

SUPERFÍCIES SELETIVAS DE COBALTO
PARA A CONVERSAO FOTOTÉRMICA DA
ENERGIA SOLAR

MÁRCIA CARVALHO DE ABREU FANTINI

Orientador: Prof.Dr. Milton Abramovich

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", para a obtenção do tí-
tulo de mestre em Física.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

Agosto de 1980

Dedico esta tese aos meus pais, meus
sogros e ao Jorge, sem os quais eu
não teria realizado este trabalho.
E ao Bruno, meu colaborador, durante
nove meses.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Milton Abramovich pela orientação.

Ao Prof. Claes G. Granqvist pelas indispensáveis sugestões.

Ao Prof. Renê Brenzikofer pela construção da evaporadora - utilizada na confecção de nossas amostras.

Aos Prof. Gustav R. Sieckmann e Prof. Ram S. Katiyar pela ajuda nas medidas espectrofotométricas.

Aos professores, estudantes e técnicos do Grupo de Cristalografia pelo uso do Microscópio Eletrônico de Transmissão, do Difrátômetro de Raio-X e outros equipamentos suportes. Em especial, gostaríamos de agradecer ao Evaristo e D. Lelé que trabalham diretamente no microscópio.

Aos professores, estudantes e técnicos do Grupo de Filmes Finos pela utilização do Microscópio Ótico, Balança, Politriz, Evaporadora, bem como outros equipamentos suportes.

Aos professores, estudantes e técnicos do laboratório de LED da Faculdade de Engenharia Mecânica pelo uso de sua evaporadora.

Aos técnicos Airton, Gil, Maria Izabel e Piacenti pelo auxílio prestado.

Às secretárias do Grupo de Energia Regina e Suzeleim pela constante colaboração.

À Antonela, Charles, Marta e Vasco pelos desenhos, à Rosa pela datilografia e ao André pelo xerox.

Aos amigos Annette Wey, Antônio Fernando Beloto, João Roberto Moro e Paulo Garcia de Souza pela ajuda no trabalho experimental e pelas indispensáveis discussões.

À FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Uma eficiente conversão fototérmica da energia solar requer superfícies com uma alta absorvância para comprimentos de onda $\lambda < 2,5 \mu\text{m}$ e uma baixa emitância térmica para $\lambda > 2,5 \mu\text{m}$. As superfícies que possuem estas características são conhecidas como "superfícies seletivas".

Nós apresentamos neste trabalho um processo experimental, bem como uma análise teórica de filmes seletivos obtidos por evaporação de Co em presença de Oxigênio e Hélio.

As amostras produzidas passaram pelo seguinte processo experimental: medida da transmitância espectral entre $0,38 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$, determinação da massa e espessura do filme, análise da estrutura e composição química por microscopia eletrônica de transmissão.

Para uma das amostras foi determinada a distribuição estatística dos diâmetros das partículas produzidas, como também a influência de um tratamento térmico em ar sobre suas propriedades óticas, estruturais e químicas.

A transmitância espectral teórica dos filmes foi calculada com base na teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett. Considerando uma interação do tipo dipolo-dipolo entre as partículas e uma estrutura composta por esferas isoladas, cadeias e aglomerados, uma concordância satisfatória entre a transmitância espectral experimental e os cálculos teóricos foi obtida.

ABSTRACT

An efficient photothermal solar energy conversion requires surfaces with a high absorptance for wavelenghts $\lambda < 2.5 \mu\text{m}$ and a low thermal emittance for $\lambda > 2.5 \mu\text{m}$. The surfaces that have these characteristics are known by "selective surfaces".

We present in this work an experimental procedure as well as a theoretical analysis of selective films produced by evaporation of Co in a gas mixture of Oxygen and Helium.

The produced samples followed the experimental process below: measurements of the spectral transmittance from $0.38 \mu\text{m}$ to $20 \mu\text{m}$, determination of the mass and the thickness of the film, structural and chemical composition analysis by transmission electron microscopy.

For one of the samples it was determined the statistical distribution of the particles diameter and also the influence of a heat treatment in air over its optical, structural and chemical properties.

The calculation of the theoretical spectral transmittance of the films was based on the effective medium theory of Maxwell Garnett. Considering a dipole-dipole interaction between the particles and a combined structure of isolated spheres, chains and clusters, a satisfactory agreement between the experimental spectral transmittance and the theoretical results was obtained.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	- INTRODUÇÃO	1
1.1	- Introdução	1
CAPÍTULO 2	- PROPRIEDADES RADIATIVAS E SELETIVAS . .	3
2.1	- Introdução	3
2.2	- Propriedades radiativas dos materiais .	3
2.2.1	- Notação utilizada	3
2.2.2	- Emissividade	4
2.2.3	- Absortividade	6
2.2.4	- Refletividade	7
2.2.5	- Transmissividade	8
2.3	- Lei de Kirchoff	9
2.4	- Relação entre as propriedades radiativas	10
2.5	- Superfícies Seletivas	12
2.5.1	- Comprimento de onda de corte e temperatu ra de equilíbrio	13
2.5.2	- Figura de Mérito	15
2.6	- Princípios e métodos para a obtenção de superfícies seletivas	16
2.6.1	- Sistemas óticos para a obtenção da sele- tividade	17
2.6.2	- Materiais seletivos naturais e semicondu- tores	23
2.6.3	- Porcelanas e Tintas	26
2.6.4	- Vaporização (Spray)	28
2.6.5	- Processos mecânicos	30
2.6.6	- Tratamentos químicos	31
2.6.7	- Eletrodeposição	34

2.6.8 - Impregnação anódica	43
2.6.9 - Evaporação	43
2.6.10- Pulverização (Sputtering)	52
2.6.11- Deposição química de vapor (CVD)	55
2.6.12- Implantação Iônica	59
2.6.13- Considerações Gerais	60
CAPÍTULO 3 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS	61
3.1 - Introdução	61
3.2 - Processo de evaporação	61
3.3 - Medidas espectrofotométricas	65
3.4 - Microscopia eletrônica de transmissão	69
3.4.1 - Estrutura	69
3.4.2 - Difração de elétrons e raio-X	70
3.5 - Medida da resistividade	74
3.6 - Medida da espessura dos filmes	75
3.7 - Determinação da massa por unidade de área dos filmes	76
3.8 - Tratamento térmico	76
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	77
4.1 - Introdução	77
4.2 - Propriedades óticas dos filmes	77
4.3 - Propriedades estruturais e químicas	83
4.3.1 - Análise das propriedades estruturais dos filmes	83
4.3.2 - Distribuição estatística dos diâmetros das partículas	86
4.3.3 - Determinação da composição química dos filmes por difração de elétrons e raio-X	91

4.4	- Resistividade dos filmes	94
4.5	- Espessura, massa por unidade de área e fator de preenchimento	95
4.6	- Efeitos de tratamento térmico em ar so- bre as propriedades das amostras	96
4.7	- Síntese dos resultados obtidos	103
CAPÍTULO 5 - TRATAMENTO TEÓRICO		105
5.1	- Introdução	105
5.2	- Teorias de meio efetivo	106
5.2.1	- Campo de validade das teorias de meio efetivo	106
5.2.2	- Teoria de Maxwell Garnett	107
5.2.3	- Teoria de Bruggeman	110
5.3	- Extensões às teorias de meio efetivo	112
5.3.1	- Dependência com o tamanho	113
5.3.2	- Dependência com a forma	115
5.3.3	- Partículas inomogêneas	118
5.3.4	- Estados de agregação	120
5.4	- Aplicação da teoria de Maxwell Garnett em nossos filmes de Co/CoO	125
5.4.1	- Cálculo da transmitância espectral	127
5.4.2	- Esferas de Co isoladas	133
5.4.3	- Esferas de Co agregadas	136
5.4.4	- Esferas de Co cobertas por uma película de CoO isoladas	141
5.4.5	- Esferas de Co cobertas por uma película de CoO agregadas	142
5.5	- Mistura ao acaso de esferas de Co e CoO	145
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES		148

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução

A utilização da Energia Solar como fonte alternativa, apresenta dois aspectos positivos de fundamental importância: ela é gratuita e não poluente.

A maneira usual de se captar a Energia Solar para fins de aquecimento é através de coletores solares pintados de preto. As perdas térmicas associadas a este tipo de conversão - se devem a quatro fatores distintos: convecção, condução, reflexão e emissão. Através de processos tecnológicos as perdas por convecção e condução podem ser bastante reduzidas. Por outro lado, como as perdas por reflexão e emissão se devem às características intrínsecas do material a necessidade de construir coletores com materiais que consigam absorver grande parte da radiação solar incidente e reemitir muito pouco na faixa de comprimentos de onda da radiação térmica se faz presente.

As superfícies que possuem as características acima referidas são conhecidas como "superfícies seletivas"; consequentemente coletores construídos a partir destes materiais são mais eficientes na conversão fototérmica da energia solar.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver em laboratório e analisar teoricamente superfícies seletivas de Cobalto obtidas por evaporação do metal em uma atmosfera de Oxigênio e Hélio. Os filmes assim produzidos servem como base para um estudo teórico sobre o mecanismo de absorção-emissão seletivo; entretanto, até o momento não se conhece qualquer aplicação prática para tais filmes.

Nesta dissertação os assuntos estarão assim divididos:

Capítulo 2: - Definição de propriedades seletivas com base na absorvância solar e emitância térmica

- Apanhado geral sobre técnicas até o momento desenvolvidas para a obtenção de superfícies seletivas

Capítulo 3: - Preparação e caracterização das amostras

Capítulo 4: - Resultados obtidos

Capítulo 5: - Estudo teórico onde se fará o cálculo da transmitância espectral das amostras através da aplicação de um modelo denominado "teoria de Maxwell Garnett"

- Comparação entre os dados experimentais e os resultados teóricos

Capítulo 6: Conclusões sobre o trabalho realizado.

Finalmente no Apêndice A apresentaremos os programas de computador utilizados para calcular a absorvância solar e emitância térmica. No Apêndice B são dados os valores das constantes óticas, índice de refração e coeficiente de extinção do Co e CoO. Nos Apêndices C e D apresentaremos os programas de computador utilizados para executar os cálculos da transmitância espectral teórica.

CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES RADIATIVAS E SELETIVAS

2.1 - Introdução

Em geral a superfície absorvedora de um coletor solar é feita de uma chapa metálica pintada de preto, a qual se comporta de maneira análoga a um corpo negro, pois as perdas por emissão térmica são da ordem de grandeza da energia incidente. Descontadas as perdas por convecção e condução que podem ser reduzidas por processos tecnológicos é possível também diminuir as perdas por reflexão e emissão utilizando os chamados materiais seletivos que podem ser encontrados diretamente na natureza ou produzidos em laboratório.

Deverá ser objeto de estudo neste capítulo as trocas energéticas entre corpos e o meio exterior (propriedades radiativas), pois é através de dados como a absorptância à luz solar incidente e emitância térmica, que se avalia o desempenho seletivo de um material.

2.2 - Propriedades radiativas dos materiais

2.2.1 - Notação utilizada

- A - área
- e - potência emissiva
- i - intensidade de radiação
- P - potência
- E - fluxo
- T - temperatura absoluta
- α - absorptividade (absortância)

- ϵ - emissividade (emitância)
 ρ - refletividade (refletância)
 τ - transmissividade (transmitância)
 β - ângulo medido a partir da normal à superfície
 θ - ângulo azimutal
 ω - ângulo sólido
 λ - comprimento de onda
 \int_{Ω} - integração sobre todo o ângulo sólido que envolve o hemisfério

SUBSCRITOS

- A - área
 a - absorptivo
 b - corpo negro
 c - corte
 e - emitido
 eq - equilíbrio
 f - fonte
 i - incidente
 Ω - hemisfério
 r - refletido
 s - solar
 t - transmitido
 λ - dependência espectral

SOBRESCRITOS

- ' - direcional

2.2.2 - Emissividade

A potência emissiva direcional espectral de um corpo $e'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é definida como sendo a energia emitida por uni

dade de tempo, por unidade de pequenos comprimentos de onda ao redor de λ , por unidade de ângulo sólido $d\omega$ centrado na direção (β, θ) e por unidade de área elementar dA . (Figura 2-1)

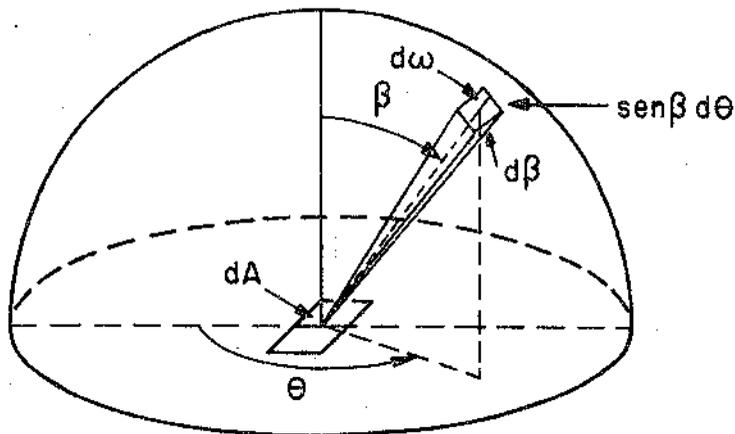


Figura 2-1: Desenho esquemático de quantidades envolvidas na definição das propriedades radiativas.

A emissividade total hemisférica de um corpo $\varepsilon(T_A)$ é definida como ⁽¹⁾:

$$\varepsilon(T_A) = \frac{\int \left[\int_0^\infty \varepsilon'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda \right] d\omega}{\int \left[\int_0^\infty e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda \right] d\omega} \quad (2-1)$$

onde $\varepsilon'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é a emissividade direcional espectral dada pelo quociente entre a potência emitida pela área dA à temperatura T_A no intervalo de comprimentos de onda $d\lambda$ e dentro de um ângulo sólido centrado ao redor da direção (β, θ) e a potência emitida por um corpo negro nestas mesmas condições. Ou seja,

$$\varepsilon'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3 P_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 P_{\lambda b}(\lambda, \beta, \theta, T_A)} \quad (2-2)$$

Outra maneira de se expressar $\epsilon(T_A)$ é por⁽¹⁾:

$$\epsilon(T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A) e_{\lambda b}(\lambda, T_A) d\lambda}{\sigma T_A^4} \quad (2-3)$$

onde $\epsilon_{\lambda}(\lambda, T_A)$ é a emissividade espectral hemisférica, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e $e_{\lambda b}(\lambda, T_A)$ é expressa pela lei de Planck:

$$e_{\lambda b}(\lambda, T_A) = \frac{2 \cdot C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \quad (2-4)$$

com

$C_1 = 0,595 \times 10^{-12} [\text{W cm}^2]$: primeira constante de radiação

$C_2 = 1,439 [\text{cm K}]$: segunda constante de radiação

2.2.3 - Absortividade

A absortividade direcional espectral $\alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é dada pelo quociente entre a potência direcional espectral absorvida pela área unitária dA e a potência direcional espectral incidente de uma fonte à temperatura T_f

$$\alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3 P'_{\lambda, a}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 P'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} \quad (2-5)$$

Para uma fonte de radiação caracterizada espectralmente por $i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ a absortividade hemisférica total $\alpha(T_A)$ é definida como⁽¹⁾:

$$\alpha(T_A) = \frac{\int_{\Omega} \left[\int_0^{\infty} \alpha'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda \right] \cos \beta d\omega}{\int_{\Omega} \left[\int_0^{\infty} i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda \right] \cos \beta d\omega} \quad (2-6)$$

Se a fonte for um corpo negro emitindo à temperatura T_f então $\alpha(T_A)$ é ⁽¹⁾:

$$\alpha(T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\lambda, T_A) e_{\lambda b}(\lambda, T_f) d\lambda}{\sigma T_f^4} \quad (2-7)$$

onde $\alpha_{\lambda}(\lambda, T_A)$ é a absorptividade espectral hemisférica.

2.2.4 - Refletividade

A refletividade direcional (incidente) hemisférica (refletida) é dada pelo quociente entre a potência hemisférica espectral refletida e a potência direcional espectral incidente de uma fonte à temperatura T_f

$$\rho'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3 P'_{\lambda, r}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 P'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} \quad (2-8)$$

Sendo $i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ a intensidade de radiação direcional espectral da fonte, então a refletividade hemisférica total é igual a ⁽¹⁾:

$$\rho(T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \left[\int_{\Omega} \rho'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta d\omega \right] d\lambda}{\int_0^{\infty} \left[\int_{\Omega} i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) \cos \beta d\omega \right] d\lambda} \quad (2-9)$$

Considerando a fonte um corpo negro emitindo à temperatura T_f então

$$\rho(T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \rho_{\lambda}(\lambda, T_A) e_{\lambda b}(\lambda, T_f) d\lambda}{\sigma T_f^4} \quad (2-10)$$

onde $\rho_{\lambda}(\lambda, T_A)$ é a refletividade espectral hemisférica.

