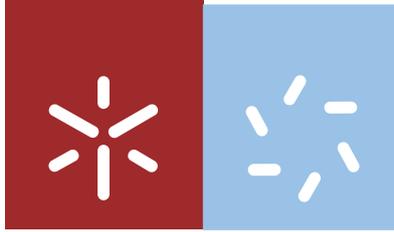


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Sandra Branco Soares

**Otimização das propriedades de  
barreira de um sistema em  
multicamada para absorção seletiva  
da luz solar**



**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Sandra Branco Soares

**Otimização das propriedades de  
barreira de um sistema em  
multicamada para absorção seletiva  
da luz solar**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Física - Formação Contínua de Professores

Trabalho realizado sob a orientação do  
**Professor Luís Manuel Fernandes Rebouta**

outubro de 2012

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

# Agradecimentos

---

Uma investigação só é possível com a colaboração de vários protagonistas. Como tal só me resta expressar o meu sincero agradecimento às pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização desta investigação.

Gostaria de começar pelo meu orientador, Professor Doutor Luís Rebouta, pela sua dedicação, total disponibilidade e simpatia com que sempre me recebeu, pelas suas sugestões sempre pertinentes, pelos seus ensinamentos e pelo seu incondicional apoio durante estes dois anos.

Um agradecimento ao Alexandre Pitães e Paulina Capela, que colaboram no processo de deposição dos filmes. Ao Dr. Eduardo Alves e para o Dr. Nuno Barradas pelas análises de TOF – ERDA. À professora Fátima Cerqueira pela análise Raman. A todos eles, obrigada.

Aos meus colegas de mestrado, em particular, para a Sara, pelo apoio e ânimo que me deram ao longo destes anos.

Por último mas não menos importante, um grande obrigado à minha família, especialmente ao meu marido e companheiro, ao meu pai, à minha mãe, às minhas irmãs, sobrinhos e amigos, pelo estímulo, apoio e ajuda.

Mais uma vez, a todos os meus sinceros agradecimentos.



# Otimização das propriedades de barreira de um sistema em multicamada para absorção seletiva da luz solar

## Resumo

---

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento e otimização de um sistema de multicamadas para absorção seletiva da radiação solar. Para isso, prepararam-se revestimentos das camadas individuais de  $\text{TiAlN}_x$ ,  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiO}_2$  com diferentes condições de deposição, essencialmente através da variação do fluxo dos gases reativos. As duas primeiras camadas foram depositadas por pulverização catódica em magnetrão e a última por deposição química de vapores (CVD). Em seguida, realizou-se a caracterização ótica destas camadas individuais por medidas de transmitância e refletância para efetuar o respetivo cálculo das constantes óticas espectrais, com o auxílio do software SCOUT. Por fim, utilizando as constantes óticas das camadas individuais, efetuou-se a simulação de uma multicamada, com os requisitos definidos em termos de perfil ótico e as espessuras obtidas para a amostra 1 foram de 65 nm para a camada de  $\text{TiAlN}_x$  (com fluxo de  $\text{N}_2$  de 2,5 sccm), de 51 nm para a camada de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  (com fluxo de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  de 4,25 sccm) e 100 nm para a de  $\text{SiO}_2$ . A deposição desta multicamada foi efetuada de acordo com as espessuras e parâmetros considerados na simulação. Com esta amostra 1 obteve-se uma emissividade de 8% e um coeficiente de absorção solar de 95,50%. A amostra foi sujeita a um tratamento térmico ao ar durante 600 h a 278°C, sendo que o coeficiente de absorção diminuiu 0,39% e a emissividade aumentou 1%, apresentando assim um critério de desempenho de 0,009, o que garante uma durabilidade de 25 anos se implementado numa aplicação de aquecimento de água para uso doméstico.

Com o intuito de estudar a influência do número de camadas, mantendo a espessura total, na resistência à corrosão dos revestimentos para absorção seletiva da luz solar produziram-se três novas multicamadas, do tipo  $(\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y)_n/\text{SiO}_2$  (n inteiro de 1 a 5) tendo por base as espessuras de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  da amostra 1. Para isso, em vez de duas camadas (nitreto e oxinitreto) foram depositadas 5, 9 e 11 camadas, respetivamente (n= 2, 4 e 5) com deposição alternada de nitreto e oxinitreto, de modo que a espessura total em cada amostra continuasse a mesma. Todas estas amostras tinham um coeficiente de absorção menor que o da amostra 1. Em termos de resistência à oxidação o desempenho destas amostras foi também inferior ao da amostra 1, embora só a amostra com 11 camadas (n=5) não tenha passado o critério de desempenho.



# Optimization of the barrier properties of a multilayer system for selective absorption of solar radiation

## Abstract

---

The main objective of this work is the development and optimization of a multilayer system for selective absorption of solar radiation. In order to achieve our aim, individual layers of  $\text{TiAlN}_x$ ,  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  and  $\text{SiO}_2$  were prepared with different deposition conditions, mainly by varying the flow of reactive gases. The first two layers were deposited by magnetron sputtering and the latter by chemical vapour deposition (CVD). The next step was performed the optical characterization of these individual layers by reflectance and transmittance measurements and the respective calculation of spectral optical constants by the use of the SCOUT software. Finally, by using the optical constants of the individual layers, it was performed a simulation of a multilayer with the defined requisites in terms of optical profile and the thicknesses obtained for sample 1 were 65 nm for the layer  $\text{TiAlN}_x$  (with  $\text{N}_2$  flow of 2.5 sccm), 51 nm for the layer  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  (with the  $\text{N}_2/\text{O}_2$  flow of 4.25 sccm) and 100 nm for  $\text{SiO}_2$ . The deposition of multilayer was conducted in accordance with the thicknesses and parameters considered in the simulation. For sample 1 the emissivity was 8% and the solar absorption coefficient was 95.50%. The sample was subjected to a heat treatment during 600 h at 278 °C, the absorption coefficient decreased 0.39% and the emissivity increased 1%, thus presenting a performance criterion of 0,009, which ensures a durability of 25 years if implemented in an application for heating water for domestic use.

In order to study the influence of the number of layers, keeping the total thickness, in the corrosion resistance of coatings for selective absorption of solar light three new multilayer were produced:  $(\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y)_n/\text{SiO}_2$  ( n integer 1 to 5) based on the thickness of  $\text{TiAlN}_x$  and  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  of sample 1. For this purpose, instead of two layers (nitride and oxynitride) 5, 9 and 11 layers were deposited, respectively (n = 2, 4 and 5) with alternated deposition of nitride and oxynitride, so that the overall thickness in each sample remained unchanged. All these samples had a smaller absorption coefficient than that of sample 1. As far as oxidation resistance is concerned the performance of these samples was also inferior to that of sample 1, although the sample with 11 layers (n=5) has not passed the performance criterion.



# Índice

---

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Radiação Solar .....	3
Capítulo 2 - Propriedades óticas dos materiais.....	5
2.1. Interação da luz com a matéria.....	5
2.2. Constantes óticas .....	7
2.3. Radiação do corpo negro .....	11
2.4. Emissividade.....	13
Capítulo 3 – Absorsores solares .....	15
3.1. Requisitos de um sistema para absorção de radiação solar .....	15
3.2. Tipos de sistemas de revestimentos para absorsores solares .....	16
3.3. Geometria dos absorsores .....	20
Capítulo 4 - Preparação dos revestimentos.....	23
4.1. Configuração do sistema ótico a otimizar.....	23
4.2. Processos de deposição de filmes finos .....	24
4.2.1. Pulverização catódica.....	25
4.2.2. Deposição química em fase de vapor - CVD.....	27
Capítulo 5 - Técnicas de caracterização .....	29
5.1. Refletância e Transmitância .....	29
5.2. Cálculo do coeficiente de absorção.....	30
5.3. Emissividade .....	31
5.4. Cálculo da função dielétrica e das constantes óticas.....	32
5.5. Difração de Raios-X (XRD) .....	33
5.6. Efeito Raman .....	35
5.7. TOF-ERDA .....	37
5.8. Teste de qualificação para absorsores solares.....	38
Capítulo 6 – Produção dos revestimentos .....	41
6.1. Equipamento de pulverização catódica .....	41

6.2. Preparação das amostras de $TiAlN_x$ , $TiAlN_xO_y$ e $SiO_2$ .....	41
Capítulo 7 – Resultados experimentais .....	45
7.1. Caracterização ótica dos substratos de vidro e de cobre.....	45
7.2. Caracterização ótica das camadas individuais de $TiAlN_x$ , $TiAlN_xO_y$ e $SiO_2$ .....	46
7.3. Análise por difração de Raios- X do $TiAlN_x$ e $TiAlN_xO_y$ .....	49
7.4. Efeito Raman .....	50
7.5. Simulação e caracterização ótica das multicamadas $TiAlN_x/TiAlN_xO_y/SiO_2$ .....	51
7.6. Desempenho das multicamadas $TiAlN_x/TiAlN_xO_y/SiO_2$ .....	53
7.7. Análise das amostras de $Cu/TiAlN_x/TiAlN_xO_y/SiO_2$ através da técnica de Análise de detecção de recuo elástico TOF ERDA .....	54
7.8. Preparação e caracterização das multicamadas de $(TiAlN_x/TiAlN_xO_y)_n/SiO_2$ .....	57
Capítulo 8 – Conclusões .....	65
Referências Bibliográficas .....	69

# Índice de figuras

---

Figura 1 - Duração total da Insolação em horas em Portugal Continental em Dezembro de 2010 [1].	1
Figura 2 - Radiação solar que atinge a atmosfera terrestre (curva preta) e radiação solar que atinge a superfície terrestre (curva vermelha). [3]	4
Figura 3 - Espectro eletromagnético [5].	6
Figura 4 - Esquema de raios da luz quando esta passa de um meio "fino" para um meio opticamente mais denso [6].	7
Figura 5 - Esquema de raios quando a luz incide num material [7].	8
Figura 6 - Potência irradiada por um corpo negro em função do comprimento de onda para três temperaturas diferentes.	12
Figura 7 - Perfil espectral de um conversor foto térmico ideal.	16
Figura 8 - Esquemas de seis tipos de revestimentos e tratamentos de superfície para absorção seletiva [9].	17
Figura 9 - Representação esquemática de um absorsor multicamadas [9].	19
Figura 10 - Desempenho dos diversos coletores solares [9].	21
Figura 11 - Configuração do sistema ótico utilizado e respetivas técnicas de deposição	24
Figura 12 - Representação esquemática do processo de pulverização catódica [14].	26
Figura 13 - Esquema do sistema ótico.	30
Figura 14 - Radiação solar normalizada e refletância da amostra 1.	31
Figura 15 - Condição para a difração de Bragg numa família de planos com espaçamento $d$ .	33
Figura 16 - Montagem experimental TOF-ERDA	37
Figura 17 - Câmara de deposição por pulverização catódica.	41
Figura 18 - Transmitância e refletância do substrato de vidro utilizado para depositar as camadas individuais.	45
Figura 19 - Índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda do substrato de vidro utilizado para depositar as camadas individuais.	45
Figura 20 - Refletância do substrato de cobre, sobre o qual foram depositadas as multicamadas.	46

Figura 21 - Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda do substrato de cobre, onde foram depositadas as multicamadas. ....	46
Figura 22 - Transmitância e refletância de nitretos ( $TiAlN_x$ ) preparados com diferentes fluxos de azoto. ....	47
Figura 23 - Transmitância e refletância de oxinitretos ( $TiAlN_xO_y$ ) preparados com diferentes fluxos de azoto. ....	47
Figura 25 - Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda de nitretos ( $TiAlN_xO_y$ ) preparados com diferentes fluxos. ....	47
Figura 24 - Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda de nitretos ( $TiAlN_x$ ) preparados com diferentes fluxos.....	47
Figura 26 - Transmitância e refletância do vidro e de um filme de $SiO_2$ com uma espessura de 60 nm depositado sobre vidro. ....	48
Figura 27 - Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda do filme de $SiO_2$ preparado por CVD. ....	49
Figura 28 - Padrões de difração de raio X para as amostras de $TiAlN_x$ e $TiAlN_xO_y$ depositadas sobre substratos de vidro. ....	49
Figura 29 - Espectro Raman para as amostras de $TiAlN_x$ e $TiAlN_xO_y$ depositadas sobre substratos de vidro.....	50
Figura 30 - Refletância calculada e medida da multicamada de $TiAlN_x/TiAlN_xO_y/SiO_2$ depositado em cobre.....	51
Figura 31 - Refletância da amostra 1 na região de comprimentos de onda 2,5 a 16 $\mu m$ . ....	52
Figura 32 - Refletância medida como depositado e refletância medida após 600 h de tratamento térmico para a amostra 1. ....	53
Figura 33 - Concentração atômica em percentagem em função da profundidade da amostra 1. ....	55
Figura 34 - Concentração atômica em percentagem em função da profundidade da amostra 1 após 600 h sujeita a 278 $^{\circ}C$ . ....	56
Figura 35 - Esquema das amostras 1 a 4 (de cima para baixo), onde os números representam a espessura da camada em nm (as espessuras não se encontram à escala). As camadas brancas do esquema representam o $TiAlN_x$ , e as camadas azuis representam o $TiAlN_xO_y$ e a camada cinzenta representa o $SiO_2$ .....	58
Figura 36 -Refletância medida das amostras 1, 2, 3 e 4.....	59
Figura 37 - Refletância medida antes e depois de 600 h do tratamento térmico para as amostras 1 e 2.....	60

Figura 38 - Refletância medida antes e depois de 600 h de tratamento térmico das amostras 3 e 4.....	61
Figura 39 - Variação do coeficiente de absorção ao longo do tratamento térmico a 278 °C para as diferentes amostras.....	62

# Índice de tabelas

---

Tabela 1 - Propriedades físicas do octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) [15].....	27
Tabela 2 - Regiões do espectro e respectivas transições. ....	36
Tabela 3 - Parâmetros fundamentais de deposição dos filmes de $TiAlN_x$ .....	42
Tabela 4 - Parâmetros fundamentais de deposição dos filmes de $TiAlN_xO_y$ .....	42
Tabela 5 - Parâmetros fundamentais de deposição dos filmes de $SiO_2$ . ....	43
Tabela 6 – Parâmetros e espessuras da melhor combinação das camadas de $TiAlN_x$ , $TiAlN_xO_y$ e $SiO_2$ .....	52
Tabela 7 - Valores do coeficiente de absorção antes e durante o tratamento térmico e a respectiva variação para a amostra 1.....	54
Tabela 8 - Espessuras das camadas de $TiAlN_x$ , $TiAlN_xO_y$ e $SiO_2$ em nm das amostras $(TiAlN_x/TiAlN_xO_y)_n/SiO_2$ .....	58
Tabela 9 - Tempos de deposição de cada camada de $TiAlN_x$ e $TiAlN_xO_y$ das diferentes amostras.....	58
Tabela 10 - Emissividade medida para cada uma das amostras e o valor do coeficiente de absorção obtido para cada uma das amostras em percentagem. ....	60
Tabela 11 - Valores da emissividade de cada uma das amostras e respectivos coeficientes de absorção inicial e durante o tratamento térmico a 278 °C e emissividade no fim do respetivo tratamento.....	61
Tabela 12 - Variação do coeficiente de absorção, variação da emissividade e valor obtido para o critério de desempenho para as amostras 1, 2, 3 e 4. ....	63

# Lista de símbolos

---

$\gamma$ - ângulo de incidência	$d$ - distância entre planos cristalinos
$\beta$ - ângulo de refração	$E$ - energia
$\theta$ - ângulo entre a direção do feixe refletido e o plano cristalino	$E'$ - poder emissivo total da superfície real
$\alpha$ - coeficiente de absorção	$h$ - constante de Planck
$\lambda$ - comprimento de onda	$h, k$ e $l$ - são os índices de Miller
$\sigma$ - constante de Stefan-Boltzmann	$i_\lambda$ - intensidade da radiação solar em função do comprimento de onda
$\varepsilon$ - emissividade	$I_0$ - Intensidade da luz incidente num material
$\nu$ - frequência	$I_E$ - Intensidade da luz extinta
$\omega$ - frequência angular	$I_R$ - Intensidade da luz refletida
$\alpha_\lambda$ - coeficiente de absorção espectral	$I_T$ - Intensidade da luz transmitida
$\alpha_s$ - coeficiente de absorção solar	$k$ - coeficiente de extinção
$\bar{\nu}$ - número de onda	$R$ - Refletância
$E_{b\lambda}$ - poder emissivo monocromático do corpo negro	$R_\lambda$ - Refletância espectral
$E_b$ - poder emissivo total do corpo negro	$R_s$ - coeficiente de reflexão solar
$\hat{n}$ - índice de refração complexo	$T$ - temperatura do corpo
$\hat{\varepsilon}$ - constante dielétrica complexa	$T$ - Transmitância
$\varepsilon_1$ - constante dielétrica real	$T_\lambda$ - transmitância espectral
$\varepsilon_2$ - constante dielétrica imaginária	$v$ - velocidade da luz no material
$a$ - parâmetro de rede	$W$ - profundidade de penetração
$c$ - velocidade da luz	$z$ - espessura da amostra
$C_1$ - constante = $3,74 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4/\text{m}^2$	$n$ - índice de refração real
$C_2$ - constante = $1,44 \times 10^4 \mu\text{mK}$	
$d$ - distância entre os planos cristalinos	

# Lista de abreviaturas

---

CVD - deposição química em fase de vapor

ICDD - International Centre for Diffraction Data

ICP - plasma indutivamente acoplado

OMCTS - octamethylcyclotetrasiloxane

PC - critério de desempenho

PECVD - deposição química em fase de vapor assistida por plasma

PVD - deposição física em fase de vapor

TOF-ERDA - Time-of-Flight Elastic Recoil detection analysis

XRD – Difração de Raios-X

# Capítulo 1 - Introdução

---

## 1.1. Motivação

Portugal é um país com escassos recursos energéticos endógenos, nomeadamente aqueles que asseguram a generalidade das necessidades energéticas da maioria dos países desenvolvidos, como o petróleo, o carvão e o gás. No entanto, e no que diz respeito às fontes de energia renováveis, o país tem um enorme potencial, não só como forma de reduzir a dependência energética externa mas também do ponto de vista ambiental, no sentido de reduzir o consumo de energias que acarretam emissões de gases com efeito de estufa. Das formas de energia renováveis, não poluentes e de que o uso potencial não gera problemas ecológicos, destaca-se a energia solar, que é praticamente ilimitada. Com efeito, em Portugal Continental observam-se valores de quantidade total de radiação elevados que caracterizam o território como sendo de grande insolação, o que lhe confere a possibilidade de aproveitar o potencial energético do Sol, como pode ser observado na figura 1.

