



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Duarte Nuno Ferreira Dias

Desenvolvimento de sistemas óticos baseados  
em multicamada cerâmico/metal para  
aplicações de absorção da radiação solar





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Duarte Nuno Ferreira Dias

Desenvolvimento de sistemas óticos baseados  
em multicamada cerâmico/metal para  
aplicações de absorção da radiação solar

Dissertação de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor Luís Rebouta

## **DECLARAÇÃO**

Nome: Duarte Nuno Ferreira Dias

Endereço eletrónico: a58689@alunos.uminho.pt

Telefone: 914551812

Número do Bilhete de Identidade: 13892755

Título dissertação / Tese: Desenvolvimento de sistemas óticos baseados em multicamada cerâmico/metal para aplicações de absorção da radiação solar

Orientador: Professor Doutor Luís Manuel Fernandes Rebouta

Ano de conclusão: 2014

Designação do Mestrado ou do Ramo de conhecimento do Doutoramento:

Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

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

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

***Aos meus pais...***



## Agradecimentos

Ao longo deste projeto tive a felicidade de poder contar com várias pessoas que contribuíram de forma muito positiva para que a realização do mesmo se tornasse possível. Humildemente reconheço que sem esse conjunto de pessoas esta tarefa seria muito mais difícil de realizar, e, por isso, aqui deixo o meu sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, e como não poderia deixar de ser, ao meu orientador, Doutor Luís Rebouta. Pela possibilidade dada de ingressar neste trabalho, pela incansável ajuda, por fomentar o espírito crítico e a procura constante pelo enriquecimento da tese a nível científico, e acima de tudo, por ao longo deste ano ter sido um amigo com quem sempre pude contar. Em todos os momentos de discussão científica, sempre procurou explicar de forma clara todos os conceitos, facilitando assim a minha aprendizagem.

Aos técnicos da Escola de Ciências da Universidade do Minho, César e Adão, pelo suporte técnico e por se mostrarem sempre dispostos a ajudar.

À empresa SAVO SOLAR pelo apoio financeiro e disponibilidade em realizar algumas das caraterizações nas suas instalações.

À UPTEC, Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto, e em especial à Doutora Natércia, pela cedência do espectrofotómetro sempre que solicitado, e pela amabilidade com que sempre me recebeu.

À empresa Irida – Advanced Solutions for Science pela disponibilidade em efetuar a medição da rugosidade do substrato utilizado.

À Maria Benelmekki pela disponibilidade para realizar e ajudar na análise do XPS.

Aos meus pais e ao meu irmão, Paulo, que para além de terem sido um suporte ao longo da caminhada académica, foram a principal fonte de motivação, e a central razão para eu ter atingido este objetivo.

Aos meus amigos, aqueles que conheci durante o percurso universitário e aqueles que já trazia na bagagem com tantas e tão boas memórias, companheiros das melhores e também das mais complicadas situações. Aqueles que estiveram sempre do meu lado e constituíram assim uma fonte de força para que nunca desanimasse.

A todos eles, o meu muito obrigado!



## Resumo

Devido a apresentar resultados apreciáveis, assiste-se cada vez mais a uma forte aposta em sistemas de energia solar concentrada. Este método, que utiliza o sol como fonte de energia, pode tornar-se uma ajuda para a Humanidade como alternativa aos combustíveis fósseis.

Ao longo deste projeto, foram processados e caracterizados sistemas óticos que têm como finalidade atuarem como conversores fototérmicos, transformando a energia solar em energia térmica, que mais tarde será transformada em energia elétrica, sendo depois introduzida na rede.

O sistema ótico estudado é constituído por uma camada de tungsténio, duas camadas de um compósito cerâmico metal do tipo  $\text{AlSiO}_x\text{:W}$  com diferente fração em volume do tungsténio e uma camada de óxido de AlSi. A camada de tungsténio funciona como reflector na região dos infravermelhos e a camada de  $\text{AlSiO}_x$  como antireflector. As camadas de  $\text{AlSiO}_x\text{:W}$  têm a função de absorver a radiação solar, tanto através da sua absorção intrínseca como por efeito de interferência.

Todas as amostras foram produzidas por pulverização catódica reativa com magnetron. Numa primeira fase, procedeu-se à deposição de camadas simples para conhecer as suas propriedades óticas (através da refletância e transmitância) e para a sua caracterização.

Efetou-se a caracterização estrutural, morfológica e química das amostras através das técnicas de Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV), Espectroscopia de raios-X (EDX), Espectroscopia de fotoelectrões por raios-X (XPS) e Difração de raios-X (DRX). A emissividade foi medida recorrendo a um emissómetro e a um espectrofotómetro de infravermelhos e os testes de longevidade foram realizados dentro de fornos (um em vácuo e outro ao ar).

Com sucesso desenvolveram-se sistemas com absorção solar até 96% e estáveis após os testes de longevidade (sem perder as suas propriedades). Quanto à emissividade os resultados não foram tão promissores, tendo sido atingido 8% a 100°C e 11% a 400°C.



## Abstract

*Development of optical systems based in ceramic/metal multilayer for absorption of solar radiation applications*

Concentrating solar power has grown in last decade due to its good results. This method, using sun as main source of energy, can help Humanity to become less dependent of fossil fuels.

Throughout this project, optical systems were processed and characterized. These systems act as photothermal converters, transforming solar energy into thermal energy which is then transformed in electric energy, being introduced in the network.

The optical system consists of a tungsten layer, two layers of a ceramic metal composite of  $\text{AlSiO}_x\text{:W}$  (with different volume fraction of tungsten) and an oxide layer of  $\text{AlSiO}_x$ . Tungsten layer works as a backreflector in IR wavelength region and  $\text{AlSiO}_x$  as an antireflector.  $\text{AlSiO}_x\text{:W}$  layers have the function to absorb solar radiation, both by their intrinsic absorption and the interference effect.

All samples were produced by reactive magnetron sputtering. Firstly, it was necessary to produce simple layers to know its optical properties (measured through optical reflectance and transmittance) and to realize some characterizations.

The samples were subjected to structural, morphological and chemical characterizations, which were performed using Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD) methods. Emissivity was measured using an emissometer and durability tests were with thermal annealing (in vacuum at 580 °C and in air at 400 °C).

Successfully were developed systems with solar absorption until 96% and stable after durability tests (without losing their properties). With respect to emissivity, results were not so promising, reaching 8% at 100°C and 11% at 400°C.



## Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Símbolos .....	xvii
Abreviaturas e acrónimos.....	xviii
Motivação.....	1
Objetivos .....	3
Capítulo 1 .....	5
1.1 Estado de arte.....	7
1.1.1. Energia solar concentrada .....	7
1.1.2. Seletividade espectral.....	8
1.1.3. Compósitos metal-dielétrico .....	10
1.1.4. Absorvedores solares para altas temperaturas .....	11
1.1.5. Funcionamento .....	13
1.1.6. Mercado atual .....	14
1.2. Propriedades óticas.....	15
1.2.1. Constantes óticas .....	15
1.2.2. Constante dielétrica .....	17
1.2.3. Coeficiente de absorção solar .....	17
1.2.4. Emissão térmica.....	18
1.2.4.1. Corpo negro .....	18
1.2.4.2. Emissividade .....	19
Capítulo 2 .....	21
2.1. Processamento .....	23
2.1.1. Pulverização Catódica Reativa.....	23
2.2. Caraterização ótica.....	25
2.2.1. Espectrofotometria .....	27
2.2.2. Medição da emissividade.....	28

2.3. Caracterização estrutural, morfológica e química .....	29
2.3.1. Microscopia eletrónica de varrimento .....	29
2.3.2. Microanálise de energias por dispersão de raios-X.....	31
2.3.3. Espectroscopia de fotoeletrões por raios-X .....	32
2.3.4. Difração de raios-X.....	32
2.4. Testes de longevidade .....	34
2.4.1. Teste em vácuo .....	35
2.4.2. Teste em atmosfera oxidativa.....	36
Capítulo 3 .....	37
3.1. Organograma .....	39
3.2. Procedimento experimental .....	39
3.2.1. Sistema ótico.....	40
3.2.2. Pulverização catódica reativa .....	42
Capítulo 4 .....	45
4. Resultados e discussão.....	47
4.1. Tungsténio .....	47
4.2. Camadas intermédias.....	48
4.2.1. Velocidade de rotação 15 rpm .....	48
4.2.2. Velocidade de rotação 6,6 rpm .....	52
4.3. Microanálise de energias por dispersão de raios-X.....	55
4.4. Espectroscopia de fotoeletrões por raios-X .....	58
4.5. Multicamadas.....	62
4.5.1. Curva simulação vs. curva experimental .....	62
4.5.2. Parâmetros de deposição e propriedades das amostras .....	63
4.5.3. Microscopia ótica de varrimento.....	67
4.5.4. Difração de raios-X.....	70
4.5.5. Tratamentos térmicos em atmosfera oxidativa .....	73
4.5.6. Teste da estabilidade térmica em vácuo .....	74

4.5.7. Comparação da refletância antes e após testes de longevidade .....	75
4.6. Comparação da velocidade de rotação durante a deposição .....	77
Capítulo 5 .....	79
5.1. Conclusão .....	81
5.2. Propostas para trabalhos futuros .....	82
Bibliografia .....	85



## Índice de figuras

Figura 1 Representação esquemática do funcionamento do coletor parabólico[5] .....	7
Figura 2 Evolução expectável da quantidade de energia produzida a partir dos coletores parabólicos até 2050 [7] .....	8
Figura 3 Performance espectral de um absorvedor ideal [12] .....	9
Figura 4 Composto metal-dielétrico .....	10
Figura 5 Interferência destrutiva nas camadas intermédias.....	11
Figura 6 Absorvedor Schott [22].....	12
Figura 7 Esquema simplificado da central elétrica e respetivo campo solar [24].....	13
Figura 8 Representação dos diferentes fenómenos que podem ocorrer quando a radiação atinge um corpo .....	15
Figura 9 Esquema representativo da reflexão da radiação .....	16
Figura 10 Comportamento de um corpo negro a diferentes temperaturas.....	19
Figura 11 Representação do processo de deposição física de vapores (PVD) [45] .....	24
Figura 12 Imagem da câmara de deposição utilizada .....	25
Figura 13 Exemplo dos valores de transmitância e refletância apresentados por uma amostra.	26
Figura 14 Exemplo dos valores de índice de refração e coeficiente de extinção apresentados por uma amostra.....	26
Figura 15 Representação esquemática de um espectrofotómetro [48].....	27
Figura 16 Sinais emitidos devido à interação feixe-amostra[49] .....	30
Figura 17 Microscópio eletrónico de varrimento pertencente ao SEMAT/UM [51] .....	31
Figura 18 Difração dos raios-X segundo a lei de Bragg [56] .....	33
Figura 19 Organograma das tarefas a realizar .....	39
Figura 20 Diagrama de fases do aço AISI 304 [61] .....	40
Figura 21 Esquema representativo das diferentes camadas que constituem o sistema ótico ....	41
Figura 22 Transmitância e refletância da camada anti-refletora .....	49
Figura 23 Constantes óticas de camadas com reduzida percentagem de tungsténio .....	51
Figura 24 Constantes óticas de camadas com elevada percentagem de tungsténio .....	51
Figura 25 Constantes óticas de camadas com reduzida percentagem de tungsténio .....	53
Figura 26 Constantes óticas de camadas com elevada percentagem de tungsténio .....	54
Figura 27 Espectro da análise às camadas com intensidade de 750 e 300 mA .....	56
Figura 28 Espectro da análise às camadas com intensidade de 700 e 200 mA .....	56

Figura 29 Espectro da análise às amostras selecionadas para produção das multicamada (velocidade de rotação inferior) .....	57
Figura 30 Espectro do XPS referente ao W 4f.....	59
Figura 31 Espectro do XPS referente ao Al 2p.....	59
Figura 32 Espectro do XPS referente ao Si 2p.....	59
Figura 33 Espectro do XPS referente ao O 1 .....	59
Figura 34 Valores de refletância de uma simulação vs. experimental .....	62
Figura 35 Medidas da refletância da amostra D54f .....	66
Figura 36 Evolução do valor da emissividade para diferentes temperaturas .....	67
Figura 37 Espessuras esperadas na amostra D69.....	68
Figura 38 Micrografia com identificação das diferentes camadas da amostra D54 .....	68
Figura 39 Espessuras esperadas na amostra D69.....	69
Figura 40 Micrografia com identificação das diferentes camadas da amostra D69 .....	69
Figura 41 Difractograma correspondente ao substrato utilizado.....	70
Figura 42 Análise XRD das camadas simples selecionadas.....	71
Figura 43 Análise DRX às amostras multicamada.....	72
Figura 44 Variação do coeficiente de absorção solar das amostras submetidas a testes de envelhecimento .....	73
Figura 45 Variação do coeficiente de absorção solar das amostras submetidas a testes de envelhecimento a vácuo .....	74
Figura 46 Valores de refletância antes e após tratamento térmico à amostra D54f.....	75
Figura 47Valores de refletância antes e após tratamento térmico à amostra D51f.....	76
Figura 48 Análise da refletância da amostra D70 .....	77
Figura 49 Análise da refletância das amostras D54c e D70a .....	78

## Índice de tabelas

Tabela 1 Dimensões dos alvos utilizados.....	42
Tabela 2 Condições de deposição da camada metálica .....	47
Tabela 3 Amostras produzidas e respetivas taxas de deposição .....	50
Tabela 4 Amostras produzidas e respetivas taxas de deposição .....	53
Tabela 5 Energias de raios-X dos diferentes elementos, em keV [73] .....	55

Tabela 6	Quantificação atômica dos elementos nas diferentes amostras produzidas .....	57
Tabela 7	Quantificação atômica dos elementos nas diferentes amostras produzidas .....	58
Tabela 8	Identificação dos picos caraterísticos do W.....	60
Tabela 9	Porcentagem atômica dos diferentes elementos.....	61
Tabela 10	Parâmetros de deposição e principais caraterísticas das amostras multicamada para uma velocidade de deposição de 15 rpm .....	64
Tabela 11	Parâmetros de deposição e principais caraterísticas das amostras multicada para uma velocidade de deposição de 6,6 rpm.....	64
Tabela 12	Amostras multicamada e respetivas emissividades associadas.....	65
Tabela 13	Condições de deposição das amostras estudadas por DRX .....	70



## Símbolos

$\alpha$  – coeficiente de absorção

$\alpha_s$  – coeficiente de absorção solar

$\varepsilon$  – emissividade

$\theta$  – ângulo de incidência

$\lambda$  – comprimento de onda

$\rho_s$  – refletância solar

$\rho_\lambda$  - refletância espectral

$\sigma$  – constante de Stefan Boltzman

$at$  – fração atômica

$c$  – velocidade da luz no vácuo

$d$  – espessura

$E$  – energia irradiada pela superfície de um corpo

$E_a$ - energia de ligação da orbital

$E_b$ - energia emitida por um corpo negro

$E_k$ - energia cinética do fotoeletrão

$i_{\lambda i}$ - radiação solar

$I$  – intensidade

$I_{ab}$ - intensidade absorvida

$I_{bb}$ - emissão de um corpo negro

$I_{ref}$ - intensidade refletida

$I_{trans}$ - intensidade transmitida

$k$  - coeficiente de extinção

$M_\lambda$ - emissão térmica espectral de um corpo negro

$n, n_1$  e  $n_2$  – índices de refração

$T$  – temperatura

$v$  – velocidade

## Abreviaturas e acrónimos

CD – critério de desempenho

CSP – energia solar concentrada (concentrating solar power)

EDS/EDX – energy dispersive X-ray

HTF – heat transfer fluid

PVD – physical vapor deposition

PTC – parabolic trough collector

SEM – scanning electron microscopy

TT – tratamento térmico

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

XRD – X-ray diffraction

*“Ser feliz não é ter uma vida perfeita. Mas usar as lágrimas para irrigar a tolerância. Usar as perdas para refinar a paciência. Usar as falhas para esculpir a serenidade. Usar os obstáculos para abrir as janelas da inteligência”*

Augusto Cury

## Motivação

Ao longo das últimas décadas, o aumento da qualidade de vida acompanhado da utilização em larga escala de aparelhos eletrônicos, fez com que o consumo energético mundial disparasse. O recurso a combustíveis fósseis por forma a produzir energia tem-se revelado insustentável. Estes têm começado a escassear e prevê-se que num futuro próximo venham mesmo a extinguir-se. A procura de formas alternativas para a produção de energia é, então, inadiável.

Como se sabe, a aposta em energias renováveis tem sido cada vez maior devido a estas utilizarem fontes de energia praticamente inesgotáveis. São várias as energias renováveis já exploradas como a solar, eólica, da biomassa, geotérmica, das ondas e das marés e hídrica.

Neste projeto, pretende-se desenvolver um revestimento que possa ser utilizado no aproveitamento da radiação solar através de sistemas de energia solar concentrada (*concentrating solar power* – CSP). Este método, e de modo a que apresente melhores resultados, deve ser aplicado em zonas do globo que possuam um elevado índice de horas de exposição solar anual, como é exemplo disso a zona do mediterrâneo.

Cada vez mais se pretende tornar a produção de energia mais amiga do ambiente com ganhos económicos, ambientais e sociais, de modo a que, numa perspetiva otimista, seja possível num futuro próximo produzir toda a energia necessária sem recorrer a combustíveis fósseis.

Assim, torna-se extremamente aliciante poder fazer parte deste projeto, e contribuir para uma possível melhoria no que ao aproveitamento da energia solar diz respeito, aliando os conhecimentos adquiridos ao longo da formação em Engenharia de Materiais, com a vontade intrínseca de poder contribuir para um futuro melhor.



## Objetivos

O objetivo deste trabalho passa pela produção de sistemas óticos para a conversão fototérmica da radiação solar. Estes sistemas irão ser constituídos por 4 diferentes camadas que serão depositadas sobre aço inoxidável polido.

As amostras em estudo serão produzidas por pulverização catódica reativa por magnetron, uma técnica de deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* – PVD).

Antes de iniciar a produção das amostras multicamada, devem ser estudados quais os parâmetros adequados para obter amostras com um coeficiente de absorção solar mais elevado possível. Para isso, inicialmente serão depositadas camadas individuais sobre vidro, variando certos parâmetros da deposição, como a percentagem de tungsténio adicionada. Com o auxílio do programa SCOUT e através dos espectros de transmitância e refletância serão calculadas as constantes óticas espectrais e espessuras das camadas, permitindo assim determinar a taxa de deposição.

Posteriormente, a partir das constantes óticas das camadas individuais, será simulada a multicamada que satisfaça os requisitos propostos, onde serão definidas a composição e a espessura de cada camada individual. O passo seguinte é a produção dessas multicamadas.

Estas amostras vão ser estudadas e caracterizadas de modo a perceber se cumprem certos requisitos pré-estabelecidos, ou seja, determinar se possuem um coeficiente de absorção solar acima de 95%, uma emissividade abaixo dos 8% (a 400°C) e uma estabilidade térmica e química.



# Capítulo 1

---

## Revisão Bibliográfica



## 1.1 Estado de arte

### 1.1.1. Energia solar concentrada

Num contexto em que é expectável que o custo da energia elétrica produzida através de combustíveis fósseis aumente, os CSP apresentam-se como uma alternativa viável para a produção de energia. De facto, atualmente o potencial do Sol é ainda pouco aproveitado, pois a luz que atinge a superfície terrestre em apenas uma hora, é suficiente para o consumo energético anual, de todo o mundo [1]. Tendo isto em conta, porque é que continuamos a utilizar os combustíveis fósseis como principal fonte de energia?

O Sol define-se então como uma forma de aproveitamento de energia que pode, e deve, ser incrivelmente melhor aproveitada. Existem diferentes formas de produção de energia concentrada, sendo que as mais utilizadas são através de coletores parabólicos (*Parabolic trough collector* – PTC) e de torre de energia. Entre estes, os sistemas com espelhos curvos são os que apresentam uma maior eficiência [2], e por isso, atualmente, dominam o mercado (tendo uma quota de mercado superior a 95%, de entre as diferentes tecnologias de CSP) [3]. Este sistema de aproveitamento da radiação solar tem como princípio básico transformar a energia solar em energia térmica e só depois em energia elétrica, através do vapor de água, levado até uma turbina, a temperatura e pressão elevadas.

O princípio de funcionamento destes, representado na Figura 1, baseia-se na utilização de espelhos curvos que acompanham a trajetória do Sol, sendo colocado um tubo absorvedor no foco, de modo a que toda a radiação incidente no espelho seja redirecionada para o mesmo, aumentando assim a eficiência do sistema [4]. O líquido, ao passar pelo tubo vai transformar-se em vapor a elevadas temperaturas, sendo depois conduzido até à turbina.

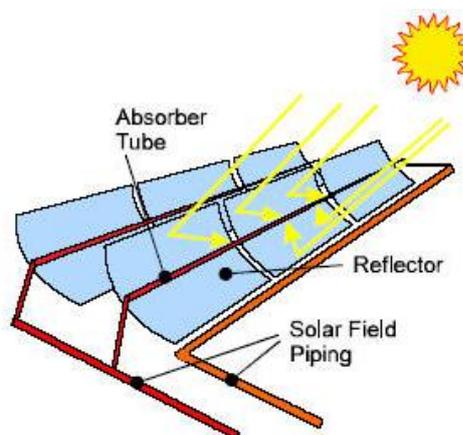


Figura 1 Representação esquemática do funcionamento do coletor parabólico[5]

Esta forma de aproveitamento energético só recentemente começou a ser explorada, contudo espera-se que seja uma das principais fontes de energia num futuro próximo. Na Figura 2 observa-se um gráfico que representa o crescimento expectável desta forma de obter energia até 2050 nas diferentes regiões do globo, sendo que América do Norte e África são as regiões onde se pensa que irá ser gerada maior quantidade de energia através deste método, devido às mesmas serem das regiões do globo com maior índice de horas de Sol por ano. No caso da Europa, a zona privilegiada para aplicação dos coletores parabólicos será a zona mediterrânea, pelo que Portugal poderá também construir no seu território uma central de aproveitamento de energia solar usando esta tecnologia [6].

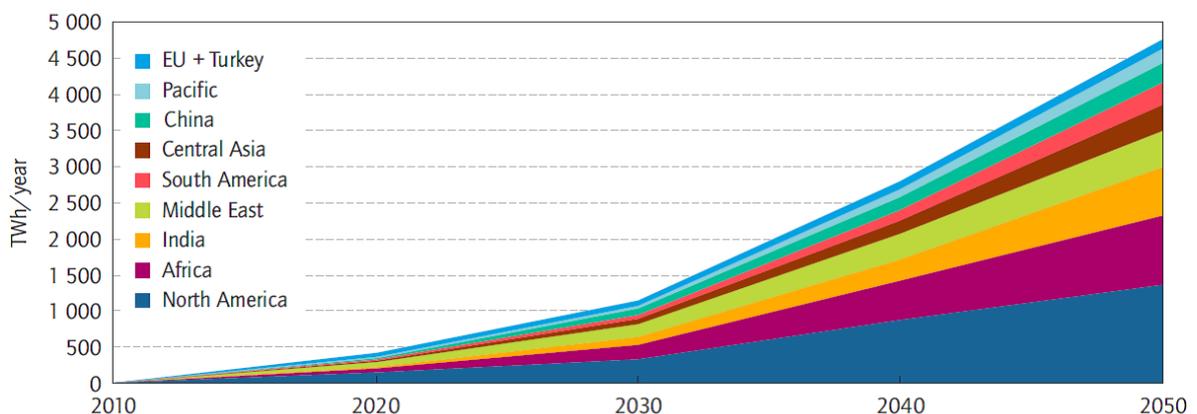


Figura 2 Evolução expectável da quantidade de energia produzida a partir dos coletores parabólicos até 2050 [7]

O consumo elétrico mundial situa-se atualmente nos 20 000 TWh/ano [8]. A previsão indicada na figura acima, a revelar-se correta (e tendo em conta que o consumo energético irá continuar a aumentar), indica que num futuro próximo irá conseguir-se produzir, só através de coletores parabólicos, 11,3% das necessidades energéticas [9], reduzindo assim a dependência dos combustíveis fósseis na sociedade atual.