2.2.5 - Transmissividade

De maneira análoga podemos definir a transmissividade direcional espectral $\tau'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ como o quociente entre a potência direcional espectral transmitida pela área unitária dA e a potência direcional espectral incidente de uma fonte à temperatura T_f

$$\tau'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \frac{d^3 P'_{\lambda, t}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3 P'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} \quad (2-11)$$

Se o espectro de emissão da fonte for dado por $i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ a transmissividade direcional total $\tau'(\beta, \theta, T_A)$ é igual a (2):

$$\tau'(\beta, \theta, T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \tau'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda}{\int_0^{\infty} i'_{\lambda, i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) d\lambda} \quad (2-12)$$

Supondo a fonte um corpo negro emitindo à temperatura T_f então $\tau'(\beta, \theta, T_A)$ é dada por (1):

$$\tau'(\beta, \theta, T_A) = \frac{\int_0^{\infty} \tau'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A) e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T_f) d\lambda}{\int_0^{\infty} e'_{\lambda b}(\lambda, \beta, T_f) d\lambda} \quad (2-13)$$

A integração de $\tau'_{\lambda}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ sobre todo o hemisfério

leva a $\tau_\lambda(\lambda, T_A)$ e sobre todo o hemisfério e todos os comprimentos de onda conduz a $\tau(T_A)$.

2.3 - Lei de Kirchoff

Suponha que um elemento de área dA de um corpo qualquer esteja colocado dentro de um contorno fechado isotérmico, com paredes de corpo negro à mesma temperatura de $dA(T_A)$. Para que o equilíbrio termodinâmico seja mantido dentro do invólucro, as potências absorvida e emitida por dA devem ser iguais, o que pode ser traduzido pela equação abaixo⁽¹⁾:

$$\alpha'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) = \epsilon'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) \quad (2-14)$$

A expressão (2-14) é conhecida como lei de Kirchoff.

Em condições particulares da radiação incidente a lei de Kirchoff pode assumir formas simplificadas⁽¹⁾:

- (a) para distribuição espectral proporcional à de um corpo negro

$$\alpha'(\beta, \theta, T_A) = \epsilon'(\beta, \theta, T_A) \quad (2-15)$$

- (b) para distribuição espectral uniforme em todas as direções

$$\alpha_\lambda(\lambda, T_A) = \epsilon_\lambda(\lambda, T_A) \quad (2-16)$$

- (c) para distribuição espectral independente do ângulo de incidência e com a mesma forma espec -

tral que a emitida por um corpo negro à mesma temperatura da superfície

$$\alpha(T_A) = \epsilon(T_A) \quad (2-17)$$

2.4 - Relações entre as propriedades radiativas

Dada uma potência espectral $d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)$ dentro de um ângulo sólido $d\omega$ que incide sobre um corpo de área dA à temperatura T , pelo princípio da conservação da energia devemos ter

$$\begin{aligned} d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f) &= d^3P'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A) + d^3P'_{\lambda,r}(\lambda, \beta, \theta, T_A) + \\ &+ d^3P'_{\lambda,t}(\lambda, \beta, \theta, T_A) \end{aligned} \quad (2-18)$$

onde

$d^3P'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é a potência absorvida por dA

$d^3P'_{\lambda,r}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é a potência refletida por dA

e $d^3P'_{\lambda,t}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$ é a potência transmitida por dA

ou,

$$1 = \frac{d^3P'_{\lambda,a}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} + \frac{d^3P'_{\lambda,r}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} + \frac{d^3P'_{\lambda,t}(\lambda, \beta, \theta, T_A)}{d^3P'_{\lambda,i}(\lambda, \beta, \theta, T_f)} \quad (2-19)$$

Comparando (2-19) com (2-5), (2-8) e (2-11) temos

$$\alpha'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) + \rho'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) + \tau'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) = 1 \quad (2-20)$$

Ou, aplicando a lei de Kirchoff

$$\varepsilon'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) + \rho'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) + \tau'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) = 1 \quad (2-21)$$

Para os casos particulares (a), (b) e (c) citados no ítem 2.3 temos:

$$(a) \alpha'(\beta, \theta, T_A) + \rho'(\beta, \theta, T_A) + \tau'(\beta, \theta, T_A) = 1 \quad (2-22a)$$

e

$$\varepsilon'(\beta, \theta, T_A) + \rho'(\beta, \theta, T_A) + \tau'(\beta, \theta, T_A) = 1 \quad (2-22b)$$

$$(b) \alpha_\lambda(\lambda, T_A) + \rho_\lambda(\lambda, T_A) + \tau_\lambda(\lambda, T_A) = 1 \quad (2-23a)$$

e

$$\varepsilon_\lambda(\lambda, T_A) + \rho_\lambda(\lambda, T_A) + \tau_\lambda(\lambda, T_A) = 1 \quad (2-23b)$$

$$(c) \alpha(T_A) + \rho(T_A) + \tau(T_A) = 1 \quad (2-24a)$$

e

$$\varepsilon(T_A) + \rho(T_A) + \tau(T_A) = 1 \quad (2-24b)$$

2.5 - Superfícies Seletivas

A idéia de se pesquisar materiais que absorvam radiação solar e não emitam radiação térmica baseia-se na diferença que existe entre o espectro solar, que controla a energia absorvida, e o espectro de radiação dos corpos negros nas temperaturas usuais, que controla a energia emitida.

A Figura 2-2 mostra a distribuição espectral da radiação solar (\approx corpo negro a 5762K), bem como os espectros de corpos negros a 100, 300 e 550°C.

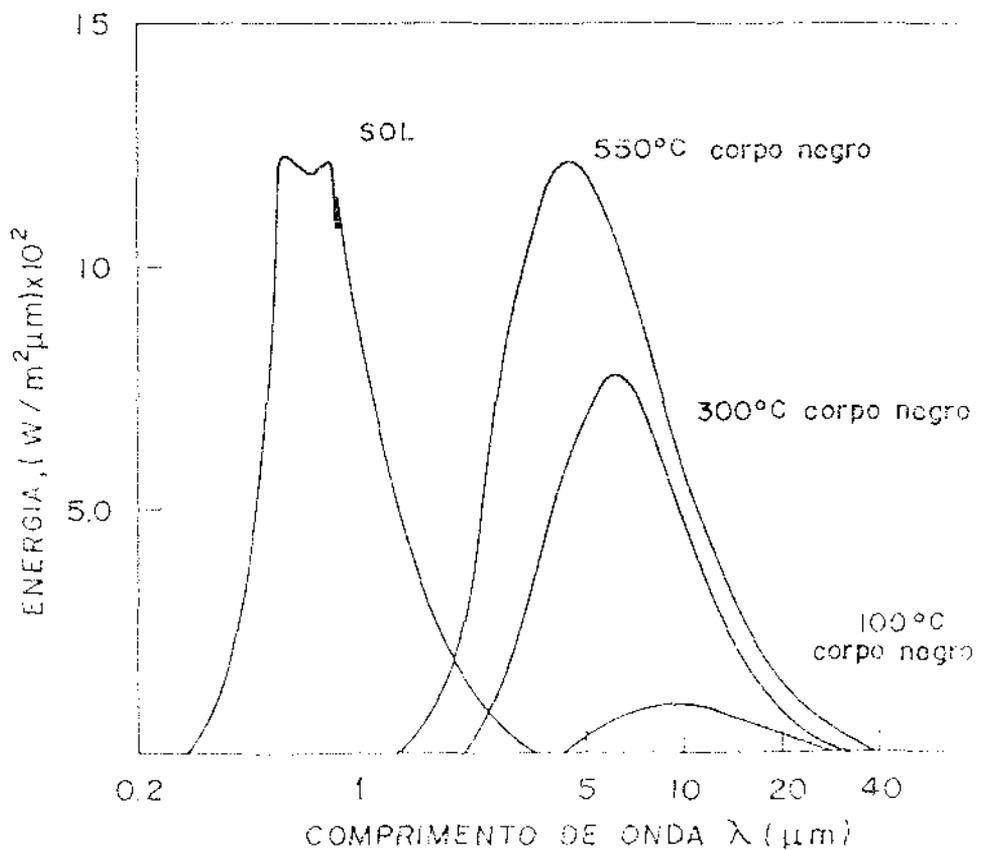


Figura 2-2: Espectro solar (\approx corpo negro a 5762K) e de corpos negros a 100, 300 e 550°C.

Nesta forma, as superfícies que a uma dada temperatura absorvem toda a radiação incidente abaixo de um dado com-

primento de onda de corte λ_c e ao mesmo tempo não emitem para os comprimentos de onda maiores que λ_c , caracterizam-se por ter um comportamento seletivo com relação às propriedades radiativas, e por isso mesmo são conhecidas como "superfícies seletivas".

A Figura 2-3 mostra o comportamento de uma superfície seletiva ideal.

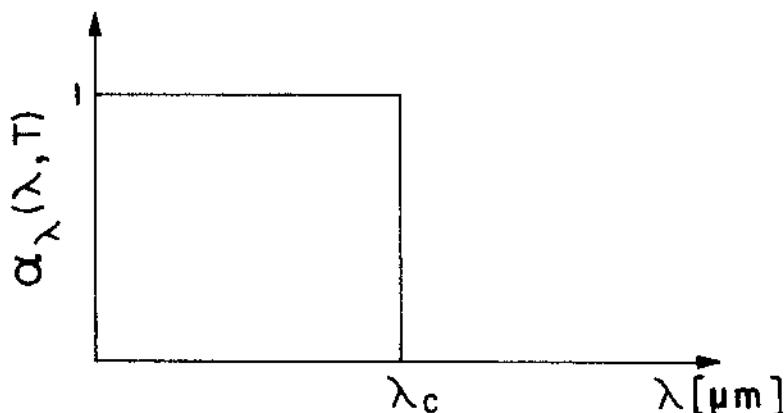


Figura 2-3: Comportamento espectral de uma superfície seletiva ideal.

Mais adiante mencionaremos algumas técnicas para a obtenção de superfícies com as propriedades radiativas acima mencionadas.

2.5.1 - Comprimento de onda de corte e temperatura de equilíbrio

O comportamento espectral da absorptância de uma superfície seletiva ideal (Figura 2-3) é caracterizado por um comprimento de onda de corte λ_c , que determina a temperatura de trabalho do coletor. Para a superfície seletiva ideal, pela lei de Kirchoff e conservação de energia, temos:

para $0 < \lambda < \lambda_c$

$$\alpha_\lambda(\lambda, T) = \varepsilon_\lambda(\lambda, T) = 1 \quad (2-25a)$$

e

$$\rho_\lambda(\lambda, T) + \tau_\lambda(\lambda, T) = 0 \quad (2-25b)$$

para $\lambda_c < \lambda < \infty$

$$\alpha_\lambda(\lambda, T) = \varepsilon_\lambda(\lambda, T) = 0 \quad (2-26a)$$

e

$$\rho_\lambda(\lambda, T) + \tau_\lambda(\lambda, T) = 1 \quad (2-26b)$$

Para cada λ_c , supondo que as trocas energéticas com a superfície se processem apenas por radiação, a temperatura de equilíbrio pode ser calculada pela expressão⁽¹⁾:

$$T_{eq}^4 F_{O-\lambda_c}(T_{eq}) = \frac{X E_s F_{O-\lambda_c}(T_s)}{\sigma} \quad (2-27)$$

onde T_{eq} é a temperatura de equilíbrio atingida pela superfície, $F_{O-\lambda_c}(T)$ é a fração do fluxo emitido por um corpo à temperatura T , E_s é o fluxo solar incidente, T_s é a temperatura da fonte, X é concentração do coletor e σ é a constante de Stefan-Boltzmann.

A Figura 2-4 mostra os diversos valores de λ_c e as respectivas temperaturas de equilíbrio com diferentes valores - de concentração, para uma superfície seletiva ideal⁽³⁾.

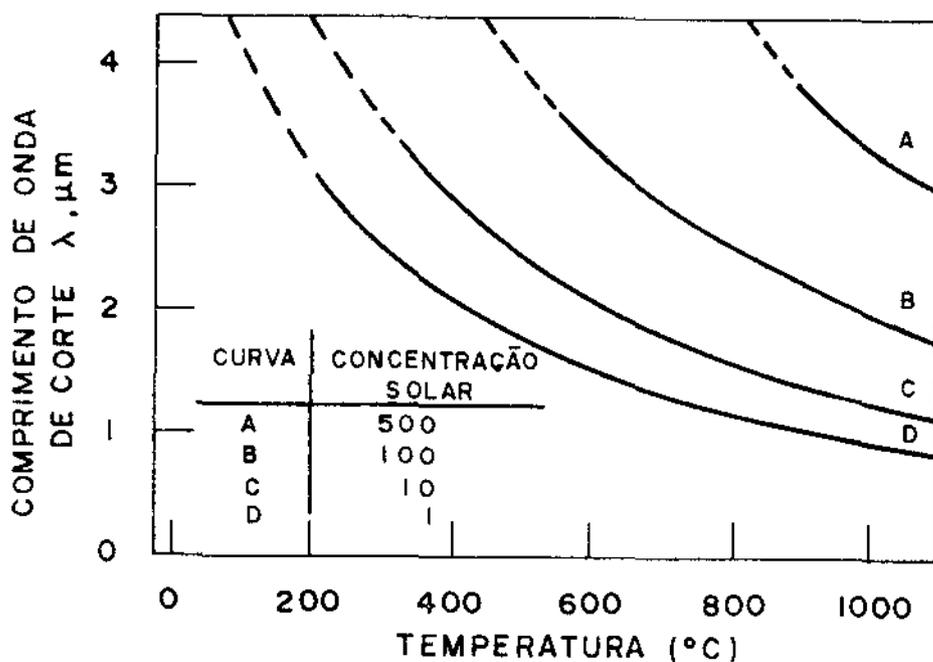


Figura 2-4: Comprimento de onda de corte X temperatura de equilíbrio, com diferentes concentrações, para uma superfície seletiva ideal.

2.5.2 Figura de Mérito

É possível se definir uma figura de mérito para superfícies seletivas dada pelo quociente entre a absorptância solar e a emitância térmica que depende da temperatura de equilíbrio, e portanto da aplicação específica para qual a superfície seletiva se destina. Supondo que as trocas energéticas se processem apenas por radiação, no equilíbrio temos⁽¹⁾:

$$\frac{\alpha'_s(\beta, \theta, T_{eq})}{\epsilon(T_{eq})} = \frac{\sigma T_{eq}^4}{E_s \cos \beta} \quad (2-28)$$

De acordo com a Referência (1) para

$\alpha'_s(\beta, \theta, T_{eq})/\varepsilon(T_{eq}) \approx 10^{-3}$ temos $T_{eq} \approx 30^\circ\text{C}$ e para $\alpha'_s(\beta, \theta, T_{eq})/\varepsilon(T_{eq}) \approx 57$ temos $T_{eq} \approx 700^\circ\text{C}$, assumindo nos cálculos $\beta = 0^\circ$ e $E_s = 1000\text{W/m}^2$.

Desta forma, dado λ'_c ou a figura de mérito é possível se avaliar a viabilidade de utilização de uma superfície seletiva para um fim específico.

2.6 - Princípios e métodos para a obtenção de superfícies seletivas

Dependendo da aplicação específica a que um coletor solar se destina, ou seja, de sua temperatura de operação, é que se classificam os sistemas utilizados na conversão fototérmica da energia solar em três categorias: para baixas temperaturas ($T < 100^\circ\text{C}$), médias temperaturas ($100 < T < 400^\circ\text{C}$) e altas temperaturas ($T > 400^\circ\text{C}$). Para se obter temperaturas de operação médias ou altas uma certa concentração da radiação incidente é necessária. Na faixa de médias temperaturas a concentração geralmente deve ser entre 5 e 50 e altas temperaturas requerem coletores cuja concentração pode exceder a 1000⁽⁴⁾.

Para qualquer uma destas três categorias devem ser feitos esforços no sentido de maximizar a eficiência do coletor através da minimização das perdas por reflexão e por absorção - na superfície que cobre o coletor (em geral, um vidro) e por outro lado maximizar a absorção solar na superfície absorvedora do coletor. Para aplicações a baixas temperaturas as perdas por radiação não são importantes; a altas temperaturas também não, pois a área receptora é pequena, devido à exigência de uma alta concentração. Entretanto, na faixa de médias temperaturas as per-

das por emissão térmica são apreciáveis e devem, portanto, ser minimizadas.

Além dos requisitos necessários para uma eficiente conversão "in loco" devemos considerar que esta eficiência deve variar o menos possível durante a vida operacional do coletor.

Outro problema a ser apontado na construção de coletores de média temperatura, é a lacuna existente no desenvolvimento da tecnologia de base que permite se passar da escala de laboratório para a escala industrial. Desde os últimos vinte e cinco anos, quando do aparecimento das primeiras superfícies seletivas até nossos dias, raros esforços têm sido feitos no sentido de se desenvolver em grande escala os processos de obtenção de superfícies seletivas bem sucedidas a nível de laboratório.

Tentaremos fazer nas seções subsequentes um apanhado geral sobre os processos físicos até então conhecidos, pelos quais é possível converter a energia solar em energia térmica - de maneira a minimizar as perdas por reflexão e emissão, bem como as técnicas que são utilizadas na confecção de tais conversores fototérmicos. Faremos também uma análise sobre os mecanismos de degradação de filmes seletivos, bem como os esforços que têm sido feitos na construção de coletores em grande escala a partir destes filmes.

