumentando a espessura do filme refletor do IR de tungstênio.

Todos os filmes, exceto o filme DL 2, mostraram os maiores valores de seletividade quando foram depositados sobre Cu, e os menores quando foram depositados sobre Si.

Todos os filmes mostraram um aumento da absorbância quando se adicionou a camada AR.

A caracterização microestrutural confirma as espessuras estimadas para as diferentes camadas do filme pelas taxas de deposição. A resolução das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários não permite identificar claramente os tamanhos de grão, enquanto que as imagens por elétrons retroespalhados não permitiram diferenciar as fases presente em cada camada, evitando identificar tanto a morfologia quanto a distribuição das fases metálicas.

A microscopia de força atômica evidenciou diferentes fases que poderiam ser caracterizadas por processamento de imagens tanto das imagens topográfica quanto das imagens de contraste de fase. A granulométrica que mostraram as imagens AFM indica que os tamanhos dos grãos são inferiores a 0,2 μm , no entanto, esta deve ser caracterizada por processamento de imagens.

11 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. ADSTEN M. et. al. **Optical Characterization of Industrially Sputtered Nickel-Nickel Oxide Solar Selective Surface**. Solar Energy. Vol. 68, Iss. 4. Pg. 325–328. 2000.
- [2]. ATIENZA M.F. **Óptica Geométrica: la óptica sin ondas**. FUOC. Fundació per a la Universitat Oberta de Catalunya.
- [3]. BILGEN S. **Structure and environmental impact of global energy consumption**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 38. Pg. 890-902. 2014.
- [4]. BOSTRÖM T. et al. **ERDA of Ni–Al₂O₃/SiO₂ solar thermal selective absorbers**. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 92, Issue 10, October. Pages 1177–1182. 2008.
- [5]. BOSTRÖM T. et. al. **Structure and Morphology of Nickel-Alumina/Silica Solar Thermal Selective Absorbers**. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 357. Pg. 1370-1375. 2011.
- [6]. BOSTRÖM T., WACKELGARD E. and WESTIN G. **Solution-Chemical derived Nickel-Alumina Coatings for Thermal Solar Absorbers**. Solar Energy. Vol. 74. Pg. 497-503. 2003.
- [7]. CASTIBLANCO R.E. **Estudio de cristales dieléctricos 1D a través de MMT**. Disertación (Magister en Ciencias Físicas). Universidade Nacional de Colombia. 2013.
- [8]. CASTEN F. e ANDREW T.Y. **Revised Optical Air Mass Tables and Approximation Formula**. Applied Optics. Vol. 28, Iss. 22. Pg. 4735-4738. 1989
- [9]. CRAIGHEAD H.G., BARTYNSKY R. e BUHRMAN R.A. **Metal/Insulator Composite Selective Absorbers**. Solar Energy Materials. Volume 1, Issues 1–2, February. Pg. 105–124. 1979.
- [10]. CRAIGHEAD H.G., BUHRMAN R.A. and AJ. SIEVERS A.J. **Cermets Films as Solar Selective Absorbers**. Thin Solid Films. Vol. 54, Issue 2, 16 October. Pg. 171. 1978.
- [11]. DASOL, Departamento Nacional de Aquecimento Solar. **Principio de Funcionamento**. <<http://www.dasolabrava.org.br/informacoes/principio-de-funcionamento/>>. Acesso em 7 de Nov. de 2014.
- [12]. DIRECTVACUUM. Magnetron Sputtering Technology. <<http://www.directvacuum.com/sputter.asp>>. Acesso: 9 de Nov. de 2014.
- [13]. DOS SANTOS FERREIRA, Nilson. **Deposição e Caracterização de Filmes de Óxido de Zinco Dopado com Alumínio**. Dissertação de Mestrado