### 1.1.2. Seletividade espectral

O sistema desenvolvido deve atuar para que possua seletividade espectral, de modo a atingir valores mais elevados de absorção solar. Assim, os requisitos são de possuir baixa refletância na região do visível e infravermelho próximo, ou seja, uma absorção elevada da radiação solar. Como descrito na Figura 3, os valores de absorção (verde tracejado) têm de ser

elevados até comprimentos de onda de aproximadamente 2000 nm, que acompanha a região onde a intensidade da radiação solar é mais elevada (linha azul). Para comprimentos de onda superiores, pretende-se que os sistemas apresentem um comportamento oposto, ou seja, a absorção deve ser mínima, pois a intensidade da radiação solar diminui drasticamente. Outro fator deve-se à emissão de radiação térmica estar na região de comprimentos de onda acima dos 2000 nm (para as temperaturas de utilização requeridas), e, se a absorção do sistema continuar elevada, dá origem a intensidade de emissões elevadas e, conseqüentemente, a perdas térmicas mais relevantes [10][11]. Na Figura 3 o comportamento do corpo negro está representado com linha vermelha, mostrando a zona de emissão da radiação térmica do corpo negro a 450°C.

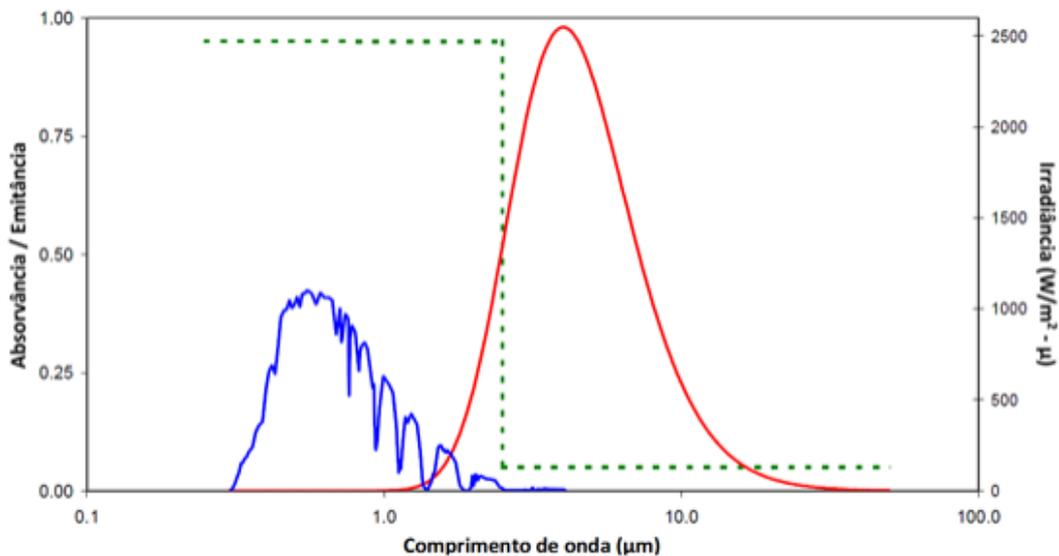


Figura 3 Performance espectral de um absorvedor ideal [12]

A transição de absorção máxima para absorção mínima deve ocorrer para um comprimento de onda que fique antes do pico de emissão do corpo negro, que dependerá da temperatura de funcionamento do sistema. O absorvedor deve ser desenvolvido de acordo com estes pressupostos supracitados.

Apesar de existirem diferentes tipos de absorvedores, dependendo do número de camadas que apresentam, morfologia e principais características, os mais utilizados (e que serão fruto de investigação neste trabalho) são os compósitos metal-dielétrico, também conhecidos por *cermet*.

### 1.1.3. Compósitos metal-dielétrico

Os sistemas óticos baseados em compósitos metal-dielétrico, devido a serem os absorvedores que apresentam melhores resultados apresentados na literatura têm sofrido um forte desenvolvimento. Constituídos por pelo menos 4 camadas, pretende-se que cada uma delas execute uma função distinta, para que deste modo, o conjunto apresentar os resultados desejados [12].

Na Figura 4 encontra-se esquematizado um sistema *cermet* com gradiente da fração de partículas metálicas presente nas camadas intermédias.

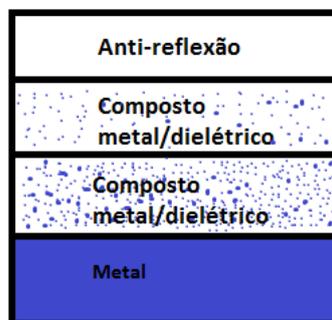


Figura 4 Composto metal-dielétrico

A camada inferior é totalmente metálica devido aos metais serem bons condutores elétricos. A camada superficial deve apresentar um comportamento anti refletor, de modo a deixar passar a maior quantidade de luz solar possível. A camada *cermet* estará então situada entre o refletor de IV (camada metálica) e o anti refletor (camada cerâmica) [13].

As duas camadas intermédias terão um papel determinante, e por isso, serão as que necessitarão de maior estudo para que seja possível a realização deste projeto. Com as mesmas pretende-se promover a seletividade espectral, obedecendo aos critérios de absorção citados no tópico anterior.

Como vimos, especialmente entre os 500 e os 1500 nm a absorção deve ser máxima, e isso é conseguido com os fenómenos de interferência destrutiva a ocorrerem entre as duas camadas. Na Figura 5 está esquematizado esse fenómeno destrutivo.

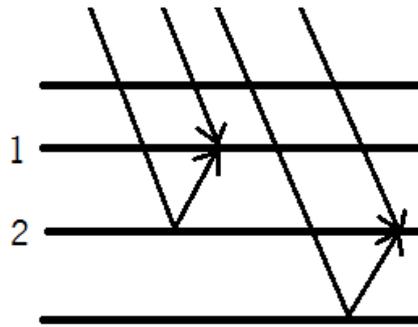


Figura 5 Interferência destrutiva nas camadas intermédias

Se a espessura ótica de uma camada for de  $\lambda/4$ , então a radiação refletida por exemplo na interface 2, estará em oposição de fase quando atinge a interface 1. Deste modo ocorrerá a interferência destrutiva.

A equação 1 que nos permite determinar os parâmetros ideais é:

$$n \times d = \frac{\lambda}{4} \text{ (equação 1)}$$

Em que  $n$  é o índice de refração,  $d$  a espessura da camada e  $\lambda$  o comprimento de onda. Para os comprimentos de onda em que se verificar esta igualdade, ocorrerá interferência destrutiva e a absorção da radiação para o comprimento de onda em questão será total.

A seletividade espectral pode ser otimizada alterando os elementos constituintes, as espessuras, a concentração de partículas, bem como o seu tamanho, forma ou orientação. A presença de nanopartículas metálicas faz aumentar a absorção da luz [14].

#### 1.1.4. Absorvedores solares para altas temperaturas

Os absorvedores solares podem ser divididos através das temperaturas às quais podem operar, por isso existem os que operam a baixa temperatura ( $T < 80^\circ\text{C}$ ), média temperatura (entre os  $80$  e os  $250^\circ\text{C}$ ) e elevada temperatura (acima de  $250^\circ\text{C}$ ) [15]. Este trabalho pretende desenvolver absorvedores que operem a elevadas temperaturas pois é sabido que a eficiência das centrais térmicas que produzem eletricidade aumenta com o aumento da temperatura de trabalho [16]. Apesar de muitos revestimentos suportarem elevadas temperaturas, a maior parte ainda não está disponível para aplicação em grande escala devido aos custos que acarreta.

O estudo relativo às temperaturas de funcionamento dos absorvedores é de elevada importância pois o aumento da temperatura leva a um aumento exponencial de fenómenos como a oxidação, difusão de átomos ou até transformação de fases [17], fenómenos que por si só tem uma grande influência no desempenho das amostras.

A degradação dos sistemas pode ser acelerada quando expostos a atmosferas agressivas, como é o caso do meio que nos rodeia (ar). De forma a evitar essa degradação, o tubo deve estar em vácuo. No entanto, e apesar de os absorvedores estarem em vácuo, é importante analisar a resposta dos mesmos quando estão sujeitos ao ar, visto que será um bom indicador da qualidade dos mesmos.

Quando aplicados nos tubos em vácuo, a temperatura dos revestimentos pode superar mesmo os 400°C levando a perdas térmicas [18]. É então de elevada importância efetuar a análise dos mesmos a elevadas temperaturas, por forma a termos a certeza que os absorvedores se degradam o menos possível, ou seja, possuam um tempo de vida o mais longo possível. Desta forma, é dada uma importante contribuição para que o dinheiro investido inicialmente tenha retorno, pois se os materiais durarem mais tempo não serão necessárias operações de reparação/substituição dos materiais tão periodicamente.

Na Figura 6 pode ser visto um absorvedor onde se distingue a zona revestida (tubo preto) que está em vácuo, sendo envolvido por vidro. A necessidade de colocar o absorvedor em vácuo tem como finalidade a proteção do mesmo contra a oxidação e permitir que haja redução de perdas térmicas. As diferenças dos coeficientes de expansão térmica entre o aço e o vidro requerem especial atenção pois pode ocorrer a degradação do filme (e até delaminação das camadas, uma vez que também possuem diferentes coeficientes de expansão entre si) [19]. No interior do tubo passa um fluido para que ocorra transferência de energia, em inglês *Heat Transfer Fluid – HTF* [20][21].



Figura 6 Absorvedor Schott [22]

### 1.1.5. Funcionamento

A forma de obtenção de energia aqui apresentada, através de coletores parabólicos, revela-se atualmente como sendo a que mais provas dá da sua viabilidade e a que apresenta um custo de aplicação em larga escala menor [23].

No entanto, este necessita de um complexo sistema por forma a ocorrer o aproveitamento da radiação solar, pelo que só é viável quando aplicado em larga escala, contrariamente aos painéis fotovoltaicos por exemplo, que podem ser aplicados em cada moradia. Na Figura 7 encontra-se um esquema simplificado da central elétrica.

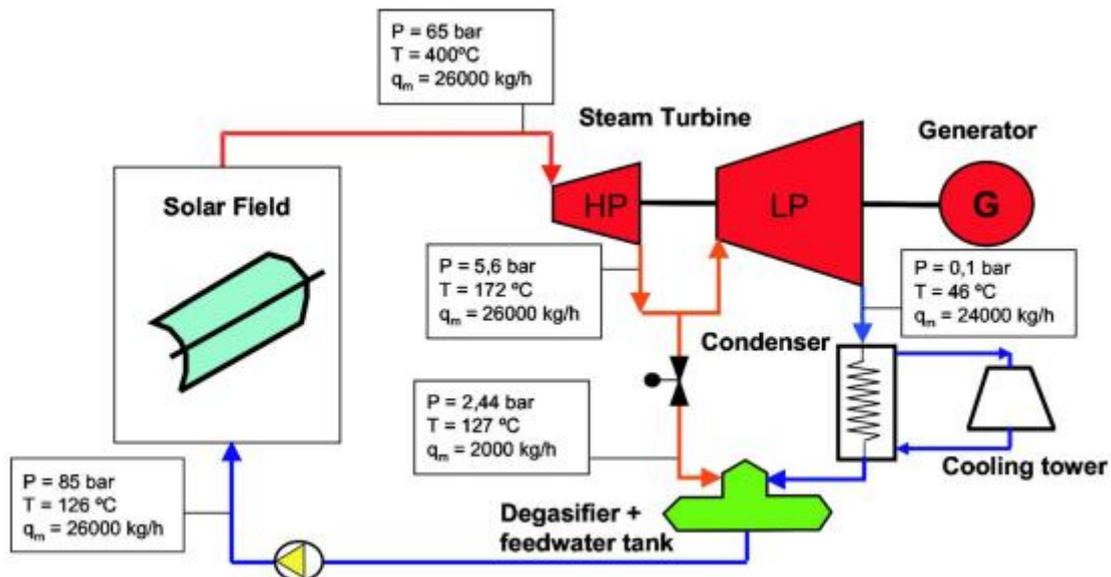


Figura 7 Esquema simplificado da central elétrica e respetivo campo solar [24]

Na imagem apresentada consegue ver-se o ciclo que o fluido irá sofrer de forma cíclica. Após a passagem no denominado campo solar, o fluido vai atingir elevadas temperaturas (aproximadamente  $400 \text{ °C}$ ) e chegará às turbinas na fase de vapor (utilizando o gerador para transformar a energia térmica em energia elétrica). O fluido quando passa nesta zona já reduziu drasticamente a sua temperatura (voltando ao estado líquido) e vai ainda passar por um sistema híbrido ou por uma torre de arrefecimento (sendo que o primeiro é o mais comum), dando assim início a um novo ciclo [25].

### 1.1.6. Mercado atual

Apesar do elevado investimento inicial, devido em grande parte à construção do campo solar, usualmente de grandes dimensões [24], cada vez mais diferentes países estão a investir nesta solução para a produção de energia limpa devido à eficiência considerável que os sistemas apresentam. Um dos exemplos mais recentes vem de Abu Dhabi, capital dos Emirados Árabes Unidos, que instalou cerca de 260 mil espelhos na que é considerada a maior central elétrica do mundo [26].

As empresas que produzem tubos coletores têm, naturalmente, crescido em número e volume de negócios, havendo também uma cada vez maior competitividade. De entre as empresas que se encontram no mercado, uma das que mais se destaca é a *Schott* que apresenta atualmente 3 distintos modelos de absorvedores da radiação solar.

Entre eles, o modelo *SCHOTT PTR@70*, é considerado pela empresa como o melhor na classe dos revestimentos absorvedores, possuindo uma absorção solar superior a 95,5% e uma emissividade inferior a 9,5% a 400 °C [27].

Devido a não ser uma tecnologia amadurecida, os custos associados a esta forma de obtenção de energia são ainda muito elevados. No entanto, e como pode ser visto em [28], o custo da produção de energia pode facilmente reduzir, diminuindo até abaixo dos 0,10 €/kWh. Assim, esta tecnologia pode tornar-se ainda mais competitiva e económica, fixando-se esta previsão de valor abaixo do preço da energia consumida em Portugal atualmente [29].

A eficiência destes sistemas encontra-se entre os 15% e 22%, um valor mais elevado do que o dos convencionais painéis fotovoltaicos [30].

Atualmente já existem mais de 50 centrais elétricas com coletores parabólicos construídas (ou em fase de construção) pelo mundo fora [31], e ainda mais em fase de planeamento.

## 1.2. Propriedades óticas

### 1.2.1. Constantes óticas

A energia que incide sobre um corpo vai interferir com o mesmo, resultando daí um conjunto de fenómenos óticos. A energia incidente, neste caso sob a forma de radiação solar, devido a existir alteração do meio físico que atravessa, vai sofrer uma alteração na forma de interagir com o material. Essa alteração pode ser detetada, e até mesmo medida, através do conhecimento de propriedades como reflexão, absorção e transmissão.

A radiação total incidente (considera-se 100% sobre determinado corpo) vai, ao encontrar o novo meio, ser distribuída. Sendo assim, vai haver uma porção que ao embater na amostra volta para trás, sendo refletida; outra parte vai ser absorvida pelo material e a restante será transmitida, ou seja, atravessa o material [32]. Na Figura 8 pode ser observada uma representação dos 3 fenómenos descritos quando a radiação atinge um determinado corpo.

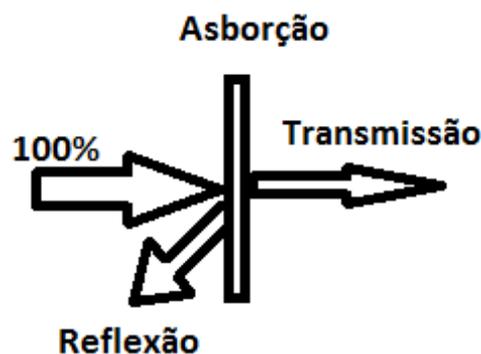


Figura 8 Representação dos diferentes fenómenos que podem ocorrer quando a radiação atinge um corpo

Estes três fenómenos são dependentes uns dos outros, e por isso, consegue-se estabelecer a seguinte relação entre os mesmos uma vez que a radiação incidente tem de ser inteiramente repartida pelos três fenómenos mencionados. Sendo assim, é possível observar a partir da equação 2 que:

$$I = I_{ref} + I_{ab} + I_{trans} \text{ (equação 2)}$$

Em que  $I$  é a intensidade total que atinge a amostra,  $I_{ref}$  é a intensidade refletida,  $I_{ab}$  a intensidade absorvida e  $I_{trans}$  a intensidade transmitida.

As intensidades relativas a estes fenómenos podem ser previstas tendo conhecimento das constantes óticas que são características dos materiais, e influenciadas pelas espessuras dos mesmos. Essas constantes são o índice de refração,  $n$ , e o coeficiente de extinção,  $k$ .

O índice de refração é definido como o quociente entre a velocidade da luz no vácuo,  $c$ , sobre a velocidade da luz no meio em estudo,  $v$ . O coeficiente de extinção representa a capacidade do material de absorver determinados comprimentos de onda da radiação que incide,  $\lambda$ , e depende do valor do coeficiente de absorção do material [33]: Sabendo que índice de refração se define por  $\tilde{n} = n + ik$ , a parte real da equação está apresentada na equação 3.

$$n = \frac{c}{v} \text{ (equação 3),} \quad k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \text{ (equação 4)}$$

O índice de refração pode ainda ser determinado a partir da comparação do ângulo de incidência (1), o ângulo de refração (2) e os índices de refração dos meios ( $n_1$  e  $n_2$ ). Na Figura 9 encontra-se um esquema representativo com os raios incidente e refletido, com os ângulos respetivos.

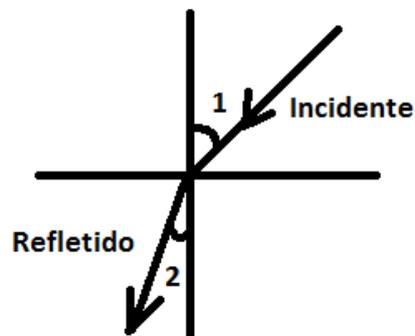


Figura 9 Esquema representativo da reflexão da radiação

A equação 5 relaciona estes parâmetros:

$$\frac{\sin 1}{\sin 2} = \frac{n_1}{n_2} \text{ (equação 5)}$$

O conhecimento destes parâmetros é de elevada importância para a caracterização dos materiais, determinando a intensidade dos diferentes fenómenos decorrentes da interação da

radiação solar com um corpo. São usados *softwares* científicos, como o SCOUT, que permitem, através da refletância e transmitância do material, determinar as propriedades óticas do mesmo.

### 1.2.2. Constante dielétrica

É necessário estudar a função dielétrica pois esta permite descrever os efeitos microscópicos que ocorrem dentro de um sólido [34], completando o conhecimento que se obtém do produto em estudo.

Existem formas analíticas de determinar a constante dielétrica, no entanto, estes cálculos analíticos são de extrema complexidade, e, por isso, mais uma vez, o programa SCOUT será utilizado. Este *software* consegue, efetuando simulação da refletância e transmitância das diferentes camadas, determinar a função dielétrica do meio, que permite o cálculo das constantes óticas, índice de refração e coeficiente de extinção, em função do comprimento de onda e da espessura do revestimento. As propriedades óticas estão relacionadas com as propriedades elétricas, pelo que se pode determinar se o material tem caráter metálico, semicondutor ou isolante.

### 1.2.3. Coeficiente de absorção solar

O coeficiente de absorção solar ( $\alpha_s$ ) permite determinar a eficiência do sistema ótico, ajudando a perceber se um dos objetivos iniciais foi cumprido.

A lei de Beer-Lambert-Boguer, também denominada de forma mais simplista como lei de Beer, consegue determinar o coeficiente de absorção do material,  $\alpha$ , fazendo passar um feixe de luz pela amostra que contém um absorvedor, relacionando a refletância e a transmitância do mesmo [35].

No presente caso, e devido às amostras multicamada serem opacas (pois irão ser depositadas sobre aço), o estudo vai incidir sobre a refletância das mesmas, uma vez que, já é um dado adquirido que a transmitância delas será zero.

O valor de  $\alpha_s$  é calculado por [36]:

$$\alpha_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{I_{ref}}{I_i} = 1 - \frac{\int_0^{\infty} \rho_{\lambda} i_{\lambda,i} d\lambda}{\int_0^{\infty} i_{\lambda,i} d\lambda} \text{ (equação 6)}$$

A equação apresentada relaciona o coeficiente de absorção solar com o coeficiente de refletância solar ( $\rho_s$ ). Este valor é determinado a partir da ponderação da refletância espectral ( $\rho_{\lambda}$ ) relativamente à radiação solar ( $i_{\lambda,i}$ ). O valor de  $\alpha_s$  difere de  $\alpha$  na medida em que  $\alpha_s$  é uma medida da fração da intensidade da luz solar que é absorvida, enquanto que  $\alpha$  é uma característica do material.

## 1.2.4. Emissão térmica

### 1.2.4.1. Corpo negro

Um corpo negro é considerado um absorvedor ideal, ou seja, toda a radiação que incide no corpo, independentemente do ângulo de inclinação, intensidade ou comprimento de onda, é absorvida. O corpo negro é também um emissor perfeito, podendo mesmo emitir tanta radiação quanto a que foi absorvida.

A emissão térmica espectral de um corpo negro ( $M_{\lambda}$ ) pode ser calculada através da derivação feita por Max Planck [37]:

$$M_{\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1)} = \frac{3,745 \times 10^8}{\lambda^5} \left( \frac{1}{e^{\frac{14\,388}{\lambda T}} - 1} \right) \text{ (W/m}^2\text{ }\mu\text{m)} \text{ (equação 7)}$$

em que  $\lambda$  é expresso em micrómetros,  $T$  em Kelvin e  $M_{\lambda}$  em (W/m<sup>2</sup>·μm). A equação 7 mostra que a excitação radiante espectral aumenta com a temperatura. Na Figura 10 pode ser visualizado uma representação gráfica da lei de Planck, em que se observa que quanto maior for a temperatura de um corpo negro, menor serão os comprimentos de onda do espectro emitido, devido a uma maior energia.

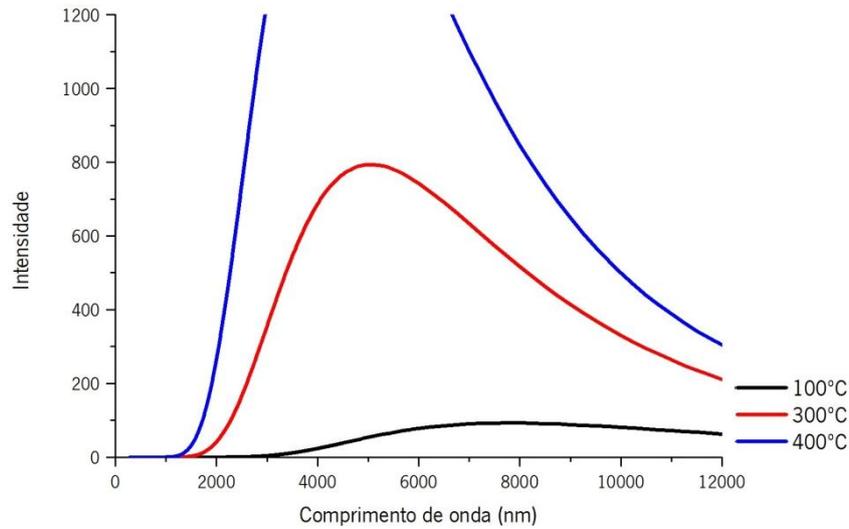


Figura 10 Comportamento de um corpo negro a diferentes temperaturas

Pela observação do gráfico acima apresentado, é possível notar que o aumento da temperatura faz deslocar a curva da intensidade de um corpo negro para a esquerda, ou seja, para comprimentos de onda inferiores. Para comprimento de onda na ordem dos 2000 nm, e para uma temperatura de 100°C, a intensidade é praticamente nula. No entanto, e devido a aplicabilidade prática dos sistemas óticos em estudo, a curva de referência será a azul (400°C), em que se observa que a intensidade para o mesmo comprimento de onda já é significativa, o que vai induzir perdas térmicas (através da emissividade) nos coletores solares.