2.6.1 - Sistemas óticos para a obtenção da seletividade

A idéia de se utilizar superfícies com uma alta absorptância na faixa de emissão solar e uma baixa emitância térmica não é nova. Apesar de ser conhecida mesmo antes de 1955,

foi somente nesta data, através dos trabalhos de Tabor e Gier e Dunkle apresentados numa conferência internacional sobre energia solar, que se estabeleceu o conceito de uma superfície seletiva e foi apresentada uma primeira aplicação⁽⁵⁾.

Durante todos estes anos que se seguiram trabalhos foram realizados no sentido de se pesquisar e produzir materiais com características seletivas e que tivessem durabilidade e desempenho cada vez melhores em temperaturas maiores.

Podemos atualmente classificar em cinco categorias os sistemas óticos existentes que conduzem à seletividade.

1º - Materiais Naturais: O primeiro deles e o mais simples é o material natural cuja absorptância é alta para comprimentos de onda abaixo de $1,5-2 \mu\text{m}$ e a emitância é baixa para comprimentos de onda maiores. A Figura 2-5 mostra um absorvedor seletivo intrínseco.

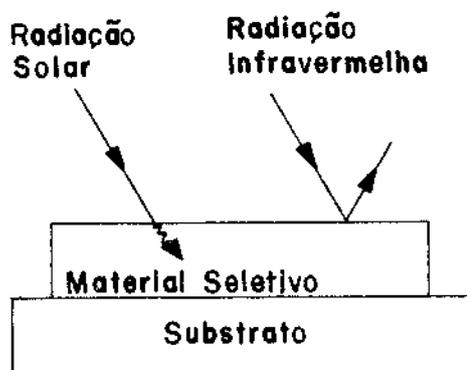


Figura 2-5: Funcionamento esquemático de um absorvedor seletivo natural

2º - Morfologia da Superfície: O segundo método descreve a obtenção da seletividade através do controle da morfologia da superfície. Se as discontinuidades morfológicas de uma superfície têm

dimensões da ordem do máximo comprimento de onda a ser absorvido, a superfície pode agir como um conjunto de cavidades absorvedoras para pequenos comprimentos de onda, mas para comprimentos maiores da radiação, a superfície irradia como se fosse plana. Se a superfície possui uma baixa emitância térmica, a radiação pode ser absorvida por múltiplas reflexões. Entretanto, a absorção destes filmes é fortemente dependente do ângulo de incidência da radiação. A Figura 2-6 ilustra este princípio.

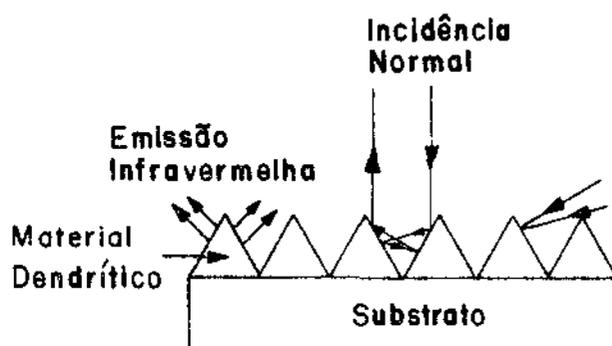


Figura 2-6: Funcionamento esquemático de um absorvedor seletivo que se utiliza dos efeitos de textura da superfície.

39 - Efeitos de Interferência: O terceiro método descreve a obtenção de seletividade por interferência. Múltiplas camadas alternadas de dois ou mais materiais com propriedades óticas diferentes e espessuras bem controladas podem conduzir ao efeito de seletividade desejado. A Figura 2-7 ilustra o funcionamento de uma superfície composta por camadas alternadas de um metal e um dielétrico.

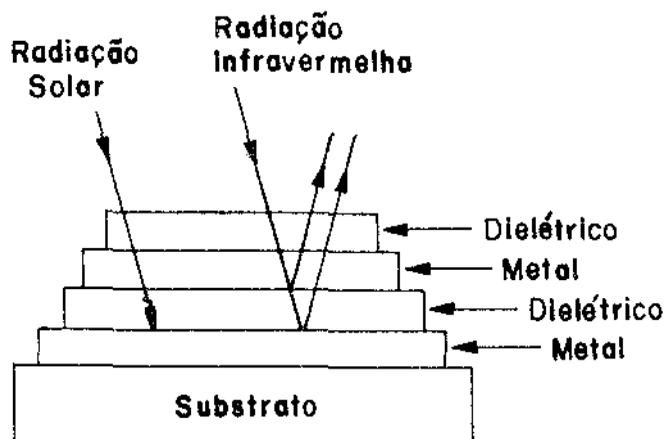


Figura 2-7: Funcionamento esquemático de uma superfície seletiva por interferência

49 - Conjunto absorvedor-refletor: O quarto método consiste em produzir uma superfície absorvedora pela ação conjunta de dois materiais com função óticas complementares: a absorção da radiação solar é obtida por um e a reflexão no infravermelho pelo outro. Este acoplamento absorvedor-refletor pode ser concebido de duas maneiras. No primeiro caso (Figura 2-8) se deposita sobre o material refletor de infravermelho um filme de um material absorvedor da radiação solar, mas que seja transparente no infravermelho.

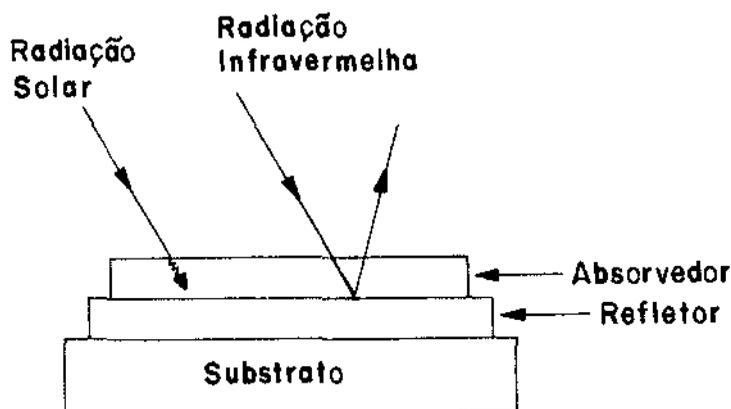


Figura 2-8: Funcionamento esquemático de um absorvedor seletivo do tipo absorvedor-refletor.

No segundo caso se deposita sobre um material absorvente da radição solar um filme de um material transparente para o espectro solar e refletor de infravermelho (Figura 2-9).

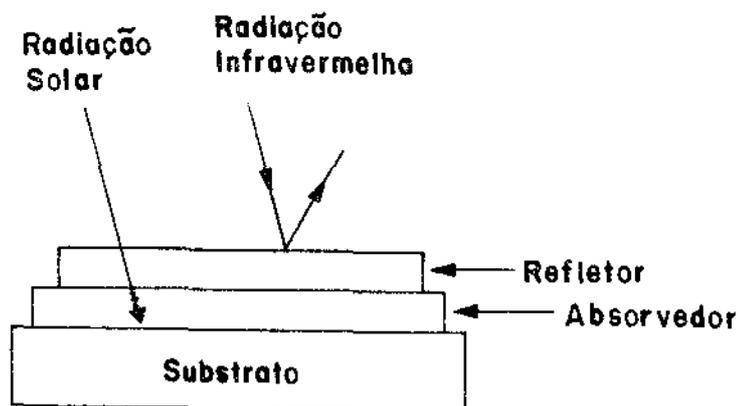


Figura 2-9: Funcionamento esquemático de uma superfície seletiva do tipo refletor-absorvedor.

Neste segundo caso a superfície refletora de infravermelho não precisa necessariamente se localizar sobre a superfície absorvedora, ela pode também ser colocada sobre a parte interna do vidro que cobre o coletor, o que usualmente é conhecido como "espelho de calor" (7).

5º - Absorção ressonante: A quinta e última categoria de sistemas óticos seletivos consiste em partículas metálicas, cuja dimensão é bem menor que o comprimento de onda da radiação incidente, embebidas num material dielétrico contínuo. As partículas espalham a luz de tal forma que por múltiplas reflexões internas a radiação é absorvida. Por outro lado, o dielétrico se encarrega de aumentar as propriedades de transporte térmico. Se a densidade das partículas metálicas é baixa, este sistema possui um índice de refração menor do que o material homogêneo, o que faz decrescer as perdas por reflexão na superfície do filme.

A Figura 2-10 ilustra este princípio.

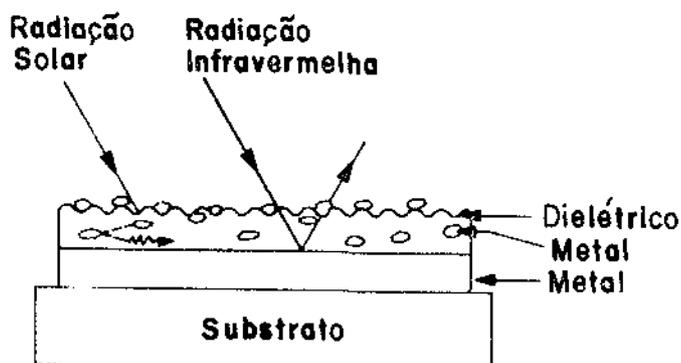


Figura 2-10: Funcionamento esquemático de uma superfície seletiva do tipo cermeto.

As superfícies até o momento desenvolvidas poderiam ser colocadas dentro de várias das categorias acima definidas, mas nem sempre é fácil de se determinar o efeito principal que conduz à seletividade. Geralmente, a melhor cobertura seletiva é a que utiliza vários destes efeitos, como por exemplo: o controle da espessura do filme no sentido de minimizar a emitância volumétrica e obter interferência destrutiva da radiação refletida na interface, o controle da morfologia da superfície para aumentar a absorção por múltiplas reflexões da luz e a inclusão de pequenas partículas na matriz absorvedora para aproveitar o efeito da absorção ressonante.

Além dos materiais intrinsecamente seletivos, passaremos a citar alguns métodos de fabricação empregados na obtenção de superfícies seletivas.

2.6.2 - Materiais Naturais e Semicondutores

Em primeira instância poderíamos pensar em metais cujas propriedades óticas apresentassem as características requeridas para a conversão da energia solar. Entretanto, a maioria deles possui uma alta refletância na faixa solar, o que restringe sua utilização.

A Figura 2-11 nos mostra a refletância espectral de alguns metais⁽⁶⁾, a qual depende, evidentemente, da natureza da superfície metálica.

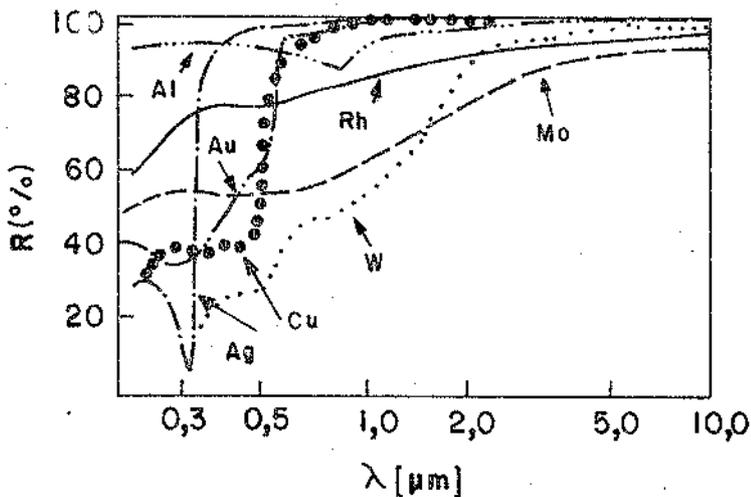


Figura 2-11: Refletância a incidência normal de alguns metais.

A maioria dos metais possui a frequência de plasma na região do ultravioleta, portanto, o problema é encontrar materiais com um número adequado de portadores livres, de tal forma que a frequência de plasma se desloque para a região do infravermelho próximo.

Alguns compostos de metais de transição possuem características que se aproximam do comportamento desejado, como é o caso do HfC ⁽⁷⁾ e LaB_6 ⁽⁸⁾ (Figura 2-12), onde a baixa densi-

dade de portadores livres se combina com o efeito de transferência de carga para os vizinhos com alta afinidade eletrônica. Alguns óxidos de metais de transição como ReO_3 ⁽⁶⁾ (Figura 2-12) e Na_xWO_3 ⁽⁶⁾ também possuem uma frequência de plasma conveniente.

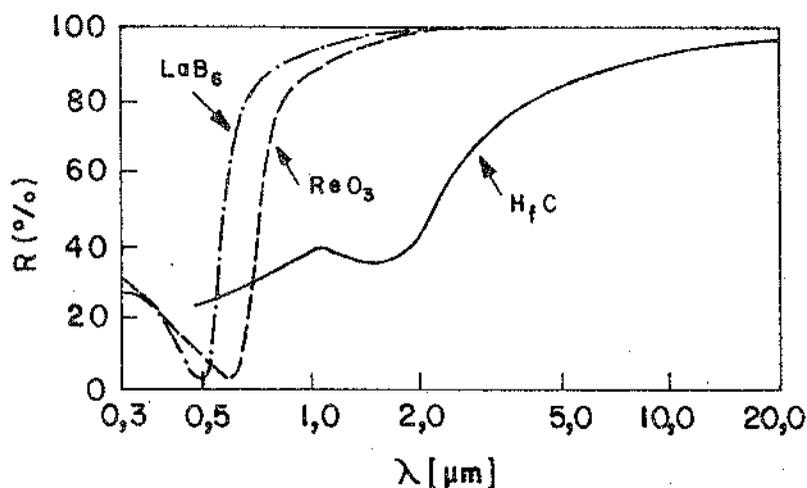


Figura 2-12: Refletância espectral do HfC (—), LaB_6 (—) e ReO_3 (---).

Um semiconductor com uma densidade de cargas livres da ordem de $10^{20}/\text{cm}^3$ e uma massa efetiva adequada poderia gerar as propriedades óticas adequadas. O Silício fortemente dopado com átomos de fósforo (SiP_2 ⁽⁶⁾) pode ser considerado como um exemplo deste tipo de absorvedor. Um filme semiconductor comum apresenta uma alta absorção para comprimentos de onda abaixo do λ_{gap} , devido às transições interbandas; acima deste valor a transmitância aumenta. Entretanto absorções podem ocorrer devido à presença de portadores livres ou vibrações da rede. De qualquer forma, o grau de transmissão de um filme semiconductor pode ser suficientemente alto de tal maneira que a emissão seja controlada por uma superfície refletora de infravermelho sobre

a qual o filme é depositado. Entretanto, uma dificuldade ainda permanece na utilização de superfícies seletivas do tipo semicondutor sobre metal. Um "gap" próximo a 0,5 eV ($\lambda = 2,5 \mu\text{m}$) implica num índice de refração maior que 3,0, o que significa um aumento de 30% ou mais na refletância. Camadas antirefletoras e/ou o abaixamento do índice de refração através de efeitos texturais são comumente usados na resolução deste problema. Por exemplo, um filme de PbS sobre um metal possui uma absorptância solar somente de 36%, para um índice de refração de 4,1. Entretanto, se o filme de PbS é suficientemente poroso, tal que o índice de refração efetivo passe a ser 1,8, a absorptância solar aumenta para 90%⁽⁷⁾.

A forte degradação com a temperatura é também um dos fatores que pesa contra a utilização de filmes semicondutores. O Silício e o Germânio amorfos têm sido utilizados na conversão fototérmica por possuírem a vantagem de resistir a altas temperaturas ($\sim 800^\circ\text{C}$) e um perfil espectral mais adequado que na forma cristalina. O GaAs amorfo também possui um perfil de absorção apropriado e apresenta uma alta temperatura de cristalização.

Outros semicondutores como o óxido de estanho (SnO_2) e o óxido de Índio (In_2O_3) dopado com 5% de óxido de estanho têm sido utilizados como coberturas internas de vidros de coletores, pois são transparentes na faixa solar e refletores no infravermelho. O SnO_2 , por exemplo, possui uma transmitância da ordem de 75% no visível e uma refletância no infravermelho da ordem de 70%, enquanto que o $\text{In}_2\text{O}_3 + 5\% \text{SnO}_2$ transmite por volta de 90% da radiação solar, tendo também uma alta refletância no infravermelho⁽⁹⁾.

2.6.3 - Porcelanas e Tintas

Para a conversão da energia solar a baixas temperaturas a utilização de tintas ou de coberturas de porcelanas como o "Enamel" é conveniente, pois o processo de manufatura e conservação do coletor é simples e barato. Na Tabela 1 temos a absorptância solar e emitância térmica de algumas tintas e porcelanas.