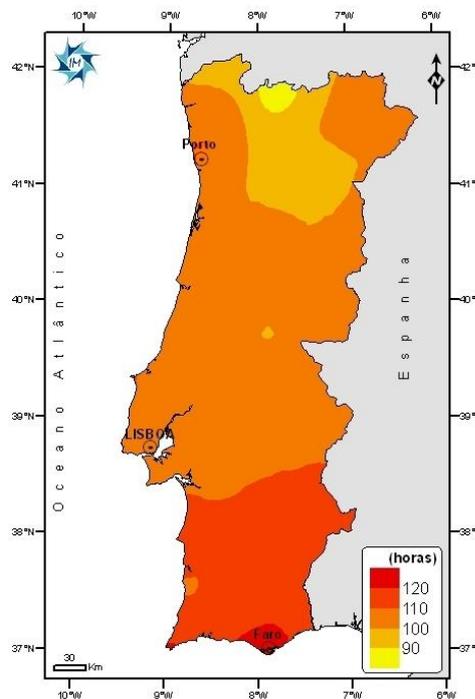


Figura 1 - Duração total da insolação em horas em Portugal Continental em Dezembro de 2010 [1].

Assim, Portugal encontra-se numa posição privilegiada para ser pioneiro na diminuição da dependência energética em fontes de energias não renováveis e poluentes, colocando-se na vanguarda da procura de um desenvolvimento sustentável, no entanto, este recurso tem sido mal aproveitado [1].

## 1.2. Objetivos

Esta tese tem como principal objetivo o desenvolvimento e otimização de um sistema de multicamadas para absorção seletiva da luz solar com boas propriedades óticas, térmicas e de resistência à corrosão. Para isso, pretende-se desenvolver revestimentos de  $\text{TiAlN}_x$ ,  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiO}_2$  com diferentes condições de deposição, em que as duas primeiras camadas serão depositadas por pulverização catódica em magnetron e a última por deposição química de vapores (CVD).

Com os materiais mencionados pretende-se desenvolver um sistema ótico em que a absorção da radiação solar seja concretizada tanto devido à absorção intrínseca dos materiais, como por um efeito de interferência de fase entre as camadas. A estrutura será constituída por duas camadas ( $\text{TiAlN}_x$  e  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$ ), com propriedades óticas de modo a que ocorra uma interferência de fase, e uma camada anti refletora ( $\text{SiO}_2$ ).

O sistema ótico será simulado utilizando um software de modelização (SCOUT), que faz a análise teórica da transmitância e da refletância dos filmes. As constantes óticas obtidas a partir da transmitância e da refletância, junto com as constantes óticas do substrato de cobre, serão utilizadas para desenhar o sistema ótico para o absorsor seletivo da radiação solar. Posteriormente, a deposição da multicamada, será efetuada de acordo com as espessuras e parâmetros retirados da simulação.

O sistema ótico terá de ter um elevado coeficiente de absorção ( $\alpha > 95\%$ ), baixa emissividade ( $\epsilon < 6\%$ ) e uma resistência à corrosão para garantir o seu funcionamento durante 25 anos.

Este trabalho tem também o objetivo de estudar a influência do número de camadas, mantendo a espessura total, na resistência à corrosão dos revestimentos para absorção seletiva da luz solar, pelo que serão produzidas multicamadas, do tipo

$(\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y)_n/\text{SiO}_2$  (n inteiro de 1 a 5) tendo por base as espessuras de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  da amostra 1.

### 1.3. Radiação Solar

A radiação pode ser utilizada para transferir energia de um objeto para outro sem necessidade de um suporte intermédio. A radiação solar percorre o espaço sob a forma de ondas eletromagnéticas e aquece a superfície terrestre sem causar um aumento significativo da temperatura do ar. O Sol emite energia eletromagnética com comprimentos de onda que vão desde os hectómetros até valores inferiores a 10 nanómetros. Contudo, cerca de 99% da energia solar está concentrada na região espectral cujos comprimentos de onda se localizam entre 250 e 4000 nanómetros, como demonstrado na figura 2.

Quando a radiação solar penetra na atmosfera terrestre, parte dessa radiação é refletida pelo topo das nuvens; outra parte é absorvida pelo vapor de água, dióxido de carbono e ozono [2] e outra é transmitida. Consequentemente, nem toda a radiação disponível no topo da atmosfera atinge, efetivamente, a superfície terrestre, tal como evidenciado na figura 2. Assim, torna-se evidente que para este estudo interessará apenas a radiação solar que atinge a superfície terrestre (curva a vermelho na figura 2).

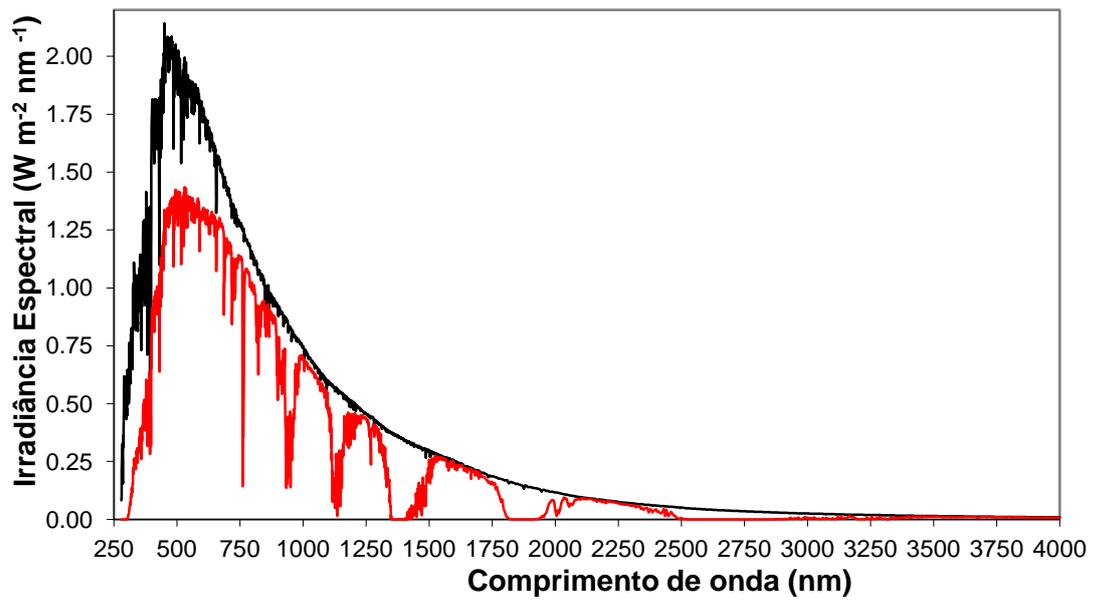


Figura 2 - Radiação solar que atinge a atmosfera terrestre (curva preta) e radiação solar que atinge a superfície terrestre (curva vermelha). [3]

# Capítulo 2 - Propriedades óticas dos materiais

---

## 2.1. Interação da luz com a matéria

No início do século vinte, o estudo da interação da luz com a matéria (radiação do corpo negro) levou aos fundamentos da teoria quântica. Atualmente, os métodos óticos são, na sua maioria, a ferramenta mais importante para a compreensão da estrutura do eletrão na matéria. Recentemente, dispositivos, tais como, lasers, detetores de luz, entre outros, obtiveram uma importância tecnológica considerável. Estes são usados nas telecomunicações, nas fibras óticas, nos CD's, nas impressoras a laser, em diagnósticos médicos, na visão noturna, aplicações solares e em aparelhos optoelectrónicos. É de referir também as utilizações tradicionais dos materiais óticos, tal como, em janelas, revestimentos anti refletores, lentes, espelhos.

Intuitivamente concebemos a luz como uma onda eletromagnética que viaja desde a fonte até ao ponto de observação. A cor da luz está relacionada com o comprimento de onda. Muitas experiências, tal como a difração, interferência e dispersão, confirmam claramente a natureza da luz como onda. No entanto, desde a descoberta do efeito fotoelétrico em 1887 por Hertz, e a sua interpretação em 1905 por Einstein, sabemos que a luz se comporta como partícula. O efeito fotoelétrico descreve a emissão de eletrões a partir da superfície metálica depois de se fazer incidir luz com energia elevada apropriada ao material. Há cerca de 300 anos atrás, Newton foi um forte defensor de que a luz se comportava como partícula, no entanto, esta ideia necessitava de certos refinamentos, os quais foram fornecidos em 1901 com a teoria quântica [4]. Atualmente, sabe-se que uma determinada energia mínima da luz, é no mínimo um quantum de energia, chamado fotão, com a energia:

$$E = \nu h = \omega \hbar \quad (2.1)$$

Esta é a energia necessária para que um eletrão possa ultrapassar a barreira de energia do núcleo e poder escapar para o espaço livre. Na equação 2.1  $h$  é a constante de

Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação expressa em hertz (Hz). Frequentemente, a constante de Planck é reduzida a:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.2)$$

e é usada em conjunto com a frequência angular,  $\omega = 2\pi\nu$ . Resumindo, a dualidade onda-partícula da luz (ou, no geral, radiação eletromagnética) foi firmemente estabelecida em 1924. A velocidade da luz,  $c$ , e a frequência estão relacionadas pela equação:

$$c = \nu\lambda \quad (2.3)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz.

A luz visível é apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético, que vai desde as ondas rádio, as micro-ondas, infravermelhos, visível, ultravioleta, raio-X até raios- $\gamma$ , como descrito na figura 3.

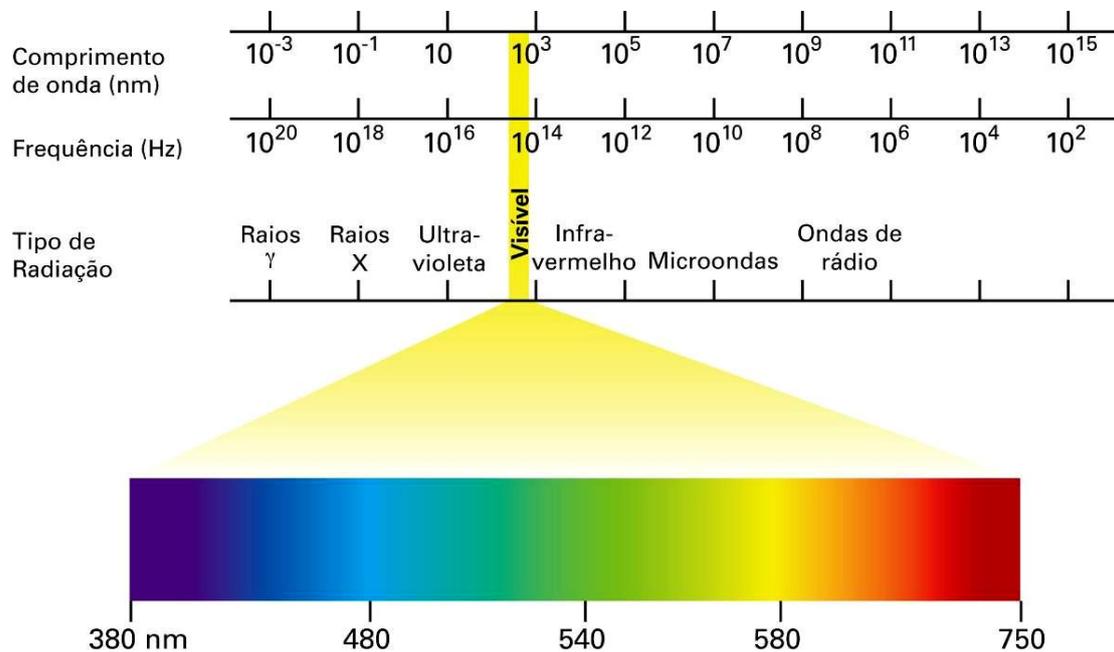


Figura 3 - Espectro eletromagnético [5].

## 2.2. Constantes óticas

Quando a luz passa de um meio ótico “fino” (por exemplo, vácuo, ar) para um meio ótico denso observa-se que o ângulo de refração  $\beta$  (por exemplo, o ângulo entre a luz refratada e a normal à superfície) é menor do que o ângulo de incidência,  $\gamma$ , tal como observado na figura 4.

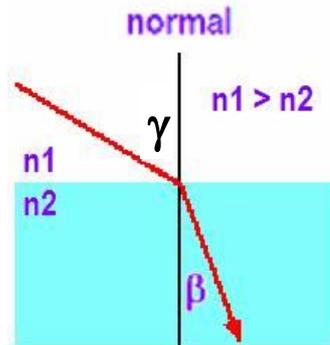


Figura 4 - Esquema de raios da luz quando esta passa de um meio "fino" para um meio óticamente mais denso [6].

Este fenómeno bem conhecido é usado para a definição do poder de refração do material e é chamado de Lei de Snell:

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} = \frac{n_{meio}}{n_{vácuo}} = n \quad (2.4)$$

Normalmente, o índice de refração para o vácuo,  $n_{vácuo}$ , é arbitrariamente igual à unidade. A refração é causada pela diferença de velocidade da luz,  $c$ , nos dois meios:

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} = \frac{c_{vácuo}}{c_{meio}} \quad (2.5)$$

Assim, se a luz passar do vácuo para um meio, temos que:

$$n = \frac{c_{vácuo}}{c_{meio}} = \frac{c}{v} \quad (2.6)$$

onde  $v = c_{meio}$  é a velocidade da luz no material. A magnitude do índice de refração depende do comprimento de onda da luz incidente. Esta propriedade é chamada dispersão. Nos metais, o índice de refração varia também com o ângulo de incidência, sendo particularmente verdade quando  $n$  é pequeno.

O índice de refração é geralmente um número complexo, designado por  $\hat{n}$ , o qual é constituído por uma parte real e por uma parte imaginária,  $n$  e  $k$ , respetivamente, isto é [4]:

$$\hat{n} = n - ik \quad (2.7)$$

A  $k$  chama-se coeficiente de extinção.

O quadrado do índice de refração complexo é igual à constante dielétrica complexa:

$$\hat{n}^2 = \hat{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (2.8)$$

$$\hat{n}^2 = n^2 - k^2 - 2nki = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad (2.9)$$

Igualando individualmente as partes reais e as partes imaginárias, vem que:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.10)$$

e

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.11)$$

$\epsilon_1$  determina a polarização do meio quando as perdas são ignoradas e a parte imaginária,  $\epsilon_2$ , descreve as perdas do meio que podem ser devidas só à absorção ou eventualmente por perdas por efeito de Joule quando o material tem uma condutividade elétrica finita.

Quando um feixe de radiação incide numa superfície de um corpo, parte dessa radiação é refletida, outra é absorvida pelo corpo e outra é transmitida através do corpo, como descrito esquematicamente na figura 5.

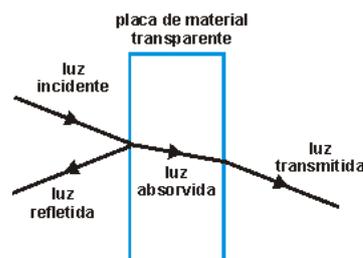


Figura 5 - Esquema de raios quando a luz incide num material [7].

A Lei da Conservação de Energia impõe que a intensidade da luz incidente num material,  $I_0$ , tem de ser igual à soma da intensidade reflectida,  $I_R$ , com a intensidade transmitida,  $I_T$ , e com a intensidade que foi extinta,  $I_E$ , por exemplo, transformada em energia térmica, isto é:

$$I_0 = I_R + I_T + I_E \quad (2.12)$$

Dividindo a equação 2.12 por  $I_0$ , vem que:

$$1 = R + T + \alpha \quad (2.13)$$

Assim a fração de radiação refletida,  $R$ , é chamada refletância e a fração de radiação transmitida,  $T$ , é chamada de transmitância e  $\alpha$  é conhecido como o coeficiente de absorção.

As propriedades da radiação definidas não são só função da superfície mas também da direção e do comprimento de onda da radiação incidente. Portanto, a equação 2.13 é válida para a média das propriedades de todo o espectro de comprimento de onda. A equação seguinte é usada para expressar a dependência dessas propriedades com o comprimento de onda:

$$R_\lambda + T_\lambda + \alpha_\lambda = 1 \quad (2.14)$$

onde  $R_\lambda$  é a refletância espectral,  $\alpha_\lambda$  é a coeficiente de absorção espectral e  $T_\lambda$  é a transmitância espectral.

A maioria dos corpos sólidos são opacos, de modo que  $T=0$  e  $R+\alpha=1$ . Se o corpo absorver toda a radiação térmica incidente, vem que  $T=0$ ,  $R=0$ , e  $\alpha=1$ , independentemente do carácter espectral ou direcional da radiação incidente, este é designado corpo negro. Isto é uma idealização hipotética que não existe na realidade.

A refletância está relacionada com  $n$  e  $k$  (assumindo uma incidência normal) através da seguinte expressão (quando um dos meios é o ar):

$$R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (2.15)$$

A refletância é uma grandeza adimensional e é muitas vezes dada em percentagem da luz incidente.  $R$  é como o índice de refração, uma função do

comprimento de onda da luz. Para materiais isoladores  $k \approx 0$  o que faz com que  $R$  dependa somente do índice de refração:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.16)$$

Os metais são caracterizados por terem uma elevada refletância. Isto é devido ao facto de a luz penetrar nos metais numa curta distância. Assim, só uma pequena parte da energia incidente é convertida em energia térmica, sendo que, a maior parte da energia é refletida. Pelo contrário, a luz visível penetra no vidro (e em muitos dielétricos) muito mais do que nos metais, aproximadamente sete ordens de magnitude superior sendo, consequentemente, refletida pouca luz pelo mesmo. Todavia, um pedaço de vidro com uma espessura de um ou dois metros eventualmente dissipará uma parte substancial da energia incidente em energia térmica. Na prática esta situação não se verifica uma vez que, as janelas têm apenas alguns milímetros de espessura. É de realçar que as vidraças e as lentes refletem a luz na frente tão bem como no verso.

Especificamente, a intensidade da luz que é transmitida depende da espessura da amostra,  $z$ , e obedece à seguinte equação (a qual pode ser obtida a partir das equações de Maxwell):

$$I_T = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi\nu k}{c} z\right) \quad (2.17)$$

Chama-se profundidade de penetração,  $W$ , à distância que a radiação percorre através do material, quando a intensidade da radiação decresce para  $1/e$  (ou para 37%) do seu valor original, isto é, quando:

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{1}{e} = e^{-1} \quad (2.18)$$

Desta definição em conjunto com a equação 2.17, conclui-se que:

$$z = W = \frac{c}{4\pi\nu k} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (2.19)$$

O inverso de  $W$  é normalmente chamado de coeficiente de absorção,  $\alpha$ , que pode ser obtido usando as equações (2.19) e (2.3),

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi\nu k}{c} = \frac{2\pi\varepsilon_2}{\lambda n} \quad (2.20)$$

Reescrevendo a equação 2.17, vem que:

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.21)$$

O coeficiente de absorção é normalmente expresso em  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3. Radiação do corpo negro

Um corpo negro não é só um absorvedor perfeito, este é também caracterizado por um limite máximo de emissão da radiação térmica. A energia emitida pelo corpo negro é função da temperatura e não é uniformemente distribuída ao longo de todo o espectro de comprimento de onda. A taxa de emissão de energia por unidade de área num determinado comprimento de onda é denominada por poder emissivo monocromático. Max Planck foi o primeiro a obter uma relação funcional para o poder emissivo monocromático de um corpo negro em função da temperatura e do comprimento de onda. Para o efeito recorreu à teoria quântica, sendo a equação resultante chamada de Equação de Planck para a radiação do corpo negro e dada por [8]:

$$E_{b\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1)} \quad (2.22)$$

onde,

$E_{b\lambda}$  - poder emissivo monocromático do corpo negro ( $\text{W}/\text{m}^2\mu\text{m}$ )

$T$  - temperatura do corpo (K)

$\lambda$  - comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )

$C_1$  - constante =  $3,74 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4/\text{m}^2$

$C_2$  - constante =  $1,44 \times 10^4 \mu\text{mK}$ .