A quantificação da energia emitida pelo corpo negro pode ser efetuada utilizando a lei de Stefan-Boltzman [38], descrita na sua forma mais resumida por:

$$E_b = \int_0^{\infty} M_{\lambda} d\lambda = \sigma T^4 \text{ (equação 8)}$$

Onde T é a temperatura do corpo e a constante de Stefan Boltzman ( $\sigma$ ) assume o valor de  $5,6696 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ .

#### 1.2.4.2. Emissividade

Devido à vibração térmica que todos os corpos sofrem desde que haja diferença de temperatura entre dois corpos em contacto (ou entre o corpo e o meio envolvente), toda a

matéria emite, constantemente, radiação. A emissividade é uma das principais propriedades termofísicas que afeta especialmente as indústrias que utilizam temperaturas elevadas [39]. Esta propriedade se não for quantificada e estudada pode revelar-se prejudicial em muitas dessas indústrias, devido a prejuízos que podem ser originados a partir da falta de conhecimento.

A emissividade ( $\varepsilon$ ), número adimensional, é dada pelo quociente entre a energia irradiada pela superfície de um corpo ( $E$ ) e a energia emitida por um corpo negro à mesma temperatura ( $E_b$ ). O resultado deverá ser sempre apresentado entre os valores 0 e 1 (ou em percentagem) [40].

Por forma a minimizar valor da emissividade, pode-se utilizar substratos polidos ou então metais com baixa resistividade elétrica, por exemplo, garantindo assim, no caso deste trabalho, que o aproveitamento da energia solar é maximizado [39].

A emissividade para a temperatura de 400°C foi calculada a partir da medida da refletividade espectral,  $R_\lambda$ , utilizando um espectrofotómetro que mede entre 1,6 e 16,7  $\mu\text{m}$ , por ser a região de emissão do corpo negro, como descrito na Figura 10..

$$\varepsilon = \frac{E}{E_b} = \frac{\int_{1,6 \mu\text{m}}^{16,7 \mu\text{m}} (1 - R_\lambda) I_{bb} d\lambda}{\int_{1,6 \mu\text{m}}^{16,7 \mu\text{m}} I_{bb} d\lambda} \text{ (equação 9)}$$

Onde  $I_{bb}$  é a emissão do corpo negro, que depende a função de Planck (eq. 7).

## **Capítulo 2**

---

### Técnicas experimentais



## 2.1. Processamento

O processamento das amostras foi efetuado unicamente por pulverização catódica reativa (em inglês *Physical Vapor Deposition - PVD*), um processo de deposição física de vapores, de modo a obter os revestimentos multicamada pretendidos.

### 2.1.1. Pulverização Catódica Reativa

Este é um processo de deposição atômica, em que o material a revestir é atingido por átomos transportados na forma de vapor a baixa pressão. Normalmente faz-se a distinção entre a pressão base (a pressão à qual se encontra a câmara antes de introduzir os gases e iniciar a deposição) e a pressão de trabalho (a que temos no decorrer da deposição). A pressão base, nas deposições realizadas ao longo deste trabalho, caracteriza-se como sendo alto vácuo (pressão na ordem de  $10^{-4} Pa$ ) e a pressão de trabalho como vácuo médio (pressão na ordem de  $10^{-1} Pa$ ). As baixas pressões fazem aumentar o livre caminho médio das partículas, permitindo assim que grande parte dos iões do gás de trabalho embata no alvo, sem que ocorra choque entre outras partículas, evitando assim a perda de energia que resultaria desse choque [41]. Deste modo, estamos a criar condições para que a taxa de deposição seja maior.

Dentro da câmara, para a produção das amostras requeridas, colocam-se um ou mais alvos de diferentes materiais.

De modo a que ocorra a deposição, é aplicada um potencial negativo ao alvo de modo a obter o estado plasma. O plasma vai ativar o gás de trabalho (usualmente utilizam-se gases inertes como o argon). Ao excitar o gás, criam-se iões positivos que são acelerados, por ação do campo elétrico que foi induzido, até embaterem no alvo, pulverizando os átomos do alvo em todas as direções, sendo que parte deles irá atingir a amostra e assim efetuar o revestimento [42][43].

Para maior eficiência do processo, é utilizado um magnetrão com um campo magnético paralelo à superfície do alvo, obrigando os eletrões secundários a permanecerem mais próximos do alvo, e ampliando assim as hipóteses de colisão entre o eletrão e os átomos do gás inerte [44]. As linhas de campo que são criadas pelo magnetrão vão induzir órbitas helicoidais nos

elétrões, aumentando a distância percorrida, tornando ainda maior a probabilidade de colisão entre os elétrões e os átomos do gás.

A designação de processo reativo dá-se devido à utilização de gases reativos, sendo que em grande parte dos casos é utilizado o azoto e/ou o oxigénio.

Para uma mais fácil perceção do sistema, é apresentado na Figura 11 uma representação esquematizada e simplificada de todo o processo, onde se vê a formação de um revestimento sobre o substrato, resultante de adátomos que foram “retirados” ao alvo. A designação de adátomos é dada para a primeira camada que se encontra no alvo e vai ser removida para se depositar na amostra.

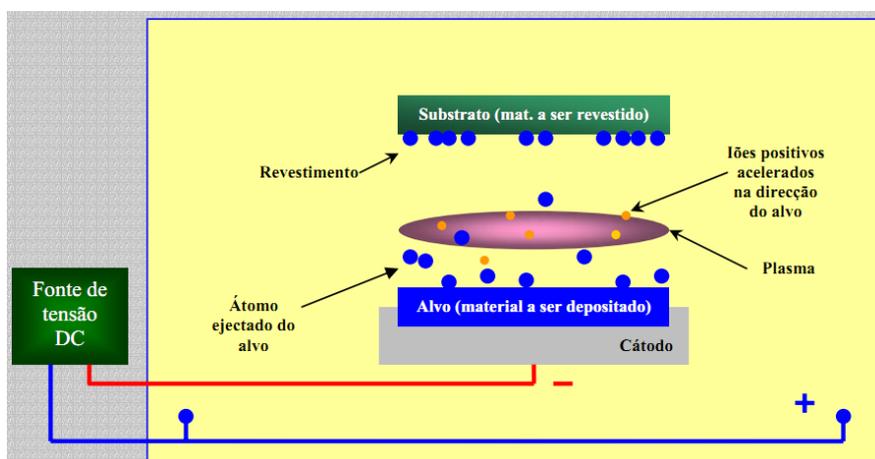


Figura 11 Representação do processo de deposição física de vapores (PVD) [45]

Apesar de ser relativamente simples e de apresentar bons resultados, numa deposição multicamada cada uma das camadas vai ser afetada pelas deposições seguintes, influenciando e condicionando os resultados que seriam expectáveis [46]. Por exemplo, caso o substrato esteja mal polido, a deposição da primeira camada não será uniforme, pelo que as camadas seguintes também não o serão. Sendo assim, é necessário haver um rigoroso controlo das diferentes camadas, minimizando a variação de condições entre as deposições.

Embora existam desvantagens (como o preço elevado associado a esta técnica), a deposição física apresenta inúmeras vantagens e é largamente utilizada em várias áreas da investigação e do conhecimento científico, assim como na indústria. Como principais benefícios em utilizar este processo destaca-se a capacidade de fazer revestimentos de uma variedade imensa de materiais (metais, ligas, óxidos, carbonetos entre outros), a possibilidade de efetuar revestimentos com reduzida espessura (conseguindo produzir revestimentos de apenas alguns

nanómetros), a reprodutibilidade das deposições e a possibilidade de fazer revestimentos simples ou de multicamada [47].

Para ser possível a análise de amostras produzidas por PVD através da técnica MEV, as amostras multicamada foram revestidas com uma camada de ouro. Este passo é necessário porque parte das camadas dos revestimentos estudados são isolantes, e é necessário que os eletrões que atingem a amostra em estudo não se acumulem na superfície.

Na Figura 12 é visualizada a câmara de deposição utilizada em todas as amostras produzidas, pertencente ao departamento de Física da Universidade do Minho, que se encontra no Lab. Inv. Revestimentos Funcionais II no campus de Azurém.



Figura 12 Imagem da câmara de deposição utilizada

## 2.2. Caraterização ótica

A caraterização ótica, de vital importância para a concretização deste trabalho, foi efetuada recorrendo ao espectrofotómetro UV/Vis/NIR para determinar as constantes óticas  $n$  e  $k$ , e ao espectrofotómetro IR com o intuito de medir a emissividade. Com estas análises é possível determinar as propriedades óticas dos materiais em estudo, trabalhando de forma a atingir os sistemas mais eficientes possíveis.

Nas Figuras 13 e 14 pode ser observado o exemplo da análise ótica a uma amostra, em que como resultados se apresentam a transmitância e refletância, e as constantes óticas,  $n$  e  $k$ , respetivamente. Para isto foi utilizado o software SCOUT, que simula a transmitância e

refletância a partir da função dielétrica. O ajuste aos espectros experimentais permite calcular a função dielétrica do material em estudo e a partir desta obtêm-se as constantes óticas espectrais.

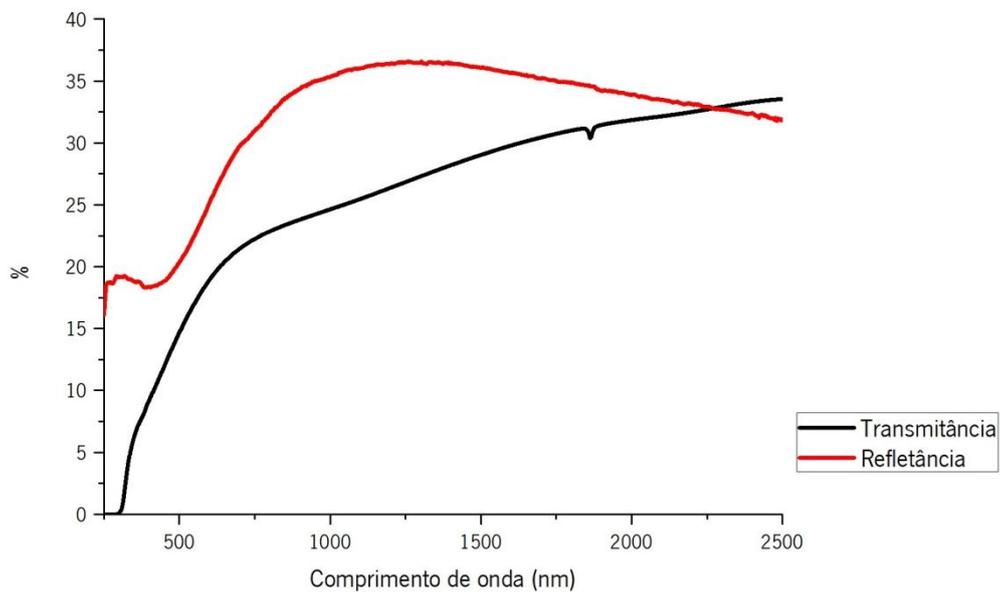


Figura 13 Exemplo dos valores de transmitância e refletância apresentados por uma amostra

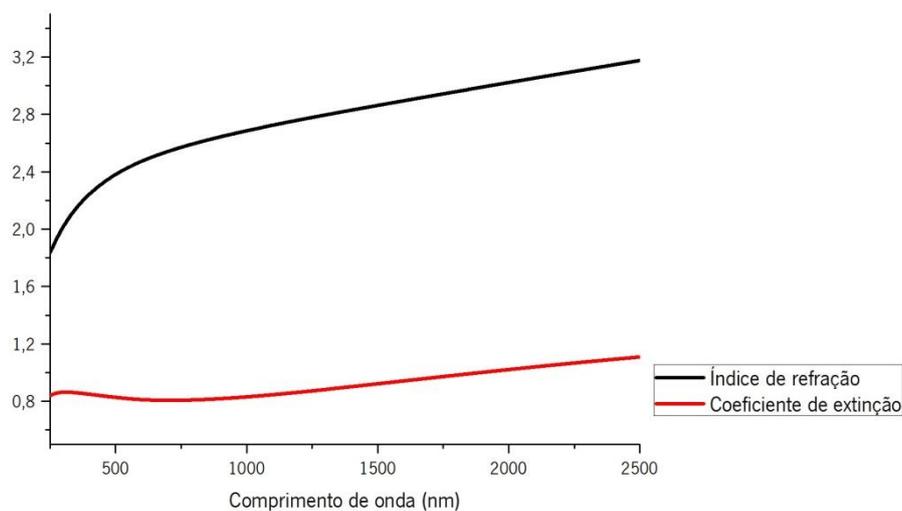


Figura 14 Exemplo dos valores de índice de refração e coeficiente de extinção apresentados por uma amostra

Devido a amostra em estudo ter uma percentagem relativamente elevada de tungsténio, ela vai ser parcialmente opaca, e daí que os valores apresentados de transmitância e refletância sejam semelhantes. As constantes óticas, resultado da análise das duas grandezas anteriormente descritas, serão fulcrais para o estudo da amostra em questão, e para ser possível otimizar o sistema multicamada que se pretende produzir.

## 2.2.1. Espectrofotometria

A técnica de espectrofotometria permite quantificar a reflexão, absorção e transmissão da luz, em função de comprimento de onda, de um determinado material. O espectrofotómetro emite radiação a partir de uma fonte de luz que seleciona os comprimentos de onda desejados percorrendo todos esses valores e recolhendo a informação desejada.

A radiação vai passar por uma abertura, em que se usa um filtro (*grating*), e incidir num prisma que vai transformá-la num feixe monocromático. De seguida, e após atingida a amostra, passa por um detetor com fotodíodos [48].

A quantificação das propriedades acima mencionadas permite, com o auxílio do programa SCOUT, determinar as constantes óticas, o que vai permitir estudar as camadas de forma a obter o máximo de absorção da radiação solar possível.

Um esquema simplificado do modo como atua um espectrofotómetro é apresentado na Figura 15.

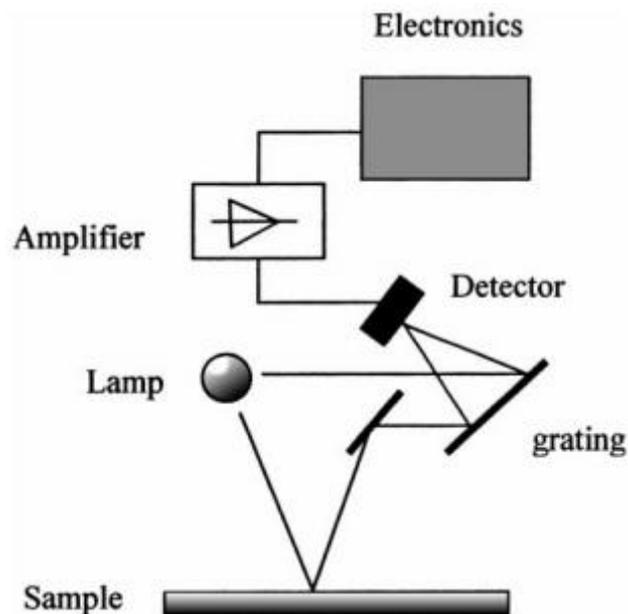


Figura 15 Representação esquemática de um espectrofotómetro [48]

No presente trabalho, a análise foi efetuada com radiações no intervalo entre os 250 e os 2500 nm, de forma a caracterizar tanto a região visível como do infravermelho, regiões onde existe emissão da radiação solar, e assim obter um conhecimento mais alargado das propriedades que se pretendem estudar.

Foram utilizados dois diferentes espectrofotómetros neste intervalo de comprimentos de onda, o modelo UV-3101PC da Shimadzu, pertencente ao Centro de Física da Universidade do Minho, que está disponível no Departamento de Física, no campus de Gualtar, e o modelo UV-3600, também da Shimadzu, pertencente ao UPTEC (Parque da Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto).

## 2.2.2. Medição da emissividade

A medição da emissividade permite determinar as perdas de energia que ocorrem através da emissão pela superfície do corpo. Sendo assim, esta propriedade deve ser controlada e, sobretudo, minimizada o mais possível.

Para a avaliação da emissividade em função da temperatura foi utilizado um espectrofotómetro de infravermelhos da Agilent Technologies. Este equipamento pertence à empresa SavoSolar, localizada na Finlândia. O sistema possui uma esfera integradora e um detetor MCT, sendo o intervalo de comprimentos de onda entre 1,6 e 16,7  $\mu\text{m}$ . Com este espectrofotómetro foi medida a refletância, e, utilizando a equação 9, calcula-se a emissividade para diferentes temperaturas de operação (importante para determinar a emissividade à temperatura de trabalho, 400°C). Para esta análise foram seleccionadas as amostras que potencialmente apresentam melhores resultados, como será descrito mais à frente.

Para a medida da emissividade foi também utilizado um emissómetro AE-AD3 da empresa Devices & Service Company, pertencente ao Centro de Física da Universidade do Minho, que está disponível no Departamento de Física, no Lab. de Optoelectrónica, no campus de Azurém. O princípio básico deste mecanismo prende-se com a utilização de um detetor de infravermelhos que vai detetar a radiação emitida pelo corpo, numa gama de comprimentos de onda de 2,5 a 30  $\mu\text{m}$ , mas tem a limitação de medir a emissividade para a temperatura de 82 °C, insuficiente para a aplicação pretendida, mas de grande utilidade para se ter uma ideia de como a amostra se irá comportar.

Para assegurar uma correta medição, é feita, previamente, uma calibração do aparelho, utilizando dois padrões, um com emissividade de 6% e outro com 88%. A utilização do emissómetro tem um erro associado de  $\pm 1\%$ .

## 2.3. Caracterização estrutural, morfológica e química

De seguida estão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras tanto a nível estrutural, morfológico e até químico.

### 2.3.1. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento, vulgarmente também designada pela sua sigla em inglês SEM (*scanning electron microscopy*), é uma técnica de caracterização não destrutiva. Apareceu na década de 60 e desde então tem sido largamente desenvolvida e cada vez mais utilizada. É utilizado para se conseguir obter imagens de grande ampliação das amostras, analisando assim a superfície e a morfologia das amostras.

O princípio de funcionamento desta técnica consiste na utilização de um feixe de eletrões de alta energia que vai percorrer a amostra e assim fornecer os sinais necessários à geração da imagem. Estes sinais, resultantes da interação entre o feixe e a amostra, permitem retirar informações como a morfologia e a textura.

O feixe de eletrões, usualmente com energia a variar entre os 10 a 50 keV, após interagir com a amostra, faz surgir diferentes sinais, que podem ser eletrões secundários, retrodifundidos, retrodifundidos difratados, entre outros, como pode ser visto na Figura 16. Consoante a informação que se pretende obter, é feita a análise a diferentes sinais recebidos.

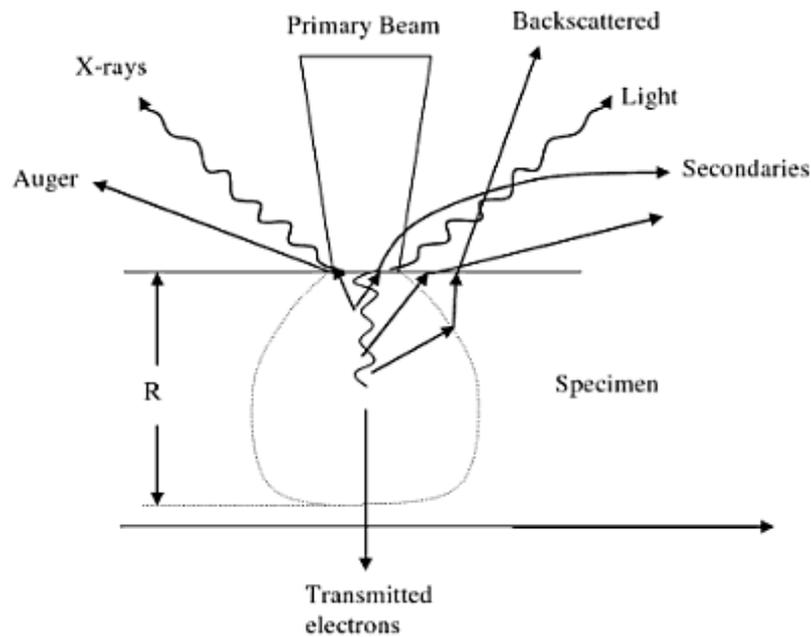


Figura 16 Sinais emitidos devido à interação feixe-amostra[49]

Os elétrons secundários são originados a partir de colisões inelásticas com níveis de energia elevados, ionizando as amostras. Estes são usados para obter a morfologia e topografia da amostra, e é através da utilização dos mesmos que se consegue uma boa resolução no SEM. Os elétrons retrodifundidos permitem efetuar o contraste entre amostras com fases de diferentes composições, sendo assim mais fácil a interpretação dos elementos químicos que estão presentes na amostra. Os elétrons retrodifundidos difratados, por outro lado, permitem determinar as estruturas cristalinas e consequente orientação das mesmas[50].

O aparelho utilizado foi um NanoSEM-FEI Nova 200 (FEG/SEM), pertencente ao SEMAT/UM (Serviço de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho), que está disponível na Escola de Ciências, no campus de Azurém. Na Figura 17 encontra-se o equipamento utilizado, numa fotografia cedida pelo SEMAT.



Figura 17 Microscópio eletrônico de varrimento pertencente ao SEMAT/UM [51]

### 2.3.2. Microanálise de energias por dispersão de raios-X

Ao ser submetida a um feixe de elétrons, a amostra emite também raios-X que serão analisados utilizando um espectrómetro de raios-X que, usualmente, se encontra acoplado ao microscópio eletrônico de varrimento. Assim é possível, ao mesmo tempo que se observa a morfologia das amostras, determinar a composição química dos materiais em estudo de forma não destrutiva.

A técnica de microanálise de energias por dispersão de raios-X, EDX, também conhecida pela sigla em inglês EDS (*energy dispersive spectroscopy*), mede o número de raios-X emitidos pela amostra em função da sua energia, para a caracterizar, uma vez que cada elemento possui a sua energia característica, distinta de todos os outros. É ainda possível a quantificação da percentagem atômica de cada elemento, recorrendo para isso a *softwares* que já estão incorporados no equipamento [52].

Esta técnica apresenta no entanto algumas limitações, como sendo a sobreposição de picos de diferentes elementos, e a dificuldade de deteção de elementos leves, usualmente aqueles que tem um peso atômico inferior ao sódio.

O sistema utilizado foi o EDAX-Pegasus X4M, associado ao microscópio anteriormente descrito.

### 2.3.3. Espectroscopia de fotoeletrões por raios-X

A espectroscopia de fotoeletrões por raios-X, também conhecida pela sigla em inglês XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) é uma técnica que permite fazer a análise superficial, de uma forma não destrutiva, tendo por base o princípio físico do efeito fotoelétrico. Este princípio, explicado teoricamente por Einstein no início do séc. XX, mostra que a energia do fotoeletrão emitido contém informação do sólido a partir do qual ele foi extraído.

Após emitir um feixe monocromático de raios-X, o aparelho mede a intensidade e energia com que os eletrões são removidos (isto se a energia aplicada for superior à energia de ligação entre os eletrões) [53]. A energia de ligação pode ser determinada recorrendo para isso à equação determinada por Einstein, que, de forma simplificada pode ser descrita por:

$$E_{\alpha} = h\nu - E_k \text{ (equação 10) [54]}$$

Onde  $E_{\alpha}$  é a energia de ligação da orbital da qual o eletrão é removido,  $h\nu$  a energia do fóton e  $E_k$  a energia cinética do fotoeletrão.

Devido a uma energia de ligação própria de cada elemento e até de moléculas, a determinação da energia permite identificar as espécies presentes, enquanto a intensidade com que os fotoeletrões atingem o detetor permite efetuar a quantificação das mesmas. Esta identificação permite conhecer com mais certeza as ligações que os diferentes elementos sofreram, e em especial, que moléculas foram criadas.