- em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.
- [14]. ENERGYLAB. **Renewable Energies: State of the Art**. 2011. Consultado em 21/07/2014 <http://www.energylabfoundation.org/wp-content/uploads/2012/04/Renewable-Energies-State-of-the-Art-Executive-Summary.pdf>.
- [15]. FAROOQ M., GREEN A.A. and HUTCHINS M.G. **High performance sputtered Ni:SiO₂ composite solar absorber surfaces**. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 54. Pg. 67-73. 1998.
- [16]. FAROOQ M. and HUTCHINS M.G. **A Novel Design in Composites of Various Materials for Solar Selective Coatings**. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 71. Pg. 523-535. 2002.
- [17]. FAROOQ M. and HUTCHINS M.G. **Optical Properties of Higher and Lower Refractive Index Composites in Solar Selective Coatings**. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 71. Pg. 73-83. 2002.
- [18]. FAROOQ M., GREEN A.A. and HUTCHINS M.G. **High Performance Sputtered Ni:SiO₂ Composite Solar Absorber Surfaces**. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 54. Pg. 67-73. 1998.
- [19]. FOX M. **Optical properties of solids**. Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP. Oxford University Press. 2007.
- [20]. FRAUNHOFER IGB. http://www-alt.igb.fraunhofer.de/www/gf/grenzflmem/oa/en/beis_pieleafm.en.html. Extraído 04/11/2014.
- [21]. GAOUYAT L., et. al. **Revealing the Innermost Nanostructure of Sputtered NiCrO_x Solar Absorber Cermets**. Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 122. Pg. 303-308. 2014.
- [22]. GINLEY D.S. and CAHEN D. **Fundamentals of materials for energy and environmental sustainability**. 1 ed. Materials Research Society. Cambridge University Press, New York. 2012.
- [23]. GONDROS T.G. **Archimedes life works and machines**. Mechanism and Machine Theory. Vol. 45. Pg. 1766-1775. 2010.
- [24]. GUEYMARD C.A. **The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models**. Solar Energy. vol. 76. Pg. 423-453. 2004.
- [25]. HSU C.Y., KO T.F. HUANG Y.M. **Influence of ZnO buffer layer on AZO film properties by radio frequency magnetron sputtering**. Journal of the European Ceramic Society. Vol. 28 . Pg. 3065–3070. Pg. 287–292. 2008.

- [26]. HUTCHINS M.G. et. al. **Preparation and properties of black zinc selective solar absorbers formed by reactive rf sputtering**. SPIE Vol. 16. Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VII. 1988.
- [27]. INSTALTECNIA. **Solar 3: Coletores Solares Concentradores**. <<http://www.instaltecna.com/2011/06/solar-3.htSL>>. Acesso em 08 de Nov. de 2014. 12:15:12.
- [28]. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2011. **World Energy Outlook 2011**. IEA virtual report. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2011_WEB.pdf>. Acesso em 25 Set. 2015 09:45:25.
- [29]. ITTEN J. **The elements of color: A treatise on the color system of Johannes Itten based on his book the art of color**. Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
- [30]. JALILI N. e LAXMINARAYANA K. **A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences**. Mechatronics, Volume 14, Issue 8, October 2004, Pages 907-945, ISSN 0957-4158.
- [31]. KATUMBA G. et. al. **Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers**. Solar Energy Materials & Solar Cells 92 pg. (1285– 1292). 2008.
- [32]. KENNEDY C.E. **Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorbers Materials**. National Renewable Energy Laboratorie. July 2002. Colorado. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31267.pdf>> Acesso 25 Set. 2015 09:49.
- [33]. KIYOTAKA W. e SHIGUERU H. **Handbook of sputter deposition technology: Principles and applications**. NOYES Publications, Westwood, New Yersey, U.S.A. 1992.
- [34]. KLOCHKO N.P. et. al. **Zinc oxide-nickel cermet selective coatings obtained by sequential electrodeposition**. Solar Energy. Vol. 117. Pg. 1–9. 2015.
- [35]. LA MONICA Paul R. **The Buzz: Oil prices plunging despite ISIS**. CNN Money. September 25, 2014: 11:57 AM ET. <<http://money.cnn.com/2014/09/25/investing/oil-prices-isis/>>. Acesso 11 de Nov. de 2014.
- [36]. LAFAIT J., BERTHIER S., SELLA C. and T.K. Vien. **Pt-Al₂O₃ Selective Absorber Coatings for Photothermal Conversion up to 600°C**. Vacuum. Vol. 36, No 1-3. Pg. 125-127. 1987.