Diferenciando a equação (2.22) e igualando a 0, obtém-se o comprimento de onda correspondente ao máximo da distribuição e é igual a

$$\lambda_{max}T = 2897,8 \mu mK \quad (2.23)$$

A equação 2.23 é conhecida como Lei de deslocamento de Wien. A figura 6 mostra a distribuição da radiação espectral para a radiação do corpo negro para três temperaturas diferentes. As curvas foram obtidas usando a Equação de Planck (equação 2.22).

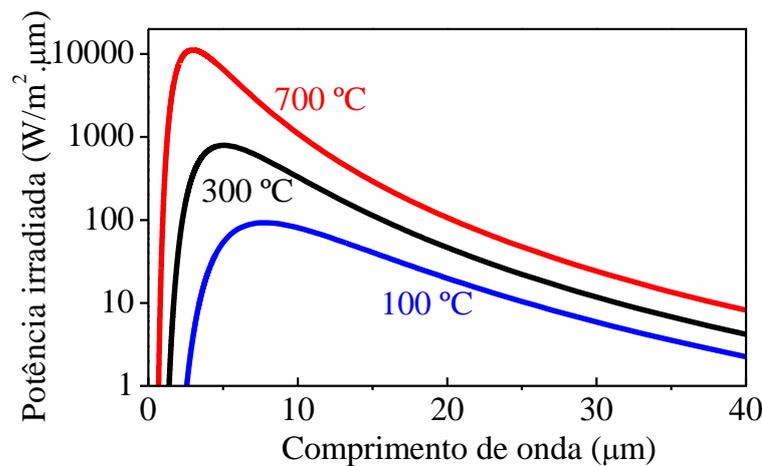


Figura 6 - Potência irradiada por um corpo negro em função do comprimento de onda para três temperaturas diferentes

O poder emissivo total,  $E_b$ , e o poder emissivo monocromático,  $E_{b\lambda}$ , do corpo negro estão relacionados por

$$E_b = \int_0^{\infty} E_{b\lambda} d\lambda \quad (2.24)$$

Substituindo a equação 2.22 na equação 2.24 e integrando obtemos a Lei de Stefan-Boltzmann:

$$E_b = \sigma T^4 \quad (2.25)$$

Onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann e é igual a  $5,6697 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ .

## 2.4. Emissividade

Um corpo negro é também um emissor difuso perfeito, tal que a intensidade da radiação,  $I_b$ , é constante em todas direções, dada por:

$$E_b = \pi I_b \quad (2.26)$$

É evidente que superfícies reais emitem menos do que os correspondentes corpos negros. A relação entre o poder emissivo total,  $E'$ , da superfície real com o poder emissivo total,  $E_b$ , do corpo negro, ambos à mesma temperatura, é chamada emissividade da superfície real, isto é:

$$\varepsilon = \frac{E'}{E_b} \quad (2.27)$$

A emissividade da superfície não é apenas função da temperatura, depende também do comprimento de onda e da direção da radiação incidente. De facto, a emissividade dada pela equação 2.26 é um valor médio de todos os comprimentos de onda em todas as direções e é muitas vezes denominada por *emissividade total ou hemisférica*. De forma similar à equação 2.26, pode expressar-se a dependência com o comprimento de onda, a emissividade espectral ou monocromática,  $\varepsilon_\lambda$ , é definida como a razão entre o poder emissivo monocromático,  $E_\lambda$ , da superfície real e o poder emissivo monocromático,  $E_{b\lambda}$ , do corpo negro, ambos à mesma temperatura e mesmo comprimento de onda [8]:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{E_\lambda}{E_{b\lambda}} \quad (2.28)$$



# Capítulo 3 – Absorsores solares

---

## 3.1. Requisitos de um sistema para absorção de radiação solar

A função de um absorsor de um coletor solar é transformar a radiação solar incidente em energia térmica e minimizar as perdas de energia através de radiação térmica.

Para que um sistema para absorção de radiação solar seja eficiente tem de satisfazer alguns requisitos, tais como, máxima absorção da radiação solar (com comprimento de onda entre 250 e 2500 nm) e emissividade mínima na região do infravermelho. A satisfação destes requisitos só é possível através da aplicação de um revestimento espectralmente seletivo sobre um substrato, geralmente de cobre, alumínio ou aço.

O painel solar térmico ideal deve ser barato, de fácil construção, estável térmica e quimicamente no ar a elevadas temperaturas ( $T \geq 500$  °C), possuir uma absorção superior ou igual a 0,98 e uma emissividade inferior ou igual a 0,06 a 500 °C [9].

Na figura 7 encontram-se representados esquematicamente os parâmetros que um painel solar térmico ideal deve obedecer para um bom desempenho. Nesta figura a curva a azul representa a radiação solar terrestre, a curva a vermelho a refletância ideal em função do comprimento de onda e as curvas a castanho e a preto representam a emissividade do corpo negro a 300 °C e a 400 °C, respetivamente. Verifica-se que o espectro da radiação solar e os espectros da refletância não se sobrepõem em nenhuma extensão apreciável.

Assim, e como referido anteriormente, a refletividade do painel solar terá de ser mínima para comprimentos de onda entre 250 e 2500 nm sendo demonstrado pela subida abrupta da curva a vermelho no gráfico da figura 7 a partir deste comprimento de onda. Outro parâmetro igualmente importante é a emissividade, a qual deve ser minimizada o mais possível, uma vez que, emitir significa perder energia. Neste

sentido, de modo a minimizar a emissividade, o absorvedor deverá maximizar a sua refletividade para comprimentos de onda superiores a cerca de 2500 nm, dependendo da temperatura de utilização.

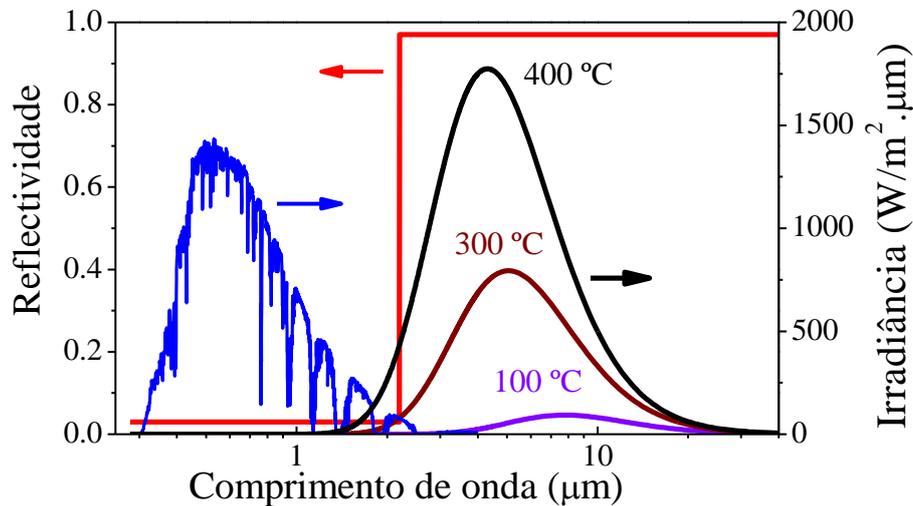


Figura 7 - Perfil espectral de um conversor foto térmico ideal.

Em conclusão, os requisitos de um sistema para absorção da radiação solar são:

- Coeficiente de absorção solar,  $\alpha_s \geq 95\%$ ;
- Emissividade,  $\varepsilon \leq 6\%$ ;
- resistência à corrosão para garantir o seu funcionamento durante 25 anos;
- aderência superior a 0,15 MPa.

### 3.2. Tipos de sistemas de revestimentos para absorvedores solares

Os revestimentos de superfície de absorvedores seletivos podem ser classificados em seis tipos distintos [9]: a) Absorvedor Intrínseco; b) Sistema Metal-Semicondutor; c) Absorvedor Multicamada; d) Compósito metal-dielétrico; e) Superfícies texturizadas, e f) Absorvedor do tipo corpo negro.

Os absorvedores intrínsecos utilizam materiais com propriedades intrínsecas que resultam na seletividade espectral desejada. Os sistemas Metal-Semicondutor absorvem radiação com baixo comprimento de onda devido ao hiato de energia do semicondutor e também devido ao facto de o mesmo apresentar uma emissividade baixa como resultado da camada metálica. Os compósitos metal-dielétrico são formados por partículas finas de metal num dielétrico ou num material cerâmico. Os de superfícies texturadas conseguem uma elevada absorção solar através de múltiplas reflexões entre microestruturas porosas. Além disso, os revestimentos seletivos de transmissão solar num absorvedor do tipo corpo negro são também usados, sendo normalmente utilizados em aplicações a baixa temperatura. Estas construções são mostradas esquematicamente nas figuras de 8a-f, respetivamente.

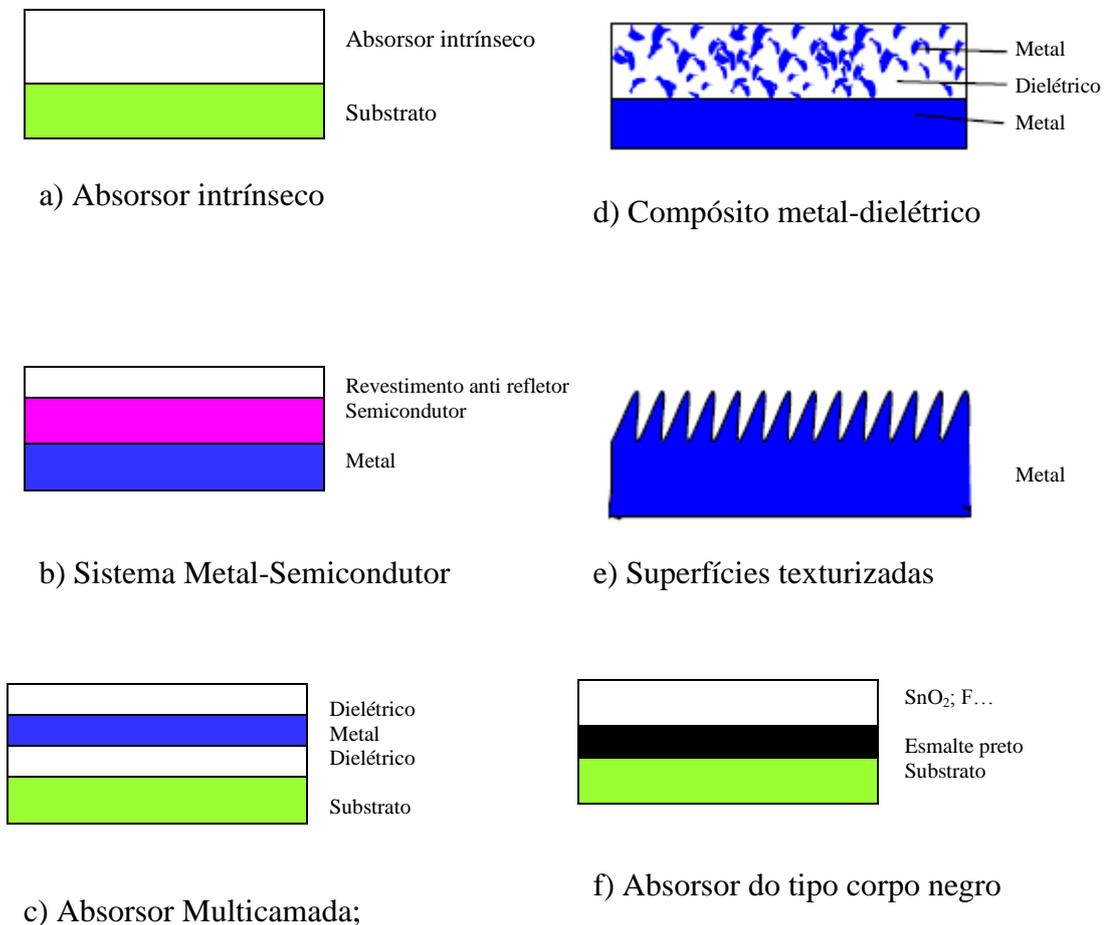


Figura 8 - Esquemas de seis tipos de revestimentos e tratamentos de superfície para absorção seletiva [9].

### **a) Absorisor Intrínseco**

Os absorsores intrínsecos, em que a seletividade é uma propriedade intrínseca, são estruturalmente mais estáveis do que os absorsores multicamada mas menos eficazes opticamente que os mesmos, como por exemplo, W metálico, MoO<sub>3</sub> dopado Mo, Si dopado com B, CaF<sub>2</sub>, HfC, ZrB<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, EuO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e LaB<sub>6</sub>. Nenhum material apresenta intrinsecamente propriedades ideais de seletividade solar, mas algumas propriedades aproximam-se grosseiramente das mesmas em metais de transição e semicondutores, mas em ambos é necessário modificá-los para serem usados como absorsores intrínsecos. Historicamente, as investigações realizadas com absorsores intrínsecos não têm sido muito produtivas, uma vez que não existem materiais intrínsecos ideais.

### **b) Sistema Metal-Semicondutor**

Semicondutores com hiatos de energia com cerca de 0,4 eV (2,5 μm) a 1,26 eV (1,0 μm) absorvem radiação com comprimento de onda curto e o metal subjacente proporciona uma emitância baixa para se obter a seletividade espectral desejada para o sistema metal-semicondutor. Como exemplos de semicondutores com interesse temos o Si (1,1 eV), Ge (0,7 eV) e PbS (0,4 eV). Pelo facto de os semicondutores referidos anteriormente terem um elevado índice de refração é necessário que os filmes finos dos mesmos tenham elevada porosidade ou revestimentos anti refletores para evitar perdas significativas por reflexão.

### **c) Absorsores multicamada**

Os absorsores multicamada ou revestimentos de interferência podem ser projetados de forma a serem mais eficientes como absorsores seletivos, como esquematizado na figura 9. O efeito seletivo é devido à reflexão múltipla que atravessa a camada inferior dielétrica (E) e é independente da seletividade do dielétrico. Uma camada fina semitransparente (D), normalmente metal, que separa as camadas C e E. A parte de baixo camada refletora (D) tem uma refletância elevada na região do infravermelho e é ligeiramente menos refletiva na região do visível. A camada superior

dielétrica (C) reduz a refletância no visível. A espessura do dielétrico determina a forma e a posição da curva da refletância. Uma camada adicional metálica semitransparente (B) reduz ainda mais a refletância na região do visível e uma camada dielétrica (A) aumenta a absorção na região do visível e amplia a região de alta absorção. Os conceitos físicos envolvidos no absorsor multicamada são facilmente compreendidos e através da modelagem por computador facilmente se calculam as propriedades óticas. Este tipo de absorsores têm elevada absorção solar, baixa emissividade e são estáveis a temperaturas elevadas ( $\geq 400$  °C) dependendo dos materiais utilizados. Neste tipo de absorsores é possível usar metais diferentes, como, por exemplo, o Mo, Ag, Cu, Ni e nas camadas dielétricas é possível utilizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ .



Figura 9 - Representação esquemática de um absorsor multicamadas [9].

#### d) Compósito metal-dielétrico

Os compósitos metal-dielétricos têm uma elevada absorção **na região solar**, sendo transparentes na região do infravermelho quando depositados sobre um substrato altamente refletivo na região do infravermelho. A elevada absorção do compósito metal-dielétrico deve-se a partículas finas de metal num dielétrico, a uma matriz de cerâmica ou a um óxido poroso impregnado com metal.

#### e) Superfícies texturizadas

A texturização da superfície é uma técnica comum para obter seletividade espectral através da captura ótica da energia solar. As superfícies texturizadas normalmente são rugosas e absorvem a energia solar, apesar de aparentarem superfícies com elevada refletância.

#### **f) Absorisor do tipo corpo negro**

O absorisor do tipo corpo negro pode ser um semicondutor altamente dopado (por exemplo,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{In}_2\text{SO}_3:\text{Sn}$ , e  $\text{ZnO}:\text{Al}$ ) sobre um absorisor com durabilidade a longo prazo comprovada.

### **3.3. Geometria dos absorsores**

Os coletores solares têm uma história que remonta a quase cento e vinte anos. O seu desenvolvimento continua a ocorrer de forma a tornarem-se mais eficazes para satisfazer as exigências das mais variadas aplicações, tirando partido dos novos materiais e processos de fabricação. A área total de coletores solares a nível mundial está estimada em  $58 \times 10^6 \text{ m}^2$  [10]. Para temperaturas médias de aquecimento de água e para processos industriais, os coletores mais usuais são os coletores planos, onde a área de superfície de absorção é a mesma que a área do coletor e os coletores tubulares, em que o absorisor está contido dentro de um tubo de vidro em vácuo. Este último pode incluir, dentro ou fora do tubo, um espelho parabólico para concentrar toda a energia solar no absorisor.

A seleção de um coletor deve ser cuidadosa de forma a fornecer a temperatura necessária ao fluido para a sua particular aplicação, tendo em conta as condições climáticas em que o coletor é localizado. Um coletor concebido para temperaturas elevadas não é mais eficiente a temperatura mais baixa do que um coletor mais barato concebido especificamente para funcionar a temperaturas baixas. Pode concluir-se então que não existe nenhum coletor solar com uma eficiência universal em toda a faixa de temperaturas, o que pode ser comprovado através das características de desempenho dos coletores solares representada na curva de Hottel-Whillier-Bliss (figura 10).

Um coletor solar plano consiste num absorisor plano formado a partir de um material com uma absorvância elevada fazendo com que rapidamente absorva e transfira a energia do Sol para o fluido. A parte inferior do absorisor é bem isolada para minimizar as perdas de calor por condução.