Esta técnica permite fazer a identificação de grande parte dos elementos atómicos (excetuando o hidrogénio e do hélio), sendo esta uma das principais mais-valias da mesma. Devido a ser uma técnica da análise superficial, é imperativo ter em especial atenção a limpeza das amostras, uma vez que os resultados podem ser fortemente influenciados por possíveis contaminações presentes na superfície.

### 2.3.4. Difração de raios-X

A técnica da difração de raios-X, também designada pela sigla XRD (*x-ray diffraction*), é uma técnica de análise não destrutiva que permite identificar as fases cristalinas, bem como

determinar o tamanho dos cristais e a direção preferencial de crescimento dos mesmos. Raios-X são considerados radiação eletromagnética de elevada energia, possuindo energia entre 200 eV e 1 MeV. Estes têm origem na interação entre um feixe de elétrons e os elétrons do átomo.

A incidência do feixe monocromático de raios-X vai originar difração dos fótons. Analisando o feixe difratado é possível determinar, caso o material seja cristalino e assim possua os seus átomos dispostos de forma periódica, qual a estrutura cristalina do mesmo, devido ao raio de incidência (característico de cada estrutura cristalina) [55]. Uma representação esquemática do fenómeno descrito é apresentada na Figura 18.

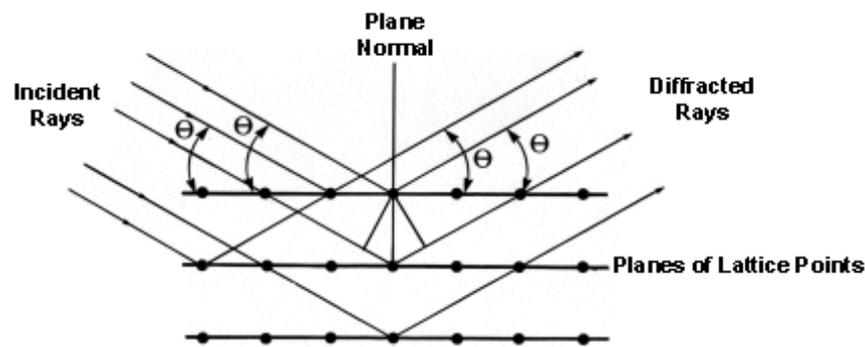


Figura 18 Difração dos raios-X segundo a lei de Bragg [56]

A lei de Bragg permite determinar o ângulo de incidência característico a partir da equação:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (equação 11) [55]}$$

Em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe incidente,  $d$  a distância interplanar entre dois planos consecutivos e  $\theta$  o ângulo de incidência que o feixe faz com o plano.

Os difratogramas mostram os resultados obtidos, em que é representada a intensidade dos raios-X que atingem o detetor versus o ângulo  $2\theta$ . Quando a diferença entre os caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda ( $n\lambda$ ), ocorrerão fenómenos de interferência construtiva, verificando-se um pico de intensidade nos difratogramas. Este pico está associado a um índice de Miller ( $h,k,l$ ) bem definido e distinto, sendo assim exequível a determinação das fases cristalinas presentes [57]. Caso o difratograma não apresente picos de

elevada intensidade, assume-se que estamos perante uma estrutura amorfa (ou quasi-amorfa no caso de se notarem relevos mas de pequena intensidade).

O aparelho utilizado foi um Bruker D8 Discover, pertencente ao SEMAT (Serviço de Caracterização de Materiais), que está disponível na Escola de Ciências, no campus de Azurém.

## 2.4. Testes de longevidade

Tendo em conta o montante total que é investido nos sistemas de energia solar concentrada, neste caso através de espelhos parabólicos, a longevidade apresenta-se como um fator determinante para que se tome a decisão de avançar com o projeto ou não.

Os principais fatores que são relevantes para a deterioração dos absorvedores solares são a oxidação, devido à sua temperatura de funcionamento e à elevada humidade e os poluentes atmosféricos, como por exemplo o dióxido de sulfúrico [58]. Apesar dos absorvedores se encontrarem envoltos por um tubo (e normalmente em vácuo) haverá sempre deterioração dos mesmos.

Com as amostras a serem submetidas a estes testes de longevidade, para controlarmos a qualidade dos mesmos, serão esporadicamente repetidas as medições da refletância e emissividade de modo a perceber se houve degradação ou estabilização das propriedades analisadas. Assim, e para estabelecer um ponto de comparação, determina-se como a perda máxima na performance dos absorvedores de 5%, ou seja, o fim de vida da amostra é atingido quando entre as propriedades iniciais e finais verificou-se uma variação superior a 5%, em que no caso do coeficiente de absorção solar, que normalmente diminui, tem-se em conta a variação  $\alpha_i - \alpha_f$ , no caso da emissividade, que normalmente aumenta, a variação corresponderá a  $\varepsilon_f - \varepsilon_i$  [59]. De seguida é apresentada a equação que descreve esta forma de avaliação.

$$CD = \Delta(\alpha_i - \alpha_f) - \Delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f) < 0,05 \text{ (equação 12)}$$

Onde CD é o critério de desempenho relativo tanto à emissividade, como à absorção, ou seja, serão estas as duas propriedades tidas em conta na degradação dos absorvedores.

Estes testes consistem em colocar as amostras a elevadas temperaturas, durante longos períodos de tempo, sendo pontualmente retiradas do forno para efetuar as medições e assim avaliar a variação das propriedades periodicamente.

Os ensaios foram realizados com diferentes atmosferas, como será explicado de seguida.

#### 2.4.1. Teste em vácuo

Os testes em vácuo serão aqueles que, em termos atmosféricos, mais se aproximam das condições reais a que os absorvedores irão estar sujeitos, devido às condições de baixa pressão exercidas. No entanto, o ideal seria aplicar nas amostras temperaturas elevadas a oscilar com temperaturas mais amenas, por forma a reproduzir a sequência dia/noite a que os absorvedores irão estar sujeitos. Devido à impossibilidade da realização dos mesmos, este teste será mais violento no que respeita às temperaturas aplicadas (580°C), superior às temperaturas que os coletores parabólicos atingem, na ordem dos 400°C [18]. Assim, consegue-se acelerar o processo de degradação das amostras, uma vez que a temperatura é um dos mecanismos que origina uma maior degradação.

A temperatura máxima em que os absorvedores solares operam é por volta de 500°C (sendo que a maior parte das coletores solares disponíveis no mercado operam apenas a 400°C). Tendo estes dados em conta, se as amostras revelarem um bom comportamento após os ensaios de degradação que vão ser efetuados, será um bom indicador, uma vez que é sabido que as elevadas temperaturas fazem aumentar significativamente a eficiência das centrais térmicas [16].

Este ensaio permite avaliar a estabilidade dos revestimentos, já que, devido a elevadas temperaturas, fenómenos degradativos podem iniciar-se, tais como fenómenos de difusão de átomos entre as diferentes camadas, e até mesmo envolvendo o substrato.

Na realização deste teste, a pressão exercida dentro do forno é da ordem de  $1,9 \times 10^{-3} Pa$  e a temperatura, como já referido, de 580°C

O aparelho utilizado foi um forno da TermoLab, que está disponível na Escola de Ciências, no Lab. Inv. Revestimentos Funcionais II, no campus de Azurém.

## 2.4.2. Teste em atmosfera oxidativa

Os absorvedores multicamada, como já referido, estarão restringidos num tubo a baixas pressões, por isso fenómenos como a oxidação (devido ao oxigénio presente na atmosfera) não terão um impacto significativo na deterioração das amostras. No entanto, estes testes foram realizados com o intuito de perceber a resposta que as amostras possuíam em diferentes ambientes, e caso se obtenha uma baixa degradação em atmosfera oxidativa, será sempre um bom indicador, uma vez que esta atmosfera é, naturalmente, bem mais violenta do que em vácuo, podendo induzir uma degradação mais relevante nos absorvedores.

Elevadas temperaturas em atmosfera oxidativa promovem a rápida degradação dos absorvedores, e a emissividade deve ser tida em conta uma vez que as perdas térmicas por radiação aumentam proporcionalmente com a temperatura, diminuindo assim a eficiência do sistema [60].

Neste ensaio a temperatura aplicada foi de 400°C com uma atmosfera semelhante ao ambiente (ar). Após um considerável número de horas sujeitas a esta temperatura, as amostras foram ainda submetidas a um ensaio ainda mais agressivo, sendo que se aumentou a temperatura até aos 600°C.

O aparelho utilizado foi um forno da TermoLab, que está disponível na Escola de Ciências, no Lab. Filmes Finos para Eletrónica, no campus de Azurém.

## **Capítulo 3**

---

### Procedimento experimental



### 3.1. Organograma

De forma a ser mais perceptível a sequência de operações a serem realizadas, é apresentado na Figura 19 um organograma.

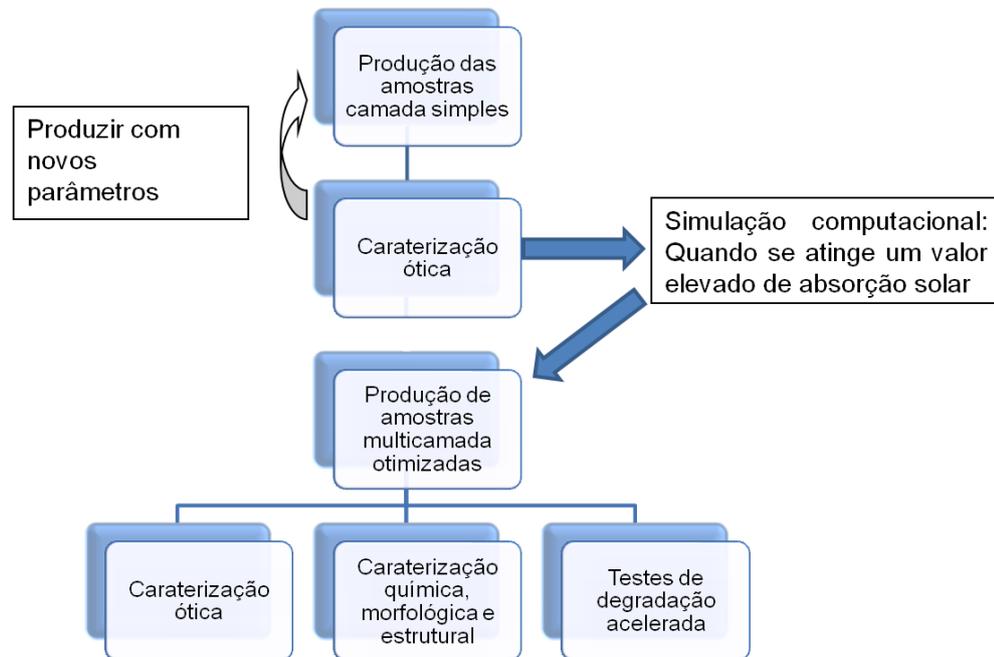


Figura 19 Organograma das tarefas a realizar

No organograma acima apresentado, encontra-se esquematizada a sequência de tarefas a realizar ao longo do projeto, sendo que o mesmo se inicia com a produção (e caraterização ótica) das camadas simples, passo obrigatório para efetuar a simulação das multicamadas. Após simular no programa SCOUT as multicamadas, efetua-se a produção das mesmas seguida de várias caraterizações com a finalidade de perceber se as especificações pré-definidas foram atingidas.

### 3.2. Procedimento experimental

Com o objetivo de produzir as amostras multicamada (com o intuito de absorção da radiação solar), a produção e as caraterizações das mesmas devem obedecer a determinados parâmetros que serão seguidamente explicitados.

### 3.2.1. Sistema ótico

As amostras produzidas terão 4 camadas distintas, cada uma com a sua função intrínseca. No final, como já referido, o sistema deve atuar como sendo um bom absorvedor da radiação solar, e ao mesmo tempo, levar a perdas reduzidas através da emissão de radiação, ou seja, possuir baixa emissividade. Como descrito anteriormente, a composição dos sistemas multicamadas vai conter alumínio (Al), silício (Si), oxigénio (O) e tungsténio (W).

O aço utilizado como substrato, AISI 304, caracteriza-se por ter uma composição de crómio (Cr) a variar entre 18 e os 20%, entre 8 a 10% de níquel (Ni) e por volta de 70% de ferro (Fe). Assim, observa-se no diagrama de fases apresentado na Figura 20, delimitada pelas 3 retas a vermelho, a composição do aço.

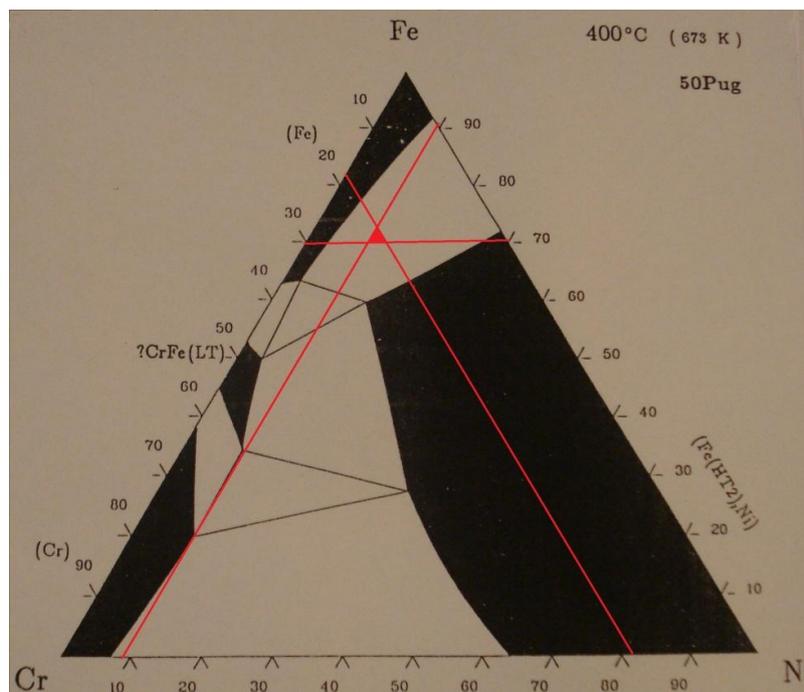


Figura 20 Diagrama de fases do aço AISI 304 [61]

A interseção das três retas permite identificar que nas condições apresentadas teremos uma solução sólida de Ni em Fe. O diagrama de fases corresponde à temperatura à qual as amostras serão submetidas, que será acima de 400°C. Até aos 550°C não existe outro diagrama de fases, pelo que pode assumir-se que a estas temperaturas o substrato não irá sofrer grandes alterações. Assim, pode afirmar-se que o mesmo não irá ter influência em

possíveis alterações/degradações que ocorram no revestimento quando submetido a elevadas temperaturas.

O substrato quando não é polido apresenta uma rugosidade média de  $0,21 \mu\text{m}$  [62], no entanto, e como já foi referido, todas as deposições serão feitas em substratos polidos, que apresentam uma rugosidade média de  $0,02 \mu\text{m}$ .

A primeira camada, aquela que é depositada sobre o substrato, unicamente constituída por W, vai permitir uma maior reflexão de IV devido a este material ser bom condutor elétrico. Este elemento, para além da elevada refletividade no IV, possui ainda um elevado ponto de fusão, sendo por isso um material indicado para a função requerida [12]. Para além do mais, a elevada dureza e módulo de elasticidade fazem com que a escolha do tungsténio seja adequada [16]. As duas camadas intermédias, constituídas por compostos de Al, Si, O e W, tem como principal função promover a seletividade espectral, através de fenómenos de interferência entre as mesmas e devido à absorção intrínseca. Estas duas camadas diferenciam apenas na fração de tungsténio presente, sendo que a camada inferior tem maior quantidade de W do que a camada adjacente, produzindo assim, um gradiente da concentração das partículas de tungsténio (desde a primeira camada unicamente constituída por W até à última, sem a introdução deste metal).

A última das camadas, constituída por Al, Si e O, é a camada anti refletora e deve ser o mais transparente possível (coeficiente de extinção nulo) e ter um índice de refração o mais baixo possível [63]. Na Figura 21 estão esquematizadas todas as camadas utilizadas no absorvedor, bem como a indicação da constituição das mesmas.



Figura 21 Esquema representativo das diferentes camadas que constituem o sistema ótico

Outros fatores, como a emissividade, devem ser tidos em conta para o sistema ter uma elevada eficiência, devido às perdas térmicas serem, sobretudo, influenciadas pela emissividade

do absorvedor seletivo [20]. Esta propriedade pode ser drasticamente reduzida produzindo a camada transparente (camada superior) com reduzida rugosidade e utilizando materiais com baixo índice de refração [64], [65]. Este apresenta um valor de 1,64 em filmes finos de AlSiO [66]. Os cuidados a ter com a rugosidade superficial devem-se também ao facto de que este parâmetro influencia a refletância, sendo que rugosidades mais elevadas promovem aumento da refletância, daí ser feita a deposição em aços polidos [67].

A seleção destes materiais é feita tendo em conta o trabalho já realizado por colegas, aproveitando os resultados obtidos pelos mesmos, e tentando analisá-los em conjunto para ter acesso a uma maior quantidade de dados, selecionando os que podem trazer mais vantagens [36], [62], [68].

### 3.2.2. Pulverização catódica reativa

Na produção serão utilizados dois alvos sendo que um é de tungsténio e outro de alumínio com pequenos discos de silício, de modo a obter as diferentes camadas já citadas. As dimensões dos alvos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Dimensões dos alvos utilizados

<b>Alvo</b>		
<b>Al (Si)</b>	Al	Si (9 discos)
	10 cm diâmetro, 6 mm	1 cm de diâmetro, 3 mm
	espessura	espessura
<b>W</b>	10 cm diâmetro, 6 mm espessura	

O gás de trabalho a utilizar é o argon devido a este possuir elevada compatibilidade com uma vasta variedade de materiais, permitindo assim otimizar o rendimento do processo. Os eletrões repelidos pelo alvo colidem com os átomos de Ar dando origem aos iões Ar<sup>+</sup> que irão ser atraídos para os alvos, pulverizando os átomos dos mesmos em todas as direções.

A fração de tungsténio, devido ao tipo de multicamada pretendido, será diferente ao longo das camadas. Por forma a obter essa variação, altera-se a corrente aplicada ao alvo do mesmo material, mantendo constante a corrente no alumínio.

A primeira das camadas, unicamente constituída por W, foi a única em que a deposição foi efetuada no modo estático, pois a corrente elevada aplicada no alvo de W provocaria um sobreaquecimento desnecessário nas amostras. Para além do mais, consegue-se ainda minimizar a quantidade de oxigénio presente nesta camada, reduzindo assim a oxidação possível do elemento metálico. A deposição em modo rotativo, por outro lado, iria demorar muito tempo, que poderia induzir negativamente nas propriedades do revestimento.

Outros parâmetros serão ainda variados, para além da % de oxigénio e da corrente de tungsténio. A velocidade de rotação, corrente contínua vs. corrente pulsada e a influência da taxa de deposição serão tidas em conta de forma a tentar otimizar o processo alcançando a melhor eficiência possível.



## **Capítulo 4**

---

### Resultados e discussão



## 4. Resultados e discussão

Devido à produção (e consequente caracterização) das camadas individuais ser necessária para a produção das amostras multicamadas com a maior eficiência possível, a apresentação de resultados irá iniciar-se precisamente com as amostras de camada simples.

O primeiro dos passos efetuados foi a deposição só com os elementos O, Al e Si, de modo a conhecer qual o fluxo de oxigénio a introduzir para que a camada superior fosse consideravelmente transparente, e assim atuar como anti-refletora (permitindo que prevaleça o fenómeno de transmissão, em vez de absorção ou reflexão). O valor encontrado foi de 6 sccm.

### 4.1. Tungsténio

A primeira das camadas é unicamente composta por tungsténio e a única em que a deposição se deu no modo estático. Devido à elevada corrente utilizada, que induz um sobreaquecimento do alvo, caso a deposição se desse no modo rotativo seria necessário mais tempo, logo, o aumento da temperatura seria ainda maior. No modo estático evita-se esse sobreaquecimento que poderia originar perdas das propriedades apresentadas pelas amostras produzidas. Na Tabela 2 encontram-se as condições utilizadas para a produção da camada metálica.

Tabela 2 Condições de deposição da camada metálica

Corrente [A]	1
Fluxo de Ar [sccm]	60
Tempo de deposição [s]	150
Espessura [nm]	150
Taxa de deposição [nm/s]	1,0
Polarização [V]	-60

Pelo trabalho realizado anteriormente [36], sabemos que esta camada apresenta um comportamento metálico, devido ao coeficiente de extinção ir aumentando com o aumento dos comprimentos de onda. A taxa de deposição encontrada vem de encontro aos valores encontrados na literatura [69].

## 4.2. Camadas intermédias

### 4.2.1. Velocidade de rotação 15 rpm

A produção das camadas intermédias, constituídas por óxidos de alumínio-silício com tungsténio, foi estudada de modo a encontrar o rácio entre os materiais que apresentaria uma melhor solução para o sistema ótico, devido ao gradiente necessário para o sistema multicamada atuar como um *cermet*. As duas camadas, como já referido, diferem na quantidade de tungsténio presente, sendo que a camada inferior terá maior percentagem do mesmo. Foi ainda estudada a influência da velocidade das amostras enquanto se dava a deposição.

Nestas deposições, o fluxo de oxigénio presente foi de 4,75 sccm. Este valor resulta de deposições efetuadas sem adição de tungsténio, em que o objetivo era obter amostras o mais transparente possível, como já referido. A corrente aplicada no alvo de Al(Si) foi de 0,5 A. O fluxo de Ar bem como a polarização foram os mesmos, sendo que a intensidade aplicada no alvo foi variada para determinar os parâmetros que se revelavam mais benéficos. Na Figura 22 observam-se as propriedades óticas da deposição com essa quantidade de oxigénio introduzido, e que irá servir de referência para as camadas intermédias. Esta deposição apresenta uma taxa de deposição de 7,4 *nm/min*.

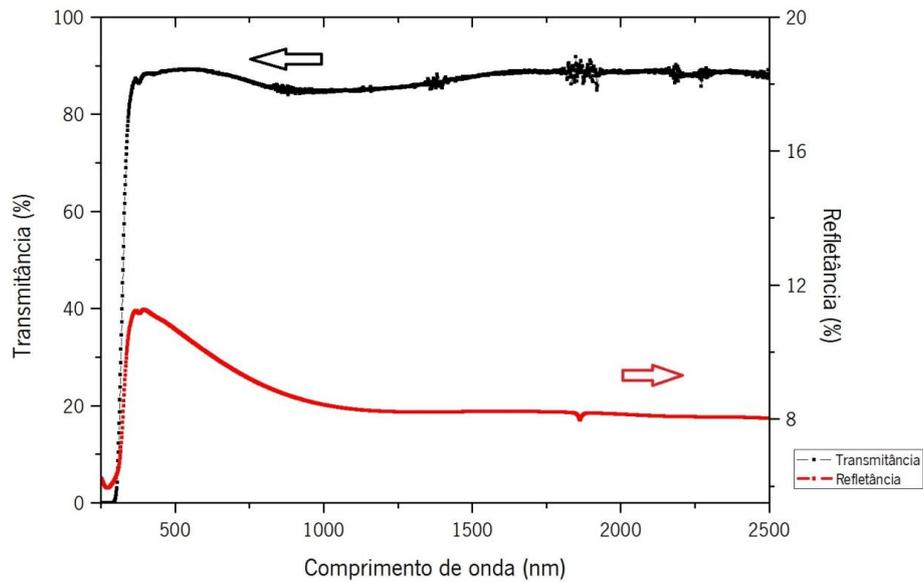


Figura 22 Transmitância e refletância da camada anti-refletores

Através dos valores das propriedades óticas, é possível determinar as constantes óticas associadas. Devido a apresentar um coeficiente de extinção praticamente nulo, esta amostra vai permitir uma boa transmissão da luz para as camadas subjacentes. O índice de refração é praticamente constante para todos os comprimentos de onda (cerca de 1,6). Por possuir um valor intermédio entre o índice de refração do ar e da camada seguinte, vai permitir que haja redução da reflexão da luz, ajudando a que a camada apresente o desejado comportamento anti refletor.