Manufaturador	Tipo	Absortância	Emitância
Bostik 436-3-8	tinta preta	0,90	0,92
Cal Custom/Hawk	tinta preta de óxido de ferro e silicone	0,95	0,83 (20°C)
Enesorb (De Soto)	tinta preta	0,97	0,92
Ferro Corp.	porcelana enamel preta	0,97-0,98	-
Tinta Preta Exxon	tinta preta	0,98	0,9
C.H. Harc 7729	tinta preta	0,96	0,90-0,92
Martin-Marietta	tinta inorgânica	0,9 -0,95	0,90-0,95
Nextel Black-Velvet	carbono preto+SiO ₂	0,96-0,98	0,89 (25°C)
Novamet 150	enamel inorgânico-base aquosa	0,96	0,84 (25°C)
Pyromark 2800	tinta de óxido de ferro-silicone	0,87-0,90	-
Rockwell S-31	tinta preta	0,80-0,85	0,8-0,85
Rust Oleum	tintas pretas	0,95-0,96	0,87-0,90
Solar Sork (Cadwell Chemical)	tinta preta (C-1077)	0,9	0,6 -0,8
Ferro Corp.	XS-121	0,9 -0,94	0,85 (100°C)
NASA	CrO	0,98	0,9 (900°C)

Tabela 1 - Sumário de tintas e porcelanas não seletivas ou moderadamente seletivas retirado das Referências (10), (11) e (12).

Pequenas partículas de materiais semicondutores como PbS, Ge e Si misturadas com resina de silicone (Dow Corning 805) produzem tintas moderadamente seletivas⁽¹³⁾.

A seletividade destas tintas baseia-se nas propriedades óticas dos semicondutores que as compõem. Um material semicondutor ideal deveria ter um "gap" de energia E_g entre aproximadamente 0,5 eV (2,5 μm) e 1,24 eV (1 μm). Para os materiais estudados, no caso de tintas seletivas, temos $E_g(\text{PbS}) = 0,4$ eV, $E_g(\text{Ge}) = 0,7$ eV e $E_g(\text{Si}) = 1,1$ eV. O silicone age então como um aglutinante inerte e transparente. O tamanho das partículas bem como o fator de preenchimento destas deve ser controlado de maneira a aumentar a absorção solar das tintas, mantendo um baixo valor de emitância.

A tinta seletiva de PbS consiste de pequenas partículas (0,1 μm) formadas por precipitação de uma solução de acetato de chumbo com H_2S ⁽¹⁴⁾. O precipitado é misturado a uma resina ativada de silicone (Dow Corning 805; volume 3:1 partícula-aglutinante), tratada por 2 hs a 150°C e finalmente a tinta é vaporizada sobre substrato de aço. A resina usada tem um pico de absorção por volta de 9 μm e é estável a 350°C pelo menos durante 12 hs em ar. Radiação ultravioleta sobre PbS em ar provoca a formação de PbSO_4 , que é transparente acima de 0,35 μm . A absorção solar de tal tinta é 96%, enquanto que a emissão é maior que 70% para temperaturas desde a ambiente até 300°C.

Tintas obtidas a partir de Ge ou Si preparadas com uma razão em volume de 3:1, tratadas termicamente a 150°C por 2 hs e aplicadas sobre substrato de aço possuem, respectivamente, os valores de absorção solar iguais a 91% e 83%, enquanto que a emissão, desde a temperatura ambiente até 300°C, é maior que 70%.

A emitância hemisférica do aço nesta faixa de temperaturas é menor que 0,12; portanto a alta emitância destas três tintas não se deve ao substrato. Com o intuito de isolar o fator que provoca esta alta emitância, as propriedades emissivas do aglutinante de silicone foram estudadas isoladamente: concluiu-se deste estudo que filmes de silicone com espessura maior que 10 μm são os responsáveis pelos altos valores de emitância obtidos. É possível reduzir a emitância de tintas de PbS para 0,36 se uma camada de tinta de 1,3 μm for usada. Por outro lado, tintas com uma razão maior em volume entre as partículas semicondutoras e silicone são ineficientes porque apresentam uma alta viscosidade, bem como uma baixa resistência mecânica e perda de aderência. Tais tintas seriam eficientes como superfícies seletivas se a quantidade de silicone pudesse ser reduzida ou aglutinantes com baixa emitância fossem encontrados.

Tentativas de se produzir tintas a partir da mistura de aglutinantes e corantes, ao invés de pigmentos, também não apresentaram resultados satisfatórios⁽¹⁵⁾.

2.6.4 - Vaporização (Spray)

Um dos primeiros trabalhos na área de superfícies seletivas para a conversão da energia solar se deve a Hottel e Unger que produziram amostras de óxido de cobre sobre alumínio, obtidas por vaporização de uma solução de nitrato cúprico sobre uma superfície de alumínio aquecida. Sob estas condições uma fina camada de cor verde é formada sobre o substrato, que aquecido a temperaturas acima de 170°C provoca a formação de óxido cúprico preto⁽¹⁶⁾. A absorvância destes filmes depende quase exclusivamente da massa por unidade de área depositada e inde-

pende das variáveis que controlam a preparação do filme (por exemplo: concentração do nitrato, taxa de vaporização, diâmetro das partículas, etc), enquanto que a emitância térmica é muito sensível às condições de fabricação do filme. Valores da absorvância de 0,93 e emitância a 80°C igual a 0,11 foram obtidos.

Vaporização de pequenas partículas de metais refratários, introduzidos sob pressão num plasma com o feixe concentrado na direção de um substrato metálico, produz coberturas com uma alta absorvância (valores entre 1 e 0,80), emitância térmica moderada (0,20-0,50) e estáveis a altas temperaturas⁽¹⁷⁾. As coberturas produzidas são obtidas a partir de materiais comerciais:

1. 60% de carbeto de cromo + cobalto

$$\alpha = 0,85 \text{ e } \epsilon(400^{\circ}\text{C}) = 0,35$$

2. carbeto de tungstênio + 12% de cobalto

$$\alpha = 0,95 \text{ e } \epsilon(400^{\circ}\text{C}) = 0,30$$

3. tungstênio cristalino

$$\alpha = 0,85 \text{ e } \epsilon(400^{\circ}\text{C}) = 0,40$$

4. molibdênio granular

$$\alpha = 0,95 \text{ e } \epsilon(400^{\circ}\text{C}) = 0,35$$

Filmes produzidos por vaporização de Sn_xO_y dopado são utilizados na fabricação de coberturas internas de vidros de coletores, pois possuem uma razoável transmitância no visível e refletem comprimentos de onda acima de $2 \mu\text{m}$ ⁽¹⁸⁾. Sobre substratos de enamel preto filmes de SnO_2 dopados com fluor e antimônio, produzidos por vaporização simples ou vaporização acompanhada de uma reação química possuem propriedades seletivas (refletância normal espectral menor que 0,10 para $\lambda > 2 \mu\text{m}$ e maior que 0,80 para $\lambda > 3 \mu\text{m}$).

Estes filmes apresentaram pequenas mudanças em suas proprieda -

des óticas quando submetidas a testes de temperatura a 150, 200, 300 e 400°C por 3 semanas em ar e vácuo⁽¹⁹⁾.

Superfícies seletivas de PbS podem ser obtidas por vaporização de uma solução contendo acetato de chumbo e tiuréia (proporção 1:3) sobre substratos de alumínio e ferro galvanizado coberto por alumínio. O filme de PbS produzido é estável à temperatura ambiente e adere bem ao substrato. Valores de absorvância entre 0,93 e 0,91 e emitância a 100°C entre 0,24 e 0,15 foram obtidos⁽²⁰⁾.

2.6.5 - Processos mecânicos

Hollands em 1963 descreveu teoricamente os princípios de obtenção de superfícies seletivas a partir do controle da morfologia da superfície, que ficaram conhecidas como "superfícies em V-corrugado"⁽²¹⁾. Existem vários processos de fabricação de superfícies com as características morfológicas requeridas^(18,22); nesta seção em particular descreveremos alguns processos mecânicos.

Long descreve quatro destes métodos⁽²²⁾:

1. Superfícies enrugadas produzidas por empilhamento de 250 lâminas de navalha.
2. Grade metálica, cuja dimensão dos espaçamentos entre duas malhas é controlado.
3. Formação de buracos em superfícies de níquel ($\alpha \approx 1$ e $\epsilon(300^\circ\text{C}) \approx 0,7$).
4. Formação de microporos por rolamento de partículas de ferro sobre uma superfície polida de ouro, dissolvendo depois as partículas em ácido nítrico ($\alpha \approx 0,4$ e $\epsilon(300^\circ\text{C}) = 0,08$).

Irvine, Hartnett e Eckert⁽²³⁾ também descrevem a absorção seletiva de malhas metálicas com dimensões adequadas.

Em todos estes processos as superfícies seletivas obtidas apresentam uma seletividade moderada.

Espelhos de calor podem ser obtidos por fotolitografia de filmes de In_2O_3 dopados com Sn e polidos quimicamente. Este processo produz micro-malhas (2,5 μm de distância x 0,6 μm de espessura), que colocadas sobre vidro possuem transmissão solar por volta de 90% e refletância infravermelha em 10 μm de 83%⁽⁵⁶⁾.

2.6.6 - Tratamentos químicos

Uma das mais antigas, conhecida e estudada superfície seletiva é o chamado óxido de cobre obtido por tratamento químico. Tabor⁽¹⁵⁾ descreve a formação de filmes de óxido de cobre sobre cobre por imersão do substrato numa solução alcalina durante um tempo (t) de 3 a 13 minutos a temperaturas entre 140 e 145°C. Para t = 3 min, $\alpha = 0,79$ e $\epsilon = 0,05$ e para t = 8 min, $\alpha = 0,89$ e $\epsilon = 0,17$. Para tempos maiores os valores de ϵ aumentam enquanto que α aumenta muito pouco. Um enegrecimento similar pode ser feito sobre alumínio⁽¹⁵⁾. A estabilidade à corrosão e às altas temperaturas do óxido de cobre não é boa, visto que uma oxidação progressiva provoca o desfolhamento do filme⁽²⁴⁾. Trabalhos no sentido de aumentar a durabilidade de tais superfícies através de substâncias acrílicas contendo inibidores de corrosão de cobre têm sido desenvolvidos⁽²⁵⁾.

O cobre também pode ser enegrecido utilizando-se Ebanol C (Enthone, Inc., E.U.A.)⁽¹⁴⁾. A superfície formada tem

a aparência de um veludo, ou seja, uma estrutura dendrítica. A difração de raio-X mostra que a composição do filme é basicamente CuO e alguma quantidade de Cu₂O. Um polimento da superfície aumenta a refletância em alguns por cento na faixa do visível (~ 10%); as superfícies não polidas possuem refletância praticamente nula. O envelhecimento da superfície por tratamento em ar a 245°C durante 244 hs causa um aumento na refletância da ordem de 3%, além de causar uma oxidação na interface filme-substrato, provocando a perda de adesão do filme. Nenhuma mudança na composição química foi detectada. O envelhecimento sob a influência de radiação ultravioleta não causa mudança na refletância, como também o aquecimento a vácuo. Um tratamento similar pode ser feito sobre aço coberto com um filme de cobre eletrodepositado.

Um filme de CuO sobre alumínio pode ser obtido por polimento químico seguido de um aquecimento em ar⁽²⁶⁾. É sabido que o polimento químico do alumínio na presença de cobre envolve a deposição do mesmo em áreas catódicas da superfície; o qual pode estar presente como componente de uma liga no próprio alumínio ou como aditivo do banho de polimento. O filme de cobre assim formado é convertido em CuO por aquecimento em ar. A absorptância depende da massa por unidade de área depositada bem como a emitância, esta, além disso, depende da solução de abrillantamento utilizada. Valores típicos de $\alpha > 0,90$ implicam em $\epsilon > 0,16$.

O cobre pode também ser sulfatado para formar filmes de Cu₂S (Eg = 1,8 eV), através de tratamento em soluções contendo sulfato de amônia⁽¹⁴⁾. A causa sugerida neste caso como determinante das propriedades eletivas é o conjunto absorvedor (transmissor de infravermelho)-refletor.

O estanho pode ser enegrecido por vários métodos - químicos ou mesmo eletroquímicos; entretanto, o seu baixo ponto de fusão ($\sim 230^{\circ}\text{C}$) restringe sua aplicação. Não existem dados suficientes na literatura sobre suas propriedades óticas. ⁽²⁴⁾

O zinco pode ser enegrecido quimicamente. Usando um banho contendo molibdato, valores de $\alpha = 0,91$ e $\epsilon = 0,14$ foram obtidos, mas tais coberturas possuem pouca resistência à umidade. Por outro lado, se o banho contiver cromatos a resistência à corrosão é boa (nenhum dado sobre estabilidade térmica é fornecido) ⁽²⁴⁾.

Processos de conversão sobre superfícies de níquel produzindo sulfetos fornecem valores de $\alpha = 0,93$ e $\epsilon = 0,15$, que são muito próximos dos resultados obtidos com o níquel-preto - eletrodepositado sobre substrato de níquel.

Enegrecimento de ferro por aquecimento ou conversão química produz superfícies com uma baixa proteção contra ferrugem. Entretanto, um tratamento com Ebanol S (Enthone, Inc., - E.U.A.) forma Fe_3O_4 , cuja resistência à corrosão é bastante - boa. O melhor valor de α obtido foi $0,85$ ⁽²⁴⁾.

O aço inox (304) pode ser enegrecido usando-se Ebanol SS (Enthone, Inc., E.U.A.). A refletância para comprimentos de onda menores que $2,5 \mu\text{m}$ é menor que 20%. A composição da superfície é basicamente Fe_3O_4 , sendo estável sob tratamento - térmico e radiação ultravioleta ⁽¹⁴⁾. Tratamentos químicos no sentido de se produzir aço inox colorido foram desenvolvidos pela International Nickel Company (INCO, E.U.A.). O aço "azul" - forneceu $\alpha = 0,92$ e $\epsilon = 0,14$, enquanto que para o "preto" - $\alpha = 0,90$ e $\epsilon = 0,18$. O custo do processo em 1978 era de US\$ $2/\text{m}^2$, excluindo-se o preço do aço inox, o que de certa forma reduz a

aplicação, devido ao alto preço do aço⁽²⁴⁾.

Superfícies seletivas de ouro podem ser obtidas por tratamento químico de diversos substratos em soluções metalorgânicas contendo metais e óxidos. O filme adere ao substrato quando colocado no fogo em temperaturas entre 300 e 600°C. A absorvância da ordem de 0,90 para $\lambda \sim 0,5 \mu\text{m}$, decresce para um valor menor que 0,10 para $\lambda \sim 2 \mu\text{m}$ ⁽²²⁾.

Camadas antirefletoras de infravermelho sobre o vidro do coletor solar também podem ser obtidas por tratamento químico. Peterson e Ramsey⁽²⁷⁾ desenvolveram um processo onde o vidro é imerso num banho contendo ácido fluorsilicílico com sílica supersaturada cuja composição e temperatura são controladas. O banho ácido ataca a superfície do vidro deixando sobre ela uma camada porosa de sílica com póros da ordem de 200Å. Como a luz não pode distinguir póros deste tamanho, a função da camada depositada é idêntica a de um material com índice de refração entre o do vidro e o do ar, cuja espessura é controlada de maneira que a reflexão da luz incidente diminua.

2.6.7 - Eletrodeposição

O níquel-preto obtido por eletrodeposição, juntamente com o óxido de cobre, ambos desenvolvidos nos anos 50, é uma das mais antigas superfícies seletivas⁽¹⁵⁾. O processo de obtenção é a deposição de Ni, Zn e outros materiais presentes no banho eletrolítico, quer seja na forma de metais ou compostos, sobre diferentes superfícies metálicas refletoras no infravermelho^(13,15,24), que neste caso funciona como cátodo. Os resultados obtidos dependem tanto da superfície do substrato quanto das

condições de fabricação da amostra (temperatura, pH e composição do banho, densidade de corrente e tempo de eletrodeposição).

Tabor⁽¹⁵⁾ desenvolveu superfícies de níquel-preto sobre substratos de cobre, níquel e ferro galvanizado. Modificando a densidade de corrente durante o processo de eletrodeposição a deposição de uma ou mais camadas é relatada. Na Figura 2-13 temos um espectro da refletância do níquel-preto sobre cobre obtido por Tabor.

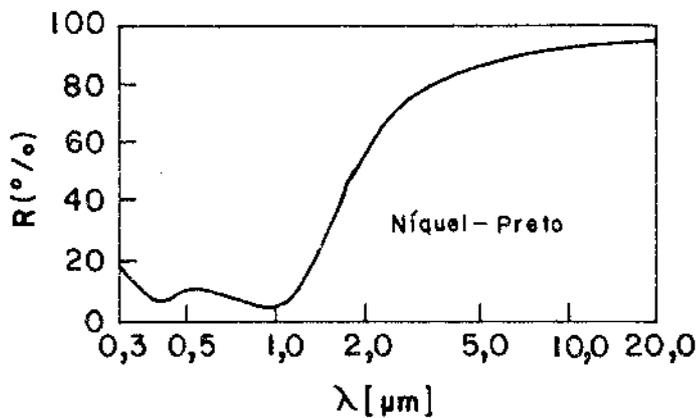


Figura 2-13: Refletância espectral a incidência quase normal de níquel-preto sobre cobre desenvolvido por Tabor⁽¹⁵⁾.