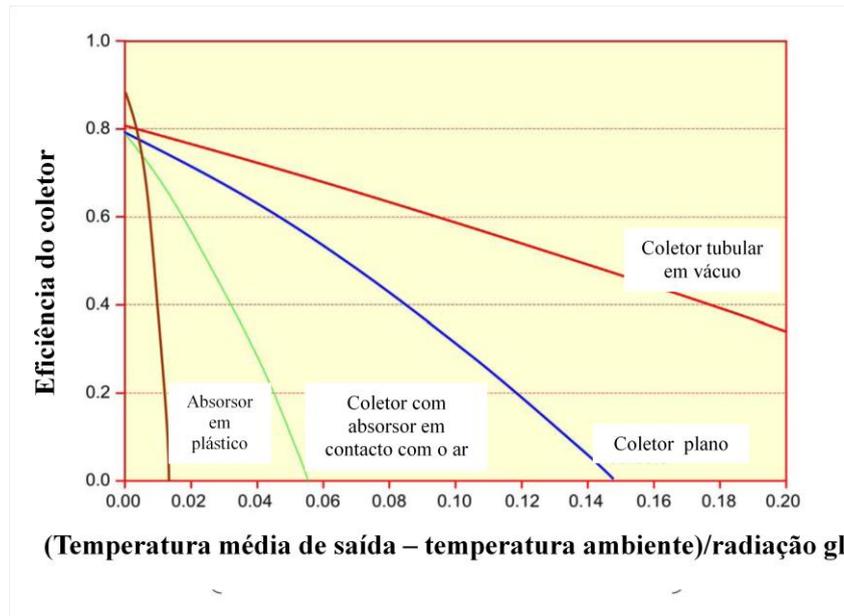


Figura 10 - Desempenho dos diversos coletores solares [9].

Existem variadas geometrias de absorvedores solares dependendo do tipo de coletor. Os absorvedores podem ser planos, tubulares ou pontuais.

Os absorvedores planos são usados em coletores planos e em coletores com tubo a vácuo. Estes absorvedores são divididos em placas para que os tubos e as passagens estejam ligados. A placa tem geralmente um revestimento com absorção elevada e baixa emissividade para a radiação reemitida. A absorção da superfície do coletor para a radiação solar depende da natureza e cor do revestimento e do ângulo de incidência. Essencialmente, estas consistem numa camada fina altamente absorvente de ondas curtas da radiação solar, mas relativamente transparente para a radiação térmica de onda longa. Esta é depositada numa superfície que tem uma alta refletância e baixa emissividade para radiação de onda longa. As superfícies seletivas são particularmente importantes quando a temperatura à superfície do coletor é muito maior que a temperatura ambiente [8].

Os absorvedores tubulares são usados em coletores parabólicos, cilíndricos e refletores lineares de Fresnel. Estes coletores têm a capacidade de refletir para o absorvedor toda a radiação incidente nos espelhos, cuja concentração permite aumentar a temperatura de operação do coletor.



# Capítulo 4 - Preparação dos revestimentos

---

## 4.1. Configuração do sistema ótico a otimizar

O aumento da temperatura de funcionamento dos absorsores solares obriga a que se produzam novos revestimentos com melhor resistência à oxidação, mantendo o seu desempenho ótico. Assim sendo, escolheu-se o  $\text{TiAlN}_x$ , pelo facto de este nitreto apresentar alta estabilidade química, elevado grau de seletividade espectral bem como elevada resistência à oxidação e o  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$ , pois apresenta algumas vantagens, não apenas em termos de logística porque permite o uso do mesmo alvo, mas também porque as transições no metal têm boas propriedades para estas aplicações e podem ainda ser combinados com os nitretos [11].

Usualmente para projetar um sistema ótico é usado como substrato um material refletor na zona do infravermelho e como última camada um material anti refletor com índice de refração baixo. Deste modo, selecionou-se o  $\text{SiO}_2$  pois este apresenta um índice de refração adequado para a camada anti refletora e apresenta propriedades eficazes, tais como, coeficiente de extinção negligenciável e elevada estabilidade térmica.

O sistema ótico a otimizar tem como substrato o cobre, onde é depositado uma camada absorvente de  $\text{TiAlN}_x$ , uma camada de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e finalmente é depositada uma camada anti refletora de  $\text{SiO}_2$ , como apresentado na figura 11.

Para que se possa desenhar a configuração esquematizada na figura 11, num primeiro passo serão preparados os revestimentos das camadas individuais de  $\text{TiAlN}_x$ ,  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiO}_2$  com diferentes condições de deposição, as duas primeiras por pulverização catódica em magnetrão e a última por deposição química de vapores (CVD). O segundo passo será a caracterização ótica destas camadas individuais por medidas de transmitância e refletância, e o respetivo cálculo das constantes óticas, utilizando o software SCOUT.

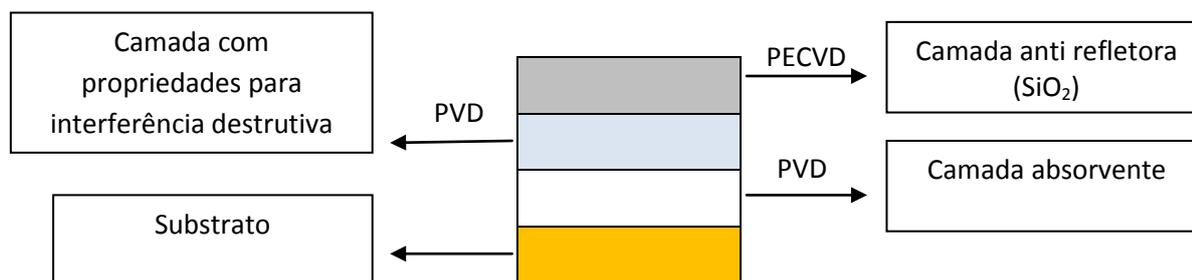


Figura 11 - Configuração do sistema óptico utilizado e respectivas técnicas de deposição

O terceiro passo, consistirá no desenho do sistema óptico utilizando as constantes óticas das camadas individuais e posteriormente será efetuada a deposição, tendo em conta as espessuras e parâmetros considerados na simulação.

## 4.2. Processos de deposição de filmes finos

Hoje em dia, os absorsores solares são feitos por eletrodeposição, anodização, evaporação, pulverização catódica em magnetrão e através da aplicação de tintas solares seletivas. Grande parte do progresso nos últimos anos tem sido baseado na implementação de técnicas de vácuo para a produção de absorsores para aplicações a temperaturas baixas. Os requisitos dos absorsores solares para aplicações a temperaturas elevadas, nomeadamente, baixa emitância térmica e estabilidade a temperaturas elevadas, eram difíceis de satisfazer através de processos convencionais. Portanto, no final dos anos 70 foi desenvolvido em larga escala a deposição por pulverização. Atualmente, as técnicas a vácuo estão bastante desenvolvidas e são caracterizadas essencialmente pelo seu baixo custo e têm ainda a vantagem de serem menos poluentes do que os processos húmidos [12].

As propriedades dos filmes finos são regidas pelo método de deposição. Dois processos típicos de deposição de filmes finos são deposição física em fase de vapor (PVD) e a deposição química em fase de vapor (CVD).

A pulverização catódica foi observada pela primeira vez há cerca de 150 anos por Bunsen e Grove num tubo de descarga de gás. Desde aquela época, esta técnica tem sido muito desenvolvida e tornou-se num processo comum na indústria, uma vez que melhoram as propriedades e o desempenho de ferramentas e componentes de máquinas, e ainda resultam na redução de custos e no tempo de produção. Estas têm também aplicações, como por exemplo, no revestimento de janelas espelhadas, na autolimpeza de janelas, implantes médicos, ferramentas de corte, acessórios decorativos e peças de corridas de Fórmula 1 [13].

### 4.2.1. Pulverização catódica

A pulverização catódica em magnetron é uma técnica de revestimento extremamente flexível que pode ser usada para revestir qualquer material. Esta técnica, consiste basicamente na remoção de material pulverizado a partir de um sólido por bombardeio energético das camadas da superfície por iões ou partículas neutras. O equipamento para esta técnica de deposição é composto, basicamente, por um sistema de criação e aceleração de iões. O sistema de manipulação de gases destina-se a introduzir na câmara os gases que constituem a atmosfera de pulverização, em proporções controladas. Para iniciar o processo de revestimento por pulverização catódica é necessário que a pressão seja menor do que um milionésimo de uma atmosfera. Uma vez alcançado este valor, é introduzido um fluxo controlado de um gás inerte como o árgon. A introdução do gás faz com que a pressão aumente para o mínimo necessário para o funcionamento do magnetron.

Quando se fornece energia ao magnetron é criada uma voltagem negativa, aproximadamente de -300 V, aplicada no alvo. Esta tensão negativa atrai os iões positivos para a superfície do alvo com elevada velocidade. Normalmente, quando um ião positivo colide com átomos na superfície de um sólido ocorre uma transferência de energia, se esta energia for superior à energia de ligação, os átomos são ejetados.

Durante o processo de pulverização catódica pode usar-se um campo magnético que tem como função “aprisionar” os eletrões próximo do alvo. Deste modo, os eletrões possuem trajetórias helicoidais em torno das linhas de campo magnético submetendo-os a mais colisões ionizantes com os gases neutros perto do alvo. Por esta razão ocorre um

aumento da ionização do plasma perto do alvo causando um aumento da taxa de pulverização catódica.

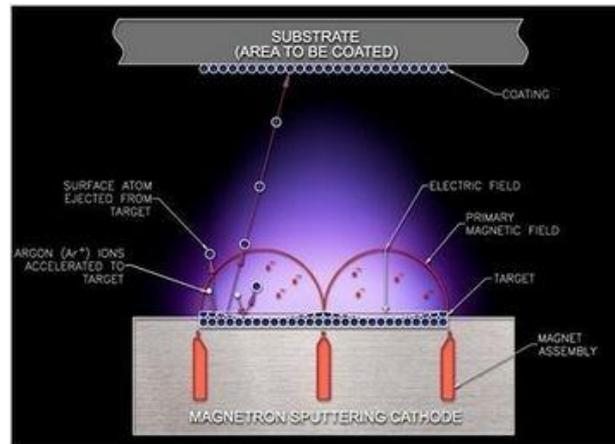


Figura 12 - Representação esquemática do processo de pulverização catódica [14].

Quando um gás reativo tal como o oxigénio ou o nitrogénio é introduzido na câmara, pela pulverização catódica dos alvos de metal, são depositados filmes finos de compostos de óxidos e nitretos. Esta técnica é conhecida como pulverização catódica reativa, sendo muito usada devido à alta taxa de deposição de filmes de óxido metálico [12].

### **Nucleação e crescimento do filme**

Durante o processo, o filme é depositado geralmente átomo por átomo sobre um substrato através da condensação da fase de vapor para a fase sólida. Esta etapa de condensação não é um choque aleatório de átomos que ficam na superfície, devido ao facto de se desenvolverem forças atrativas interatómicas, existir mobilidade térmica e também devido à existência de defeitos na superfície.

O processo de nucleação ocorre em quatro fases. Na primeira, ocorre a nucleação de átomos individuais na superfície. Se o tempo de migração do átomo (determinada pela energia do átomo) na superfície é grande para encontrar outro átomo, estes juntam-se para formar uma ilha. Seguidamente, as ilhas aglutinam-se para que o crescimento do filme se desenrole de forma contínua.

### 4.2.2. Deposição química em fase de vapor - CVD

Quando um composto orgânico volátil da substância a ser depositado é vaporizado, o vapor é termicamente decomposto em átomos ou moléculas e reage com outros gases, vapores ou líquidos na superfície do substrato para produzir produtos de reação não-voláteis sobre o substrato, este processo é chamado de deposição química de vapores (CVD). Existem algumas variantes de processos de CVD para aumentar a eficiência química da reação a temperaturas baixas do substrato. Uma modificação ao processo convencional de CVD é a deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PECVD) [12].

Um composto orgânico muito utilizado nesta técnica para produzir compostos de Si é o octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) de fórmula química:  $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ . Este composto é um líquido incolor e volátil em condições normais, é estável e não se decompõe termicamente sob uma atmosfera inerte, é solúvel na maioria dos compostos orgânicos, não sendo solúvel em água [15]. Na tabela 1 encontram-se descritas algumas propriedades físicas do octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS).

Tabela 1 - Propriedades físicas do octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) [15].

Massa molecular	296,61 g.mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	17-18 °C
Ponto de ebulição	175-176 °C
Pressão de vapor	100 Torr a 112 °C
Gravidade	0,96 g.cm <sup>-3</sup> a 25 °C
Viscosidade	2,5 cSt a 25 °C
Ponto de inflamação	56 °C



# Capítulo 5 - Técnicas de caracterização

---

## 5.1. Refletância e Transmitância

Os espectrofotômetros são usados para medir a refletância e a transmitância de amostras. Estes consistem principalmente numa fonte de luz, filtros, detetores e componentes óticos para conduzir a luz desde a fonte até ao detetor.

A caracterização ótica é fundamental em numerosas áreas de investigação, uma vez que fornece informações sobre a aparência visual, por exemplo, nas indústrias de papel, de carros e pintura, sobre parâmetros de tamanho (tamanho de partículas, fibras e indústrias de circuitos integrados) e sobre propriedades de materiais de pesquisa básica nas indústrias de vidros óticos e componentes. Na pesquisa de energia solar, a caracterização ótica, é a questão-chave, onde o desempenho ótico é uma medida da eficiência, sendo também uma importante ferramenta para avaliar as propriedades de degradação dos materiais usados em sistemas de energia solar [16].

Para a caracterização ótica de amostras lisas existem vários espectrofotômetros. Estes podem ser divididos em instrumentos simples e em instrumentos de duplo feixe, onde a radiação é focada num detetor e usam uma pequena esfera integradora como detetor.

As medidas da transmitância e a refletância das amostras foram obtidas num espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC num intervalo de 250-2500 nm. O sistema ótico da esfera integradora usado no espectrofotómetro está mostrado na figura 13:

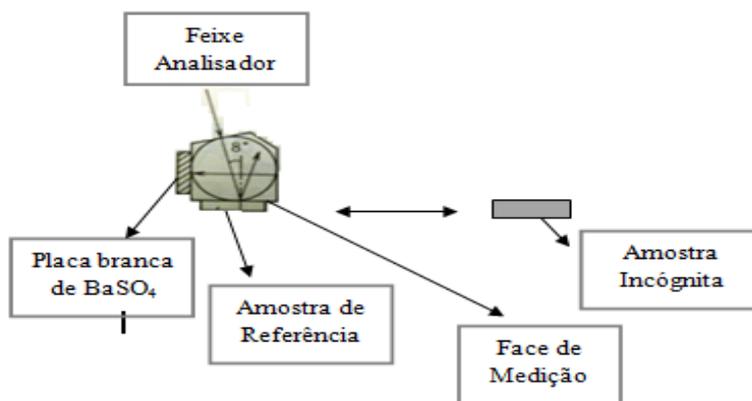


Figura 13 - Esquema do sistema óptico.

Analisando a figura 13, que representa a geometria utilizada nas medidas de refletância, verifica-se que o feixe de radiação incide na amostra e na referência, fazendo um pequeno ângulo (cerca de 8°) para evitar que a radiação correspondente à reflexão especular seja perdida. Atendendo ao diâmetro da esfera (60 mm) e à geometria do sistema óptico conclui-se que são detetadas a refletância especular e a difusa. Obtém-se assim a refletância total da amostra.

Nestas medidas foi utilizada como amostra de referência (100% de refletância) um espelho de alumínio. Atendendo a que o alumínio não tem 100 % de refletância em toda a região utilizada, os espectros foram posteriormente corrigidos. Para cobrir comprimentos de onda na zona do infravermelho, entre 2,5 – 16  $\mu\text{m}$ , usou-se um espectrofotômetro FTIR (Fourier Transform Infrared) equipado com esfera integradora.

## 5.2. Cálculo do coeficiente de absorção

Para a maioria dos corpos sólidos a equação 2.13 fica:  $\alpha + R = 1$ , uma vez que  $T = 0$ , logo:  $\alpha = 1 - R$ .

Pelo que o coeficiente de absorção pode ser calculado a partir do coeficiente de reflexão. O coeficiente de reflexão, bem como o coeficiente de absorção dependem do comprimento de onda da radiação incidente, da temperatura da superfície, da direção da radiação incidente e do acabamento da superfície. Sendo o coeficiente de reflexão solar obtido a partir da integração da curva da refletância com a radiação solar (figura 14).

Assim,

$$R_s = \frac{I_R}{I_0} = \frac{\int_0^{\infty} R_{\lambda} i_{\lambda,i} d\lambda}{\int_0^{\infty} i_{\lambda,i} d\lambda} \quad (5.1)$$

Onde  $R_{\lambda}$  é a refletância espectral do sólido (como por exemplo, a curva a vermelho mostrada na figura 14) e  $i_{\lambda}$  é a radiação solar em função do comprimento de onda, mostrada a azul na figura 14. Deste modo, um absorsor da radiação solar será caracterizado pelo seu coeficiente de absorção solar, que é expresso por:

$$\alpha_s = 1 - R_s \quad (5.2)$$

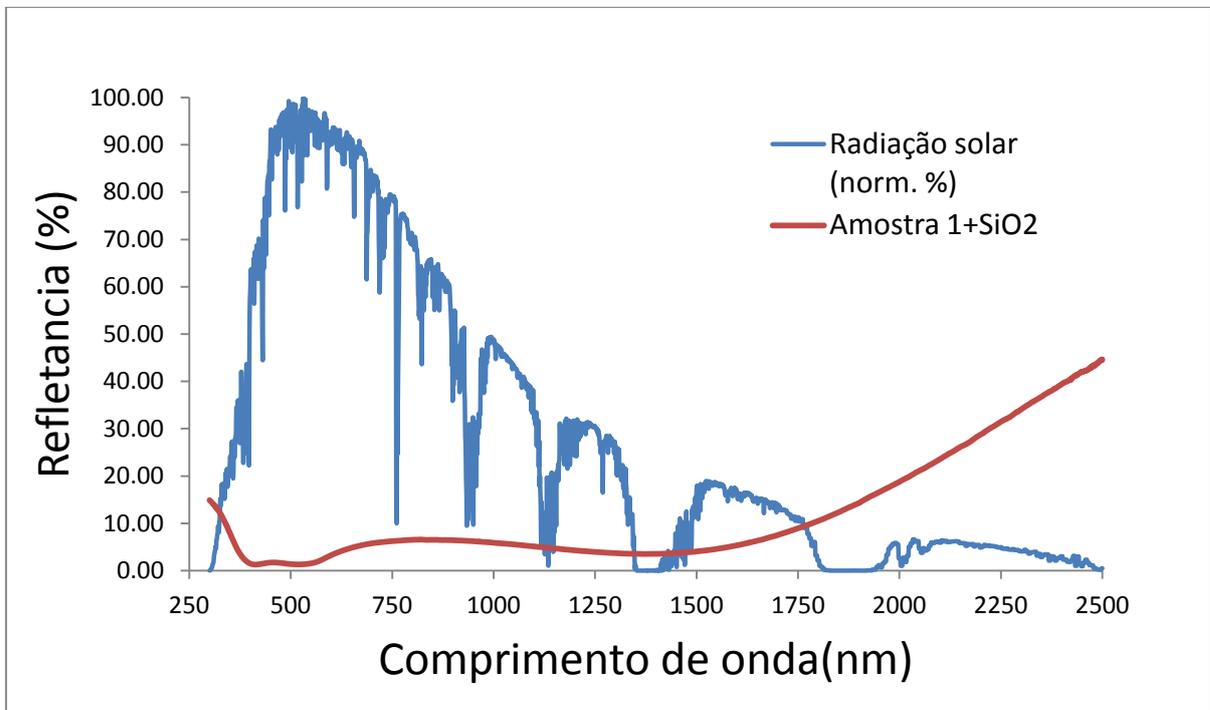


Figura 14 - Radiação solar normalizada e refletância da amostra 1.