O fluxo de árgon introduzido foi de 60 sccm e a intensidade aplicada ao alvo de alumínio com implementos de silício foi sempre de 0,5 A.

Ao utilizar dois alvos, que estavam dispostos horizontalmente, o porta amostras rodava sobre os alvos, passando alternadamente sobre cada um. A velocidade de rotação do porta-amostras foi de 15 rpm e a quantidade de tungsténio foi variada, mantendo constante a corrente no alvo de Al(Si) e variando a corrente no alvo de tungsténio. Na tabela 3 são apresentadas as amostras de camada simples, com velocidade de 15 rpm, que foram utilizadas ao longo do projeto, onde estão indicadas a corrente utilizada no alvo de tungsténio, a espessura de cada camada e a respetiva taxa de deposição.

Tabela 3 Amostras produzidas e respetivas taxas de deposição

<b>Amostra</b>	<b>W (mA)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Taxa de deposição (nm/min)</b>
D7	200	69,0	17,3
D12	250	77,2	19,3
D8	300	87,5	21,9
D9	400	81,4	23,3
D13	450	87,1	24,9
D10	500	80,5	26,8
D45	600	84,3	28,1
D35	650	88,2	29,4
D36	700	91,3	30,4
D37	750	94,9	31,6

A taxa de deposição, como pode ser vista na tabela, vai aumentando à medida que se aumenta a intensidade da corrente no alvo de tungsténio. Estes valores são importantes para se idealizar os sistemas multicamada mais eficientes, e assim determinar os tempos de deposição necessários.

De seguida são apresentados os valores de  $n$  e  $k$  para as amostras acima mencionadas (Figuras 23 e 24).

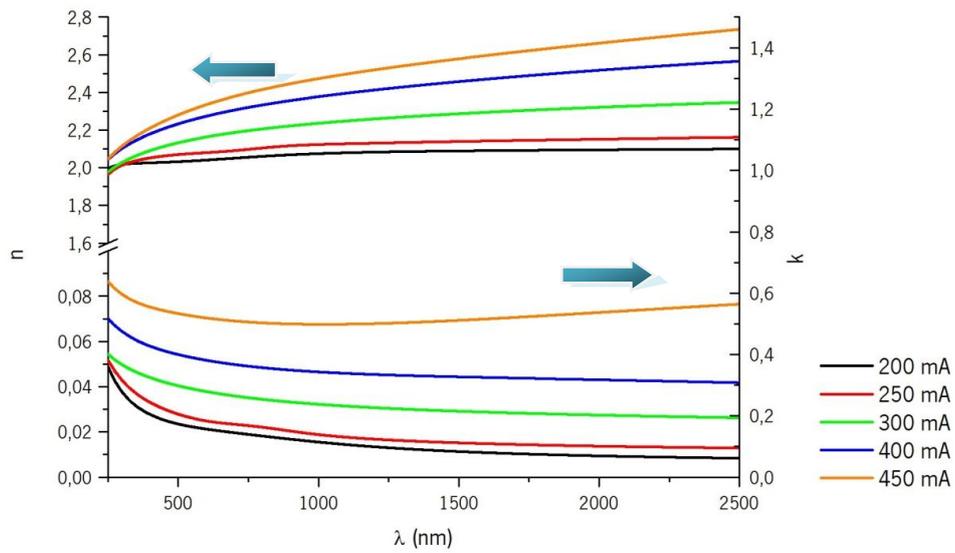


Figura 23 Constantes óticas de camadas com reduzida percentagem de tungstênio

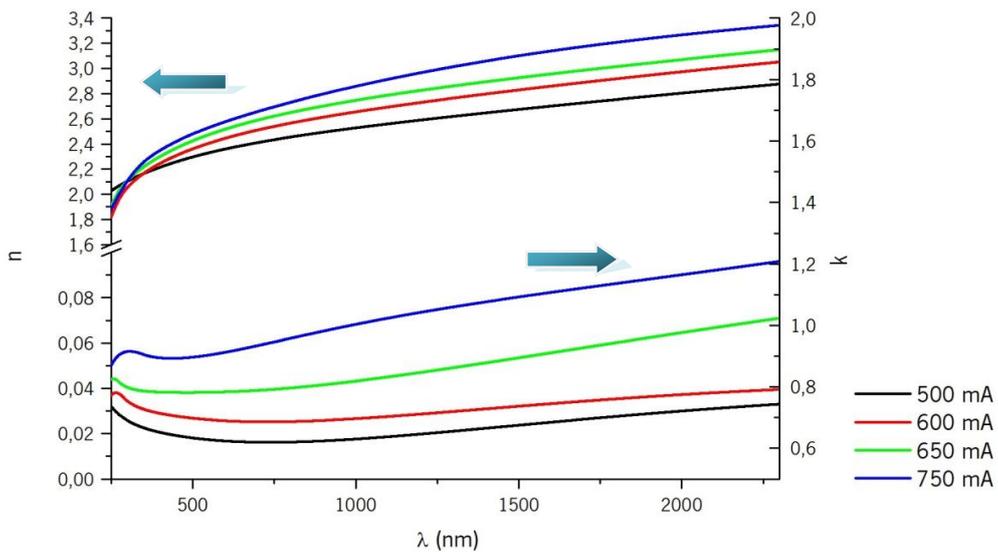


Figura 24 Constantes óticas de camadas com elevada percentagem de tungstênio

É facilmente observável pelos gráficos acima apresentados que o aumento da intensidade na fonte de alimentação no alvo do tungstênio (que resulta numa maior concentração de partículas deste elemento metálico depositadas) vai fazer alterar as propriedades óticas.

Na generalidade, dos filmes analisados na Figura 23, podemos afirmar que os revestimentos se tratam de filmes semicondutores, uma vez que estes se caracterizam pela estabilização ou pequeno aumento do índice de refração com o comprimento de onda e pela ligeira diminuição do coeficiente de extinção [70][71]. No entanto, o filme assinalado a cor laranja, com uma intensidade aplicada no alvo de  $W$  de 450 mA, pode ser considerado como o ponto onde a partir daí os filmes começam a ter comportamento metálico, observando-se que tanto o índice de refração como o coeficiente de extinção vão aumentando para percentagens de  $W$  superiores. Esta característica é típica de filmes metálicos [72].

Assim, e em continuação do gráfico anterior, no gráfico apresentado na Figura 24 é visível que o coeficiente de extinção continua a aumentar com o comprimento de onda devido a estas amostras apresentarem cada vez maior comportamento metálico (a concentração de partículas metálicas é cada vez mais relevante).

Esta diferença é necessária para o efeito desejado, uma vez que, como já referido na seção 1.1.3., a absorção solar será resultante da interação entre as diferentes camadas que constituem o sistema ótico, e daí a necessidade de o mesmo apresentar um gradiente da concentração de partículas metálicas.

#### 4.2.2. Velocidade de rotação 6,6 rpm

Um dos parâmetros a estudar foi a velocidade com que os porta-substratos se moviam no interior da câmara durante a deposição, e qual a influência que esse parâmetro induzia nas amostras. Ao reduzirmos a velocidade dos mesmos, em cada rotação a amostra vai estar mais tempo nas proximidades de cada um dos alvos. A velocidade foi reduzida para 6,6 rpm, valor consideravelmente abaixo do estudado inicialmente. Este facto vai influenciar a deposição, pois em cada uma das passagens vai existir mais material a ser depositado, podendo essa alteração trazer benefícios para o sistema ótico. As quantidades de oxigénio e árgon introduzidos assim como a intensidade aplicada ao alvo de alumínio e silício mantiveram-se inalteradas relativamente à velocidade de rotação analisada anteriormente. Na Tabela 4 estão assinaladas as condições de deposição (corrente aplicada ao alvo de tungsténio) bem como as respetivas taxas de deposição das amostras.

Tabela 4 Amostras produzidas e respectivas taxas de deposição

<b>Amostra</b>	<b>W (mA)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Taxa de deposição (nm/min)</b>
D74	100	39,8	13,3
D71	150	48,5	16,2
D60	200	58,1	19,4
D62	250	66,9	22,3
D63	300	68,9	23,0
D72	350	68,4	22,8
D73	400	76,1	25,4
D64	450	82,9	27,6
D65	500	87,6	29,2

Nas Figuras 25 e 26 estão apresentadas as constantes óticas das mesmas amostras, que foram obtidas a partir das medidas de transmitância e refletância das camadas depositadas sobre vidro.

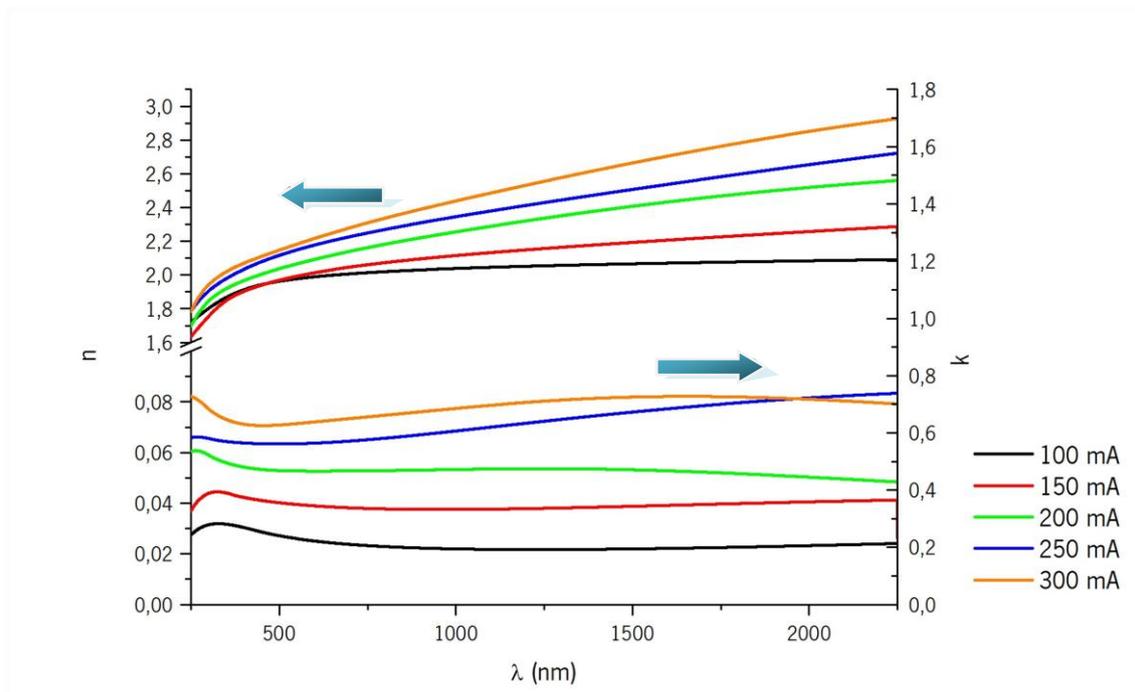


Figura 25 Constantes óticas de camadas com reduzida percentagem de tungstênio

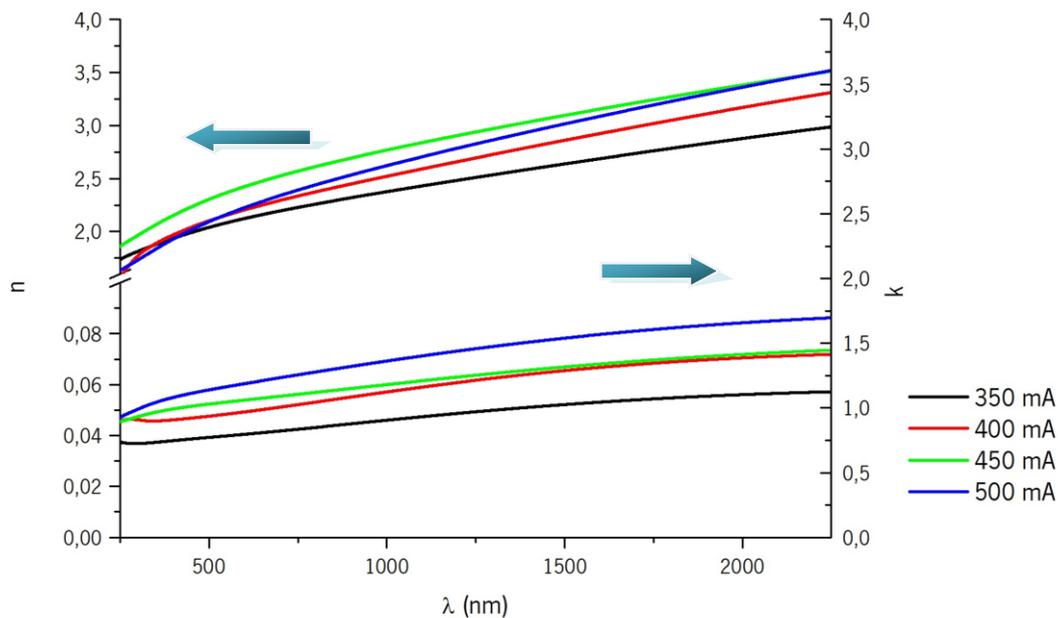


Figura 26 Constantes óticas de camadas com elevada percentagem de tungsténio

Tal como na velocidade anteriormente estudada, para esta nova condição em análise, as constantes óticas acompanham o aumento da intensidade da fonte de alimentação quando se dá a deposição. No entanto observa-se que para os mesmos valores de intensidade, o  $n$  e o  $k$  apresentam valores superiores aos obtidos com a velocidade de rotação superior. Isto porque, e como já foi referido, as partículas metálicas fazem aumentar o valor destas constantes, e com a velocidade mais baixa, por cada passagem que o porta-substratos efetue, encontrar-se-á mais tempo sob o alvo de tungsténio, induzindo, eventualmente, a formação de partículas de maiores dimensões.

É necessário ainda referir que as deposições que apresentam comportamento de semicondutores são as efetuadas com intensidade de 100, 150 e 200 mA, tendo todas as outras comportamento metálico. Esta alteração que ocorre nas diferentes camadas é necessário para a idealização dos sistemas óticos multicamada.

A amostra D72 (350 mA) apresenta uma taxa de deposição relativamente baixa (seria expectável que fosse superior à da amostra D63 (300 mA)). No entanto, as constantes óticas acompanham o comportamento anteriormente visto, ou seja, são superiores à amostra D63.

Como será visto mais à frente, os sistemas óticos que apresentam as melhores propriedades serão aqueles em que as camadas intermédias têm comportamento distintos, ou seja, uma apresenta comportamento semicondutor e a outra comportamento metálico.

### 4.3. Microanálise de energias por dispersão de raios-X

A análise EDS foi efetuada com eletrões com uma energia de 10 keV a amostras às quais foram aplicadas uma corrente no alvo de W de 200, 300, 700 e 750 mA, para velocidade de rotação de 15 rpm. Com esta caracterização é possível determinar as percentagens atómicas de cada um dos elementos presentes nas diferentes camadas, sabendo assim o rácio entre os diferentes elementos e como isso pode influenciar os resultados finais. As 4 correntes estudadas foram escolhidas por serem algumas das que apresentam, quando se efetuam simulações no programa SCOUT, os melhores resultados ao nível de absorção solar.

Tendo em conta os elementos depositados, a Tabela 5 permite identificar as possíveis localizações dos diferentes picos, tendo em conta a energia específicas dos raios-X, não estando, no entanto, identificados todos os picos de cada elemento.

Tabela 5 Energias de raios-X dos diferentes elementos, em keV [73]

	<b>K<math>\alpha_1</math></b>	<b>K<math>\alpha_2</math></b>	<b>K<math>\beta_1</math></b>	<b>L<math>\alpha_1</math></b>	<b>M<math>\alpha_1</math></b>
<b>O</b>	0,52				
<b>Al</b>	1,4867	1,48627	1,55745		
<b>Si</b>	1,73998	1,73938	1,83594		
<b>W</b>	59,31824	57,9817	67,2443	8,3976	1,7754

Deste modo, tendo acesso a estes valores, a análise EDS torna-se mais fácil e correta. Nas Figuras 27 e 28 estão apresentados os histogramas referentes às amostras estudadas.

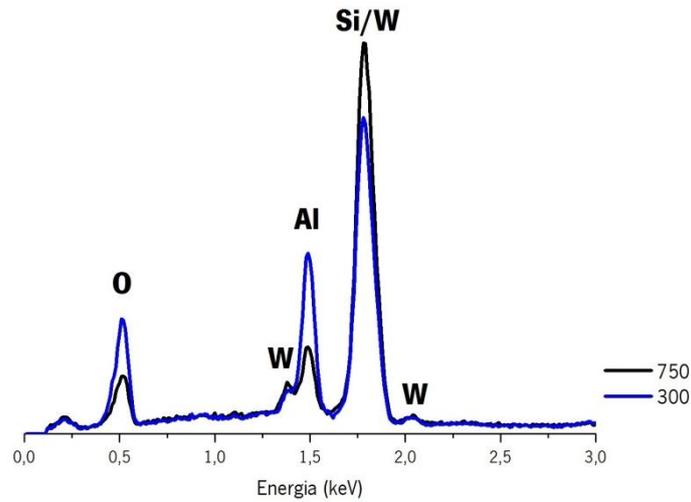


Figura 27 Espectro da análise às camadas com intensidade de 750 e 300 mA

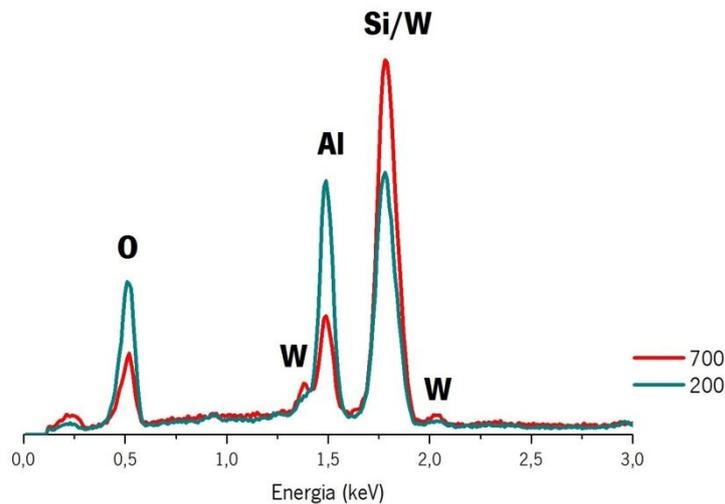


Figura 28 Espectro da análise às camadas com intensidade de 700 e 200 mA

Devido a serem produzidos com os mesmos elementos, os picos mais intensos são idênticos entre todas as análises, alterando no entanto a intensidade dos mesmos, ou seja, altera-se a percentagem relativa entre eles. A presença, ainda que residual, de árgon (não identificada nos espectros) é devido ao processo de deposição, em que se utiliza esse mesmo gás para criar o estado plasma e assim poder ocorrer a deposição. Na tabela 6 encontram-se os resultados da percentagem atômica dos principais elementos presente nas diferentes amostras.

Tabela 6 Quantificação atômica dos elementos nas diferentes amostras produzidas

<b>% at.</b>	<b>200 mA</b>	<b>300 mA</b>	<b>700 mA</b>	<b>750 mA</b>
<b>O</b>	44	40	33	28
<b>Al</b>	26	22	15	12
<b>Si</b>	15	16	20	21
<b>W</b>	15	22	32	39

É ainda de salientar o notório aumento da percentagem de silício presente. De facto a única variação nas diferentes deposições foi a intensidade aplicada no alvo de tungsténio, por isso este aumento de silício não é esperado. Isto deve-se ao facto, como observado nos espetros acima apresentados, de os picos de Si e W coincidirem, factor que condiciona a avaliação e consequente quantificação dos diferentes elementos presentes.

O aumento do rácio do W para os outros elementos é, ainda assim, notório, indicando que no sistema ótico a desenvolver o gradiente de concentração do elemento metálico será elevado (nas camadas estudadas varia entre 15 e quase 40%).

Para as amostras produzidas com a deposição mais lenta, foi realizada a análise de EDS para as camadas com uma intensidade no alvo de W de 200 e 350 mA, sendo que foram estas que, combinadas, apresentavam os melhores resultados. Na Figura 29 podem observar-se os espetros das mesmas.

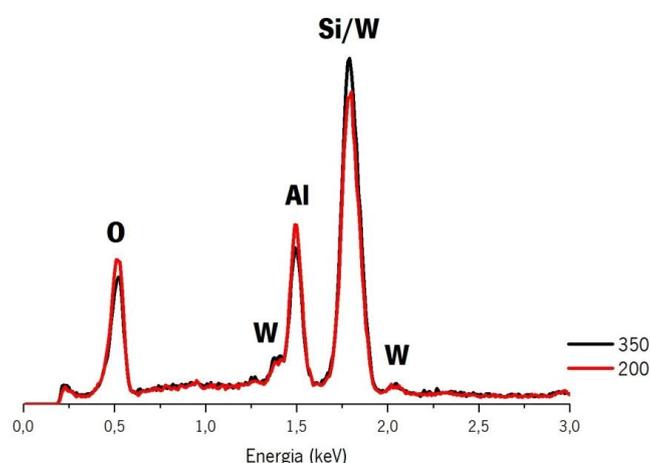


Figura 29 Espectro da análise às amostras selecionadas para produção das multicamada (velocidade de rotação inferior)

Mais uma vez, é muita a semelhança entre as duas análises, como seria de esperar devido às condições semelhantes sob as quais as amostras foram produzidas.

Na tabela 7 apresenta-se as percentagens atómicas dos diferentes elementos nas duas amostras em estudo.

Tabela 7 Quantificação atómica dos elementos nas diferentes amostras produzidas

<b>% at.</b>	<b>200 mA</b>	<b>350 mA</b>
<b>O</b>	41	38
<b>Al</b>	22	20
<b>Si</b>	11	12
<b>W</b>	26	30

As análises possíveis são em tudo idênticas às deposições anteriores, mantendo-se a diminuição da percentagem de O e Al, e o aumento de Si e W quando se aumenta a intensidade aplicada no alvo de tungsténio. O aumento de Si, como referido, deve ser devido à sobreposição de picos, e por isso, mais difícil de quantificar as percentagens corretas de Si e W.

#### 4.4. Espectroscopia de fotoeletrões por raios-X

Outra das caracterizações efetuadas foi o XPS, que permite, para além da quantificação atómica elementar, dar informações acerca das ligações que se formam entre os elementos, como são exemplo característico os óxidos. As amostras estudadas apresentam a mesma intensidade aplicada no alvo de W (750 mA) variando a velocidade de rotação para estudar a sua influência. Novas amostras foram produzidas com espessuras superiores (aproximadamente 250 nm) às das tabeças 3 e 4.

A análise XPS foi realizada utilizando o aparelho Kratos AXIS Ultra HSA. A simulação dos espectros recorreu à subtração do fundo tipo Shirley. Os valores absolutos das energias de ligação identificadas foram ajustados tendo em conta o valor de referência do C1s (284,5 eV).

Nas Figuras 30 a 33 encontram-se apresentados os espectros referentes aos 4 elementos presentes nas amostras (W, Al, Si e O).