Pettit e Sowell⁽¹³⁾, a partir de um banho contendo cloretos, eletrodepositaram níquel-preto sobre aço inox coberto com um filme eletrodepositado de níquel brilhante. Variando a densidade de corrente e o tempo de eletrodeposição as propriedades óticas dos filmes se modificam. Mantendo a temperatura do banho a 25°C e a densidade de corrente $\sim 0,5 \text{ mA/cm}^2$ e variando o tempo de eletrodeposição foram obtidos os valores de absorvância e emitância térmica dados na Tabela 2.

t (min)	α	ϵ (300°C)
4,5	0,80	0,10
> 17-18	0,88	0,15
> 60	0,95	0,55

Tabela 2: Absortância solar e emitância térmica de superfícies seletivas de níquel-preto como função do tempo de eletrodeposição [Referência (13)].

Foi testada a estabilidade das amostras frente à radiação ultravioleta e alta temperatura. As amostras são estáveis à radiação ultravioleta em vácuo, mas não em ar. O tratamento térmico em vácuo mostrou que em alguns casos a absortância de - cresce após um tratamento à temperatura de 300°C, enquanto que a emitância permanece inalterada. Estudos posteriores demonstraram que problemas de estabilidade aparecem para tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 220°C, cuja razão é desconhecida⁽¹²⁾. Mudando a densidade de corrente durante a eletrodeposição de tal forma a se formar uma dupla camada, valores ligeiramente maiores de α foram obtidos. Um outro trabalho de níquel-preto sobre níquel relata valores de $\alpha = 0,96$ e $\epsilon = 0,11$ ⁽²⁴⁾.

Peterson e Ramsey⁽²⁷⁾ relatam a obtenção de superfícies seletivas de níquel-preto a partir da eletrodeposição de duas camadas e apresentam resultados mais promissores com $\alpha=0,96$ e $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,07$. Alguns testes de durabilidade efetuados não causaram mudanças nas propriedades do filme como o aquecimento a 280°C por uma semana, 1/3 do ano solar de luz ultravioleta e 14000 ciclos entre 28 e 104°C (equivalente a 40 anos). Algumas

vezes foi detetada a vulnerabilidade dos filmes a testes de umidade e a testes combinados de alta temperatura com umidade. Coletores solares de níquel-preto são fabricados comercialmente sobre substrato de níquel brilhante ou zinco tratado para impedir a carbonização em atmosferas úmidas⁽²⁴⁾.

É também da década de 50 a primeira menção a superfícies seletivas de cromo-preto obtidas por eletrodeposição num banho cujos componentes básicos são ácido crômico e ácido acético⁽¹³⁾. Entretanto, as coberturas assim produzidas são instáveis à radiação ultravioleta em ar à temperatura ambiente. Por outro lado, um banho chamado "ChromOnyx"⁽²⁸⁾, patenteado pela Harshaw Chemical Company (E.U.A.), apresenta uma melhor estabilidade e tem sido largamente empregado na confecção de superfícies seletivas de cromo-preto. Atualmente, esforços têm sido dirigidos no sentido de se determinar as condições de fabricação de superfícies com maior estabilidade térmica⁽⁴⁾, melhores propriedades óticas⁽¹¹⁾ e melhores substratos^(13,29).

Muitos autores ressaltam que a superfície seletiva mais bem sucedida é a de cromo-preto, não somente pela sua maior durabilidade frente ao níquel-preto⁽¹²⁾ como também pelas suas excelentes propriedades óticas (valores de $\alpha = 0,964$ e $\epsilon = 0,023$ são mencionados na literatura⁽²⁴⁾).

Spitz et al⁽³⁰⁾ relatam a confecção de superfícies seletivas de cromo-preto por eletrodeposição a partir de dois banhos eletrolíticos desenvolvidos em seu laboratório, para os quais determinaram as condições específicas de operação. Utilizando o banho que industrialmente seria mais interessante e fazendo a eletrodeposição sobre diferentes substratos os valores típicos da absorvância solar e emitância térmica obtidos vêm apresentados na Tabela 3.

Substrato	α	$\epsilon(T)$		
		20°C	80°C	150°C
níquel eletrodepositado/aço	0,96	0,13	0,16	0,20
níquel eletrodepositado/cobre	0,99	0,14	0,18	0,22
cobre	0,98	0,09	0,12	0,16

Tabela 3: Valores da absorvância solar e emitância térmica para diferentes substratos cobertos com cromo-preto⁽³⁰⁾.

Abaixo de 250°C as amostras apresentaram estabilida de à degradação térmica e química. Análises da composição química, topografia e da natureza dos componentes do filme num perfil de profundidade foram realizadas. Os resultados obtidos são interpretados da seguinte maneira:

- (i) o cromo preto é um material do tipo cermeto, isto é, formado por partículas de cromo metálico de dimensões da ordem de algumas centenas de angstroms dispersas numa matriz oxidada de Cr_2O_3 .
- (ii) a razão em volume metal/óxido decresce na direção do substrato.
- (iii) o filme é absorvedor de radiação na faixa solar e transparente no infravermelho.
- (iv) a alta absorvância é devida não somente à própria estrutura do filme, mas também a efeitos morfológicos.

Alguns outros autores também sugerem uma estrutura do tipo cermeto para o cromo-preto^(12,31,32) e o mesmo perfil

em profundidade relatado por Spitz^(12,31). Entretanto, trabalhos recentes⁽³³⁾ sobre a caracterização da microestrutura de filmes de cromo-preto eletrodepositado sugerem que estes são compostos por duas camadas: uma superficial contendo Cr_2O_3 e outra mais abaixo composta por partículas da ordem de 100\AA formadas por um caroço metálico de Cr e cobertas por uma camada de Cr_2O_3 . Alguns cálculos teóricos foram efetuados, que comparados com os dados experimentais forneceram resultados satisfatórios.

Na Tabela 4 apresentamos os valores da absorptância solar e emitância térmica, a temperatura de operação e o possível mecanismo de degradação de algumas superfícies seletivas de cromo-preto sobre diferentes substratos.

Substrato	α	$\epsilon(^{\circ}\text{C})$	Temperatura de operação ar ($^{\circ}\text{C}$) vácuo ($^{\circ}\text{C}$)		Mecanismo de degradação	Ref.
níquel brilhante	0,96	0,11	-	-	-	(24)
alumínio	0,964	0,023	-	-	\neq s coef. de expansão térmica	(24)
galvanizado e cobre	-	0,14-0,15	-	-	-	(24)
aço + cobertura orgânica	-	0,20	-	-	descolamento do filme devido à umidade	(24)
níquel	0,95	0,20(350)	-	-	oxidação	(5)
níquel	0,94	0,15(20)	300	-	-	(4)
níquel ZODIAC	0,89	0,10(100)	< 350	360	-	(13)
níquel NUSAT	0,93	0,10(100)	< 350	360	-	(13)
níquel fosco	0,923	0,085(121)	-	-	-	(29)
níquel brilhante	0,868	0,088(121)	-	-	-	(29)
níquel brilhante *($r_s=0,75\mu\text{m}$)	0,930	0,12(121)	-	-	-	(29)
níquel brilhante *($r_s=25\mu\text{m}$)	0,936	0,14(121)	-	-	-	(29)
aço + níquel	0,95	0,13	-	-	-	(34)
cobre+níquel	0,96	0,14	-	-	-	(34)
cobre	0,97	0,09	-	-	-	(34)

* r_s = rugosidade da superfície

Tabela 4: Superfícies seletivas de cromo-preto eletrodepositado sobre diferentes substratos.

A eletrodeposição de filmes de cobalto e cobre sobre substratos metálicos polidos com posterior oxidação por aquecimento em ar produz superfícies seletivas com uma alta estabilidade térmica⁽³⁵⁾. Os substratos metálicos investigados foram: Ni, Ag e Pt. Se os filmes depositados forem muito finos a refletância do substrato influi na absortância, mas se os filmes forem grossos a influência do substrato é menos importante. Por outro lado, a emitância cresce com o logarítmo da espessura do filme. Valores maiores de emitância para filmes de CuO sobre níquel que os obtidos sobre substrato de prata se devem à difusão de oxigênio do ar que provoca uma oxidação e uma abertura de póros na superfície do níquel. Estabilidade a 500°C de filmes de CuO sobre prata eletrodepositada em níquel, bem como estabilidade a 1000°C de filmes de CO₃O₄ sobre platina, foram obtidas. Na Tabela 5 temos a absortância e emitância térmica dos filmes de CuO e CO₃O₄ sobre diferentes substratos.

CuO			
substrato	*t(10 ⁻⁵ cm)	α	ε(140°C)
Ag	2,4	0,76	0,10
Ni	2,4	0,81	0,17
Pt	3,0	-	0,13
CO ₃ O ₄			
substrato	*t(10 ⁻⁵ cm)	α	ε(140°C)
Ag	6,8	0,90	0,27
Pt	7	-	-

* espessura do filme

Tabela 5: Espessura, absortância e emitância térmica de filmes de CuO e CO₃O₄ sobre diferentes substratos metálicos.

Na Tabela 6 temos os resultados de aquecimento dos filmes em ar.

Filme	Substrato	*t(10 ⁻⁵ cm)	**T(°C)	Degradação
CuO	Ag	3	> 600	Ag cristaliza
			> 800	Cu forma liga com Ag
CuO	Pt	3	600	Excelente (3 hs)
CO ₃ O ₄	Ag	6	600	Excelente a cobertura, mas Ag cristaliza
			800	
			900	
CO ₃ O ₄	Pt	7	1000	Excelente (26 hs)

* espessura

** temperatura

Tabela 6: Estabilidade de filmes de CuO e CO₃O₄ em ar.

Kokoropoulos e Evans⁽³⁶⁾ continuando esta pesquisa sobre superfícies seletivas estáveis a altas temperaturas produziram amostras de óxido de níquel e óxido de cobalto sobre platina e mediram a emitância térmica das amostras em temperaturas maiores que 600°C. Filmes de óxido de níquel ($t \sim 4 \times 10^{-5}$ cm) a 1080°C apresentam uma absortância da ordem de 0,80 para $\lambda < 2 \mu\text{m}$; para $\lambda > 4 \mu\text{m}$ a emitância da superfície se aproxima à da platina.

Por outro lado, filmes de óxido de cobalto ($t \sim 5 \times 10^{-5}$ cm) a 865°C apresentam uma absortância da ordem de 0,80 para $\lambda < 2 \mu\text{m}$, decresce para 0,60 em $\lambda \sim 3 \mu\text{m}$, aumenta para 0,80 em $\lambda \sim 6 \mu\text{m}$ e diminui vagarosamente até 0,30 em 14 μm . Para ambas as superfícies a emitância depende da espessura do filme e da

temperatura (em geral, a emitância cresce com seu aumento). Entretanto as amostras de óxido de cobalto apresentam uma diminuição no valor da emitância entre 865 e 970°C ao que se atribui - uma mudança de fase ocorrida no óxido.

Outras superfícies eletrodepositadas de Co e Cr-Ni-Va sobre cobre e níquel⁽⁶⁵⁾ apresentam, respectivamente, valores de absorvância iguais a 0,93 e 0,94 e emitância térmica calculada a 335°C de 0,24 e 0,40. Os filmes de Co com espessura igual a 1,27 μm apresentam estabilidade térmica e mecânica. A estabilidade térmica dos filmes de Cr-Ni-Va é melhor que a dos filmes de Co, entretanto são mecanicamente fracos.

Kruidhof e van der Leij⁽³⁷⁾ produziram superfícies seletivas eletrodepositadas de cobalto com $\alpha = 0,90$ e $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,07$ estáveis em temperaturas maiores que 300°C tanto em vácuo como em ar, pelo menos por 3 semanas. McDonald⁽³⁸⁾, por sua vez, produziu filmes de óxido de cobalto sobre filmes de prata ou ouro depositados sobre aço inox previamente oxidado. Este conjunto óxido de cobalto/metal nobre/barreira difusora apresenta absorvância igual a 0,90 e emitância de 0,20 mesmo depois de aquecido a 650°C por cerca de 1000 hs.

A eletrodeposição parece ser uma boa técnica na produção de superfícies seletivas de coletores pois é um processo com vários anos de experiência na fabricação de peças em grande escala, haja visto o desenvolvimento da indústria galvanotécnica para fins decorativos. Contudo, a poluição gerada em grandes instalações requer tratamentos dos resíduos jogados na rede de esgoto doméstica, por isso, grandes indústrias atualmente consideram a evaporação e a pulverização (sputtering) como técnicas alternativas da eletrodeposição.

2.5.8 Impregnação Anódica

A impregnação anódica não é propriamente uma eletrodeposição pois requer uma anodização anterior do substrato antes de se depositar eletroliticamente pigmentos de um metal. Granqvist et al⁽⁶²⁾ utilizaram pela primeira vez esta técnica - na obtenção de superfícies seletivas. Filmes porosos de Al_2O_3 foram produzidos por anodização - cc numa solução contendo ácido fosfórico. Estas coberturas transparentes foram então enegrecidas por uma eletrólise - ca num banho contendo $NiSO_4$. Esta técnica produz pigmentos de Ni inclusos na matriz óxida. Valores de absorvância entre 0,93 e 0,96 e emitância térmica a $65^\circ C$ entre 0,10 e 0,20 foram obtidos. Com base em investigações com um microscópio eletrônico de varredura e da análise pela técnica de espectroscopia Auger com perfil em profundidade foi possível formular um modelo estrutural para a cobertura seletiva cujos cálculos teóricos daí derivados estão em razoável concordância com os resultados experimentais.

2.6.9 - Evaporação

Uma outra técnica utilizada na confecção de superfícies seletivas é a evaporação, que produz filmes cujas propriedades estão baseadas nos seguintes mecanismos:

- (i) a ação conjunta de um absorvedor na faixa solar + um refletor no infravermelho⁽³⁹⁾ ou um transmissor na faixa solar e refletor de infravermelho + um absorvedor solar⁽³⁴⁾.
- (ii) a ação de múltiplas camadas que por mecanismos de interferência conduzem à seletividade | por exemplo, vide Referência (40)! .

(iii) a inserção de pequenas partículas metálicas numa matriz óxida com subsequente absorção ressonante [Referência (40)].

Os parâmetros que controlam a formação de filmes evaporados podem ser ajustados com bastante precisão de tal maneira que suas propriedades óticas sejam as mais próximas possíveis das requeridas.

A primeira superfície seletiva obtida por evaporação e que utiliza o efeito da absorção ressonante é a chamada fuligem de ouro datada de 1952⁽⁶⁾. A evaporação de ouro com pequenas quantidades de óxido de tungstênio produz filmes com $\alpha > 0,99$ e $\epsilon < 0,10$, mas com uma baixa condutividade térmica e estabilidade somente até 100°C ⁽⁴⁰⁾. Por outro lado, o avanço da tecnologia - permite-nos hoje a obtenção da seletividade, por exemplo, com filmes compostos de pequenas partículas de Ni embebidas numa matriz de Al_2O_3 produzidos por coevaporação controlada, utilizando dois evaporadores aquecidos por feixe de elétrons independentes⁽⁴¹⁾. As partículas de níquel formadas são quase esféricas, sendo que seu tamanho depende da temperatura do substrato durante a evaporação. Com um substrato de prata a absorptância solar - obtida foi 0,94 e emitância térmica menor que 0,1 a baixa temperatura. Ni/ Al_2O_3 depositado sobre quartzo fundido apresentou somente uma pequena mudança no espectro de transmissão após 100 hs em ar a 500°C . Se uma camada protetora de Al_2O_3 com espessura de 100 nm for colocada sobre o filme seu tempo de vida aumenta para 115 hs em ar a 500°C . A uma temperatura de 700°C em ar os filmes sem a camada protetora decompõem-se, aparentemente devido a oxidação, enquanto que com a camada de Al_2O_3 descolam-se do substrato sobre cobre o filme é estável em ar até 400°C . Outros metais co-

mo Cr e V depositados juntamente com Al_2O_3 e SiO_2 não possuem as propriedades óticas desejadas, bem como filmes de V/MgO e Fe/ Al_2O_3 e Fe/MgO; o grau de seletividade é bem menor que para os filmes de Ni/ Al_2O_3 ^(41,42). Um trabalho mais recente sobre filmes coevaporados de Pt/ Al_2O_3 sobre substrato de cobre ⁽⁴³⁾ apresentam absorvância e emitância crescentes com a espessura; esta última aumenta com a temperatura. Por exemplo, para $\alpha = 0,89$ temos $\epsilon(150^\circ\text{C}) = 0,12$ e $\epsilon(500^\circ\text{C}) = 0,25$; para $\alpha = 0,94$ temos $\epsilon(150^\circ\text{C}) = 0,19$ e $\epsilon(500^\circ\text{C}) = 0,33$. Estes filmes aquecidos em ar por 50 hs a 300°C apresentaram somente uma pequena mudança na refletância. Subsequente aquecimento por 50 hs a 400°C causou uma mudança de cerca de 1% na absorvância. A 500°C o filme enrugou-se sobre o cobre. Se sobre um substrato de quartzo fundido for depositado um filme de platina a estabilidade é ainda melhor: 50 hs a 500°C e subsequente aquecimento a 300°C por 300 hs não provoca mudança significativa na refletância do conjunto Pt/ Al_2O_3 -Pt. A utilização de filmes de Ni/ Al_2O_3 e Pt/ Al_2O_3 como superfícies seletivas é recomendada para aplicações a vácuo.