### 5.3. Emissividade

A emissividade foi medida com um emissómetro AE-AD3 da empresa Devices & Service Company. O emissómetro deteta e integra a radiação infravermelha emitida

pelo sistema ótico na região de comprimentos de onda situada entre 3 e 30  $\mu\text{m}$ . Antes de se efetuarem as medidas, o equipamento é calibrado com dois padrões com emissividades de 6 % e 88 %, respetivamente.

#### 5.4. Cálculo da função dielétrica e das constantes óticas

O SCOUT é um software de 32 bits para Windows 98/NT/2000/XP/Vista para a simulação e análise de espetros óticos como a refletância e a transmitância, entre outros [17].

A otimização da multicamada em cobre foi obtida determinando as constantes óticas de cada camada individualmente, ou seja, determinando a refletância e a transmitância (num substrato de vidro) para assim calcular a função dielétrica com o auxílio do software SCOUT. As constantes óticas foram então usadas para projetar a multicamada para usar como absorvor solar, uma vez que o software permite-nos determinar a espessura de cada camada pretendida para a multicamada.

As constantes óticas são mais úteis para investigar o que acontece com a direção e a intensidade da luz quando interage com a matéria enquanto que a função dielétrica é mais adequada para descrevermos os efeitos microscópicos dentro de um sólido [18]. Para o cálculo da função dielétrica das camadas  $\text{TiAlN}_x$ ,  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiO}_2$  foram tidas em conta a contribuição das transições intrabandas e interbandas [19]. Assim, a função dielétrica foi obtida de acordo com a equação 5.3.

$$\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_{\text{fundo}} + \hat{\epsilon}_{\text{Drude}} + \sum \hat{\epsilon}_{\text{Lorentz}} + \hat{\epsilon}_{\text{OJL}} \quad (5.3)$$

O modelo de Drude (usado apenas na camada de  $\text{TiAlN}_x$ ), o qual representa osciladores de eletrões livres, descreve as transições intrabandas de eletrões na banda de condução. O modelo de osciladores harmónicos ligados foi usado para descrever as transições na parte superior da banda de condução. O termo OJL segue o modelo O'Leary e foi usado para descrever as transições no hiato de energias [20].

## 5.5. Difração de Raios-X (XRD)

Os raios-X foram acidentalmente descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen, tendo sido assim designados devido ao desconhecimento, por parte da comunidade científica da época sobre a natureza desta radiação. Os raios-X são radiações cujos comprimentos de onda variam entre 0,1 e 10Å, o que os torna adequados para o estudo da estrutura do material ao nível das distâncias interatômicas. Esta é produzida sempre que elétrons acelerados chocam com um alvo metálico.

A difração de raios-X é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de diferentes materiais, pelo facto de ser não destrutiva, não necessitar de especial preparação das amostras a analisar e possibilitar informações estruturais em várias direções [21].

O comprimento de onda desta radiação é da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares nos sólidos cristalinos, podendo-se deste modo obter picos de difração de várias intensidades quando o feixe de raios-X interage com um sólido cristalino.

### Lei de Bragg

A ocorrência de um pico de difração, após a interação dos raios-X com uma amostra, resulta da interferência construtiva dos feixes refletidos nos planos cristalinos. A figura 15 representa as reflexões de dois raios em dois planos paralelos.

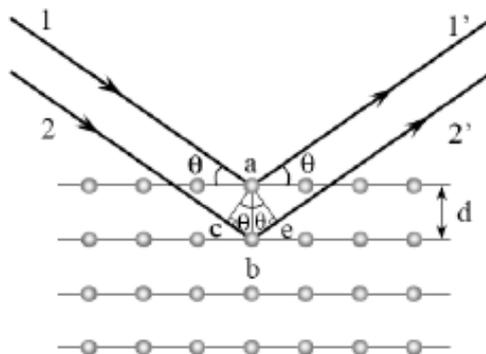


Figura 15 - Condição para a difração de Bragg numa família de planos com espaçamento  $d$ .

Os raios 1 e 2 são refletidos pelos átomos a e b e, a diferença de caminhos para os raios 1a1' e 2b2' será:

$$cb + be = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (5.4)$$

Os raios difratados 1' e 2' estarão completamente em fase (condição de interferência construtiva) se a diferença de caminhos for um múltiplo do comprimento de onda, ou seja:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.5)$$

onde d é a distância entre os planos cristalinos, n é a ordem de reflexão e toma valores inteiros,  $\theta$  é o ângulo entre a direção do feixe refletido e o plano cristalino e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente.

A equação 5.5 é conhecida por Lei de Bragg, assim denominada em homenagem ao físico britânico W. L. Bragg, que a deduziu.

O  $\text{TiAlN}_x$  tem uma estrutura cristalina com uma rede cristalina cúbica de faces centradas. O parâmetro de rede pode ser calculado a partir de

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.6)$$

onde a é o parâmetro de rede, d é a distância entre planos cristalinos e h, k e l são os índices de Miller [22] dos mesmos planos.

A partir da análise do difractograma, obtido através da técnica de difração de raios-X, é realizado o estudo estrutural de um dado material, onde estão representados um conjunto de picos que por comparação com uma base de dados ICDD (International Centre for Diffraction Data) é possível identificar [23].

Os difractogramas podem ser obtidos através de dois métodos experimentais diferentes, um deles é designado de modo simétrico e o outro por modo assimétrico. Sendo que, a principal diferença entre os mesmos é a forma como o detetor está sincronizado relativamente ao ângulo do feixe incidente. Neste trabalho na análise estrutural das amostras por difração de raios-X usou-se como método experimental o modo assimétrico com um ângulo de incidência de  $1^\circ$ .

As medidas de difração de raios-X foram efetuadas com um difractómetro Bruker D8 Discover, do SEMAT, utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre com comprimento de onda de 1,5418 Å.

## 5.6. Efeito Raman

Ao atravessar uma substância, um feixe de radiação eletromagnética pode ser absorvido, ou transmitido, conforme a sua frequência e a estrutura das moléculas que ele encontra. A radiação eletromagnética é energia e, por isso quando uma molécula absorve radiação ganha energia. A quantidade de energia ganha depende da frequência da radiação: quanto maior a frequência (mais curto o comprimento de onda), maior será o ganho de energia, tal como comprovado através da expressão 2.1.

A energia ganha desta maneira pela molécula pode produzir aumento da vibração ou da rotação dos átomos, ou pode transferir eletrões para níveis de energia mais elevados. O valor particular da frequência da radiação que determina se a molécula pode absorver depende dos níveis de energia de vibração, de rotação ou dos estados eletrónicos que são permitidos à molécula de acordo com a estrutura que ela possui. O espectro de um composto é uma representação gráfica que indica a radiação eletromagnética absorvida (ou transmitida) pelo composto, a cada valor de frequência. É importante enfatizar o facto de que para cada tipo de excitação é necessária uma quantidade definida de energia. Estes fenómenos são quantizados. Assim, uma radiação de determinada frequência é absorvida para uma determinada transição [24, 25], tal como indicado na tabela 2.

O efeito Raman foi descoberto, como o próprio nome indica, pelo físico indiano Chandrasekhra Venkata Raman em 1928. Para obtenção de um espectro Raman, a amostra é irradiada com luz intensa na região UV-Visível ( $\nu_0$ ), sendo que a luz espalhada é geralmente observada na direção perpendicular ao feixe incidente. A luz espalhada consiste em dois tipos: uma, designada, espalhamento de Rayleigh, apresentando a mesma frequência do feixe de luz incidente e outra, designada espalhamento de Raman, apresentando uma frequência  $\nu_0 \pm \nu_m$ , onde  $\nu_m$  é a frequência vibracional da molécula. Assim, na espectroscopia Raman é medida a frequência vibracional ( $\nu_m$ ) com o deslocamento da frequência do feixe de radiação incidente ( $\nu_0$ ).

Este fenómeno resulta de colisões inelásticas entre fótons e moléculas e conduz a alterações nos níveis vibracionais e rotacionais das moléculas [24].

Tabela 2 - Regiões do espectro e respetivas transições.

Região	Intervalo ( $\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de transição
Raio-X	$10^8 - 10^6$	Transição de eletrões internos
UV-Visível	$10^6 - 10^4$	Transição de eletrões de valência
Raman e Infravermelho	$10^4 - 10^2$	Transição entre níveis vibracionais (mudança de configuração)
Micro-ondas	$10^2 - 1$	Transição entre níveis rotacionais (mudança de orientação)
Ressonância com rotação dos eletrões	$1 - 10^{-4}$	Transição entre níveis de rotação dos eletrões num campo magnético
Ressonância magnética nuclear (RMN)	$10^{-2} - 10^{-4}$	Transição entre níveis de rotação do núcleo num campo magnético

Para a obtenção dos espectros Raman utilizou-se o equipamento existente no Departamento de Física da Universidade do Minho, este é constituído por um laser de Ar (Coherent Innova 92<sup>+</sup> Ar) e um espectrómetro Jobin Ivon (modelo T64000) possuindo um triplo monocromador e um sistema de deteção CCD (charge-coupled-device), arrefecido a azoto líquido. A geometria de análise usada neste estudo foi a de retrodifusão. Nesta geometria o feixe de excitação é focado na superfície da amostra através de uma objetiva de microscópio (Olimpus BH2-UMA).

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando a linha de 514,5 nm e mantendo a potência na amostra fixa no valor de 4 mW.

## 5.7. TOF-ERDA

A análise de detecção de recuo elástico (ERDA) é uma técnica que permite a determinação quantitativa das amostras traçando perfis de profundidade [26]. A ideia desta técnica é detetar e identificar os recuos elásticos de átomos da amostra provocados por um feixe de iões pesados quando incidem na mesma. O tempo de voo permite medir a velocidade das partículas e a medida simultânea da sua energia permite a determinação da massa da partícula.

A principal vantagem desta técnica é o facto de ser possível, em simultâneo, detetar e determinar a distribuição em profundidade de vários elementos, em que a resolução em massa e em profundidade depende da massa e energia dos iões do feixe incidente. Na superfície podem ser obtidas resoluções de 1-2 nm.

As medições efetuadas através da técnica TOF ERDA foram feitas com iões  $^{81}\text{Br}^{5+}$  com uma energia de 20 MeV e durante a medição a corrente foi de aproximadamente 5 nA. O detetor foi colocado a  $37,5^\circ$  e o ângulo entre o feixe e a superfície da amostra durante as medições foi de  $20^\circ$ , como esquematizado na figura 16.

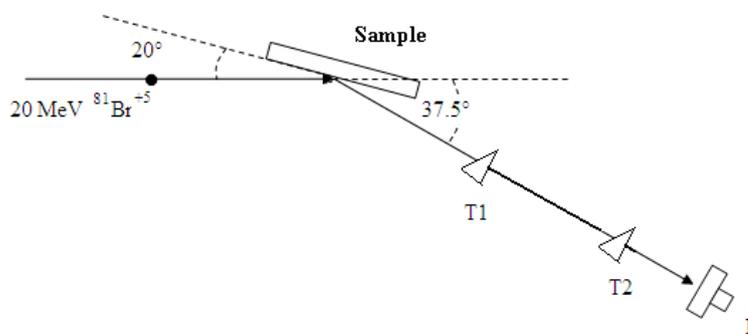


Figura 16 - Montagem experimental TOF-ERDA

Os espectros foram analisados com base no programa Kai Arstila MC ERD. Introduziu-se uma fronteira por estimativa entre o silício e o alumínio, pois na camada de  $\text{SiO}_2$  de espessura de 100 nm não foi possível extrair alumínio do sinal de silício. Como as concentrações elementares mudam em função da profundidade, os dados são fornecidos apenas na forma gráfica.

## 5.8. Teste de qualificação para absorsores solares

Na venda de painéis solares são valorizadas, para além do seu preço, as constantes óticas, tais como, o coeficiente de absorção e a emissividade. Estes valores são otimizados durante o desenvolvimento do processo e são constantemente monitorizados durante a sua produção. No entanto, estes valores só são válidos para o produto a sair da fábrica, uma vez que, as influências climáticas podem degradar o painel e assim alterar as propriedades óticas ao fim de alguns anos. Para evitar estas surpresas, é aconselhável prever o comportamento de envelhecimento destes revestimentos. Por este facto, desenvolveram-se métodos para acelerar o processo de envelhecimento e testar o absorsores solar. No artigo com referência [27] é apresentado um critério de desempenho para testar os absorsores solares em coletores planos.

De acordo com o estabelecido nesse trabalho, o critério de desempenho diz-nos que a fração solar do sistema deve diminuir menos de 5% devido à degradação do revestimento durante um tempo de serviço de 25 anos.

Assim, o critério de desempenho (PC) descreve a influência da variação do coeficiente de absorção solar  $\Delta\alpha_s$  e a variação da emissividade  $\Delta\varepsilon$ , na fração solar:

$$PC = \Delta\alpha_s - 0,5\Delta\varepsilon \quad (5.7)$$

onde:

$$\Delta\alpha_s = \alpha_{s(inicial)} - \alpha_{s(depois\ do\ teste)} \quad (5.8)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{inicial} - \varepsilon_{(depois\ do\ teste)} \quad (5.9)$$

Nesta definição, o valor do critério de desempenho de 0,05 corresponde a uma diminuição relativa da fração solar anual de um sistema típico de água quente em 5%. Para testar este critério de desempenho o absorsores é exposto durante um determinado tempo a um determinado valor de temperatura que está relacionado com a temperatura de estagnação do revestimento, que por sua vez está relacionado com a absorção e a emissividade do absorsores.

Um absorvedor também deve resistir a períodos de exposição de humidade atmosférica durante o seu tempo de vida, pelo que a sua superfície também deve ser testada [28].

De acordo com o definido no artigo de referência [27] uma amostra com um coeficiente de absorção solar de 95% e emissividade de 6% a temperatura de estagnação é de 204 °C.

Pelo que todas as amostras foram sujeitas a um tratamento térmico ao ar à temperatura de 278 °C com uma duração de 600 h, tendo-se determinado o coeficiente de absorção depois de 150, 300 e 600 h de tratamento térmico e medido a emissividade no início e no fim do referido tratamento.



# Capítulo 6 – Produção dos revestimentos

---

## 6.1. Equipamento de pulverização catódica

Os filmes de  $\text{TiAlN}_x$  e  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  foram depositados num equipamento de pulverização catódica construído no laboratório de investigação de Revestimentos Funcionais do Departamento de Física, no Campus de Azurém, na Universidade do Minho. O sistema é composto, basicamente, por uma câmara de deposição com ligação a duas bombas de vácuo, uma rotativa (varian 602 SD) e uma turbomolecular (Pfeiffer 500 l/s)), um sistema de controlo do fluxo de gás e equipamento auxiliar (como exemplo, medidores de pressão, controladores de fluxo de gases, etc).

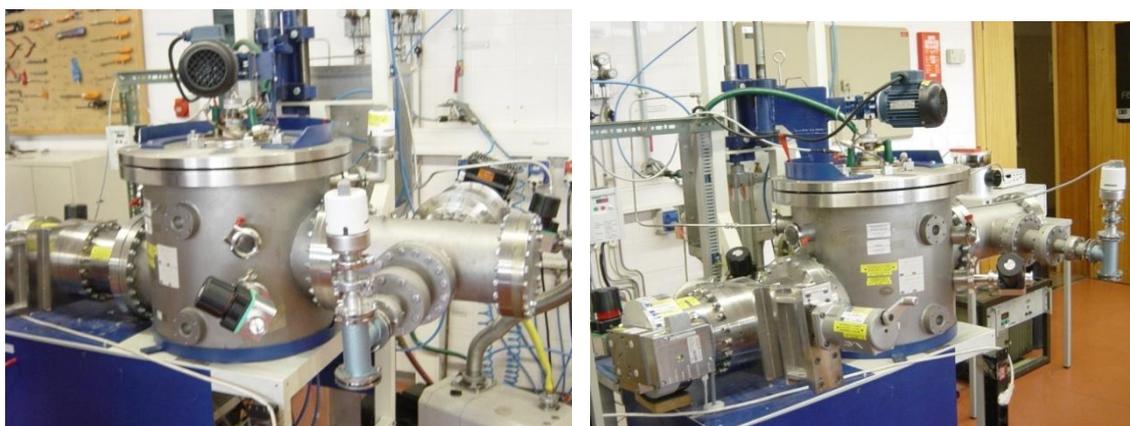


Figura 17 - Câmara de deposição por pulverização catódica

## 6.2. Preparação das amostras de $\text{TiAlN}_x$ , $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$ e $\text{SiO}_2$

Neste trabalho foram preparados filmes finos de  $\text{TiAlN}_x$  e  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  depositados por pulverização catódica em magnetrão com alimentação por corrente contínua (dc) em substratos de cobre e de vidro. O alvo utilizado foi um alvo de TiAl (50/50 em percentagem) com um diâmetro de 101,6 mm.

Na tabela 3 estão apresentados os parâmetros fundamentais utilizados para a deposição dos filmes de  $TiAlN_x$  e na tabela 4 encontram-se os parâmetros fundamentais utilizados para a deposição dos filmes de  $TiAlN_xO_y$ .

Tabela 3 - Parâmetros fundamentais de deposição dos filmes de  $TiAlN_x$ .

<b>Tempo de deposição</b>	2 e 3 min
<b>Densidade de corrente aplicada nos alvos</b>	6,4 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Pressão de base</b>	2x10 <sup>-4</sup> Pa
<b>Pressão de trabalho</b>	0,4 Pa
<b>Distância ao alvo</b>	8 cm
<b>Tensão de polarização dos substratos</b>	-60 V
<b>Fluxo de N<sub>2</sub></b>	Entre 1,5 e 3 sccm
<b>Fluxo de Ar</b>	60 sccm

Tabela 4 - Parâmetros fundamentais de deposição dos filmes de  $TiAlN_xO_y$ .

<b>Tempo de deposição</b>	2 min 10 s
<b>Densidade de corrente aplicada nos alvos</b>	6,4 mA.cm <sup>-2</sup>
<b>Pressão de base</b>	2x10 <sup>-4</sup> Pa
<b>Pressão de trabalho</b>	0,4 Pa
<b>Distância ao alvo</b>	8 cm
<b>Tensão de polarização dos substratos</b>	-60 V
<b>Fluxo de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (mistura 15%/85%)</b>	Entre 3 e 5 sccm
<b>Fluxo de Ar</b>	60 sccm

A camada de SiO<sub>2</sub> foi depositada numa outra câmara por deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PECVD) usando uma fonte ICP (plasma indutivamente acoplado) e o precursor octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) de fórmula química: ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO-)<sub>4</sub>. Os parâmetros de deposição desta camada encontram-se descritos na tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros fundamentais de deposição dos filmes de SiO<sub>2</sub>.