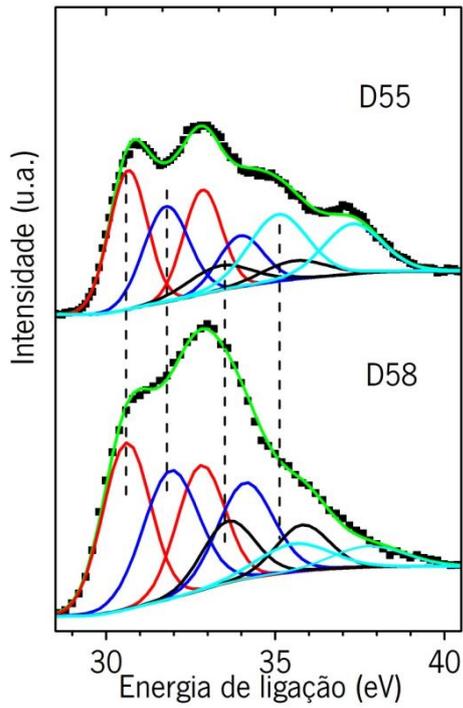


Figura 30 Espectro do XPS referente ao W 4f

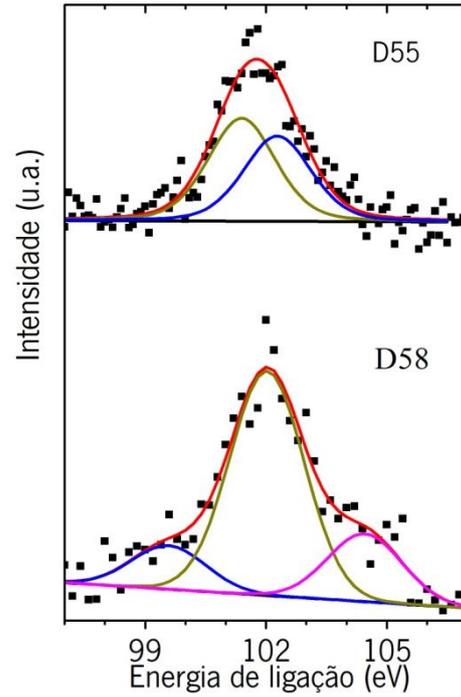


Figura 32 Espectro do XPS referente ao Si 2p

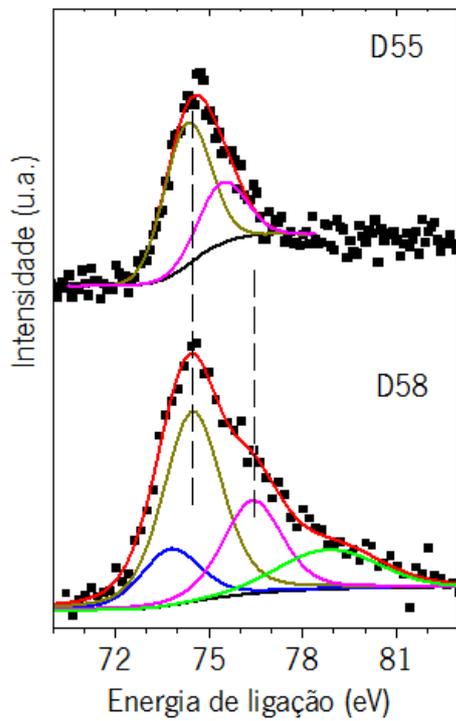


Figura 31 Espectro do XPS referente ao Al 2p

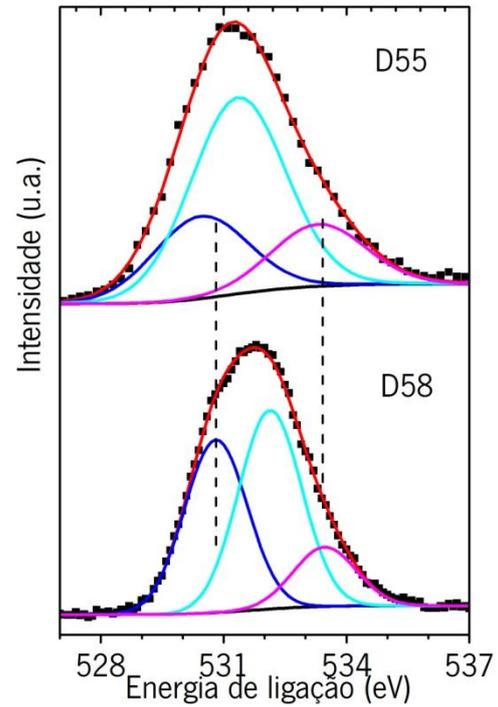


Figura 33 Espectro do XPS referente ao O 1s

De seguida é apresentada na Tabela 8 as energias identificadas nas Figura 30, relativa ao tungstênio, bem como a área por baixo das curvas, largura a meia altura e as ligações químicas correspondentes.

Tabela 8 Identificação dos picos caraterísticos do W

W (D55)				W (D58)			
Energia (eV)	Área	FWHM (eV)	Estado de oxidação	Energia (eV)	Área	FWHM (eV)	Estado de oxidação
30,7	2462,3	1,3	W <sup>0</sup>	30,6	3696,2	1,7	W <sup>0</sup>
32,9	1846,7	1,3		32,8	2772,1	1,7	
31,8	1996,4	1,6	W <sup>2+</sup>	31,9	3380,5	1,9	W <sup>2+</sup>
34,0	1068,6	1,6		34,1	2535,4	1,9	
33,4	733,4	2,2	W <sup>4+</sup>	33,6	1538,1	1,8	W <sup>4+</sup>
35,6	550,1	2,2		35,8	1153,5	1,8	
35,1	1930,3	2	W <sup>6+</sup>	35,6	932,8	2,5	W <sup>6+</sup>
37,3	1447,7	2		37,8	699,6	2,5	

A identificação dos picos foi realizada recorrendo à bibliografia [73–75][36], sendo no entanto, difícil a identificação de todos os picos. Foi ainda evidente a semelhança entre as análises da amostra D55 e D58, como será apresentado de seguida.

Na análise ao W observa-se que todos os picos aparecem replicados (linhas com a mesma cor) devido à possibilidade de os fotoeletrões na mesma orbital poderem possuir 2 números de spin diferentes e cada dobleto corresponde aos picos W4f<sub>5/2</sub> e W4f<sub>7/2</sub>. Nestes casos, os dois picos estão separados por 2,2 eV, e o que tem menos energia será sempre o pico mais intenso (razão de 4 para 3). Os picos evidenciados no espetro do W fazem corroborar a ideia de que existe efetivamente tungsténio metálico na amostra (estado de oxidação W<sup>0</sup>). Embora uma parte apresente ligações de WO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>. Para a amostra D55, obteve-se 36% de W metálico e 25% num estado de baixa oxidação; a amostra D58 (produzido com velocidade de rotação inferior) apresenta 38% no estado metálico e cerca de 37% deverá estar num estado de oxidação baixo (W<sup>2+</sup>), estando o restante oxidado (W<sup>4+</sup> e W<sup>6+</sup> que são relativas a estruturas estequiométricas de WO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>, respetivamente). Os resultados mostram que na amostra D55, o W está um pouco mais oxidado do que na amostra D58.

O Al, devido à forte afinidade com o O, tende a formar óxidos de alumínio, sendo, no entanto, particularmente difícil a identificação de alguns dos picos. Por exemplo, para a energia de 74,3 eV (D55) e 78,8 eV (D58) não foi possível associar nenhum elemento ou ligação, tendo em conta os potenciais elementos presentes.

O mesmo se passa com o Si, devido à afinidade com o O tende a formar óxidos de silício. Para uma energia de ligação de 104,5 eV, e devido ao Si poder apresentar diferentes

estados de oxidação quando em contacto com a atmosfera, este pico é associado ao ião  $\text{Si}^{4+}$  (amostra D58).

Quanto à análise ao O revelou-se ser a mais difícil. O pico a 530,9 eV refere-se a tungsténio oxidado para as duas amostras. Os restantes picos foram maioritariamente associados a óxidos de alumínio e silício.

A análise às percentagens atómicas dos elementos está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 Percentagem atómica dos diferentes elementos

<b>Elemento</b>	<b>D55 At. %</b>	<b>D58 At. %</b>
O	68,4	55,7
Al	13,1	25,4
Si	6,1	7,2
W	12,4	11,6

Tendo em conta que a única variação efetuada entre as duas deposições foi a velocidade de rotação, não seria expectável que ocorresse grande variação nas percentagens dos diferentes elementos. De facto, o Al e O sofrem ainda oscilações consideráveis, enquanto que o Si e o W praticamente mantêm-se inalterados.

Comparativamente à análise EDS efetuada, em que foi estudada uma amostra produzida com os mesmos parâmetros da D55, observa-se que os valores se distanciam ainda mais, pelo que essa discrepância deve ser estudada.

As limitações encontradas na análise EDS (como a sobreposição de picos) fazem acreditar mais nos resultados de XPS. Principalmente porque, e tendo em conta que o Al e o Si deverão ser fortemente oxidados originando alumina e sílica, pelos resultados EDS não existiria sequer O suficiente para a oxidação dos mesmos.

Tendo estes fatores em conta, será mais viável acreditar nos resultados obtidos por XPS.

Quanto à percentagem de oxigénio presente, é possível que a análise na amostra D58 seja mais correta, uma vez que se houvesse tanto oxigénio como mostra na amostra D55, seria mais difícil obter tungsténio metálico, como foi o caso, pois este tornar-se-ia, mais facilmente, oxidado.

## 4.5. Multicamadas

Como já referido, após o conhecimento das propriedades óticas das camadas individuais, foram realizadas diversas simulações no programa SCOUT, que permite determinar as constantes óticas das camadas, necessárias para posterior simulação das multicamada.

O recurso a este programa é bastante importante devido a todas as funcionalidades que apresenta, realizando vários cálculos de elevada complexidade. No programa fazem-se simulações de entre uma vasta gama de combinações possíveis de entre as diferentes camadas individuais e assim é possível determinar, com alguma precisão, quais as condições ideais para a produção das multicamadas. Com a possibilidade de alterar as camadas sobrepostas e as espessuras correspondentes tentou-se atingir os coeficientes de absorção mais elevados possíveis. As condições que se revelavam mais promissoras viriam a ser reproduzidas experimentalmente.

### 4.5.1. Curva simulação vs. curva experimental

As replicações das multicamadas simuladas no programa SCOUT viriam a revelar-se muito idênticas às curvas obtidas experimentalmente. Assim, e apesar da deposição física de vapores ser controlada manualmente, conseguiu-se obter as amostras com os valores de refletância desejados. No entanto, a emissividade apresentar-se-ia como a propriedade mais difícil de replicar.

Na Figura 34 está representada a curva de uma simulação vs. a correspondente curva experimental para uma das amostras.

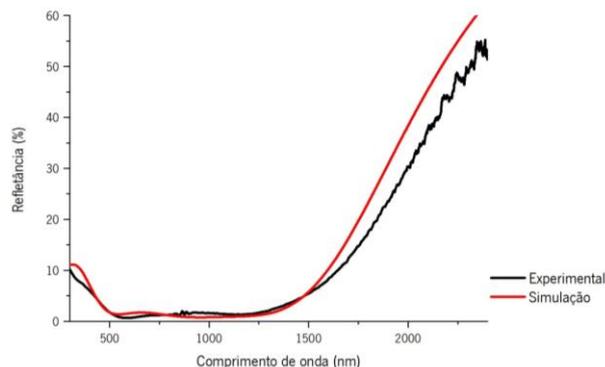


Figura 34 Valores de refletância de uma simulação vs. experimental

A amostra em estudo denomina-se D54f, e as condições em que foi processada encontram-se apresentadas mais à frente. Como se pode observar, as curvas são bastante semelhantes, sofrendo apenas um desvio mais relevante para comprimentos de onda superiores. A zona mais importante para obter valores elevados de absorção solar (entre 500 a 1500 nm) é muito parecida nas duas curvas. Devido ao desvio verificado para comprimentos de onda superiores, que se virá a verificar em outras amostras, será difícil atingir valores de emissividade baixos (na simulação vê-se que seria exetável valores superiores de refletância em comprimentos de onda na ordem dos 2000 nm, característica esta que favorece a emissividade).

As amostras reproduzidas foram testadas sob várias técnicas, de modo a identificar se seriam capazes de respeitar os objetivos propostos.

#### 4.5.2. Parâmetros de deposição e propriedades das amostras

Aqui serão apresentados os resultados mais relevantes, tendo em conta que muitas das simulações efetuadas não se revelaram minimamente aceitáveis, e por isso, sem necessidade de serem aqui expostas.

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentadas as amostras que revelaram melhor comportamento, bem como a intensidade aplicada no alvo do tungsténio nas camadas intermédias, sendo que este foi o principal fator de diferenciação entre as amostras produzidas. Quando as amostras apresentam valores iguais de intensidade aplicada no alvo de W, a diferença ocorrida foi no tempo de deposição, tentando assim que a emissividade apresentasse valores mais baixos.

Tabela 10 Parâmetros de deposição e principais características das amostras multicamada para uma velocidade de deposição de 15 rpm

<b>Nome</b>	<b>Intensidade no alvo de W das camadas superiores [mA]</b>	<b>Tempo de deposição [s]</b>	<b>Espessura [nm]</b>	<b>Abs. Solar [%]</b>	<b>Emiss. [%]</b>
D25	600 / 200 / 0	185 / 78 / 514	85 / 30 / 63	93	8,5
D51	750 / 200 / 0	130 / 105 / 480	69 / 40 / 62	96	9
D52	750 / 200 / 0	130 / 115 / 430	69 / 44 / 55	96	9,5
D53	750 / 300 / 0	117 / 90 / 480	62 / 33 / 62	96	9,5
D54	750 / 300 / 0	110 / 90 / 430	58 / 33 / 55	96	8
D61	750 / 300 / 0	100 / 90 / 390	53 / 33 / 50	95,5	8

Tabela 11 Parâmetros de deposição e principais características das amostras multicada para uma velocidade de deposição de 6,6 rpm

<b>Nome</b>	<b>Intensidade no alvo de W das camadas superiores [mA]</b>	<b>Tempo de deposição [s]</b>	<b>Espessura [nm]</b>	<b>Abs. Solar [%]</b>	<b>Emiss. [%]</b>
D69	300 / 200 / 0	159 / 93 / 578	61 / 30 / 74	94,5	8,5
D70	350 / 200 / 0	136 / 93 / 578	52 / 30 / 74	94,5	8
D78	350 / 200 / 0	180 / 79 / 504	68 / 26 / 65	95,5	9,5
D80	350 / 200 / 0	168 / 79 / 450	64 / 26 / 58	95	9

Em cada uma das deposições efetuadas foram produzidas 6 amostras. Estas, apesar de idealmente iguais, devido a diferenças na posição do porta-substratos, apresentam ligeiras alterações, que serão visíveis na emissividade e na absorção solar de cada uma das amostras. Nas tabelas acima apresentadas encontram-se os valores médios destas propriedades entre as 6 amostras. Foi a partir da medição destas propriedades que se selecionou um número mais restrito de amostras de forma a continuar as caracterizações, selecionando as amostras passíveis de apresentarem melhores resultados.

Uma dessas propriedades é a emissividade, que deve ser estrategicamente controlada. Para além da medição à temperatura de 82°C (tabela acima) e devido ao facto de a degradação

das amostras ser acelerada com a temperatura, é necessário estudar a resposta dos mesmos para temperaturas mais elevadas. Assim, utilizando um espectrofotômetro capaz de efetuar medições da refletância até os 16 700 nm, conseguimos determinar que valores a emissividade das amostras vão assumir para as diferentes temperaturas, utilizando a equação 9.

A emissividade do substrato utilizado é bastante elevada, atingindo o valor de 25,3% no caso de não ser polido. O aço polido (foi sempre o utilizado nas deposições) apresenta uma redução significativa, passando para 16,6% (ambos os valores referem-se à temperatura de 400°C).

Apesar do leque alargado de amostras que apresentavam aparentemente bons resultados (identificados na tabela acima), a emissividade relevou-se, em muitos dos casos, um entrave para que estas amostras fossem consideradas para aplicação nos coletores parabólicos. Assim, e com recurso à equação 9 foi calculada a emissividade para temperaturas mais elevadas (400°C) e foi possível elaborar a Tabela 12.

Tabela 12 Amostras multicamada e respetivas emissividades associadas

<b>Amostra</b>	<b>Condição</b>	<b><math>\epsilon</math> (%) emissómetro (82°C)</b>	<b>Emiss. IR (100°C)- (%)</b>	<b>Emiss. IR (400°C)- (%)</b>
D51a	Submetida a TT (ar – 400°C)	10	8,7	15,8
D51f	Submetida a TT (vácuo – 580°C)	8,5	6,3	11,2
D53b	Como depositada	9	8,4	15
D53d	Submetida a TT (ar – 400°C)	10	8,3	14,2
D54c	Como depositada	8,5	8,1	14
D54f	Submetida a TT (ar – 400°C)	8	6,9	10,6
D61a	Submetida a TT (ar – 400°C)	8	7,8	12
D61c	Como depositada	8,5	8,1	13,4
D61e	Submetida a TT (vácuo – 580°C)	8	7,4	11,8
D70a	Como depositada	8	6,8	10,6

De facto, a amostra D54f revela-se como sendo das mais promissoras, apresentado um coeficiente de absorção solar de 96% e uma emissividade de 8% a 100°C. Após realização dos testes de longevidade, é a que menos vê inflacionado o valor da emissividade, fixando-se em 10,6% a 400°C. O gráfico que apresenta as medições da refletância (num leque alargado de comprimentos de onda) para a amostra D54f está apresentado de seguida, Figura 35, em que são apresentadas 2 medições sendo assim possível determinar a variação que a emissividade pode sofrer com a temperatura.

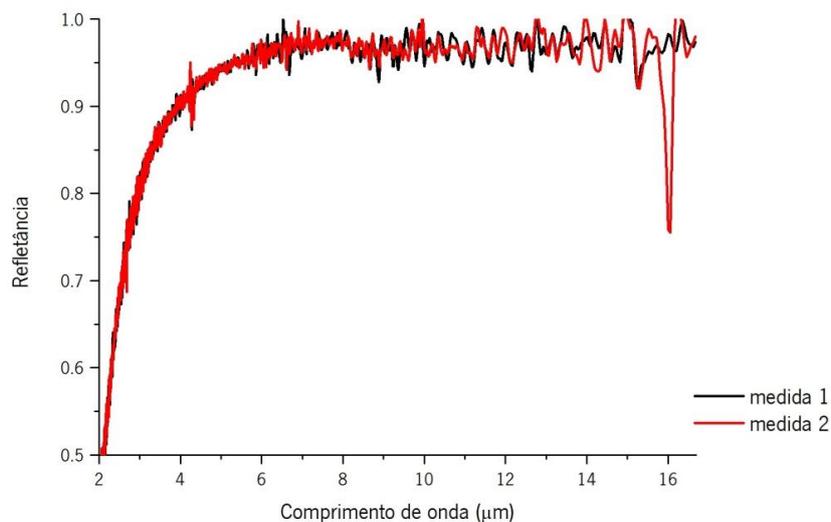


Figura 35 Medidas da refletância da amostra D54f

Foi a partir dos resultados acima descritos que foi possível determinar a emissividade das amostras, abarcando na análise um maior intervalo de comprimentos de onda (até 16,7  $\mu\text{m}$ ).

No entanto, e tendo em conta que após tratamento térmico as amostras tendem a diminuir o valor da emissividade, a amostra D70 é possivelmente uma amostra a ser mais profundamente estudada. Os testes de degradação não foram realizados nesta amostra por ser uma das últimas produzidas, e assim não restar tanto tempo como o necessário para efetuar os testes num longo período de horas e ainda enviar a amostra para a caracterização necessária.

Algumas das amostras, ainda que com valores de emissividade a 100°C semelhantes, para 400°C o valor já é fortemente alterado. Essa variação resulta de diferenças nos gráficos de refletância, que serão apresentados e explicados mais à frente.

Na Figura 36 observa-se a progressão da emissividade com o aumento da temperatura para a amostra D54f.

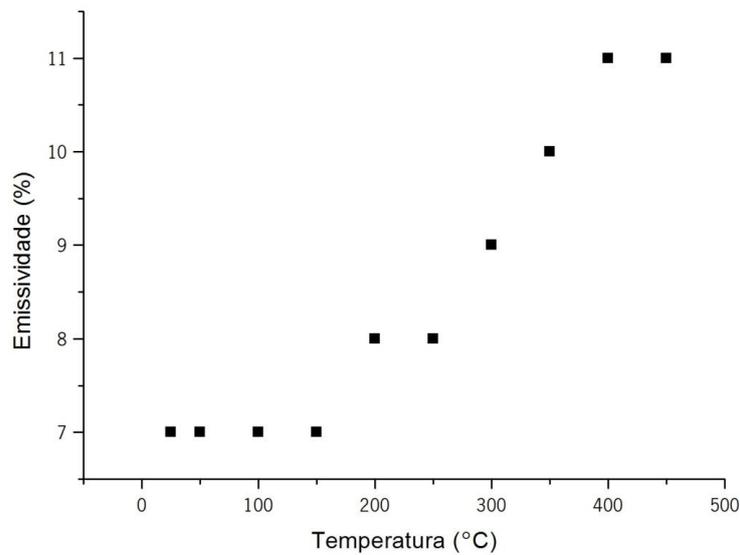


Figura 36 Evolução do valor da emissividade para diferentes temperaturas

Como é possível observar, mesmo para as mais elevadas temperaturas a que o coletor irá ser submetido, a emissividade apresenta no máximo um valor aproximado de 11%, sendo que é um valor admissível para que o rendimento do sistema seja aceitável. Outras amostras estudadas, como é o caso da D53b, apresenta, a 400°C, uma emissividade de 15%, sendo este valor demasiado elevado para os objetivos propostos.

### 4.5.3. Microscopia ótica de varrimento

Através da técnica de SEM é possível ter uma noção das espessuras apresentadas pelas diferentes camadas, no entanto, as espessuras medidas em SEM não correspondem totalmente ao esperado. Este facto é devido à monitorização da deposição ser manual, ou seja, é o utilizador que desliga a corrente nas fontes, podendo haver sempre um pequeno desfasamento entre o tempo requerido, e o tempo em que as amostras estão realmente a ser depositadas. Para além disso, e como é possível observar nas micografias, ligeiras forças de compressão atuam sob as amostras, e podem resultar numa pequena descida no valor das medidas das mesmas. Facto que explica o dimensionamento das diferentes camadas quando comparado com as espessuras desejadas. Na Figura 37 estão apresentadas as espessuras desejadas.

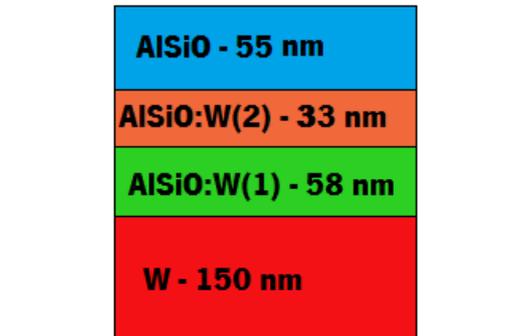


Figura 37 Espessuras esperadas na amostra D69

Na Figura 38 está apresentada a micrografia da amostra em questão.

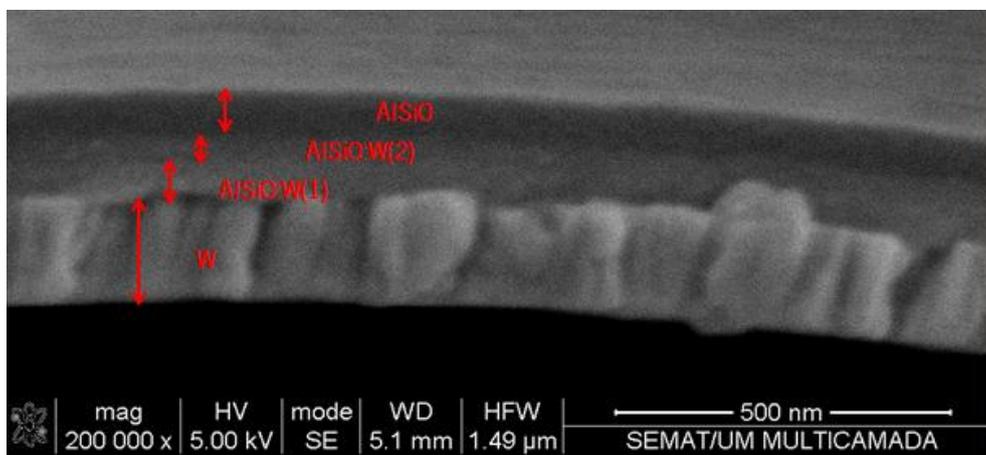


Figura 38 Micrografia com identificação das diferentes camadas da amostra D54

Foram efetuadas três medições para validar estatisticamente os resultados. Assim, as espessuras da amostra acima apresentada são (e começando de baixo para cima):  $152,1 \pm 8,0$  nm;  $52,5 \pm 5,9$  nm;  $30,6 \pm 0,8$  nm e  $58,3 \pm 4,7$  nm. A variação da espessura desejada e a espessura real varia entre 10 a 15%. Nas duas camadas intermédias, embora não sejam facilmente diferenciadas, foi possível efetuar as medições devido a uma ténue diferença da tonalidade, e tendo conhecimento das espessuras esperadas.