Múltiplas camadas de partículas de estanho isoladas por um dielétrico de MgF_2 produz filmes com boas propriedades mecânicas e comportamento seletivo; o comprimento de onda de corte depende dos diâmetros das partículas depositadas ⁽⁴⁴⁾. Na Figura 2-14 temos o processo de evaporação utilizado.

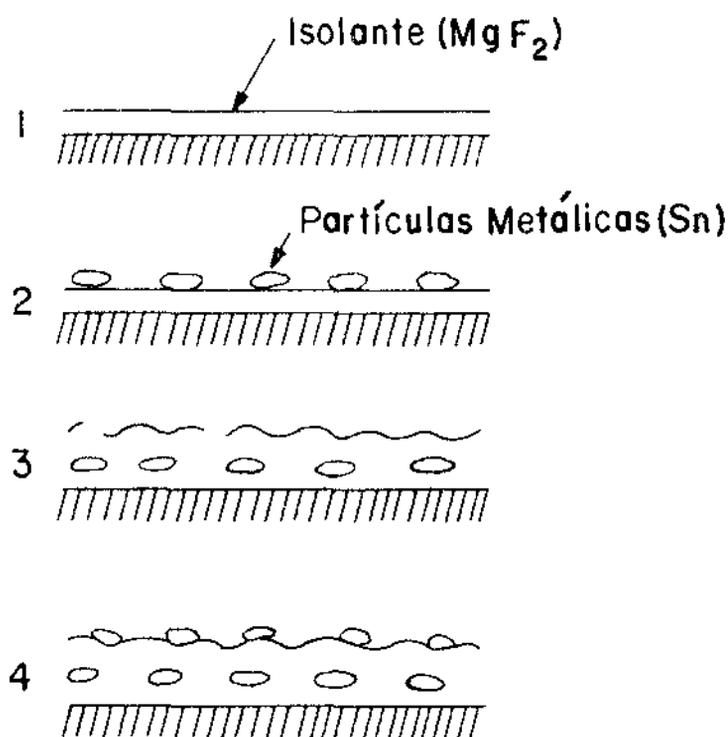


Figura 2-14: Filmes de Sn/ MgF_2 preparados por evaporação de camadas alternadas de isolante (MgF_2) e de partículas metálicas (Sn). Temperatura do substrato = $150^\circ C$.

Valores de α e $\epsilon(T)$ não foram calculados.

Além dos filmes aqui mencionados a literatura relata a produção de filmes de Ag/CrO_x sobre aço⁽³⁴⁾ com $\alpha = 0,87$ e $\epsilon = 0,05$; Au/Al_2O_3 ⁽⁴⁵⁾, Cr/SiO_2 , Cr/MgO , Ti/Al_2O_3 e Ti/MgO ⁽⁴⁰⁾.

Aproveitando o efeito de interferência Horwitz⁽⁴⁶⁾ - evaporou Sn sobre substrato de alumínio coberto por uma camada antidifusora de Al_2O_3 . As pequenas partículas de estanho com dimensão da ordem do comprimento de onda da radiação visível não se difundem na camada de Al_2O_3 (~ 20 nm), de forma que a reflexão no infravermelho é comandada pelo substrato metálico. As propriedades seletivas dependem da massa de estanho depositada.

Um exemplo de filme seletivo composto por múltiplas camadas interferométricas é o absorvedor seletivo "AMA", ou seja, tipicamente $\sim 600 \text{ \AA} \text{ Al}_2\text{O}_3 + \sim 300 \text{ \AA} \text{ MoO}_x + \sim 600 \text{ \AA} \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6000 \text{ \AA} \text{ Mo}$ sobre substrato de aço inox^(27,40). Valores de $\alpha \sim 0,85$ e $\epsilon \sim 0,1$ foram obtidos. Temperaturas de operação maiores que 600°C podem ser conseguidas se o substrato for devidamente escolhido (por exemplo: aço inox 321 + camada de Cr_2O_3). O tempo de vida de uma cobertura AMA operando a 800°C é estimada como sendo maior que 20 anos. O efeito de seletividade por múltiplas camadas pode também ser obtido usando:

Au-Ge-SiO ($\lambda_c = 0,5 \text{ \mu m}$),

Cu-Ge-SiO ($\lambda_c = 0,7 \text{ \mu m}$) e

Al-Ge-SiO ($\lambda_c = 1 \text{ \mu m}$)

Resultados melhores foram obtidos com um conjunto Al-SiO-Al-SiO que reflete menos que 10% entre $0,4$ e $1,5 \text{ \mu m}$ e reflete mais que 90% para comprimentos de onda acima de 3 \mu m ⁽⁶⁷⁾.

Como já vimos na seção 2.6.2, materiais semicondutores com energia do gap entre $0,5 \text{ eV}$ ($2,5 \text{ \mu m}$) e $1,24 \text{ eV}$ (1 \mu m) - sobre substrato metálico absorvem a radiação solar mas não emitem no infravermelho. Filmes evaporados de Si, Ge e PbS sobre vidro coberto com molibdênio ($\sim 1000 \text{ \AA}$) ou aço 1018 possuem os valores de absortância solar e emitância térmica a 240°C dados na Tabela 7, onde somente uma moderada seletividade pode ser observada.

Um exemplo de filme seletivo composto por múltiplas camadas interferométricas é o absorvedor seletivo "AMA", ou seja, tipicamente $\sim 600 \text{ \AA} \text{ Al}_2\text{O}_3 + \sim 300 \text{ \AA} \text{ MoO}_x + \sim 600 \text{ \AA} \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6000 \text{ \AA} \text{ Mo}$ sobre substrato de aço inox^(27,40). Valores de $\alpha \sim 0,85$ e $\epsilon \sim 0,1$ foram obtidos. Temperaturas de operação maiores que 600°C podem ser conseguidas se o substrato for devidamente escolhido (por exemplo: aço inox 321 + camada de Cr_2O_3). O tempo de vida de uma cobertura AMA operando a 800°C é estimada como sendo maior que 20 anos. O efeito de seletividade por múltiplas camadas pode também ser obtido usando:

Au-Ge-SiO ($\lambda_c = 0,5 \text{ \mu m}$),

Cu-Ge-SiO ($\lambda_c = 0,7 \text{ \mu m}$) e

Al-Ge-SiO ($\lambda_c = 1 \text{ \mu m}$)

Resultados melhores foram obtidos com um conjunto Al-SiO-Al-SiO que reflete menos que 10% entre $0,4$ e $1,5 \text{ \mu m}$ e reflete mais que 90% para comprimentos de onda acima de 3 \mu m ⁽⁶⁷⁾.

Como já vimos na seção 2.6.2, materiais semicondutores com energia do gap entre $0,5 \text{ eV}$ ($2,5 \text{ \mu m}$) e $1,24 \text{ eV}$ (1 \mu m) - sobre substrato metálico absorvem a radiação solar mas não emitem no infravermelho. Filmes evaporados de Si, Ge e PbS sobre vidro coberto com molibdênio ($\sim 1000 \text{ \AA}$) ou aço 1018 possuem os valores de absorptância solar e emitância térmica a 240°C dados na Tabela 7, onde somente uma moderada seletividade pode ser observada.

Material	α	$\epsilon(240^{\circ}\text{C})$
	vidro liso	aço 1018
aço 1018 polido	-	0,12
PbS (0,2 μm)	0,90	0,14
PbS (0,5 μm)	0,98	0,2
PbS (1,5 μm)	0,99	0,42
Ge (0,5 μm)	0,58	-
Ge (1,0 μm)	0,61	0,54
Si (0,5 μm)	0,61	-
Si (1,0 μm)	0,60	-

Tabela 7: Absortância solar e emitância a 240°C de filmes de PbS, Si e Ge obtidos por evaporação a vácuo sobre substrato de vidro e aço 1018⁽³⁹⁾.

A radiação ultravioleta em ar sobre o filme de PbS causa completa foto-oxidação do sulfeto para sulfato de chumbo (PbSO_4). Este efeito não é observado em vácuo por 187 hs, mostrando que o PbS é estável somente em aplicações a vácuo⁽¹⁴⁾.

Os espelhos de calor também podem ser obtidos por evaporação. Um dos mais conhecidos e utilizados, em geral para fins decorativos, são os vitrais com ouro evaporado, entretanto a transmitância destes filmes é baixa⁽²⁴⁾. Filmes de In_2O_3 obtidos por evaporação reativa possuem, por sua vez, transmitância por volta de 70% para comprimentos de onda entre 0,4 e 0,6 μm .

Além da evaporação a vácuo, a evaporação em presença de gases pode produzir filmes com propriedades óticas adequadas à conversão fototérmica da energia solar. Se os filmes de Si e Ge acima mencionados forem depositados numa pressão de

20 mTorr de argônio, valores maiores da absorptância solar são obtidos, bem como menores valores da emitância térmica⁽³⁹⁾. Na Tabela 8 temos alguns dos resultados.

Material	α		$\epsilon(240^{\circ}\text{C})$
	vidro liso		aço 1018
aço 1018 polido	-		0,12
Ge (0,5 μm)	0,91		-
Ge (1 μm)	0,98		0,48
Si (0,5 μm)	0,68		-
Si (1 μm)	0,70		-

Tabela 8: Absortância solar e emitância a 240°C de filmes de Ge e Si obtidos por evaporação em atmosfera de 20 mTorr de Ar sobre substrato de vidro e aço 1018⁽³⁹⁾.

O fato da absorptância aumentar para filmes depositados em presença de gases é atribuído a efeitos de morfologia da superfície, ou seja, múltiplas reflexões ocorrem de tal maneira a aprisionar a radiação incidente. Por outro lado, uma vantagem da evaporação com gases frente a evaporação à vácuo é a construção de superfícies grandes de coletores com uma boa uniformidade.

Nos últimos anos uma crescente atenção tem sido dada à fabricação de superfícies seletivas por evaporação de metais de transição como Cr^(47,48), Ni⁽⁴⁹⁾ e Co⁽⁵⁰⁾ em presença de gases. As amostras assim fabricadas servem como base para o estudo teórico do mecanismo da seletividade. Ao contrário da eletrodeposição, por exemplo, filmes evaporados em atmosfera gasosa -

com propriedades óticas similares às superfícies eletrodepositadas podem ser estudados sem a complicada influência do substrato. Por outro lado a fraca estabilidade mecânica destes filmes faz com que seja, até o momento, desconhecida uma aplicação prática para eles.

Filmes de cromo evaporados em presença de argônio (pressões de 1/2, 3 e 10 Torr) sobre substrato de cobre⁽⁴⁷⁾ - produz filmes com uma absorptância solar e emitância térmica - crescentes à medida que a massa por unidade de área depositada aumenta. Por exemplo, para um filme com $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ foram obtidos $\alpha = 0,80$ e $\epsilon(27^\circ\text{C}) = 0,05$. Fotografias tiradas num microscópio de transmissão de elétrons revelaram que o filme é composto por partículas pequenas de cromo metálico com diâmetro da ordem de 150 \AA . A alta resistividade elétrica dos filmes é atribuída à formação de óxidos de cromo, mesmo que em pequenas quantidades. Testes de temperatura a vácuo ($< 10^{-6}$ Torr) demonstraram que as amostras resistem por 36 hs a 200°C sem mudar suas propriedades óticas; prossequindo o envelhecimento elas apresentavam sempre absorptância solar e emitância térmica menores. A evaporação de partículas de cromo numa mistura de 2,5 Torr de Ar + 0,1 Torr de ar sobre substrato de KBr (material transmissor entre 0,4 e $20 \mu\text{m}$) apresentam seletividade espectral. Valores estimados de α e $\epsilon(T)$ obtidos foram, respectivamente $\alpha = 0,76$ e $\epsilon(127^\circ\text{C}) = 0,05$; $\alpha = 0,97$ e $\epsilon(127^\circ\text{C}) = 0,19$. Testes preliminares de estabilidade térmica mostraram que as amostras resistem a temperaturas maiores que 220°C durante curtos períodos de tempo. O diâmetro das partículas formadas é muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente; além disso, o baixo fator de preenchimento das partículas metálicas ($\sim 1\%$) justifica-

ram a aplicação da teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett⁽⁵¹⁾ no cálculo das propriedades óticas. Uma concordância quantitativa foi obtida para as amostras com menor massa por unidade de área depositada.

Seguindo o mesmo método, partículas de níquel foram produzidas por evaporação em 2 Torr de Ar e tratadas por 3 min a 400°C em ar⁽⁴⁹⁾. A difração de elétrons mostrou que o filme é constituído por Ni e NiO. Valores estimados da absorvância solar e emitância térmica obtidos foram $\alpha = 0,91$ e $\epsilon(127^\circ\text{C}) = 0,14$; $\alpha = 0,97$ e $\epsilon(127^\circ\text{C}) = 0,20$. Testes de temperatura a 600°C em ar não afetaram a seletividade das amostras. A aplicação da teoria de Maxwell Garnett considerando partículas metálicas de níquel cobertas com uma película de NiO, bem como o estado de agregação destas forneceu resultados semiquantitativamente de acordo com os dados experimentais.

Partículas ultrafinas de cobalto produzidas por evaporação do metal em presença de 1 Torr de O₂ e 10 Torr de He apresentaram, por exemplo, $\alpha = 0,89$ e $\epsilon(320^\circ\text{C}) = 0,15$ ⁽⁵⁰⁾. Tratamentos térmicos mostraram que as propriedades óticas das amostras praticamente não se modificam até temperaturas de ordem de 200°C. A aplicação da teoria de Maxwell Garnett considerando partículas de cobalto no ar e o estado de agregação destas forneceram resultados satisfatórios para filmes com menor massa por unidade de área.

Os sistemas conhecidos que produzem coberturas em grandes áreas por evaporação a vácuo pertencem à Libbey-Owens-Ford Glass Company (E.U.A.) que se dedica à fabricação de vidros arquiteturais e ao Optical Coating Laboratory (E.U.A.). O alto custo dos equipamentos corrobora para que este método de de

posição seja pouco explorado.

2.6.10 - Pulverização (Sputtering)

A pulverização consiste na deposição de materiais presentes num cátodo que são arrancados por choque com um gás ionizado (inerte ou reativo). Uma das vantagens da pulverização como técnica é a facilidade com que se pode depositar duas ou mais substâncias numa porcentagem controlada, quer sejam orgânicas ou inorgânicas.

Tal qual a evaporação a vácuo, a pulverização de superfícies em grande escala é pouco utilizada. Associado aos altos custos dos equipamentos, os problemas tecnológicos enfrentados na construção de máquinas grandes de certa forma impedem um desenvolvimento rápido na aplicação desta tecnologia. Na Escola de Física da Universidade de Sidney, Austrália, foi desenvolvido um sistema para a fabricação de tubos seletivos (1,45 m de comprimento x 30 mm de diâmetro) por pulverização cuja produção estimada é de 500 tubos por dia⁽⁵²⁾. Apesar de serem conhecidas inúmeras superfícies seletivas fabricadas por pulverização com excelentes propriedades óticas, com boa estabilidade mecânica e térmica, o desenvolvimento das pesquisas não ultrapassa as paredes dos laboratórios, restando portanto uma enorme lacuna entre os resultados das pesquisas e a efetiva aplicação destas.

A pulverização é utilizada na fabricação de superfícies seletivas do tipo material absorvedor no solar e transmissor no infravermelho sobre metal como também na fabricação de espelhos de calor. Filmes do tipo cermeto de MgO/Au⁽⁵³⁾ e $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ ⁽³¹⁾ produzidos por pulverização com rádio frequência -

(rf) apresentam uma alta absorvância no espectro solar e são bastantes transparentes no infravermelho. Os filmes de MgO/Au foram preparados por pulverização de uma amostra contendo 75% em volume de MgO e 25% em volume de Au sobre substratos monocristalinos de BaF_2 para medidas da transmitância espectral; sobre cobre, alumínio, aço inox 304 e aço inox 304 coberto com um filme de 1000Å de molibdênio. Os valores de α obtidos variaram entre 0,90 e 0,93, enquanto que $\epsilon(121^\circ\text{C})$ depende da refletância do metal base, indo de 0,04 quando o substrato é cobre até 0,10 para substrato de aço inox. As amostras do tipo MgO/Au-1000Å Mo-aço inox são estáveis a 400°C em ar por 64 hs. A 500°C elas começam a apresentar valores menores da absorvância solar; rachaduras e aglomerados se formam na superfície do filme devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais utilizados.

Os filmes de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ depositados sobre BaF_2 e níquel + aço inox, a partir da pulverização simultânea de duas amostras, uma de Cr_2O_3 e outra de Cr, na proporção de 71% em volume de Cr_2O_3 e 29% em volume de Cr, consistem de cristais isolados de Cr_2O_3 e Cr de tamanho maior que $\sim 150\text{Å}$. Valores de α e $\epsilon(121^\circ\text{C})$ respectivamente iguais a 0,92 e 0,08 foram obtidos para um filme coberto com uma camada antirefletora de Cr_2O_3 com espessura igual a 350Å. As amostras aquecidas em ar apresentaram estabilidade térmica à temperatura de 300°C por 64 hs. A 400°C por 60 hs os filmes se racham, soltando do substrato.