<b>Pressão total</b>	0,7 Pa
<b>Potência rf</b>	3000 W
<b>Fluxo de O<sub>2</sub></b>	750 sccm
<b>Fluxo de OMCTS</b>	15 g/h

Antes de cada deposição, realizou-se uma limpeza por ultrassons em acetona dos substratos de cobre e vidro durante 15 minutos e também se realizou uma limpeza iônica dos substratos (“etching”). Este processo foi realizado com árgon com uma pressão de 4 Pa e com uma tensão de -600 V durante 15 minutos.



# Capítulo 7 – Resultados experimentais

## 7.1. Caracterização ótica dos substratos de vidro e de cobre

Para ser possível a caracterização individual das camadas de  $\text{TiAlN}_x$  e  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  utilizou-se um substrato de vidro, pelo que houve a necessidade de o caracterizar óticamente. Assim, apresentam-se na figura 18 as medidas de transmitância e de refletância, as quais foram obtidas num intervalo de 250-2500 nm. Verifica-se que o vidro apresenta uma elevada transmitância e uma baixa refletância, tal como seria de esperar, visto tratar-se de um material transparente. Na figura 19 apresentam-se o índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) do substrato de vidro em função do comprimento de onda. Observa-se que o índice de refração do vidro é de praticamente constante em função do comprimento de onda e que o coeficiente de extinção é zero.

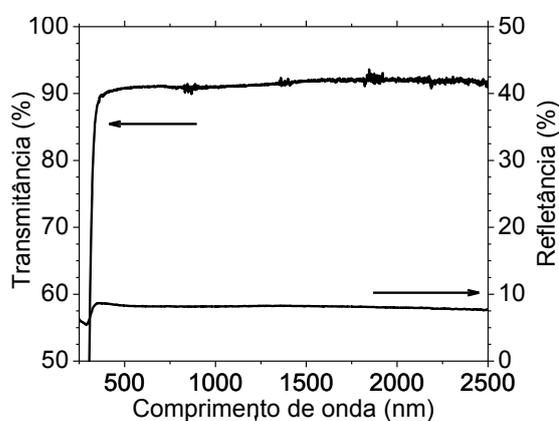


Figura 18 - Transmitância e refletância do substrato de vidro utilizado para depositar as camadas individuais.

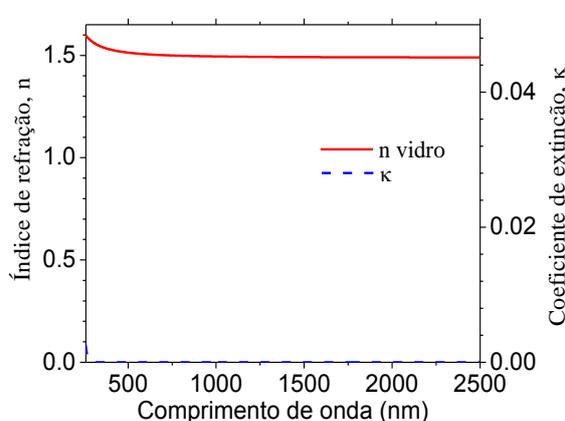


Figura 19 - Índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda do substrato de vidro utilizado para depositar as camadas individuais.

O substrato escolhido para a deposição da multicamada foi o cobre, como já referido no capítulo quatro, pelo que houve a necessidade de o caracterizar óticamente para, posteriormente, ser possível a simulação da multicamada de forma a fixar as

constantes óticas do substrato. Assim, na figura 20 apresenta-se a refletância do cobre no intervalo de 250-2500 nm. Verifica-se que a refletância do cobre aumenta com o aumento do comprimento de onda.

Utilizando o software SCOUT, determinaram-se as constantes óticas espectrais associadas ao cobre a partir dos valores de refletância. Estas apresentam-se na figura 21. Verifica-se que o índice de refração diminui de forma irregular com o aumento do comprimento de onda e que o coeficiente de extinção aumenta com o aumento do comprimento de onda.

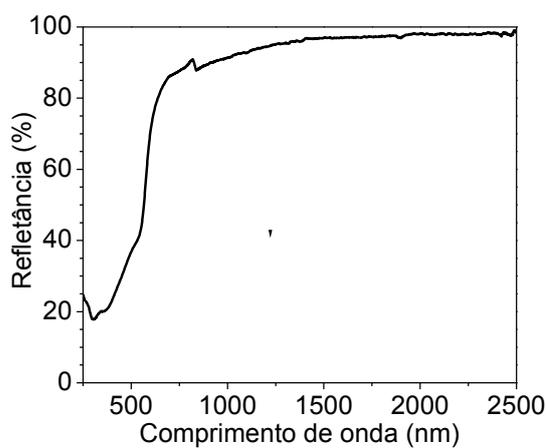


Figura 20 - Refletância do substrato de cobre, sobre o qual foram depositadas as multicamadas.

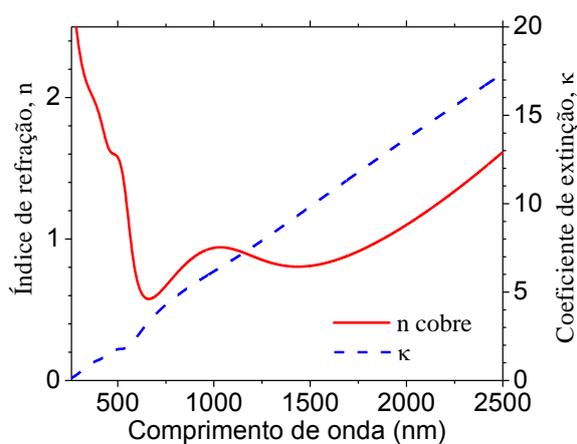


Figura 21 - Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda do substrato de cobre, onde foram depositadas as multicamadas.

## 7.2. Caracterização ótica das camadas individuais de $TiAlN_x$ , $TiAlN_xO_y$ e $SiO_2$

As medidas da transmitância e refletância das amostras de  $TiAlN_x$  e  $TiAlN_xO_y$  foram obtidas num intervalo de 250-2500 nm e estão apresentadas nas figuras 22 e 23, respetivamente. Verifica-se que os nitretos têm uma maior refletância enquanto que os oxinitretos têm uma maior transmitância. Em ambos os casos, um aumento do fluxo dos gases reativos induz um aumento da transmitância e uma redução da refletância. Utilizando o software SCOUT, onde já estavam inseridas as constantes óticas do substrato de vidro, determinaram-se as constantes óticas espectrais associadas a cada

uma das camadas individualmente a partir dos valores de refletância e de transmitância de cada camada. As constantes óticas dos nitretos estão representadas na figura 24 e as dos oxinitretos na figura 25. O ajuste efetuado pelo programa também permitiu calcular a espessura de cada uma das camadas individuais, que estão indicadas na legenda das referidas figuras.

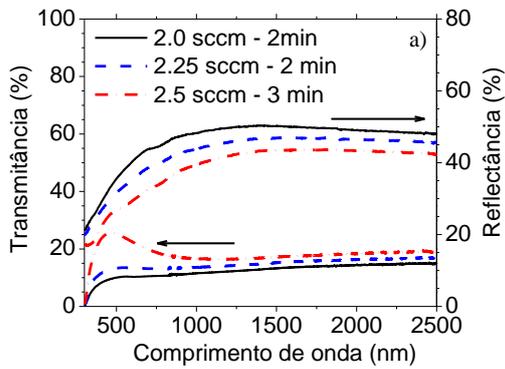


Figura 22 - Transmitância e refletância de nitretos ( $TiAlN_x$ ) preparados com diferentes fluxos de nitrogênio.

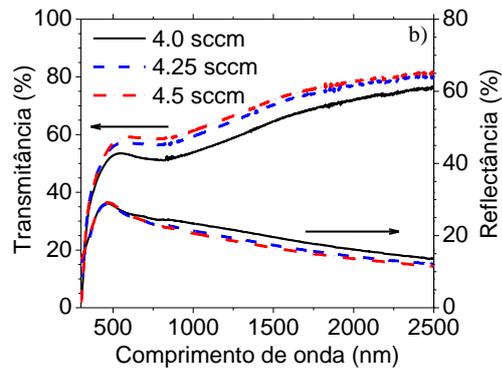


Figura 23 - Transmitância e refletância de oxinitretos ( $TiAlN_xO_y$ ) preparados com diferentes fluxos de nitrogênio.

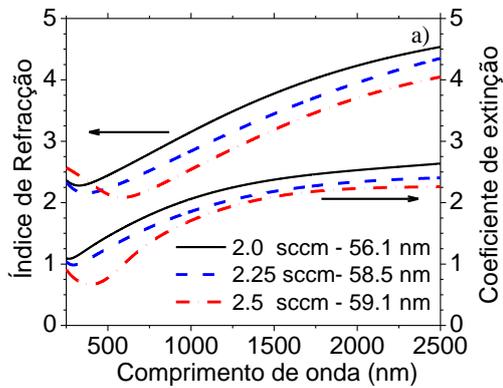


Figura 24 - Índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda de nitretos ( $TiAlN_x$ ) preparados com diferentes fluxos.

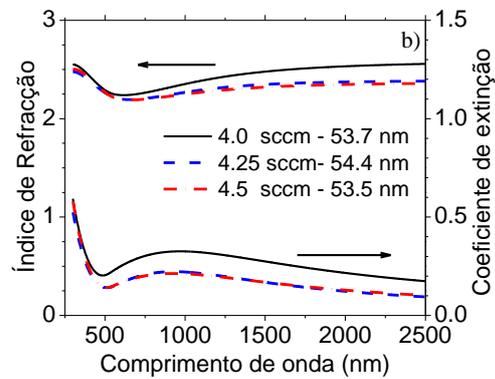


Figura 25 - Índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda de nitretos ( $TiAlN_xO_y$ ) preparados com diferentes fluxos.

Através da análise do gráfico da figura 24, verifica-se que o índice de refração e o coeficiente de extinção dos nitretos aumentam com o comprimento de onda, sendo um comportamento característico dos filmes com caráter metálico. Verifica-se também que o aumento do fluxo de azoto induz a uma diminuição do índice de refração e do coeficiente de extinção.

No que diz respeito à análise do gráfico da figura 25, verifica-se que o índice de refração não apresenta uma variação significativa com o comprimento de onda e o coeficiente de extinção apresenta um máximo aproximadamente a 1000 nm e a partir deste diminuiu com o comprimento de onda, sendo um comportamento esperado para um semiconductor. Também no caso dos oxinitretos é visível que o aumento do fluxo de azoto e oxigénio induzem a uma diminuição do índice de refração e do coeficiente de extinção.

Na figura 26 estão representadas a transmitância e a refletância do vidro e de um filme de SiO<sub>2</sub> com uma espessura de 60 nm depositado sobre vidro. As suas propriedades anti refletoras estão evidenciadas pelo aumento da transmitância quando comparada com a transmitância do vidro.

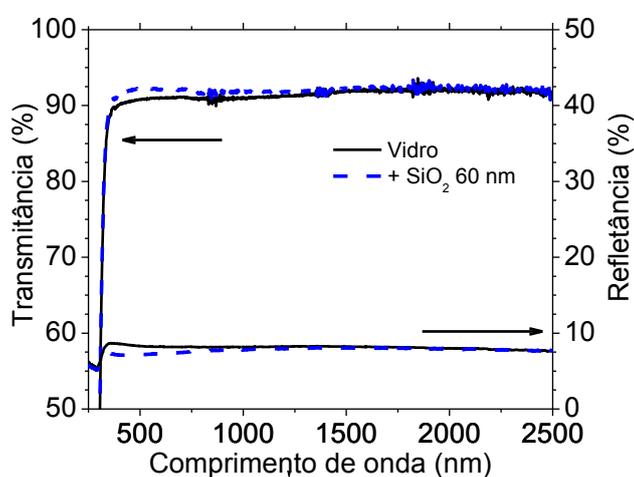


Figura 26 - Transmitância e refletância do vidro e de um filme de SiO<sub>2</sub> com uma espessura de 60 nm depositado sobre vidro.

Na figura 27 estão representadas as constantes ópticas espectrais do SiO<sub>2</sub>, onde se verifica um índice de refração inferior a 1,5 e um coeficiente extinção muito próximo de zero.

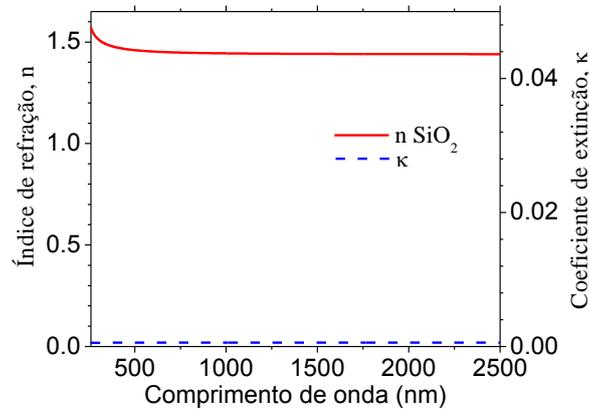


Figura 27 - Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda do filme de SiO<sub>2</sub> preparado por CVD.

### 7.3. Análise por difração de Raios- X do TiAlN<sub>x</sub> e TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

As propriedades estruturais dos filmes foram estudadas através da Difração de Raio-X (XRD) utilizando radiação CuK $\alpha$ . Pelo facto de os filmes apresentarem baixa espessura (cerca de 60 nm) as medições da difração foram realizadas para um ângulo de incidência de 1°.

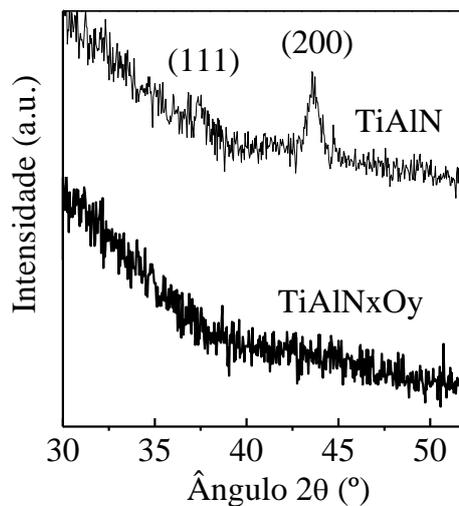


Figura 28 - Padrões de difração de raio X para as amostras de TiAlN<sub>x</sub> e TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> depositadas sobre substratos de vidro.

Através da observação dos padrões de difração de raios X ilustrados na figura 28 obtidos para as amostras de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  pode concluir-se que a primeira é cristalina e que a segunda é amorfa devido à ausência de picos.

Os picos de difração apresentados são correspondentes a planos cristalinos de uma estrutura tipo NaCl, com uma rede cristalina cúbica de faces centradas (fcc), típica do  $\text{TiAlN}_x$ . Em termos de posição, o pico correspondente ao plano cristalográfico (111) encontra-se a  $2\theta = 37,4^\circ$ , sendo que o parâmetro de rede é de 0,416 nm e o pico correspondente ao plano cristalográfico (200) encontra-se a  $2\theta = 43,6^\circ$ , sendo que o parâmetro de rede obtido é de 0,415 nm. Os parâmetros de rede foram obtidos a partir das equações 5.5 e 5.6.

## 7.4. Efeito Raman

Na figura 29 apresenta-se o espectro Raman para as amostras de  $\text{TiAlN}_x$  e  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  depositadas sobre substratos de vidro.

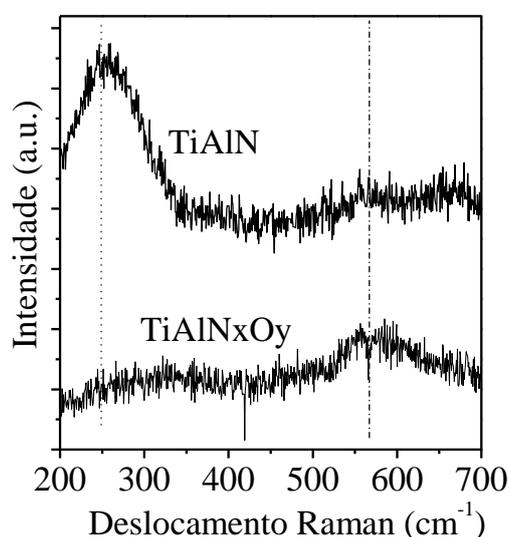


Figura 29 - Espectro Raman para as amostras de  $\text{TiAlN}_x$  e  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  depositadas sobre substratos de vidro.

Analisando o espectro da figura 29 é possível identificar a presença do modo acústico do  $\text{TiAlN}_x$  a aproximadamente  $250 \text{ cm}^{-1}$ , o qual está relacionado com as

vibrações do ião Ti e a presença do modo ótico do TiN a  $566\text{ cm}^{-1}$  relacionado com as vibrações do ião N. Neste espectro não é possível detetar a presença de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e AlN nos filmes analisados.

### 7.5. Simulação e caracterização ótica das multicamadas $\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$

A partir das constantes óticas espectrais do substrato de cobre e das diferentes camadas individuais fez-se uma simulação de modo a que a estrutura final satisfizesse minimamente os requisitos descritos na secção 3.1 e na figura 7. Os parâmetros e as espessuras de cada uma das camadas para a melhor combinação encontram-se descritos na tabela 6. A partir destes dados é que então se efetuou a deposição da multicamada, que passará a ser designada de amostra 1. Na figura 30 é apresentada a refletância calculada para a melhor combinação das camadas a que corresponde um coeficiente de absorção solar de 96,6% juntamente com a refletância medida da correspondente combinação das camadas produzida no laboratório com um coeficiente de absorção solar de 95,5%.

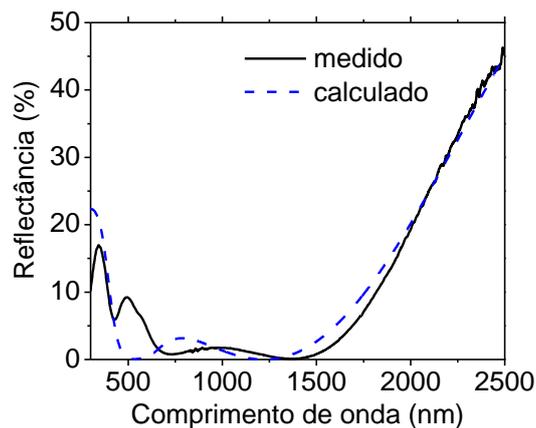


Figura 30 - Refletância calculada e medida da multicamada de  $\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$  depositado em cobre.

Tabela 6 – Parâmetros e espessuras da melhor combinação das camadas de  $TiAlN_x$ ,  $TiAlN_xO_y$  e  $SiO_2$ .