- [37]. LENE H. **Dossiê Ditadura: O jornalismo de economia e a ditadura militar no Brasil: Impulso e desenvolvimento**. Revista FAMECOS. Vol. 17. No. 2, maio/agosto. Porto Alegre. Pg. 24-32. 2010.
- [38]. LIENHARD J.H. IV and LIENHARD J.H. V. **A Heat Transfer Textbook**. Cambridge Massachusetts. Phlogiston Press. 3 ed. 2008.
- [39]. LOVEGROVE K. and STEIN W. **Concentrating Solar Power Technology: Principles, Developments and Applications**. 80 High Street, Swaston, Cambridge CB22 3HJ, UK. Woodhead Publishing Limited. 2012.
- [40]. MALISKA A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Laboratório de Materiais, Escola de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf> Acesso 26/09/2015.
- [41]. MALTA PEREIRA E. **O Ouro Negro: Petróleo e Suas Crises Políticas, Econômicas, Sociais e Ambientais na 2ª Metade do Século XX**. Outros Tempos. Volume 5. Número 6. Dez 2008. Pg. 54-72.
- [42]. MARTINS Moema. **Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.
- [43]. MATOX D.M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control**. 169 Kinderkamack Rd, Park Ridge, NJ 07656. Noyes publications. 1998.
- [44]. MCMAHON T. **Historial Crude Oil Prices (Table)**. <http://inflationdata.com/Inflation/Inflation_Rate/Historical_Oil_Prices_Table.asp>. Acesso em 10 de Nov. de 2014.
- [45]. MECATRÔNICA ATUAL. <<http://www.mecatronicaatual.com.br/educacao/887microscopia-de-fora-atmica-e-tunelamento>>. Acesso em: 04 de Nov. de 2014.
- [46]. MEINEL A.B. e MEINEL M. P. **Applied Solar Energy: An Introduction**. Editorial Reverté. 1st Edition. Pg. 26-30. 1982.
- [47]. MENDES JARDIM P. **Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS**. Formato PPT. Apostilha de aula do curso: Caracterização e Microscopia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Nanotecnologia. Universidade Industrial do Rio de Janeiro. 2014.
- [48]. MENDES JARDIM P. **Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**. Formato PPT. Apostilha de aula do curso: Caracterização e Microscopia de

- Materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Nanotecnologia. Universidade Industrial do Rio de Janeiro. 2014.
- [49]. MOSLEY T.S. **World environmental history: Environmental history of air pollution and protection.** 2010. <<http://www.eolss.net/sample-chapters/c09/e6-156-15.pdf>>. Acesso em: 27 de Outubro de 2014.
- [50]. MÜLLER PEREIRA N. **O fim do petróleo e outros mitos.** <<http://money.cnn.com/2014/09/25/investing/oil-prices-isis/>>. Acesso em: 10 de Nov. 2014
- [51]. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORIE. **Concentrating Solar Poer Projects: Ivanpah Solar Electric Ganerating System.** 19 de Fev. 2014. <http://www.nrel.gov/csp/solarpaces/project_detail.cfm/projectID=62>. Acesso em: 12 de Nov. de 2014.
- [52]. NEJATI M. Reza, FATHOLLAHI V. and KHALAJI ASADI M. **Computer Simulation of the Optical Properties of the High-Temperature Cermet Solar Selective Coatings.** Solar Energy. Vol. 78, (2005). Pg. 235–241.
- [53]. NIKLASSON G.A. and C.G. GRANQVIST. **Selective Absorption of Solar Energy by Ultrafine Metal Particles.** Sun: Mankind's Future Source of Energy. Proceedings of the International Solar Energy Society Congress Vol. 2. New Delhi, India, January. Pg. 870-874. 1978.
- [54]. PUPIM FERREIRA A.A. and YAMANAKA Hideko. **Microscopia de Força Atômica Aplicada em Imuno-Ensaio.** Quím. Nova. 2006, vol.29, n.1.
- [55]. REBOUTA L. et. al. **Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/SiO₂ optical stack designed by modeling calculations for solar selective applications.** Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 105. Pg. (202–207). 2012.
- [56]. REBOUTA L. et. al. **Solar selective absorbers based on Al₂O₃:W cermets and AlSiN/AlSiON layers.** Solar Energy Materials & SolarCells. Vol.137 pg. (93–100) 2015.
- [57]. RESNICK E. e EISBERG E. **Física quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** Rio de Janeiro. 2^a Edição, Editora campus Ltda.1983.
- [58]. SAMPAIO ALENCASTRO F. **Filmes Finos de Ti/SiO₂ Produzidos por Magetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2014.