Foi estudada uma das amostras produzidas com a velocidade inferior durante a deposição. A amostra D69 apresenta um valor de coeficiente de absorção solar na casa dos 95%, mas com uma emissividade de 8% a 100°C. A deposição foi realizada de modo a que as camadas apresentassem as espessuras indicadas na Figura 39.

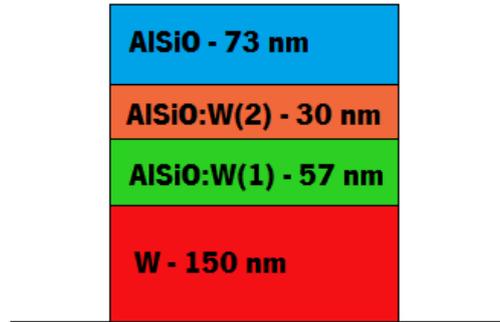


Figura 39 Espessuras esperadas na amostra D69

Na Figura 40 observa-se a micrografia da amostra.

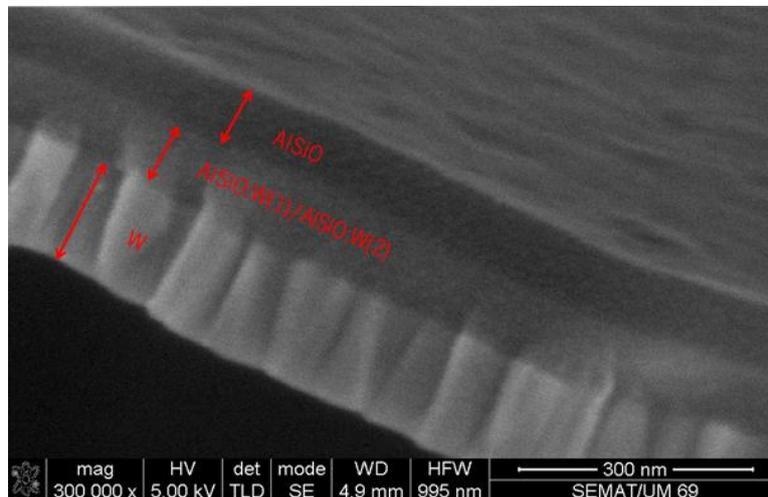


Figura 40 Micrografia com identificação das diferentes camadas da amostra D69

As camadas apresentadas têm uma espessura de  $140,1 \pm 5,3$  nm;  $87,8 \pm 3,6$  nm e  $69,1 \pm 3,2$  nm. Mais uma vez, foram efetuadas três medições.

Apenas se distinguem 3 das 4 camadas depositadas. A camada central será aquela que deveria apresentar duas camadas, no entanto, e devido há proximidade das condições de deposição entre as mesmas, a diferença entre as duas revelou-se insuficiente para se poder observar.

#### 4.5.4. Difração de raios-X

A análise por DRX permite identificar a estrutura cristalina dos materiais presentes nas amostras. Na Tabela 14 estão apresentadas as condições destas amostras nas quais se realizou a análise. A escolha destas condições teve em conta a absorção elevada que é conseguida quando estas camadas funcionam em conjunto, perfazendo assim uma multicamada.

Tabela 13 Condições de deposição das amostras estudadas por DRX

<b>Nome</b>	<b>Velocidade de deposição [rpm]</b>	<b>Intensidade aplicada no alvo de W [mA]</b>
D66	15	300
D67	15	750
D76	6,6	200
D77	6,6	350

É apresentado de seguida na Figura 41 o difratograma do substrato para despistar eventuais picos referentes ao aço que possam vir a aparecer nas restantes análises.

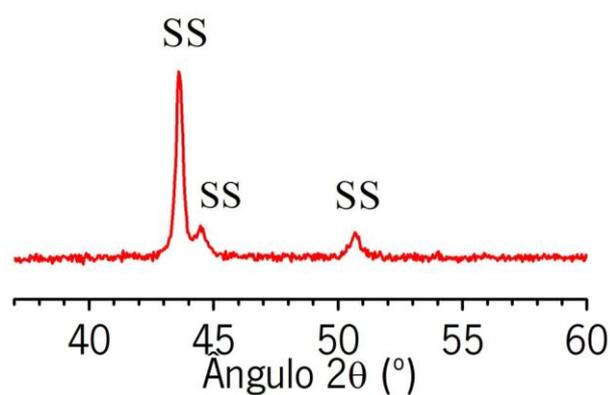


Figura 41 Difratograma correspondente ao substrato utilizado

Existem 3 planos de orientação distintos no aço, referentes às diferentes fases que ele pode apresentar, tais como a austenite e a ferrite.

Na Figura 42 estão representados os difratogramas das camadas simples com velocidades de deposição e intensidades aplicadas no alvo distintas.

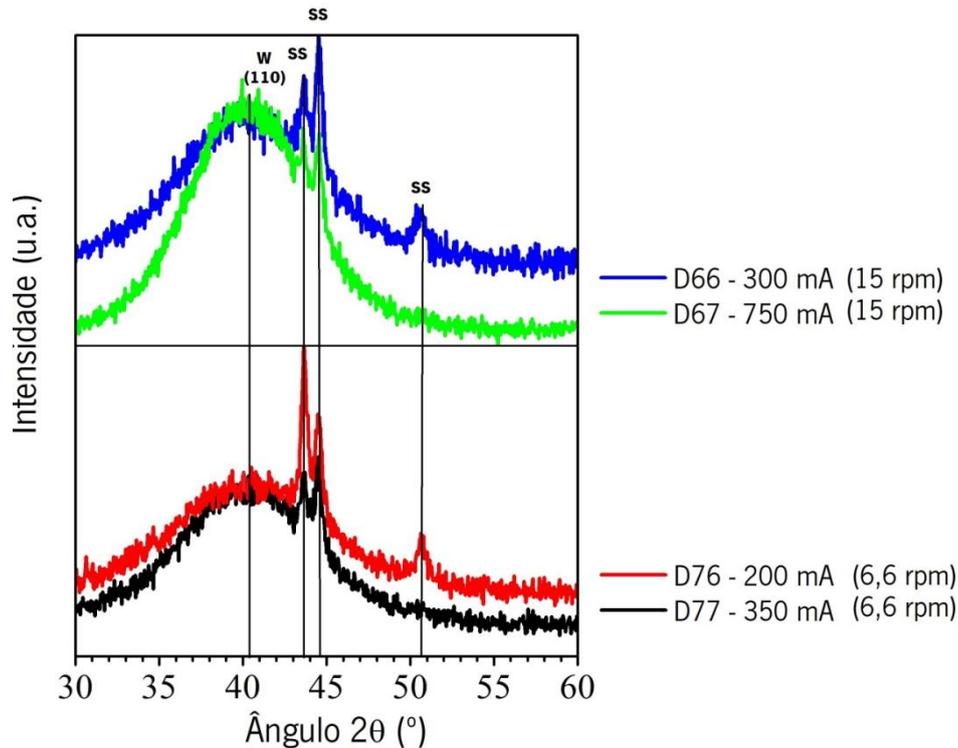


Figura 42 Análise XRD das camadas simples selecionadas

Pela análise da figura acima apresentada conseguimos observar que as amostras tem um comportamento quasi amorfo. Isto porque, apesar de não possuírem picos extremamente bem definidos, a bossa que aparece em todas as análises faz suscitar a ideia de que tenha ocorrido a formação de nano cristais, fazendo com que a amostra não seja totalmente amorfa. Este comportamento é mais evidente na amostra D67, amostra na qual a bossa é mais estreita, e por isso, tendencialmente cristalina.

Note-se que alguns dos picos são comuns a algumas amostras, reforçando assim a certeza de que as amostras não diferem muito, a nível estrutural, entre si.

Apenas o pico a  $40,3^\circ$  será respetivo à deposição, sendo referentes a estruturas semi cristalinas de tungstênio. Os outros picos, e por comparação com a Figura 34, serão referentes ao substrato. Comparando as deposições efetuadas com velocidade de rotação de 15 rpm (D66 e D67) com 6,6 rpm (D76 e D77) apenas se evidencia uma bossa mais alargada para a velocidade inferior, no entanto, os picos mantêm-se.

Apesar de os ensaios terem sido realizados com incidência rasante para poder minimizar o aparecimento de picos referentes ao aço, como é possível observar, não foi suficiente para despistar essa informação. Os picos referentes ao substrato são, efetivamente, os mais significativos, induzindo que seria necessário efetuar deposições mais longas para que a análise não atingisse o substrato.

A bossa existente nas diferentes análises vai tornando-se mais estreita com o aumento da % de tungsténio presente, indicando que possa existir a formação de nanocristais desse metal.

Quanto às amostras multicamada, foram estudadas as amostras D51 e D54. A diferença entre estas é relativa à camada intermédia superior (variando a intensidade aplicada de 200 mA e 300 mA,). A análise das mesmas é apresentada na Figura 43.

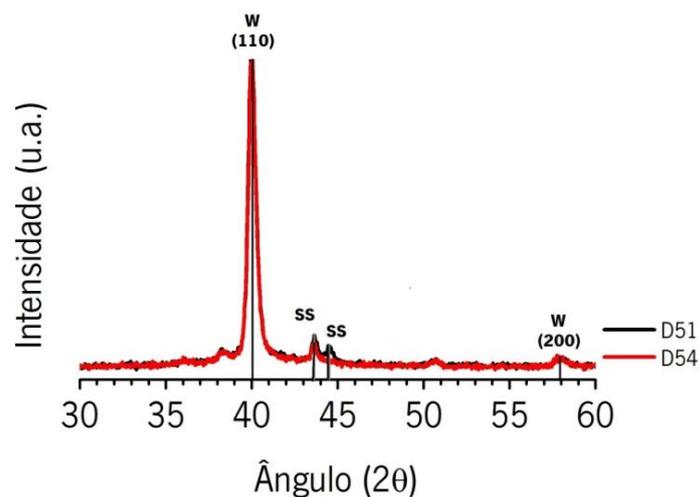


Figura 43 Análise DRX às amostras multicamada

A intensidade elevada em determinados pontos das amostras D51 e D54, e o baixo ruído (o resto do espetro encontra-se com muito reduzida intensidade) faz pensar que as amostras multicamada serão cristalinas. No entanto, apenas se detetam picos de W e de aço inoxidável (devido às amostras serem muito finas a análise revela, mais uma vez, dados sobre o substrato). Assim pode apenas a camada constituída unicamente por W apresentar cristalinidade, uma vez que as outras já foram analisadas separadamente, e não foram encontrados picos relativos a ligações entre o W e outros elementos.

#### 4.5.5. Tratamentos térmicos em atmosfera oxidativa

As amostras selecionadas apresentavam valores de absorção superiores a 95% e emissividade igual a 8%, a 82°C. Estas foram sujeitas a envelhecimento num forno a 400°C. A emissividade não sofreu alteração, ou seja, as amostras revelaram um bom comportamento quando submetidas a estas condições. Na Figura 44 observa-se a resposta das mesmas amostras quanto à absorção da radiação solar.

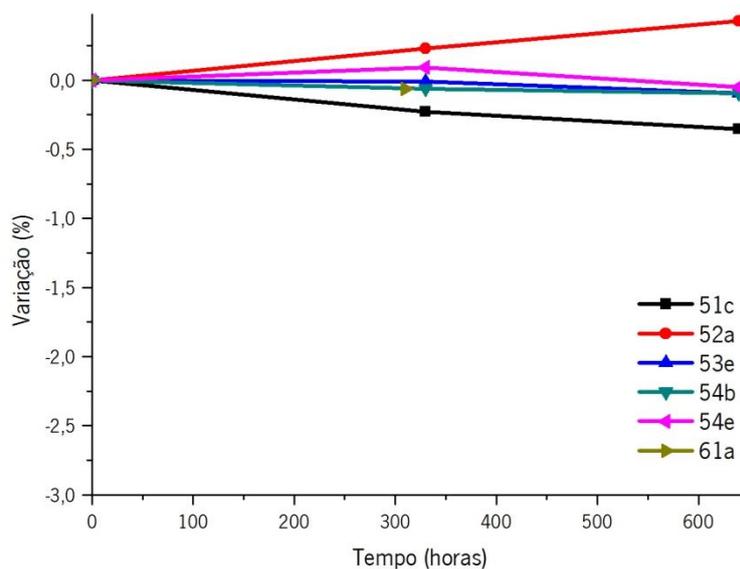


Figura 44 Variação do coeficiente de absorção solar das amostras submetidas a testes de envelhecimento

Como é facilmente observável, as amostras não sofreram grande alteração, ficando a variação muito abaixo dos 5% estipulados para se considerar que as amostras possuem um tempo de vida superior a 25 anos (uma vez que não houve variação na emissividade, a variação na absorção solar será o único fator a considerar). De facto, observa-se até num dos casos (D52a) uma variação positiva, ou seja, supostamente após o envelhecimento induzido a amostra estaria a absorver mais radiação solar, o que se reflete nas medições de refletância. No entanto, esta variação inferior a meio ponto percentual pode ser devida aos próprios aparelhos utilizados, que possuem sempre erros de leitura. Isto porque, as amostras quando sujeitas a elevadas temperaturas, devem degradar-se e não melhorar as propriedades.

As amostras foram ainda submetidas, após os testes acima descritos, a um tratamento térmico de 260 h, a 600°C na mesma atmosfera oxidativa. Este ensaio, de extrema violência (bem mais do que a aplicação prática dos absorvedores), revelou uma boa resposta por parte das amostras. De facto, a variação ocorrida nas amostras não superou 1%, continuando a apresentar coeficiente de absorção solar na ordem dos 95%.

#### 4.5.6. Teste da estabilidade térmica em vácuo

À semelhança do que aconteceu com as amostras em atmosfera oxidativa, as amostras (neste caso sujeitas a uma temperatura de 580°C num forno em vácuo), viram a sua emissividade manter-se constante ao longo dos ensaios efetuados.

A variação da absorção solar está representada na Figura 45.

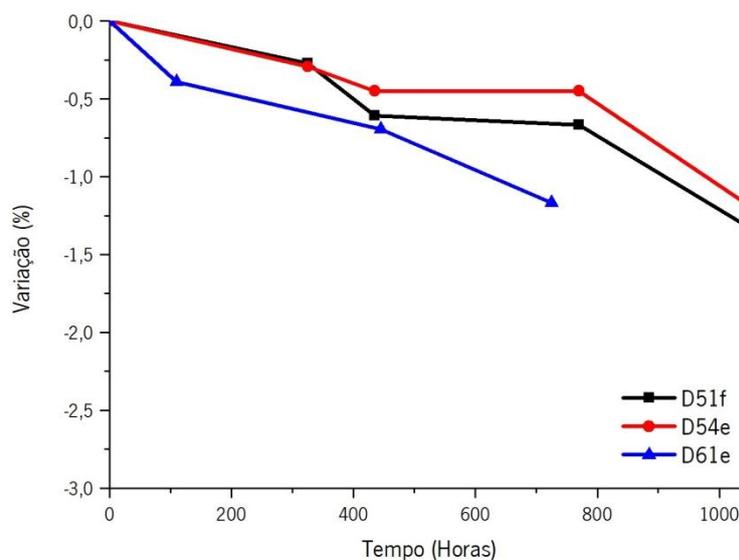


Figura 45 Variação do coeficiente de absorção solar das amostras submetidas a testes de envelhecimento a vácuo

Aqui observa-se que houve uma ligeira deterioração das amostras, no entanto, mais uma vez esta variação é em todas as amostras bastante inferior ao limite estipulado de 5%, assegurando assim, a viabilidade da aplicação industrial destas amostras.

Duas das amostras foram submetidas a elevadas temperaturas por mais de 1000 h, indicando uma boa resposta que os absorvedores teriam quando aplicados num coletor parabólico. Não é demais referir que a temperatura de trabalho dos mesmos é de 400°C, bem

inferior à temperatura em que as amostras estiveram submetidas, pelo que possivelmente a variação das propriedades seria ainda menor.

#### 4.5.7. Comparação da refletância antes e após testes de longevidade

Como foi possível reparar, existem alteração das propriedades com a realização dos testes de longevidade, e por isso, a análise apresentada de seguida pretende que se comparem as amostras quanto à sua refletância antes e após os tratamentos térmicos realizados. Aos 2500 nm nota-se pequenas oscilações nos gráficos, resultantes da necessidade de utilizar dois instrumentos diferentes, com erros associados em ambos.

Na Figura 46 compara-se a refletância das amostras D54f antes e após tratamento térmico em atmosfera oxidativa.

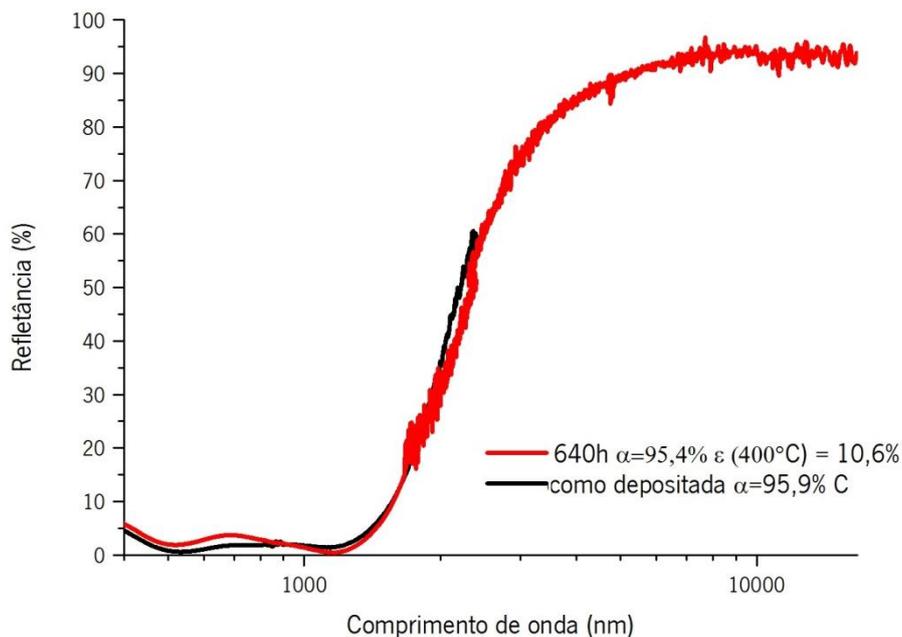


Figura 46 Valores de refletância antes e após tratamento térmico à amostra D54f

A amostra apresenta, após tratamento térmico, uma pequena diminuição da absorção solar (devido a uma bossa na zona dos 700 nm). A amostra não apresenta grande variação da refletância após tratamento térmico (devido à utilização de mais do que um espectrofotómetro, com correções necessárias entre eles, a ligeira deslocação observada não pode ser considerada relevante).

A análise para comprimentos de onda superiores permite determinar o valor da emissividade, tanto à temperatura ambiente, como para a temperatura de trabalho. No caso da amostra em análise, D54f, a emissividade à temperatura de 82°C é de 8%. No gráfico observa-se que a partir dos 4000 nm a refletância fixa-se sempre acima dos 90%, fazendo com que se obtenha uma emissividade reduzida. O valor da emissividade a 400°C é influenciado pela forma como a refletância efetua a passagem entre os dois patamares. Devido a essa transição, neste caso, ser consideravelmente abrupta, faz com que seja esta a amostra que apresente um melhor comportamento (emissividade de 10,6% como já referido).

Na Figura 47 apresenta-se a comparação do valores de refletância da amostra D51f antes e após tratamento térmico em vácuo.

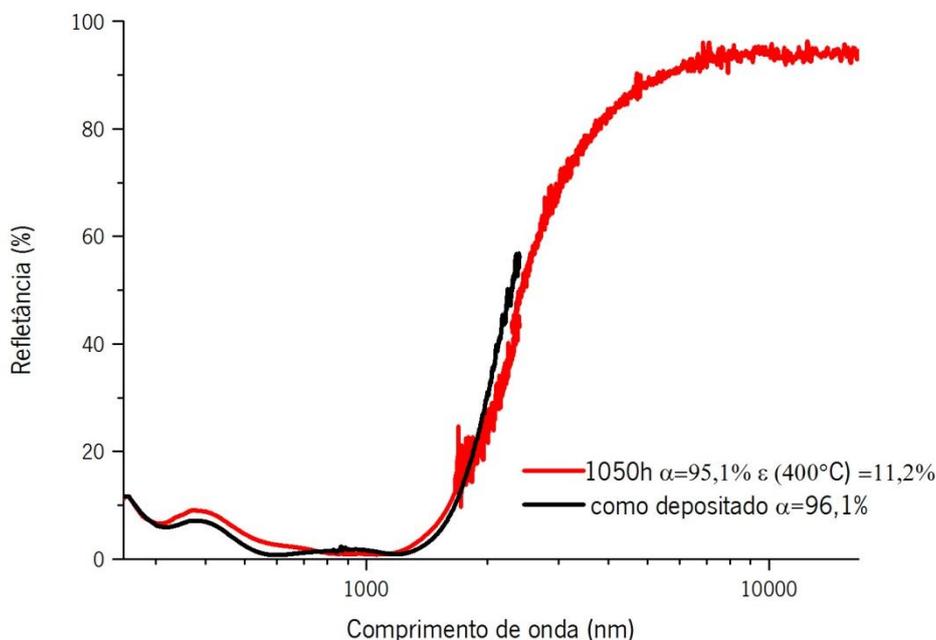


Figura 47 Valores de refletância antes e após tratamento térmico à amostra D51f

Novamente observa-se que na zona de maior intensidade solar os valores de refletância sobem ligeiramente, fazendo com que a absorção solar diminua.

A amostra D51f, que sofreu tratamento térmico em vácuo, apresenta, tal como a análise anterior, uma refletância superior a 90% para comprimentos de onda elevados. No entanto, contrariamente à amostra D54f, a passagem entre os dois patamares não é tão repentina (por exemplo, aos 3000 nm mostra uma refletância de aproximadamente 70% enquanto que a D54f já apresenta valores na casa dos 80%). Esse facto revela-se crucial para que esta amostra emita ligeiramente mais para elevadas temperaturas (11,2%).

Na Figura 48 apresenta-se a refletância da amostra D70a, sem sofrer nenhum tratamento térmico.

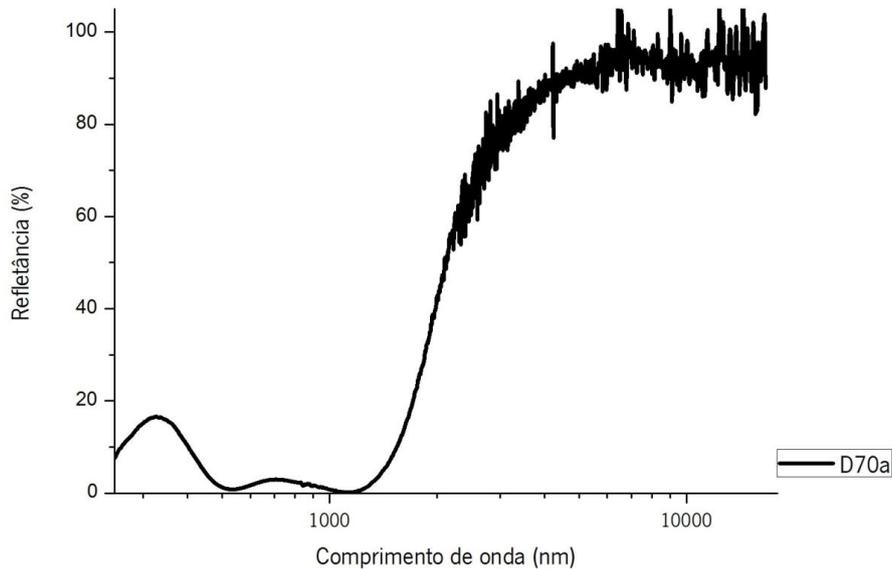


Figura 48 Análise da refletância da amostra D70

Na análise da amostra D70a, observa-se que a mesma tem o comportamento mais próximo do desejável, atingindo 80% de refletância para comprimentos de onda da ordem de 3000 nm. Isto sugere, pelo estudo que temos das outras análises, que após tratamento térmico, esta amostra possa apresentar valores de emissividade abaixo de 10% à temperatura de trabalho (400°C).