Camada	Espessura (nm)
$TiAlN_x$ com fluxo de $N_2$ a 2,5 sccm	65
$TiAlN_xO_y$ com fluxo de $N_2/O_2$ a 4,25 sccm	51
$SiO_2$	100

A emissividade da amostra 1 foi de 5%, esta foi calculada a partir da refletância obtida na região de comprimentos de onda 2,5 a 16  $\mu m$ , sendo que na figura 31 mostra-se o espectro obtido.

Para uma amostra similar mediu-se a emissividade usando um emissômetro e obteve-se o valor de  $(8\pm 1)$  %.

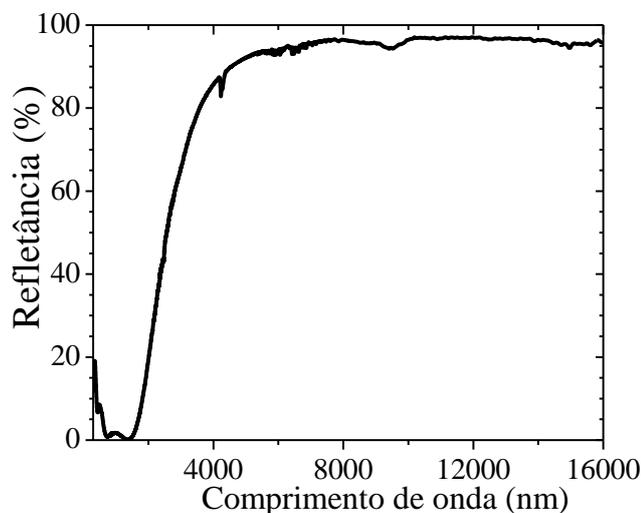


Figura 31 - Refletância da amostra 1 na região de comprimentos de onda 2,5 a 16  $\mu m$ .

O coeficiente de absorção solar,  $\alpha_s$ , é definido como a fração entre a radiação absorvida e a radiação solar incidente, como já referido no capítulo 2. Sendo que o espectro solar usado para determinar o coeficiente de absorção é o espectro de referência ASTM G173-03. Deste modo, para a amostra 1 obteve-se um coeficiente solar de 95,50%.

## 7.6. Desempenho das multicamadas $\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$

Para prever o comportamento de envelhecimento deste revestimento utilizou-se o método apresentado na referência [27] para acelerar o processo de envelhecimento.

O critério de desempenho (PC) indicado neste trabalho para descrever a influência das variações do coeficiente de absorção solar ( $\Delta\alpha$ ) e da emissividade ( $\Delta\varepsilon$ ), já referido no capítulo 5, foi:

$$\text{PC} = \Delta\alpha - 0,5\Delta\varepsilon < 0,05 \quad (5.7)$$

De acordo com o definido no trabalho de referência [27] uma amostra com um coeficiente de absorção solar de 95% e emissividade de 5% tem a temperatura de estagnação de 204 °C. Assim, a degradação da amostra por oxidação deve ser testada à temperatura de 278 °C ao ar com uma duração de 600 h. A amostra foi avaliada depois de 150, 300 e 600 h de tratamento térmico.

Na figura 32 está representada a refletância da amostra 1 antes e depois de 600 h do tratamento térmico.

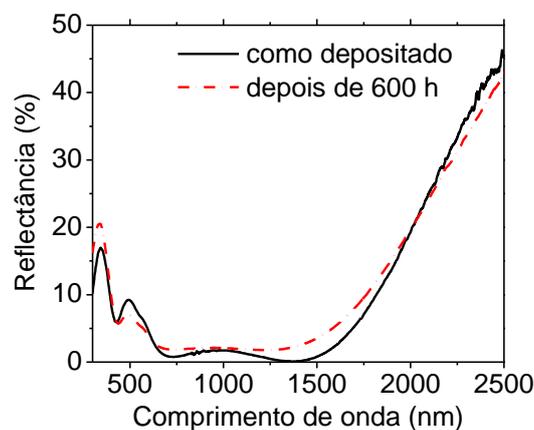


Figura 32 - Refletância medida como depositado e refletância medida após 600 h de tratamento térmico para a amostra 1.

Através da observação do gráfico da figura 32 verifica-se que a amostra 1 ao fim de 600 h de tratamento térmico não alterou significativamente os valores de refletância.

Na tabela 7 encontram-se descritos os valores do coeficiente de absorção antes e durante o tratamento térmico para a amostra 1.

**Tabela 7 - Valores do coeficiente de absorção antes e durante o tratamento térmico e a respetiva variação para a amostra 1.**

Coeficiente de Absorção inicial		95,50 %
Tratamento térmico	Coeficiente de absorção após 150 h	95,40 %
	Coeficiente de absorção após 300 h	95,23 %
	Coeficiente de absorção após 600 h	95,11 %
Variação		0,39 %

Verificou-se que ao fim de 600 h a 278 °C, o coeficiente de absorção da amostra 1 diminuiu aproximadamente 0,4 % e a emissividade aumentou 1%, a que corresponde um critério de desempenho de 0,009, bastante inferior ao limite máximo de 0,05. Deste modo, a amostra 1 revelou uma boa resistência à oxidação pelo que poderá ser usado como revestimento num painel foto térmico e o seu bom funcionamento durante 25 anos estará garantido.

### **7.7. Análise das amostras de Cu/TiAlN<sub>x</sub>/TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> através da técnica de Análise de deteção de recuo elástico TOF ERDA**

Na figura 33 apresenta-se um gráfico que nos indica a concentração atómica em percentagem em função da profundidade da amostra 1.

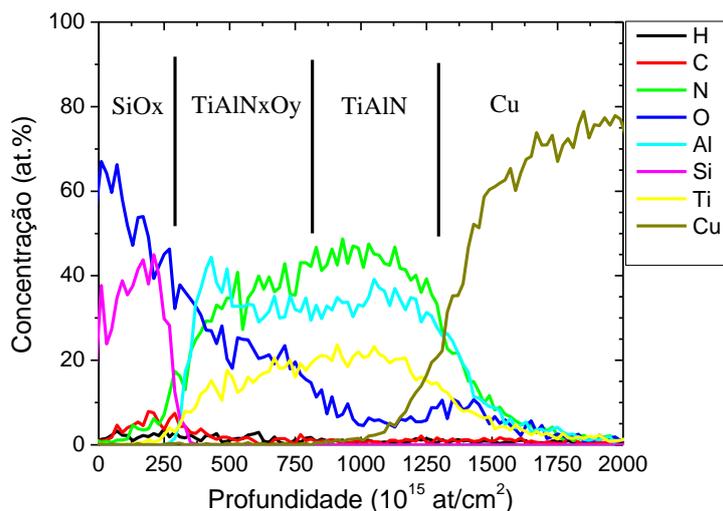


Figura 33 - Concentração atômica em percentagem em função da profundidade da amostra 1.

Como já referido no capítulo 5, a principal vantagem desta técnica é o facto de ser possível, em simultâneo, detetar e determinar a distribuição em profundidade de vários elementos. Deste modo e analisando o gráfico da figura 33 conclui-se que a concentração atômica em percentagem em função da profundidade está de acordo com o esperado para a maioria das camadas da amostra 1.

Assim, na camada anti refletora, com profundidade entre 0 e  $250 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> observa-se que os elementos presentes em maior percentagem são o oxigénio seguido do silício. Existe, em média, um pouco mais 50% de oxigénio e próximo de 40% de silício, no entanto, nesta camada seria de esperar uma maior percentagem de oxigénio. Ainda na mesma camada deteta-se a presença de concentrações residuais de outros elementos, tais como, o carbono, azoto, hidrogénio e titânio, sendo que esta concentração aumenta à medida que nos aproximamos da camada seguinte, com exceção do hidrogénio, que se mantém praticamente constante.

Na camada seguinte, TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, com profundidade aproximadamente entre  $250 \times 10^{15}$  e  $800 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> observa-se que os elementos presentes em maior percentagem são o alumínio, azoto, oxigénio e titânio, no entanto, também se deteta a presença de concentrações residuais de outros elementos, tais como, carbono, azoto e silício.

Seguidamente, na camada TiAlN<sub>x</sub>, com profundidade aproximadamente entre  $800 \times 10^{15}$  e  $1300 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> observa-se que os elementos presentes em maior percentagem são o azoto, alumínio, titânio e oxigénio. A concentração de oxigénio é

maior do que a esperada e terá a ver com a pressão de base da câmara antes de depositar esta camada. No entanto, também se deteta a presença de concentrações residuais de outros elementos, tais como, carbono, silício e cobre. A concentração atômica deste último vai aumentando à medida que nos aproximamos do substrato, o que seria de esperar uma vez que o mesmo é feito de cobre. Assim sendo, no substrato o elemento com maior percentagem de concentração atômica é o cobre, no entanto, continua a detetar-se a presença de outros elementos em pequeníssimas percentagens, tais como, azoto, alumínio, titânio, oxigénio, carbono e silício, que terá a ver com a rugosidade da amostra.

Em todas as camadas se deteta a presença de carbono o que pode ser explicado pela contaminação da câmara de deposição, no caso das camadas de  $TiAlN_x$  e  $TiAlN_xO_y$ , e devido à composição do precursor no caso da camada anti refletora  $SiO_2$ .

Na figura 34 apresenta-se um gráfico que nos indica a concentração atômica em percentagem em função da profundidade da amostra 1 depois de 600 h de tratamento térmico.

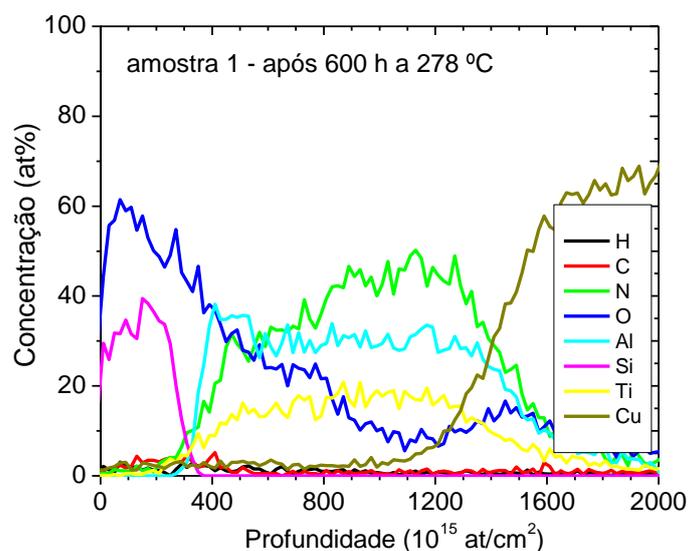


Figura 34 - Concentração atômica em percentagem em função da profundidade da amostra 1 após 600 h sujeita a 278 °C.

Comparando os gráficos das figuras 33 e 34 ressalta o aumento da percentagem de concentração atômica do oxigénio na camada de nitreto, em particular e em todas no geral, o que seria de esperar, uma vez que o gráfico desta figura indica-nos as concentrações atômicas em função da profundidade após 600 h de tratamento térmico a

278 °C, ou seja, este aumento indica-nos que a amostra sofreu oxidação. No que diz respeito às concentrações atômicas dos restantes elementos não se observam alterações significativas.

### 7.8. Preparação e caracterização das multicamadas de $(\text{TiAlN}_x/\text{TiAlN}_x\text{O}_y)_n/\text{SiO}_2$

Com o intuito de estudar a resistência à oxidação de revestimentos para painéis fototérmicos, produziram-se três novas multicamadas tendo por base as espessuras de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  da amostra 1 já referidas na tabela 6. Deste modo produziu-se:

- a amostra 2, as espessuras das camadas de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  da amostra 1 foram divididas por dois;
- a amostra 3, as espessuras das camadas de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  da amostra 1 foram divididas por quatro;
- a amostra 4, as espessuras das camadas de  $\text{TiAlN}_x$  e de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  da amostra 1 foram divididas por cinco;

Na figura 35 apresentam-se quatro esquemas das amostras produzidas, sendo que o primeiro representa a amostra 1 e os restantes três representam as novas multicamadas produzidas a partir das espessuras de cada camada da amostra 1. É de referir de que a parte branca do esquema representa a camada de  $\text{TiAlN}_x$ , a parte azul representa a camada  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e a parte cinzenta representa a camada de  $\text{SiO}_2$ , nos dois primeiros esquemas a identificação das camadas encontra-se no próprio esquema bem como as respetivas espessuras de cada camada. Nos dois últimos esquemas essa identificação não está presente pelo facto de serem muitas camadas e tornar o esquema muito largo o que faria com que saísse das margens da página, para evitar essa situação optou-se por retirar essa informação do mesmo e colocá-la na tabela 8.

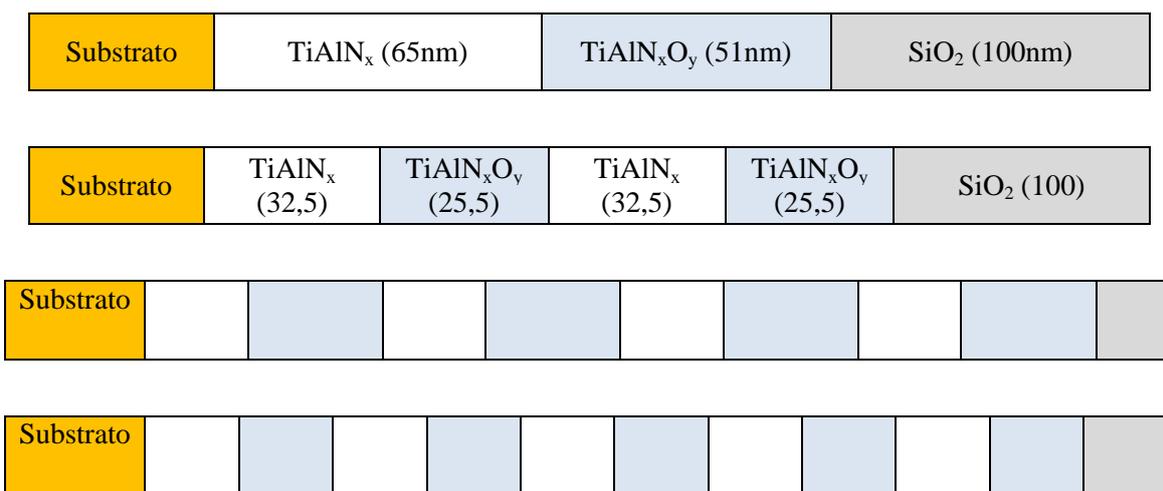


Figura 35 - Esquema das amostras 1 a 4 (de cima para baixo), onde os números representam a espessura da camada em nm (as espessuras não se encontram à escala). As camadas brancas do esquema representam o  $TiAlN_x$ , e as camadas azuis representam o  $TiAlN_xO_y$  e a camada cinzenta representa o  $SiO_2$ .

Tabela 8 - Espessuras das camadas de  $TiAlN_x$ ,  $TiAlN_xO_y$  e  $SiO_2$  em nm das amostras  $(TiAlN_x/TiAlN_xO_y)_n/SiO_2$

Amostra	Espessura de $TiAlN_x$ (nm)	Espessura de $TiAlN_xO_y$ (nm)	Espessura de $SiO_2$ (nm)
1 (n=1)	65	51	100
2 (n=2)	32,5	25,5	100
3 (n=4)	16,25	12,75	100
4 (n=5)	13	10,2	100

Os parâmetros de deposição usados para a produção destas três novas amostras foram os utilizados para a produção da amostra 1, descritos nas tabelas 3, 4 e 5, apenas se alteraram os tempos de deposição dos filmes de  $TiAlN_x$  e  $TiAlN_xO_y$ , uma vez que se pretendia alterar a espessura de cada camada, como já referido. Pelo que na tabela 9 encontram-se descritos os tempos de deposição de cada camada.

Tabela 9 - Tempos de deposição de cada camada de  $TiAlN_x$  e  $TiAlN_xO_y$  das diferentes amostras.

Amostra	1	2	3	4
Tempo de deposição das camadas de $TiAlN_x$	3 min	1 min 30 s	45 s	36 s
Tempo de deposição das camadas de $TiAlN_xO_y$	2 min 10 s	1 min 5 s	32,5 s	26 s

Antes de iniciar a deposição da multicamada, realizou-se uma limpeza iônica dos substratos (“etching”). Este processo foi realizado com argônio com uma pressão de 4 Pa e com uma tensão de -600 V durante 15 minutos. Entre cada deposição (nitreto/oxinitreto) o alvo foi sujeito a uma limpeza. Por exemplo, depois de depositar um oxinitreto esta limpeza permitiu remover o nitreto ou óxido formado à superfície do alvo antes da deposição do nitreto seguinte e vice-versa.

A última camada de SiO<sub>2</sub> foi depositada obedecendo aos parâmetros de deposição da amostra 1 também já referidos no capítulo 6.

Na figura 36 apresenta-se a refletância das três amostras em comparação com a refletância da amostra 1.

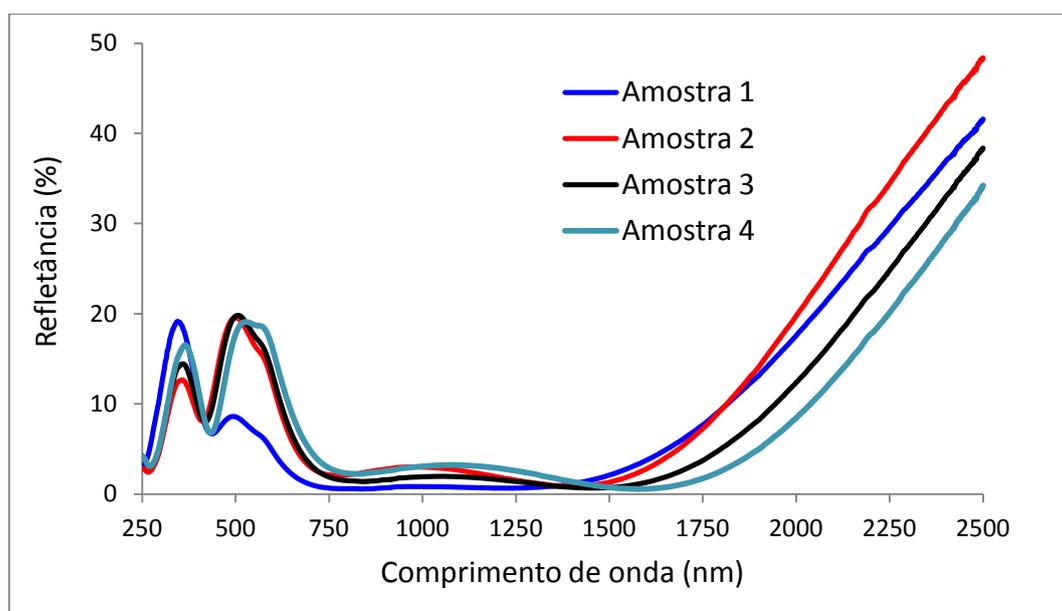


Figura 36 -Refletância medida das amostras 1, 2, 3 e 4.