- [59]. SATHIARAJ T.S. et. al. **Optical Properties of Selectively Absorbing R.F. Sputtered Ni-Al₂O₃ Composite Films**. Thin Solid Films. Vol. 195, (1991). Pag. 33-42.
- [60]. SELLA C. et. al. **Low Cost Selective Absorber Based on a Fe-Al₂O₃ Cermet Film**. Solar Energy Materials. Vol. 16, (1987). Pg.143-154.
- [61]. SELVAKUMAR N. and Harish BARSHILIA C. **Review of Physical Vapor Deposited (PVD) Spectrally Selective Coatings for Mid- and High-Temperature Solar Thermal Applications**. Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 98. Pg. 1–23. 2012.
- [62]. SERAPHIN B.O. **Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion**. Thin Solid Films. Vol. 39, December, Pages 87–94. 1976.
- [63]. SHAFFER L. H. **Wavelength-dependent (selective) processes for the utilization of solar energy**. Solar Energy. Vol. 2, Iss. 3–4, July–October 1958, Pg. (21–26).
- [64]. SHASHIKALA A.R., SHARMA A.K. and BHANDARI D.R. **Solar Selective Black Nickel-Cobalt Coatings on Aluminum Alloys**. Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 91, 2007. Pg. 629–635.
- [65]. STUART B.H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO 19 8SQ, England. John Wiley and Sons Ltda. 2004.
- [66]. STUART V. **Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering: An Introduction**. Academic Press. Inc. London, Oval Road, 24/28 London NW1 7DX. 1983.
- [67]. TABOR H. **Selective Radiation. I. Wavelength discrimination. II. Wavefront discrimination**. Tucson Conference on Solar Energy. Solar Energy. Vol. 1, Iss. 1, January. Pages 63. 1957.
- [68]. TABOR H. **Solar Collectors, Selective Surfaces and Heat Engines**. Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. Aug. Vol. 47(8). Pages 1271–1278. 1961.
- [69]. TEIXEIRA R., COELHO OLIVEIRA A. and ANTOUN SIMÃO R. **Nanostructuring of Black Nickel Low-Cost Solar Absorber Electrodeposited on C81100 High Conductive Cooper**. Recent Researches and Environment. 6th IASME / WSEAS International Conference on Energy & Environment (EE '11). Fevereiro 23-25, 2011. Cambridge, UK.
- [70]. TROTTER D.M. Jr., CRAIGHEAD H.G. and SIEVERS A.J. **Design of Selective Surfaces for Solar Energy Collection**. Solar Energy Materials. Vol. 1, Iss. 1–2, February 1979, Pg. 63–68.

- [71]. TSOUTSOS T., FRANTZESKAKI N. and GEKAS V. **Environmental Impacts from the Solar Energy Technology**. Energy Policy. Vol. 33, (2005) 289–296.
- [72]. TVAROZEK V. et. al. Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films Thin Solid Films. Vol. 515. Pg. 8756–8760. 2007.
- [73]. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP). **Microscópio Eletrônico de Varredura**. <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.htSL>>. Acesso em: 04/11/2014.
- [74]. UPPSALA UNIVERSITY, Instituto de Farmácia. <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfy_skem/instrumentation/afm.htSL>. Acesso em: 11 de Nov. 2014.
- [75]. VERDE SOLAR. Propriedades dos Tubos de Vácuo. <<http://www.verdesolar.com/Pages/PropriedadesdosTubosdeVacuo.aspx>>. Acesso em: 8 de Nov. do 2014.
- [76]. WACKELGARD E. e ZHAO S. **Optimization of solar absorbing three-layer coatings**. Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. 90. Pg. 243-261. 2006.
- [77]. WANG Huabin and GEE M.L. **AFM lateral force calibration for an integrated probe using a calibration grating**. Ultramicroscopy. Vol. 136. Pg. 193-200. 2014.
- [78]. YAFEI X. et. al. **Effects of the LMVF and HMVF absorption layer thickness and metal volume fraction on optical properties of the MoSi₂eAl₂O₃ solar selective absorbing coating**. Vacuum. Vol. 104. 116-121. 2014.
- [79]. Mouler J.F. et. al. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data**. Physical Electronics Inc. 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota United States of North America. 1995.
- [80]. ZHAO S. e WACKELGARD E. **Optimization of solar absorbing three-layer coatings**. Solar Energy Materials and Solar Cells. Vol. 90. Pg. 243-261. 2006.