Carbetos e nitretos de metais de transição sobre substratos metálicos obtidos por pulverização reativa em presença de CH_4 ou N_2 produzem superfícies seletivas cujas propriedades óticas podem ser ajustadas controlando-se a pressão do gás, a taxa

de pulverização e a temperatura do substrato. Filmes de TiN, TiC e Fe_3C ⁽³⁴⁾, bem como NiN e NiC⁽⁵⁴⁾ são conhecidos. Por exemplo, os filmes de Fe_3C sobre cobre possuem $\alpha = 0,90$ e $\epsilon = 0,04$ e são estáveis até $500^\circ C$. Nitretos metálicos misturados com prata fornecem também bons resultados e estabilidade em altas temperaturas: Ag/TiN - aço possui $\alpha = 0,88$ e $\epsilon = 0,08$; Ag/ZrO_xN_y - aço possui $\alpha = 0,93$ e $\epsilon = 0,28$ ⁽³⁴⁾.

Dependendo do substrato utilizado filmes transparentes na faixa solar e refletores no infravermelho podem funcionar como superfícies seletivas ou espelhos de calor. É vastíssima a bibliografia de filmes produzidos por pulverização com as características espectrais acima mencionadas. Com exceção do filme de Cd_2SnO_4/Si que é uma superfície seletiva, na Tabela 9 temos alguns espelhos de calor produzidos por pulverização.

Filme	T_1	T_2	R	α	$\epsilon(T)$	Ref.
+ Cd_2SnO_4/Si	-	-	-	0,9	0,2 ($77^\circ C$)	(55)
+ Cd_2SnO_4/SiO_2	0,86	0,86-0,9	$\sim 0,9^*$	-	0,12 ($77^\circ C$)	(34,55)
+ Sn-In ₂ O ₃	-	0,82	0,93*	-	-	(34)
+ Sn-In ₂ O ₃	0,85	-	0,90*	-	-	(56)
+ Sn-In ₂ O ₃	0,95	-	alta	-	-	(57)
+ 1000Å MgF ₂ /Sn-In ₂ O ₃	0,90	-	0,90*	-	-	(56)
+ 180Å TiO ₂ /180Å Ag/180Å TiO ₂	0,50	> 0,80	0,98*	-	-	(56)
+ 330Å TiO ₂ /130Å Ag/180Å TiO ₂	0,72	-	0,95*	-	-	(56)
o 52Å Cu/500Å SiO ₂	0,16	0,06	0,86**	-	-	(10)
o 72Å Cu/500Å SiO ₂	0,23	0,11	0,90***	-	-	(10)
o 26Å Cu/500Å SiO ₂	0,14	0,05	0,71**	-	-	(10)
o 41Å Ag/500Å SiO ₂	0,25	0,14	0,84**	-	-	(10)

+ pulverização com rf

o pulverização com feixe iônico

T_1 : transmitância visível total entre 0,4 e 0,6-0,7 μm

T_2 : transmitância solar total entre 0,4 e 2,5 μm

R: refletância

* refletância em 10 μm

** refletância média entre 4 e 50 μm

*** refletância média entre 5 e 10 μm

Tabela 9: Filmes obtidos por pulverização utilizados como superfícies seletivas ou espelho de calor

2.6.11 - Deposição química de vapor (CVD)

A deposição de materiais através de reações químicas de compostos gasosos em um substrato aquecido é conhecida por - CVD (Chemical Vapor Deposition).

As principais pesquisas sobre a utilização desta técnica na fabricação de superfícies seletivas se localizam no Centro de Ciências Óticas na Universidade do Arizona, Tucson, E.U.A. Na Figura 2-15 temos um desenho esquemático da máquina de CVD pertencente a este centro.

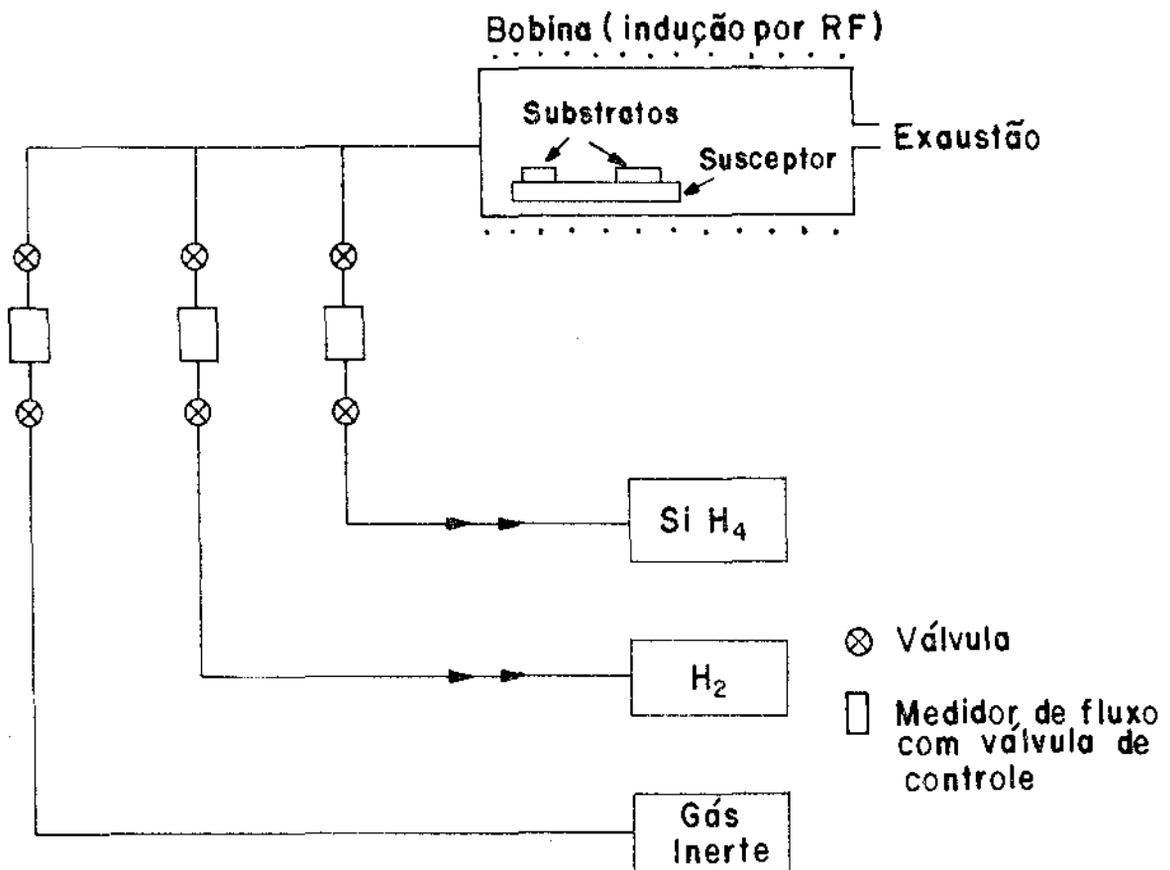


Figura 2-15: Sistema de deposição química de vapor para a aplicação de coberturas de silício com alta pureza [Referência (7)].

Esta técnica tem sido usada com grande sucesso na indústria eletrônica para a fabricação de filmes finos em dispositivos semicondutores, na confecção de coberturas resistentes à corrosão e para coberturas específicas para o uso no campo da energia atômica. Em todas estas áreas, pouca ou nenhuma atenção tem sido dada às propriedades óticas dos filmes e a dependência destas com os parâmetros que controlam o processo de CVD. Portanto, com respeito às aplicações no campo da ótica a tecnologia está ainda num estágio primitivo de desenvolvimento. Isto é particularmente surpreendente porque a técnica de CVD foi pela primeira vez utilizada na fabricação de filtros óticos em 1939. De 1973 para cá o grupo da Universidade do Arizona tem procurado desenvolver uma tecnologia cujo objetivo principal é a utilização do CVD na obtenção de filmes finos de qualidade para a aplicação em ótica, e mais especificamente em conversores de energia solar. Este grupo de pesquisa trabalha conjuntamente com indústrias norte-americanas. Uma seletiva de silício e prata tem sido continuamente desenvolvida e aprimorada^(5,40,58); este conjunto é capaz de operar em temperaturas maiores que 800°C. Devido à alta temperatura (600-700°C) em que se encontra o substrato durante a deposição, a estabilidade térmica dos filmes é melhor. A 500°C o sistema Si-Ag tem valores típicos de absorvância e emitância (incidência normal) respectivamente iguais a 0,75 e 0,06. As amostras mantêm uma alta seletividade espectral depois de 2000 ciclos térmicos entre 150°C e 450°C e 100 hs a 600°C. Na Figura 2-16 vemos um corte transversal da superfície seletiva em múltiplas camadas desenvolvida por Seraphin e seu grupo.

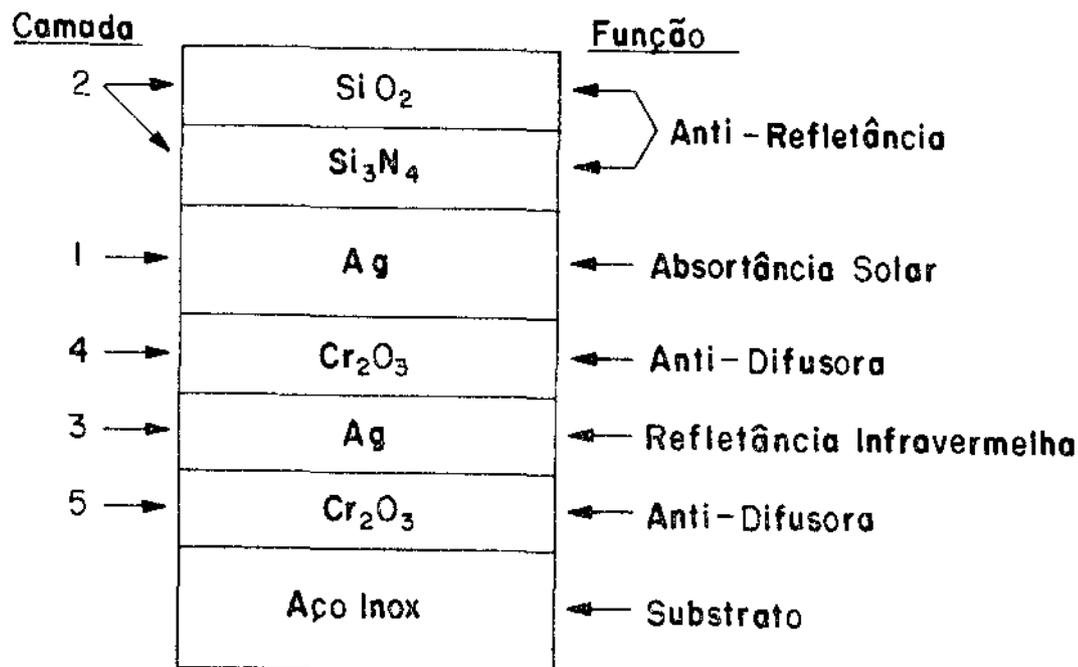


Figura 2-16: Corte transversal do absorvedor seletivo de Si-Ag

A função exercida por cada camada vem especificada abaixo:

- camada 1: O silício absorvedor é depositado com uma espessura entre 1,5 e 1,7 μm por CVD. A camada de silício assim formada absorve fortemente comprimentos de onda abaixo de 0,75 μm e possui uma baixa concentração de portadores livres de tal forma a ser transparente no infravermelho próximo. Como o $n_{\text{refr.}}$ do silício é muito grande, as perdas por reflexão na faixa do visível é alta (cerca de 35%).
- camada 2: Para solucionar este problema das perdas por reflexão SiO₂ e Si₃N₄ são depositados por CVD a 800°C sobre o silício como uma cobertura antirefletora de 1/4 de onda. A espessura é selecionada de maneira a minimizar a luz refletida em comprimentos de onda próximos ao pico do espectro solar (por volta de 0,6 μm).

- camada 3: Na faixa do infravermelho o refletor de prata apresenta uma baixa emitância e suprime as perdas por reradiação. A prata evapora-se com uma alta refletância no infravermelho mas tem a tendência de aglomerar rapidamente em temperaturas acima de 200-300°C.
- camada 4: Para impedir que esta aglomeração ocorra durante o processo de fabricação ou durante o tempo de vida do absorvedor seletivo, o filme de prata é coberto por um filme fino (100-200Å) estabilizador de Cr_2O_3 . O óxido de cromo estabiliza o filme de prata contra a aglomeração e não contribui na emitância infravermelha do conjunto.
- camada 5: A barreira de Cr_2O_3 é formada sobre a superfície do substrato por processos térmicos ou por deposição reativa. A camada de Cr_2O_3 melhora a adesão da prata sobre o substrato de aço inox e impede que esta reaja com seus compostos ferrosos.

Atualmente os trabalhos estão sendo dirigidos no sentido de utilizar (i) refletores de infravermelho de tungstênio e molibdênio pois são estáveis a altas temperaturas⁽⁵⁹⁾, (ii) silício amorfo dopado como absorvedor, que aumenta não só a estabilidade térmica como também a absortância solar das amostras⁽⁵⁹⁾ e (iii) molibdênio preto obtido por decomposição pirolítica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com posterior aquecimento a 1000°C em Hélio (90%) e Hidrogênio (10%) mais uma camada antirefletora de Si_3N_4 . O molibdênio preto apresenta $\alpha = 0,82$ e $\epsilon(500^\circ\text{C}) = 0,08$ ⁽⁶⁰⁾.

A deposição química de vapor pode também ser utilizada na fabricação de superfícies seletivas por controle da morfologia. Dendritos de tungstênio crescidos por CVD⁽⁶¹⁾ mostram uma forte absorção da radiação solar a incidência normal. Infelizmente a absortância decresce rapidamente quando o ângulo de

incidência aumenta e a emitância de tais superfícies é alta - (0,25-0,30). A emitância pode aumentar substancialmente se o tungstênio oxidar por aquecimento em presença de ar. Superfícies dendríticas de rênio obtidas por CVD são também relatadas na literatura ⁽⁶⁾.

Uma grande vantagem na produção de conversores solares por CVD é a possibilidade de se depositarem continuamente - diferentes materiais à temperatura e pressão ambientes. A taxa de deposição é alta e independente da forma da superfície base: tubos podem ser cobertos tão facilmente quanto placas planas. Como não é necessária a utilização de um sistema evacuado, isto - colabora tanto na diminuição do custo dos equipamentos, quanto na facilidade de adaptação à produção em grande escala. Entretanto, a utilização de semicondutores como absorvedores requer - camadas antirefletoras cujo processo de deposição é elaborado e geralmente dispendioso; além disto as propriedades óticas dependem não somente do tipo de substrato como também do método pelo qual ele é preparado.

2.6.12 - Implantação Iônica

Cermetos obtidos por implantação iônica de íons alcalinos como Li^+ e K^+ ⁽⁶³⁾ ou íons metálicos de Na^+ e Au^+ ⁽⁶⁴⁾ numa matriz de MgO utilizando a tecnologia desenvolvida em aceleradores de partículas produz filmes com um alto coeficiente de absorção na faixa solar e que decresce sensivelmente para comprimentos de onda acima de 2 μm . Os valores da absorção solar e emitância térmica não são fornecidos.

2.6.13 - Considerações Gerais

Procuramos nas seções anteriores fazer um apanhado geral sobre o estado da arte em superfícies seletivas para a conversão fototérmica da energia solar, desde as técnicas mais antigas até as mais modernas como a implantação iônica. Esta - pesquisa bibliográfica foi baseada na leitura de 62 artigos entre as datas limites de 1958 e 1980. Algumas superfícies seletivas que poderiam ser encaixadas dentro das seções acima referidas devem ter faltado, entretanto acreditamos que foi possível fornecer uma idéia geral sobre o processo passado e presente das pesquisas nesta área específica de interesse da energia solar.

CAPÍTULO 3 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

3.1 - Introdução

Dentre os métodos conhecidos para a fabricação de superfícies seletivas optamos pela utilização da evaporação, em particular, pela evaporação de cobalto em presença de uma atmosfera gasosa. Esta técnica nos possibilitou uma abertura nos caminhos de pesquisa até então desenvolvidos pelo nosso grupo, centrado em superfícies seletivas eletrodepositadas, bem como nos introduziu nos estudos teóricos sobre o mecanismo da seletividade que estavam se delineando. Além do que é sabido que superfícies seletivas de cobalto apresentam uma grande estabilidade em temperaturas elevadas tanto em vácuo quanto em ar^(36-38,65).

Nas seções seguintes descreveremos: o processo de evaporação, os métodos de medida da transmitância espectral dos filmes, a caracterização das propriedades estruturais e químicas das amostras, as medidas de espessura e massa e finalmente o tratamento térmico.