Através da observação do gráfico da figura 36 pode verificar-se que entre 450 e 750 nm as amostras 2, 3 e 4 apresentam uma refletância superior à da amostra 1.

Na tabela 10 indica-se o valor da emissividade medida para cada uma das amostras e o respetivo coeficiente de absorção obtido.

Tabela 10 - Emissividade medida para cada uma das amostras e o valor do coeficiente de absorção obtido para cada uma das amostras em percentagem.

Amostra	1	2	3	4
Emissividade inicial (%)	8	8	8	9
Coeficiente de absorção inicial (%)	95,50	92,02	92,53	92,07

Tal como a amostra 1, as amostras 2, 3 e 4 foram sujeitas a um teste de degradação, sempre com o intuito de prever o comportamento de envelhecimento destes revestimentos para garantir o seu funcionamento por 25 anos. A degradação das amostras por oxidação foi testada à temperatura de 278 °C ao ar e também foram avaliadas depois de 150, 300 e 600 h de tratamento térmico.

Na figura 37 está representado graficamente refletância medida das amostras 1 e 2 antes e após 600 h de tratamento térmico e na figura 38 está representado a refletância medida antes e depois de 600 h de tratamento térmico das amostras 3 e 4. Optou-se por representar esta informação em dois gráficos para que fosse mais clara a sua interpretação.

Através da observação dos gráficos destas figuras conclui-se que a amostra que sobre uma maior alteração na refletância depois de 600 h de tratamento térmico é a amostra 4.

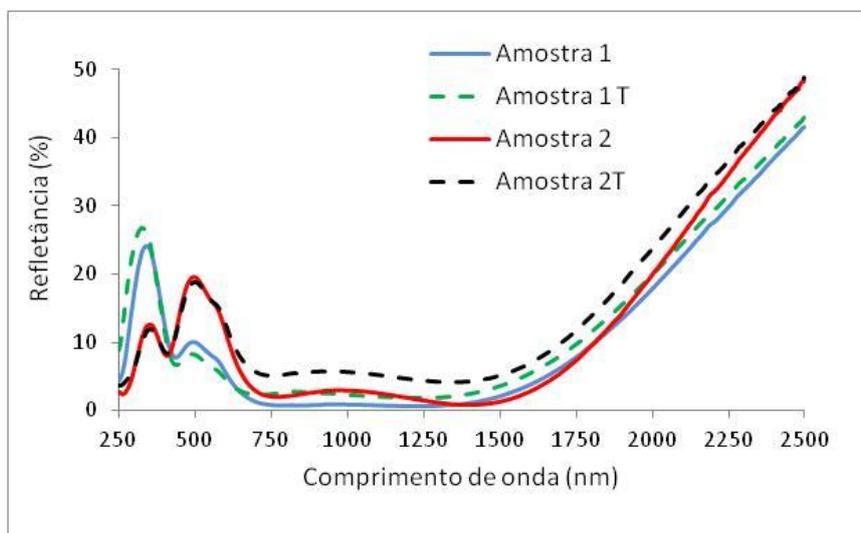


Figura 37 - Refletância medida antes e depois de 600 h do tratamento térmico para as amostras 1 e 2.

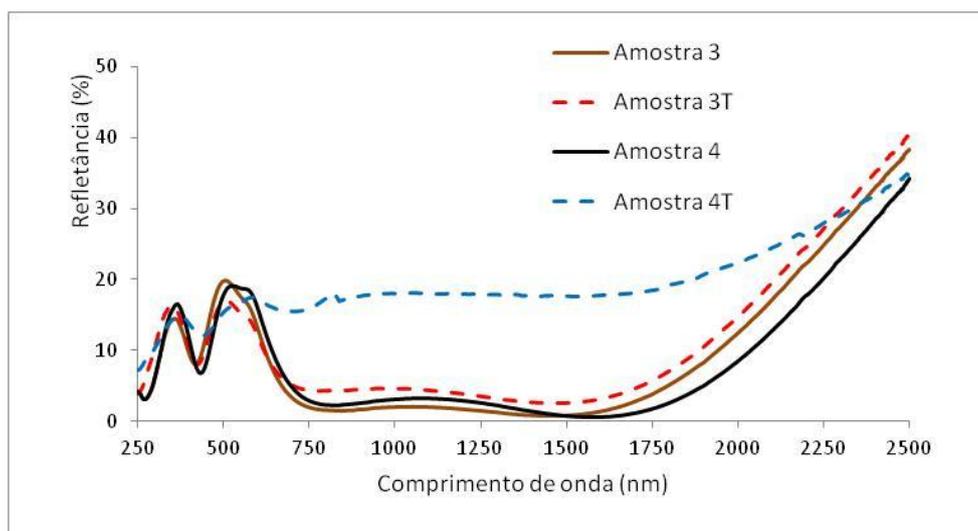


Figura 38 - Refletância medida antes e depois de 600 h de tratamento térmico das amostras 3 e 4.

Na tabela 11 apresenta-se a emissividade de cada uma das amostras e o coeficiente de absorção inicial e ao longo do tratamento térmico, bem como a emissividade de cada uma delas no fim do referido tratamento.

Tabela 11 - Valores da emissividade de cada uma das amostras e respectivos coeficientes de absorção inicial e durante o tratamento térmico a 278 °C e emissividade no fim do respectivo tratamento.

Amostra		1	2	3	4
Emissividade inicial (%)		8	8	8	9
Coeficiente de absorção (%)	Inicial	95,50	92,02	92,53	92,07
	Após 150 h	95,40	91,12	92,40	90,12
	Após 300 h	95,23	90,82	92,09	87,17
	Após 600 h	95,11	90,26	91,61	83,18
Emissividade após 600 h (%)		9	10	10	18

Com o intuito de observar com mais clareza e rapidez a variação do coeficiente de absorção das amostras ao longo do tratamento térmico a 278 °C, representou-se graficamente para cada uma das amostras o coeficiente de absorção ao longo do tratamento térmico. O resultado está apresentado na figura 39.

Analisando os dados apresentados na tabela 11 e o gráfico da figura 39 verifica-se que ao fim de 600 h de tratamento térmico a 278 °C, a amostra que sofreu uma maior variação do coeficiente de absorção foi a amostra 4 e a que sofreu uma menor variação foi a amostra 1 seguida da amostra 3. Tal resultado era esperado após a análise dos gráficos das figuras 37 e 38. No que diz respeito à emissividade, após o tratamento térmico a amostra que sofreu uma maior variação foi a 4 e a que sofreu uma menor variação foi a 1.

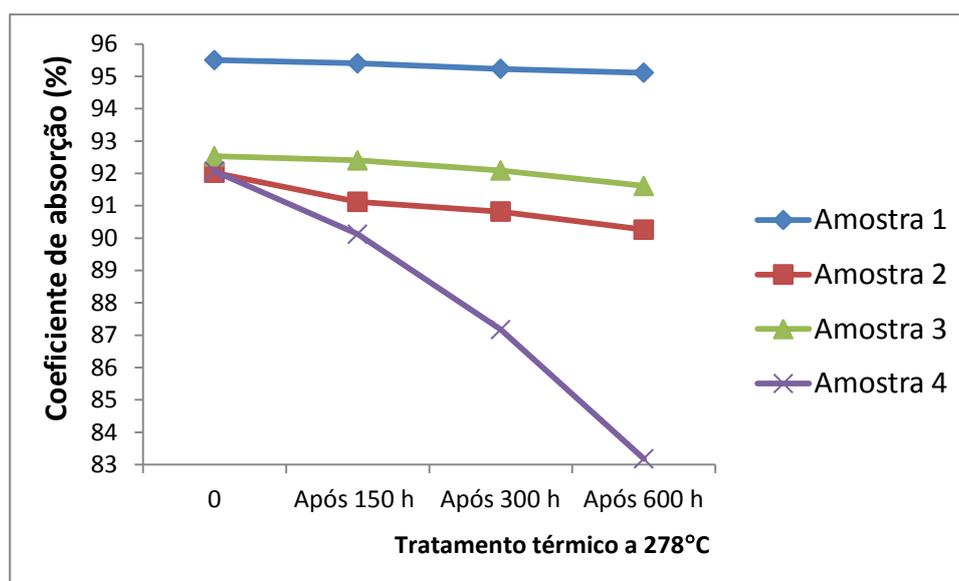


Figura 39 - Variação do coeficiente de absorção ao longo do tratamento térmico a 278 °C para as diferentes amostras

Na tabela 12 apresenta-se a variação do coeficiente de absorção, a variação da emissividade das amostras 1, 2, 3 e 4. Estes valores foram determinados de acordo com os valores apresentados na tabela 11. Na tabela 12 também se apresenta o PC, sendo que este foi determinado a partir da equação 5.7.

Tabela 12 - Variação do coeficiente de absorção, variação da emissividade e valor obtido para o critério de desempenho para as amostras 1, 2, 3 e 4.

Amostra	1	2	3	4
Variação do coeficiente de absorção ( $\Delta\alpha_s$ ) (%)	0,39	1,76	0,92	8,89
Variação da emissividade ( $\Delta\varepsilon$ ) (%)	1	2	2	8
Critério de desempenho (PC)	0,009	0,028	0,019	0,129

Analisando os valores obtidos para o critério de desempenho apresentado na tabela 12 para as quatro amostras conclui-se que todas as amostras passam no teste de degradação, com exceção da amostra 4, que apresenta um PC muito superior a 0,05, indicando que esta amostra não poderá ser um revestimento de um painel foto térmico pois o seu funcionamento para 25 anos estará comprometido.



## Capítulo 8 – Conclusões

---

O trabalho aqui apresentado teve como principal objetivo o desenvolvimento e otimização de um sistema de multicamadas para absorção seletiva da luz solar para uma aplicação de aquecimento de água para uso doméstico. Para isso, prepararam-se revestimentos das camadas individuais de  $\text{TiAlN}_x$ ,  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e  $\text{SiO}_2$  com diferentes condições de deposição. As duas primeiras camadas foram depositadas por pulverização catódica em magnetrão e a última por deposição química de vapores (CVD). Em seguida, realizou-se a caracterização ótica destas camadas individuais por medidas de transmitância e refletância para efetuar o respectivo cálculo das constantes óticas, com o auxílio do software SCOUT. A partir das medidas de refletância e transmitância das camadas dos nitretos e dos oxinitretos conclui-se que os nitretos têm uma maior refletância, enquanto os oxinitretos têm uma maior transmitância.

Por fim, e utilizando as constantes óticas das camadas individuais determinadas, efetuou-se a deposição da multicamada, de acordo com as espessuras e parâmetros considerados na simulação. Deste modo, as espessuras obtidas para a amostra 1 foram de 65 nm para a camada de  $\text{TiAlN}_x$ , de 51 nm para a camada de  $\text{TiAlN}_x\text{O}_y$  e 100 nm para a de  $\text{SiO}_2$ .

Esta amostra revelou um coeficiente de absorção solar de 95,5% e uma emissividade de 8%.

A amostra foi sujeita a um tratamento térmico por forma a acelerar o seu desgaste e testar o seu desempenho e assim poder garantir o seu bom funcionamento durante 25 anos. Deste modo, e de acordo com a referência [27], o revestimento foi sujeito a um tratamento térmico de 600 h a 278°C. Depois do mesmo, o coeficiente de absorção diminuiu 0,39% e a emissividade aumentou 1%. Pelo que o critério de desempenho obtido foi de 0,009, bastante inferior a 0,05 definido no trabalho de referência [27] para garantir um bom desempenho durante 25 anos.

As propriedades estruturais dos filmes foram estudadas através da Difração de Raio-X (XRD). Através desta técnica e analisando os padrões de difração conclui-se que a amostra de  $\text{TiAlN}_x$  é cristalina e que os picos de difração apresentados são

correspondentes a planos cristalinos de uma estrutura tipo NaCl, com uma rede cristalina cúbica de faces centradas (fcc), típica do TiAlN. Pelo contrário, a amostra de TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> é amorfa devido à ausência de picos.

As amostras de TiAlN<sub>x</sub> e de TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> foram também estudadas através do efeito de Raman, analisando o espectro obtido identificou-se a presença do modo acústico do TiAlN<sub>x</sub> a aproximadamente 250 cm<sup>-1</sup>, o qual está relacionado com as vibrações do ião Ti e a presença do modo ótico do TiN a 566 cm<sup>-1</sup> relacionado com as vibrações do ião N. Neste espectro não foi possível detetar a presença de TiO<sub>2</sub>, AlO e AlN nos filmes analisados.

Através da técnica TOF-ERDA detetou-se e determinou-se a distribuição em profundidade dos vários elementos constituintes da amostra 1, deste modo conclui-se que a concentração atômica em percentagem em função da profundidade está de acordo com o esperado para a maioria das camadas da amostra 1. No entanto, na camada anti refletora seria de esperar uma maior percentagem de oxigénio e na camada de TiAlN<sub>x</sub> era de todo inesperado a presença de oxigénio. Também se analisou a amostra 1 depois do tratamento térmico através desta técnica concluindo-se que a percentagem atômica de oxigénio aumentou na sua generalidade nas três camadas resultante da oxidação das mesmas.

Este trabalho teve também o objetivo de estudar a influência do número de camadas, mantendo a espessura total, na resistência à corrosão dos revestimentos para absorção seletiva da luz solar, pelo que foram produzidas multicamadas, do tipo (TiAlN<sub>x</sub>/TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)<sub>n</sub>/SiO<sub>2</sub> (n inteiro de 1 a 5) tendo por base as espessuras de TiAlN<sub>x</sub> e de TiAlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> da amostra 1.

Para estas três novas amostras foi medida a sua refletância e concluiu-se que no intervalo de 450 e 750 nm as amostras 2, 3 e 4 apresentam uma refletância superior à da amostra 1. Para as mesmas determinou-se também o seu coeficiente de absorção e concluiu-se que este era menor que o da amostra 1.

Estas amostras foram também sujeitas a um tratamento térmico por forma a acelerar o seu desgaste e testar o seu desempenho e assim poder garantir o seu bom funcionamento durante 25 anos. Assim, estas foram sujeitas a um tratamento térmico de 150, 300 e 600 h a 278°C. Depois do referido tratamento, o coeficiente de absorção das

três amostras diminuiu, sendo que o da amostra 4 apresentou uma maior variação e a que apresentou menor variação foi a amostra 3. No que diz respeito à emissividade, esta aumentou nas três amostras, sendo que este aumento foi mais significativo na amostra 4. Para cada uma das três amostras também se calculou o critério de desempenho, concluindo-se que todas as amostras passam no teste, com exceção da amostra 4 que apresenta um valor muito superior a 0,05, ou seja, das quatro amostras produzidas a única que não garantiria um bom funcionamento durante 25 anos seria a amostra 4.

Através da análise dos valores do coeficiente de absorção e de emissividade de cada uma das quatro amostras e apesar das amostras 2 e 3 terem passado no teste de degradação, a amostra que seria mais eficiente para um revestimento de absorção solar seria a amostra 1. Esta amostra apresentou um valor do coeficiente de absorção superior às restantes amostras e uma variação do mesmo menor do que as restantes depois do tratamento térmico. O facto de nas amostras 2, 3 e 4 as camadas de  $TiAlN_x$  e de  $TiAlN_xO_y$  terem espessuras mais reduzidas logo tempos de deposição mais curtos do que na amostra 1, originou uma oxidação mais rápida das mesmas. Esta situação é particularmente visível na amostra 4.



# Referências Bibliográficas

---

- [1] [www.meteo.pt/pt](http://www.meteo.pt/pt) (março 2012)
- [2] Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, Radiação Solar, Notícia Explicativa I.3, Atlas do Ambiente Secretaria de Estado do Ambiente e Recursos Naturais Lisboa, 1988
- [3] ASTM G173-03
- [4] Hummel, Rolf E., Understand Materials Science, Second Edition, Springer, 2004
- [5] Proclira, Clima e Ambiente Modulo 3, Ciência. Inovação 2010, 2007
- [6] <http://www.novacon.com.br/base2.htm> (março 2012)
- [7] [http://alfaconnection.net/pag\\_avsf/luz0802.htm](http://alfaconnection.net/pag_avsf/luz0802.htm) (março 2012)
- [8] K. Soteris, Solar energy engineering : processes and systems / Soteris Kalogirou, First Edition, Elsevier Inc 2009
- [9] C. E. Kennedy, Review og Mid-to-High- Temperature Solar Selective Absorber Materials, National Renewable Energy Laboratory, 2002
- [10] Norton, B., (2006 May/June) Anatomy of a solar collector: Developments in Materials, Components and Efficiency Improvements in Solar Thermal Collector Systems. 7 (3), 32-35.
- [11] L. Rebouta, A. Pitães, M. Andritschky, P. Capela, M.F. Cerqueira, A. Matilainen, K. Pischow, Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO<sub>2</sub> absorber for solar selective applications, Surf. Coat. Technol., in print.
- [12] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials, Springer, 2004
- [13] <http://www.pvdcoatings.org/> (outubro 2011)
- [14] [http://www.engineerlive.com/Design-Engineer/Materials\\_Processes/Magnetron\\_sputtering\\_cathodes/18921/](http://www.engineerlive.com/Design-Engineer/Materials_Processes/Magnetron_sputtering_cathodes/18921/) (outubro 2011)

- [15] [www.aloha.airliquide.com](http://www.aloha.airliquide.com) (janeiro 2012)
- [16] P. Nostell, Preparation and Optical Characterisation of Antireflection Coatings and Reflector Materials for Solar Energy Systems, Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in Solid State Physics presented at Uppsala University in 2000.
- [17] W. Theiss, in: M. Theiss (Ed.), SCOUT Thin Film Analysis Software Handbook, Hard-and Software, Aachen, Germany (<http://www.mtheiss.com>).
- [18] S. ZHAO, Spectrally Selective Solar Absorbing Coatings Prepared by dc Magnetron Sputtering, Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy presented at Uppsala University in 2007.
- [19] D. Mergel, Z. Qiao, J. Appl. Phys. 35 (2002) 794-801.
- [20] S.K. O'Leary, S.R. Johnson and P.K. Lim, J. Appl. Phys. 82 (1997) 3334.
- [21] C. Tavares, Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiALN/Mo, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2002.
- [22] A. Padilha, Materiais de Engenharia Microestrutura e propriedades, Hemus, 2000.
- [23] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File of the International Center for Diffraction Data, PDF-ICDD cards.
- [24] J. Ferraro, K. Nakamoto, C. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, 2002.
- [25] N. Alinger, M. Cava, D. Jongh, C. Johnson, N. Lebel, C. Stevens, Química Orgânica, Livros Técnicos e Científicos, 1976
- [26] Z. Siketic, I. B. Radovic, M. Jaksic, Quantitative analysis of hydrogen in thin films using Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis, Thin solid Films, 2617-2622 (2010) 518.
- [27] M. Kohl, M. Heck, S. Brunold, U. Frei and B. Carlsson, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 275.
- [28] IEA SHC Programme, Recommended Qualification Test Procedure for Solar Absorber Surface Durability, 2004.