#### 4.6. Comparação da velocidade de rotação durante a deposição

Após efetuar as análises apresentadas ao longo do projeto, irá ser apresentada a comparação entre as duas velocidades estudadas.

De facto, são de salientar algumas diferenças na produção das amostras, que até já foram indicadas ao longo do projeto.

Quanto aos resultados, em ambas as velocidades foram atingidos valores superiores a 95% de absorção solar, embora ligeiramente melhor para a velocidade de deposição superior. Quanto à emissividade, embora os resultados estejam no mesmo patamar, a amostra D70 (produzida com velocidade de rotação inferior), como já referido, apresenta a possibilidade de

ser a que possui uma emissividade a 400°C inferior a 10%. Se tal propriedade apresentar um valor abaixo de 10%, pode induzir uma clara vantagem em realizar as deposições variando a velocidade dos porta-substratos, de modo a continuar a pesquisa para ser obtido o melhor absorvedor possível.

Na Figura 49 observa-se a comparação entre duas amostras, quanto à refletância. A amostra D54e foi processada com a velocidade de deposição de 15 rpm enquanto que a D70a com velocidade de 6,6 rpm.

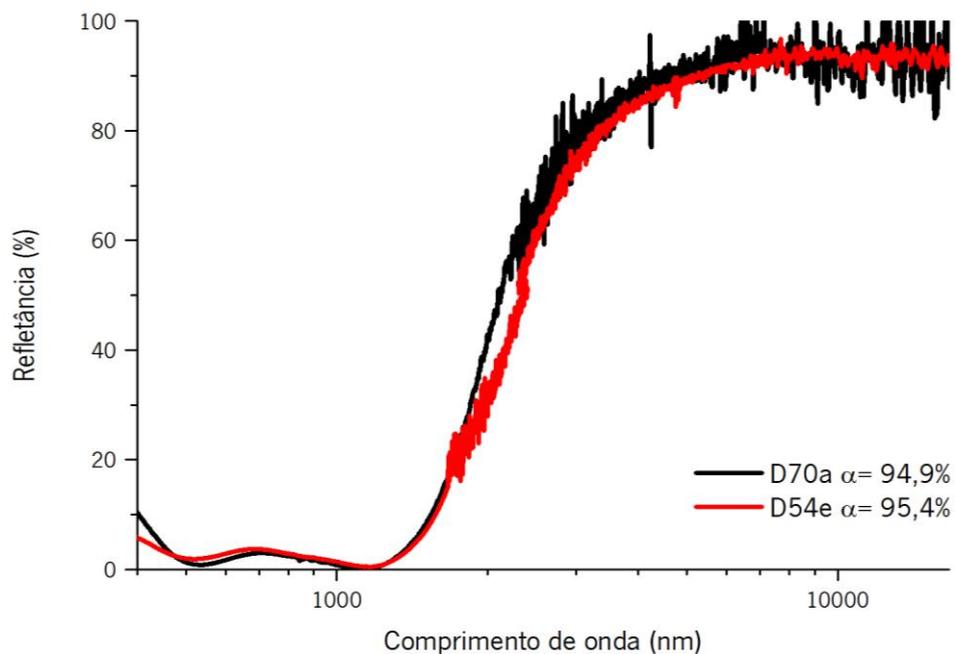


Figura 49 Análise da refletância das amostras D54c e D70a

A amostra D70a, apesar de possuir um coeficiente de absorção mais baixo, apresenta valores de refletância que indiciam bons resultados. Isto porque, e como pode ser visualizado, a curva está ligeiramente deslocada para a esquerda, e para comprimentos de onda superiores pode indicar melhores propriedades da emissividade do que na amostra D54e.

Tendo estes resultados, percebe-se que a alteração na velocidade de deposição pode resultar em melhores performances por parte dos absorvedores solares, e por isso, a necessidade de estudar mais profundamente, outras velocidades de rotação.

## Capítulo 5

---

### Conclusões



## 5.1. Conclusão

Com a realização deste trabalho, que pretendia desenvolver sistemas óticos o mais eficiente possível, teve uma primeira fase onde foram depositadas camadas de compósitos cerâmico metal do tipo  $\text{AlSiO}_x\text{:W}$ , variando a intensidade da corrente aplicada no alvo metálico (tungstênio), variando assim a fração em volume do tungstênio. O incremento da fração em volume do tungstênio nos filmes faz alterar as propriedades óticas das amostras em estudo, fazendo com que estas possam apresentar comportamento isolante, semiconductor ou metálico. Esta variação entre as camadas vai influenciar o modo como a amostra multicamada absorve a radiação solar. O estudo destas propriedades, através de medições da refletância e transmitância, permitiu determinar o coeficiente de extinção e índice de refração, distinguindo assim as diferentes amostras produzidas.

Após estudo das camadas individuais, as constantes óticas foram utilizadas num processo de simulação computacional para selecionar as camadas a utilizar e assim determinar as condições de processamento que dariam origem às amostras multicamada que respeitassem os requisitos pré-estabelecidos.

De entre as camadas constituintes, a primeira, unicamente constituída por W, é a única a apresentar estrutura cristalina, apresentando um crescimento colunar, sendo que esse fator a torna mais suscetível de sofrer degradação quando em contacto com o oxigénio. No entanto, e como a deposição se dá em condições de vácuo médio, e são depositadas 3 camadas sobre a camada metálica, o W estará protegido por essas 3 camadas.

Foi conseguido um leque alargado de amostras que apresentavam resultados apreciáveis, possuindo coeficientes de absorção solar a oscilar entre os 95 e 96%, com a emissividade entre os 8 e 9% a 82°C. Ao longo do projeto, e para que se tentasse atingir valores de emissividade mais reduzidos, alterou-se a velocidade que os porta-substratos estão sujeitos durante a deposição. Essa variação não revelou grandes resultados, no entanto seria necessário mais tempo para aprofundar o estudo da mesma.

O parâmetro da emissividade foi aquele que se revelou mais difícil de controlar, obtendo-se valores acima do desejado. Este parâmetro aumenta com a temperatura, e devido à elevada temperatura de trabalho a que os absorvedores estão sujeitos (400°C), foi analisada a emissividade apresentada pelas amostras a elevadas temperaturas. Foi com essa caracterização

que várias amostras foram afastadas devido aos elevados valores que apresentavam. No entanto, a amostra D54f foi a que revelou um melhor comportamento, apresentando 10,6% de emissividade a 400°C, que aliando aos 95,5% de absorção solar, apresenta-se como a melhor solução encontrada.

Também se verificou que as amostras resistem bem aos testes de envelhecimento a que foram sujeitos, sendo que todas as amostras submetidas, durante várias horas, em forno a vácuo (580°C) e forno com ar (400°C) viram as suas propriedades praticamente inalteradas. Estes resultados são extremamente favoráveis pois as condições reais a que os absorvedores estarão sujeitos (400°C em vácuo) são menos agressivas que as estudadas, pelo que se espera que os mesmos apresentem um bom tempo de vida, rentabilizando dessa forma o investimento inicial.

Após realizar mais de 80 deposições, entre simples e multicamadas, proceder a simulações computacionais, efetuar testes de degradação e extensivas caracterizações, os resultados apresentados, que resultam de um longo trabalho ao longo do ano, mostram que a proposta apresentada é passível de ser aplicada nos coletores parabólicos, podendo ser uma alternativa benéfica aos sistemas óticos atualmente utilizados.

## 5.2. Propostas para trabalhos futuros

Como qualquer trabalho científico, todo este projeto não deve ser considerado estanque, e por isso, existirá sempre a possibilidade de realizar novos trabalhos de modo a que a eficiência do sistema seja sempre melhorada, levando a resultados cada vez mais promissores.

Sendo assim, decidi aqui destacar algumas tarefas que podiam ser realizadas após o término do meu trabalho, tais como:

Efetuar novas análises de EDX e XPS para apurar resultados mais viáveis e utilizar outra técnica complementar;

Efetuar tratamento térmico à amostra D70 para descobrir se a mesma apresenta uma emissividade inferior a 10% a 400°C;

Continuar o estudo da variação da velocidade de rotação aquando da deposição, uma vez que os resultados não foram totalmente conclusivos, e por isso, existe a possibilidade de melhores sistemas óticos serem produzidos;

Utilizar outro elemento metálico, por exemplo a prata, uma vez que é conhecido ser um metal com reduzida emissão térmica e elevada absorção solar [76];

Tentar realizar as deposições o mais homoganeamente possível, de forma a reduzir as variações entre amostras produzidas sob as mesmas condições.



## Bibliografia

- [1] K.-Q. Peng and S.-T. Lee, "Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion.," *Advanced Mater.*, 23 (2011), 198–215.
- [2] G. Franchini, a. Perdichizzi, S. Ravelli, and G. Barigozzi, "A comparative study between parabolic trough and solar tower technologies in Solar Rankine Cycle and Integrated Solar Combined Cycle plants," *Solar Energy*, 98 (2013), 302–314.
- [3] H. L. Zhang, J. Baeyens, J. Degève, and G. Cacères, "Concentrated solar power plants: Review and design methodology," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (2013), 466–481.
- [4] "SolarPACES Organization - solar technologies." [Online]. Disponível em: <http://www.solarpaces.org/index.php>. [Acessado: 16-Sep-2014].
- [5] "NREL: TroughNet - Parabolic Trough Solar Field Technology." [Online]. Disponível em: [http://www.nrel.gov/csp/troughnet/solar\\_field.html](http://www.nrel.gov/csp/troughnet/solar_field.html). [Acessado: 12-Nov-2014].
- [6] P. Viebahn, Y. Lechon, and F. Trieb, "The potential role of concentrated solar power (CSP) in Africa and Europe—A dynamic assessment of technology development, cost development and life cycle inventories until 2050," *Energy Policy*, 39 (2011), 4420–4430.
- [7] "IEA - International Energy Agency - affordable clean energy for all | iea.org." [Online]. Disponível em: <http://www.iea.org/>. [Acessado: 05-Feb-2014].
- [8] "Electric power consumption (kWh) | Data | Table." [Online]. Disponível em: <http://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.ELEC.KH>. [Acessado: 05-Feb-2014].
- [9] N. Selvakumar and H. C. Barshilia, "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 98 (2012), 1–23.
- [10] A. Soum-Glaude, I. Bousquet, L. Thomas, and G. Flamant, "Optical modeling of multilayered coatings based on SiC(N)H materials for their potential use as high-temperature solar selective absorbers," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 117 (2013), 315–323.

- [11] L. Bartelmeß, C. Monte, A. Adibekyan, O. Sohr, C. Ottermann, and T. Korb, "Characterization of high temperature solar thermal selective absorber coatings at operation temperature," *Energy Procedia*, vol. 49, 2013.
- [12] C. E. Kennedy, "Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials," 2002.
- [13] A. Antonaia, A. Castaldo, M. L. Addonizio, and S. Esposito, "Stability of W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 94 (2010), 1604–1611.
- [14] T. Ameri, P. Khoram, J. Min, and C. J. Brabec, "Organic ternary solar cells: a review.," *Advanced Mater. (Deerfield Beach, Fla.)*, 25 (2013), 4245–66.
- [15] D. Roadmap, "Solar Heating and Cooling for a Sustainable Energy Future in Europe Vision," *European Solar Thermal Technology Platform*.
- [16] E. Sani, L. Mercatelli, F. Francini, J.-L. Sans, and D. Sciti, "Ultra-refractory ceramics for high-temperature solar absorbers," *Scripta Materialia*, 65 (2011), 775–778.
- [17] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K. S. Rajam, and a. Biswas, "Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Al/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> multilayer absorber coatings," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 93 (2009), 315–323.
- [18] O. Sohr, M. Möllenhoff, and T. Kuckelkorn, "Laser induced release of encapsulated noble gas in SCHOTT receiver," *Energy Procedia*, 49 (2013), 0–5.
- [19] A. Fernández-García, E. Zarza, L. Valenzuela, and M. Pérez, "Parabolic-trough solar collectors and their applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010), 1695–1721.
- [20] A. Giotri, M. Binotti, M. Astolfi, P. Silva, E. Macchi, and G. Manzolini, "Comparison of different solar plants based on parabolic trough technology," *Solar Energy*, 86 (2012), 1208–1221.
- [21] R. Cipollone, A. Cinocca, and A. Gualtieri, "Gases as Working Fluid in Parabolic Trough CSP Plants," *Procedia Computer Science*, 19 (2013), 702–711.
- [22] T. Gnädig, J. Reitz, P. Haibach, and T. Kuckelkorn, "SCHOTT ' s 4 th Generation Receiver – Getting ready for higher operation temperatures," *Energy Procedia*, 49 (2013), 0–5.
- [23] H. Price, E. Lüpfert, D. Kearney, E. Zarza, G. Cohen, R. Gee, and R. Mahoney, "Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology," *J. of Solar Energy Engineering*, 124 (2002), 109.

- [24] R. Pitz-Paal, J. Dersch, B. Milow, F. T  lez, A. Ferriere, U. Langnickel, A. Steinfeld, J. Karni, E. Zarza, and O. Popel, "Development Steps for Parabolic Trough Solar Power Technologies With Maximum Impact on Cost Reduction," *J. of Solar Energy Engineering*, 129 (2007), 371.
- [25] C. M. Desert, "Solar parabolic trough ,"[Online]. Disponível em: <http://www.solaripedia.com/files/967>. [Acessado em: 24-Feb-2014].
- [26] "Abu Dhabi inaugura maior usina de energia solar concentrada do mundo - Ciência - Notícia - VEJA.com." [Online]. Disponível em: <http://veja.abril.com.br/noticia/ciencia/abu-dhabi-inaugura-maior-usina-de-energia-solar-concentrada-do-mundo>. [Acessado: 13-Feb-2014].
- [27] "SCHOTT Solar Receivers | SCHOTT AG." [Online]. Disponível em: <http://www.schott.com/csp/english/schott-solar-receivers.html>. [Acessado: 13-Feb-2014].
- [28] T. Ruegamer, H. Kamp, T. Kuckelkorn, W. Schiel, G. Weinrebe, P. Nava, and K. Riffelmann, "Molten Salt for Parabolic Trough Applications : System Simulation and Scale Effects," *Energy Procedia*, 49 (2013), 1523–1532.
- [29] "Portugueses têm quarta energia mais cara da UE - dn - DN." [Online]. Disponível em: [http://www.dn.pt/inicio/interior.aspx?content\\_id=649230&page=-1](http://www.dn.pt/inicio/interior.aspx?content_id=649230&page=-1). [Acessado: 13-Feb-2014].
- [30] F. Ferrara, A. Gimelli, and A. Luongo, "Small-scale Concentrated Solar Power (CSP) Plant: ORCs Comparison for Different Organic Fluids," *Energy Procedia*, 45 (2014), 217–226.
- [31] T. D. Atmaja and G. Pikra, "Absorber Layer Addition and Thermal Storage Media Comparison for Concentrated Solar Power Plant Optimization," *Energy Procedia*, 32 (2013), 74–83.
- [32] N. Selvakumar, S. B. Krupanidhi, and H. C. Barshilia, "Carbon Nanotube-Based Tandem Absorber with Tunable Spectral Selectivity: Transition from Near-Perfect Blackbody Absorber to Solar Selective Absorber," *Advanced Mater.*, 91 (2014), 1529-1598.
- [33] "Pharmaceutical Physical Chemistry: Theory and Practices: Safari Books Online." [Online]. Disponível em: <http://my.safaribooksonline.com/book/chemistry/9789332503625>. [Acessado: 24-Feb-2014].

- [34] N. Kristiina, “Influência da Prata no Comportamento Estrutural de Revestimentos Antibacterianos baseados em TiCN,” *Dissertação de mestrado*, Universidade do Minho, 2010.
- [35] R. V. Maikala, “Modified Beer’s Law – historical perspectives and relevance in near-infrared monitoring of optical properties of human tissue,” *Intern. J. of Industrial Ergonomics*, 40 (2010), 125–134.
- [36] A. Sousa, “Sistema ótico baseado em compostos de Al e Si para a conversão fototérmica da radiação solar,” *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, 2013.
- [37] L. Pedrotti, Pedrotti, “*Introduction to optics*”, 2ª ed., Prentice Hall, New Jersey, 1987, pp. 15–17.
- [38] E. Suaste, V. Castillo, and R. González, “Determination of the phase transition in Pb<sub>0.88</sub>Ln<sub>0.08</sub>Ti<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> (Ln=La, Sm, Eu) piezoceramics based on the Stefan–Boltzmann law,” *Mater. Characterization*, 52 (2004), 279–282, 2004.
- [39] S. Bagdade, “*Thermal Properties of Metals*”, 1ª ed., ASM International, 2002, p. 525,526.
- [40] T. Iuchi and A. Gogami, “Simultaneous measurement of emissivity and temperature of silicon wafers using a polarization technique,” *Measurement*, 43 (2010), 645–651.
- [41] B. F. C. da Silva, “Diagnóstico de plasma de cátodo oco: análise da ação de plasma de argônio e AR-H<sub>2</sub> para a deposição de filmes finos de titânio em pós-descarga,” *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- [42] D. M. Mattox, “HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION ( PVD ) PROCESSING”, 2.ed., Hardcover, 2010.
- [43] C. Tavares, “Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD,” *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, Guimarães, 1997.
- [44] E. M. F. Ribeiro, “Preparação de revestimentos sobre superfícies tridimensionais,” *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, Guimarães, 2003.
- [45] A. J. S. C. Monteiro, “Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrómico,” *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, Guimarães, 2005.
- [46] B. Sullivan, J. Dobrowolski, G. Clarke, T. Akiyama, N. Osborne, M. Ranger, L. Howe, a Matsumoto, Y. Song, and K. Kikuchi, “Manufacture of complex optical multilayer filters using an automated deposition system,” *Vacuum*, 51 (1998), 647–654.

- [47] P. Panjan and I. Milos, "PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes," *Elsevier*, 119 (1999), 476–487.
- [48] T. Ng and S. Yeo, "Aesthetic laser marking assessment using spectrophotometers," *J. of Mater. Processing Technology*, 104 (2000), 280–283.
- [49] A. Khursheed, "Scanning electron microscope optics and spectrometers," 1st ed. Singapore: World Scientific, 2–4, 2011.
- [50] L. Reimer, "Scanning electron microscope - Physics of image formation and microanalysis," 2nd ed., Springer, Nova Iorque, 3–6, 1998.
- [51] "SEMAT." [Online]. Disponível em: [http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento\\_1.htm](http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento_1.htm). [Acessado: 20-Mar-2014].
- [52] A. J. F. Portinha, "Desenvolvimento de revestimentos multicamada para aplicações mecânicas," *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho, 2011.
- [53] S. Hofmann, "Auger and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science," 1st ed. Springer, 2–3, 2013.
- [54] D. Giulini and N. Straumann, "Einstein's impact on the physics of the twentieth century," *Studies in History and Philosophy of Sci. Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 37 (2006), 115–173.
- [55] M. G. N. C. Suryanarayana, "X-ray diffraction: a practical approach," Plenum Press, Nova Iorque, 3–18, 1998.
- [56] "X-ray Diffraction at CCI," [Online]. Disponível em: <http://www.cci-icc.gc.ca/discovercci-decouvriricc/scientific-scientifique/101-eng.aspx>. [Acessado: 14-Jun-2014].
- [57] A. M. de L. Medeiros, "Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel protéico," *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [58] S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Moller, and M. Kohl, "ACCELERATED LIFE TESTING OF SOLAR ABSORBER COATINGS :," *Solar Energy*, 68 (2000), 313–323, 2000.
- [59] B. Carlsson, K. Mo, M. Ko, U. Frei, and S. Brunold, "Qualification test procedure for solar absorber surface durability," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 61, 2000.
- [60] I. Setién-Fernández, T. Echániz, L. González-Fernández, R. B. Pérez-Sáez, E. Céspedes, J. a. Sánchez-García, L. Álvarez-Fraga, R. Escobar Galindo, J. M. Albella, C. Prieto, and M. J. Tello, "First spectral emissivity study of a solar selective coating in the 150–600°C temperature range," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 117 (2013), 390–395.

- [61] H. O. P. Villars, A. Prince, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams Volume 7*, 2nd ed. ASM International, 1997, 8862.
- [62] H. Macedo, "Sistema Ótico Baseado em Nitretos e Oxinitretos para Conversão Fototérmica da Radiação Solar," *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, 2012.
- [63] J. H. Selj, T. T. Mongstad, R. Søndena, and E. S. Marstein, "Reduction of optical losses in colored solar cells with multilayer antireflection coatings," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 95 (2011), 2576–2582.
- [64] L. Yuan, X. Weng, and L. Deng, "Influence of binder viscosity on the control of infrared emissivity in low emissivity coating," *Infrared Physics & Technology*, 56 (2013), 25–29.
- [65] M. Ruske, H. Schilling, A. Zmelty, J. Szczyrbowski, and G. Bra, "New low emissivity coating based on TwinMag w sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers," *Thin Solid Films*, 351 (1999), 254–259.
- [66] A. Bendavid, P. Martin, and H. Takikawa, "The properties of nanocomposite aluminium–silicon based thin films deposited by filtered arc deposition," *Thin Solid Films*, 420–421 (2002), 83–88.
- [67] G. Pe, A. Larena, and F. Milla, "Effect of surface roughness on the optical properties of multilayer polymer films," *Applied Surface Sci.*, 187 (2002), 339–346.
- [68] A. Leite, "Sistema óptico baseado em multicamada metal / óxido para aplicações de absorção da radiação solar," *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Minho, 2012.
- [69] E. Lugscheider, S. Ba, and C. Barimani, "Properties of tungsten and vanadium oxides deposited by MSIP – PVD process for self-lubricating applications," *Surface and Coatings Technology*, 121 (1999), 458–464.
- [70] "Absorption Coefficient | PVEducation." [Online]. Disponível em: <http://www.pveducation.org/pvc/drom/pn-junction/absorption-coefficient>. [Acessado: 19-May-2014].
- [71] S. R. Hosseini, M. Razaghi, and N. K. Das, "Analysis of non-linear refractive index influences on four-wave mixing conversion efficiency in semiconductor optical amplifiers," *Optics & Laser Technology*, 44 (2012), 528–533.
- [72] D. Ge, L. Yang, Y. Li, J. Zhao, X. Li, and H. Zhao, "Reflective behavior of strong absorption metallic photonic crystals," *Synthetic Metals*, 161 (2011), 235–240.

- [73] W. H. Thompson A., Attwood D., Gulikson E., Howells M., Kim K., Kirz J., Kortright J., Lindau I., Liu Y., Pianetta P., Robinson A., Scofield J., Underwood J., Williams G., *X-ray Data Booklet*, 3rd ed. Bekeley, 2009.
- [74] F. Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y. T. Tao, W. H. Zhang, S. H. Chen, H. Meng, and J. Chen, "XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar+ bombardment," *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185 (2012), 112–118.
- [75] A. Thøgersen, J. H. Selj, and E. S. Marstein, "Oxidation Effects on Graded Porous Silicon Anti-Reflection Coatings," *J. of The Electrochemical Society*, 159 (2012), 276.
- [76] A. A. Shah and M. C. Gupta, "Spectral selective surfaces for concentrated solar power receivers by laser sintering of tungsten micro and nano particles," *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 117 (2013), 489–493.