3.2 - Processo de evaporação

O sistema de evaporação utilizado (Figura 3-1) foi construído no nosso grupo e é constituído por uma campânula de vidro, dois eletrodos de corrente (Edwards High Vacuum - Modelo 6D - máx 150A, 10 kVdc) e um suporte de amostras. Na base de aço inox há entrada para:

- (i) válvula (V1) ligada a uma bomba mecânica (Leybold-Heraeus, Modelo D6)

- (ii) válvula (V2) ligada a tubos de gases
- (iii) medidor de pressão de alto vácuo (Edwards Penning 8) (Entrada 1)
- (iv) medidores de pressão de médio (Varian TC 0531) e baixo vácuo (Edwards Speedivac Type C.G. 3 Barometrically Compensated) (Entrada 2).

O circuito que fornece a corrente, descrito na Figura 3-2, é constituído por um variac (máx 130 V, 12A) acoplado a um transformador de corrente (máx 60A) conectados aos eletrodos da evaporadora.

O cobalto (pureza > 99%) a ser evaporado era colocado em pedaços pequenos (massa entre 0,10 e 0,50 g) num filamento helicoidal ou num cestinho de tungstênio. A corrente de evaporação máxima foi de 40A.

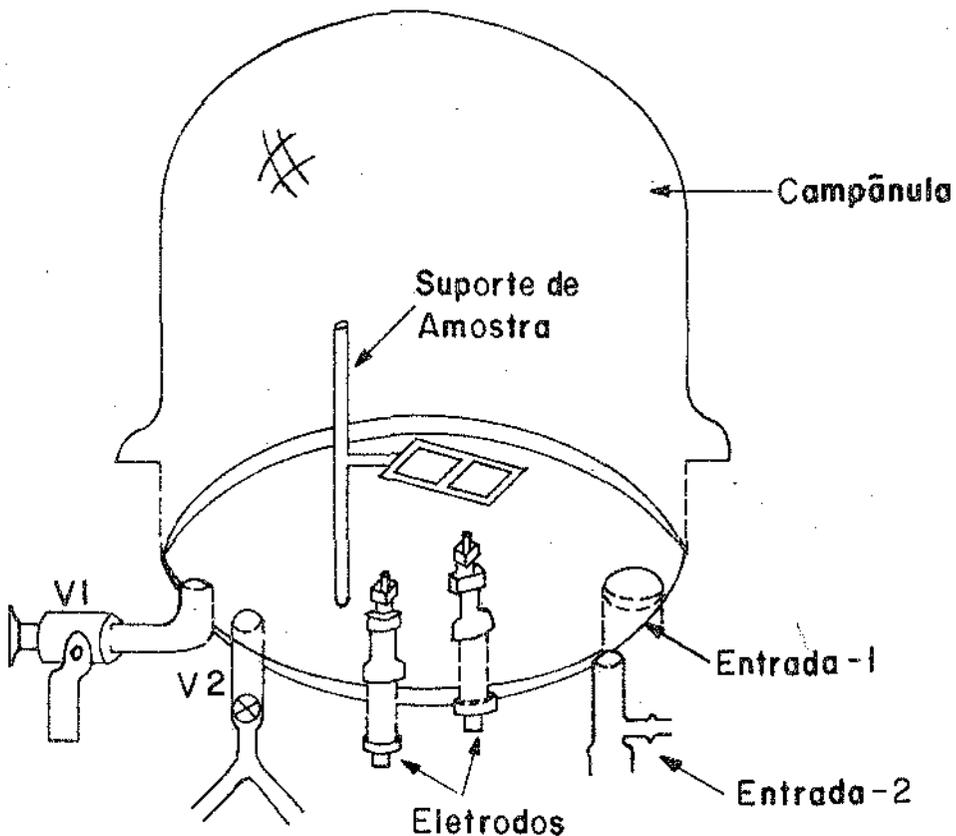


Figura 3-1: Evaporadora

Esquema elétrico

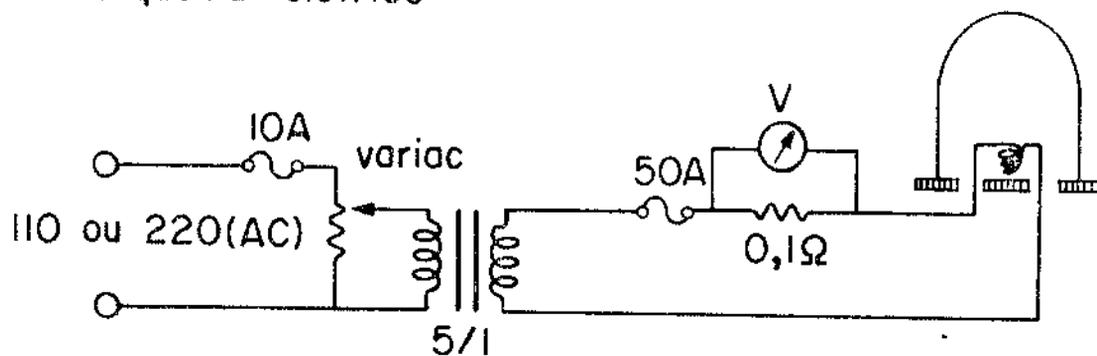


Figura 3-2: Circuito elétrico da evaporadora

Usamos três substratos: KBr, vidro e grade de cobre para diferentes finalidades como veremos a seguir.

O KBr é um material conhecidamente transmissor para comprimentos de onda entre $0,21$ e $27 \mu\text{m}$ ⁽⁶⁶⁾. Utilizamos este material em nossas medidas da transmitância espectral entre $0,38$ e $20 \mu\text{m}$. Medidas do KBr nesta faixa confirmaram uma transmitância alta e constante, por volta de $0,90$ em todo o espectro.

Placas de KBr polido ($25 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ - Beckmann) foram utilizadas continuamente. Após cada medida de transmitância a placa era limpa e polida numa politriz rotativa usando lixa e álcool como solvente e em seguida um polimento mais fino era feito com feltro e uma pasta a base de óleo. Após este tratamento as placas podiam ser reutilizadas. Sendo o KBr um material higroscópico, cuidados especiais foram tomados no sentido de guardar as amostras num dessecador, previamente evacuado, em conjunto com sílica.

Uma lâmina de vidro ($\sim 3 \times 3 \text{ cm}^2$) foi utilizada como substrato para a determinação da espessura do filme, por focalização sucessiva do topo do filme e do substrato e também para as medidas da massa por unidade de área depositada. O próprio -

KBr poderia ser utilizado nestas medidas.

Para as análises no microscópio eletrônico de transmissão foi necessário depositar o filme sobre uma grade de cobre de malhas muito finas e 3 mm de diâmetro coberta com um filme de carbono.

Obteve-se o filme de carbono sobre a grade de cobre de acordo com o seguinte procedimento: o carbono era evaporado sobre lâminas de vidro ou mica, o filme era então descolado do substrato por imersão em água e "pescado" com a grade de cobre.

O processo de evaporação foi feito de acordo com o seguinte procedimento: o cobalto era colocado sobre o filamento de tungstênio e os substratos a 4 cm acima da fonte. Era aberta então a válvula V1 de conexão entre a evaporadora e a bomba mecânica, fazia-se um vácuo de 10^{-3} Torr e fechava-se a válvula V1. Com a válvula V2 fechada introduzia-se o gás inerte (Ar ou He comercial) nos canos de escape. Depois disso, vagorosamente era aberta a válvula V2 e permitida a entrada do gás na evaporadora. Com a finalidade de limpar o sistema este processo era repetido três vezes, após o que o gás era retirado pela bomba mecânica. Colocava-se a pressão desejada de gás inerte e em seguida era introduzido o gás reativo (ar ou O₂ comercial), também vagorosamente, até a pressão desejada. Feito isto, era introduzida a corrente pelo filamento. Nenhum controle da temperatura dos substratos e da taxa de evaporação era feito durante o processo. A corrente podia ser aumentada lenta ou rapidamente pelo controle manual do variac. Atingida a temperatura de evaporação o cobalto evaporado era carregado por convecção dos gases dentro da campânula e depositado sobre os

substratos. Após cada evaporação o filamento se quebrava porque a liga cobalto-tungstênio formada não resiste a temperaturas elevadas.

As amostras assim produzidas não aderiam aos substratos, constituindo-se num pó de cor preta.

3.3 - Medidas espectrofotométricas

Como já foi dito anteriormente, foram as medidas da transmitância espectral do filme que nos permitiram avaliar o papel que este desempenha tanto na absorção da radiação quanto na emissão térmica.

Para as medidas na faixa solar (0,38 - 2,5 μm) utilizamos o espectrofotômetro Zeiss DMC-25. Neste, uma lâmpada policromática de tungstênio com potência 250 W ilumina uma superfície esférica integradora revestida de sulfato de bário, a qual concentra o feixe a 90° sobre a amostra⁽¹⁾. A radiação transmitida passa através de um "chopper" e um espelho, indo em seguida para um monocromador duplo e finalmente chega ao detetor. O aparelho foi calibrado com valores conhecidos da refletância espectral do sulfato de bário. Na Figura 3-3 temos um gráfico ilustrativo para a transmitância do filme, tomando o KBr como padrão - $[\tau_{\lambda}(\text{KBr}) = 1,0]$.

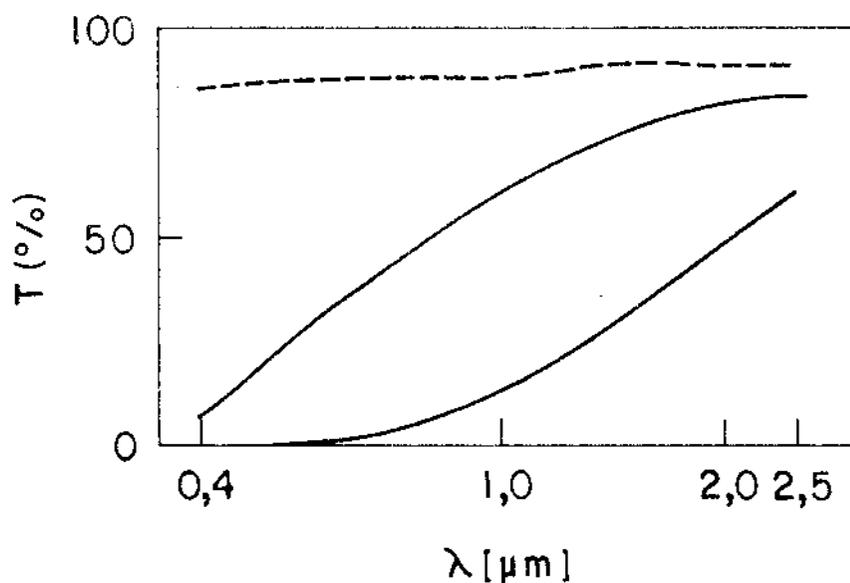


Figura 3-3: Transmitância normal x comprimento de onda para algumas amostras de superfícies seletivas de cobalto e KBr (---) no visível e infravermelho próximo.

A baixa transmitância apresentada pelas amostras de ve-se ou a efeitos de absorção ou reflexão da radiação incidente. Para determinarmos qual o mecanismo de interação com a radiação medimos também a refletância espectral hemisférica (incidente) direcional (refletida) no espectrofotômetro Zeiss DMC-25 segundo o método descrito na Referência (1). Na Figura 3-4 temos alguns gráficos ilustrativos dos resultados obtidos, donde concluímos que as amostras refletem muito pouco da radiação solar incidente (menos que 10%).

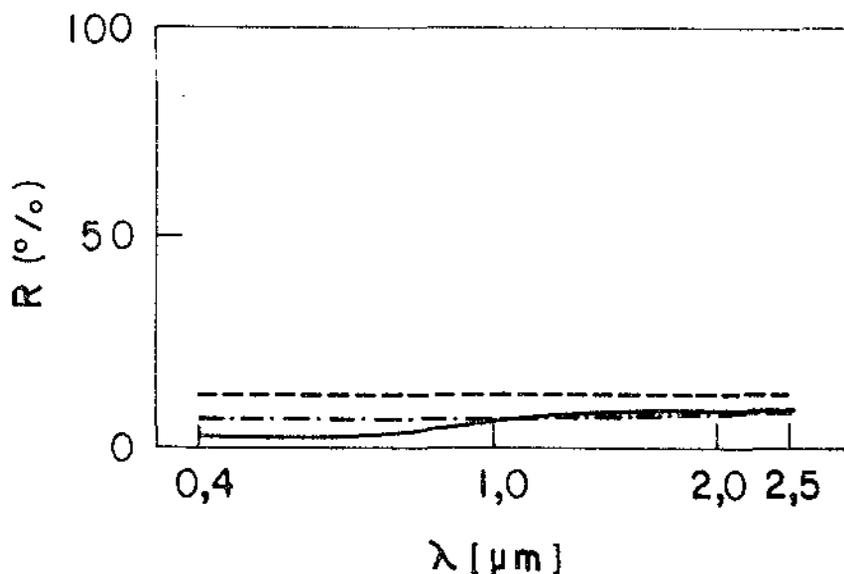


Figura 3-4: Refletância hemisférica (incidente) direcional (refletida) x comprimento de onda de algumas superfícies seletivas de cobalto e KBr (---).

As medidas na faixa de 2,5 μm a 20 μm foram feitas no espectrofotômetro Perkin-Elmer 180. Sendo este espectrofotômetro de duplo feixe, uma placa de KBr limpa e polida era colocada no feixe de referência enquanto que o outro passava pela amostra com o filme de cobalto. A transmitância espectral normal medida era dada pela razão entre o feixe que passava pelo filme + KBr (I) e o feixe de referência (I_0) [$\tau_\lambda(\text{filme}) = I/I_0$]. Na Figura 3-5 temos alguns dos espectros obtidos.

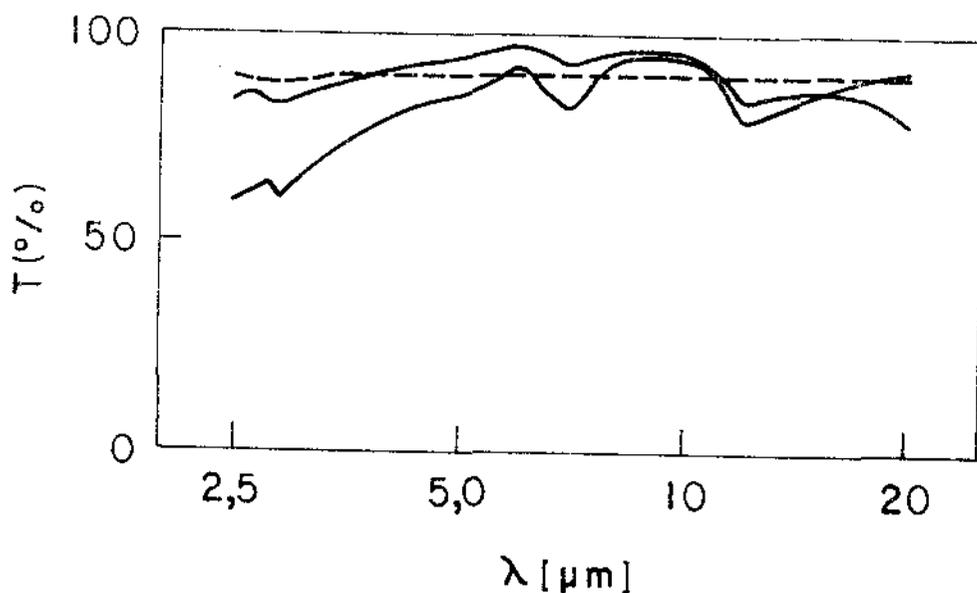


Figura 3-5: Transmitância normal x comprimento de onda para algumas superfícies seletivas de cobalto e KBr (---) no infravermelho.

Neste trabalho consideramos que os erros nas medidas espectrofotométricas estão condicionados à imprecisão intrínseca dos dois aparelhos de medida utilizados. Na Tabela 10 estão especificados estes erros.

Aparelho	Erros
Zeiss DMC-25	$\Delta\tau_{\lambda} = \Delta\rho_{\lambda} = 0,4\%$ $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$
Perkin Elmer 180	$\Delta\tau_{\lambda} = 1\%$ $\Delta k = 0,25 \text{ cm}^{-1}$

$\Delta\tau_{\lambda}$ = erro no valor da transmitância espectral

$\Delta\rho_{\lambda}$ = erro no valor da refletância

$\Delta\lambda$ = erro no valor do comprimento de onda

Δk = erro no valor do número de onda

Tabela 10: Erro nas medidas espectrofotométricas

3.4.2 - Difração de elétrons e raio-X

É possível utilizar a grade coberta com o filme de cobalto para a análise da composição química do filme por difração de elétrons. Para tanto precisamos conhecer o comprimento de onda (λ) associado ao feixe de elétrons incidente na amostra e o comprimento da câmera (L), ou seja, a distância amostra-tela do microscópio.

Conhecida a tensão de aceleração do feixe de elétrons (V), λ é dado por

$$eV = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \quad (3-1)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{(h^2/2me)}{V}} = \sqrt{\frac{150,5}{V \text{ [volts]}}} \text{ [Å]} \quad (3-2)$$

onde e = carga do elétron
 m = massa do elétron
 p = momento associado ao elétron
 h = constante de Planck

No nosso caso como $V = 75 \text{ kV}$ tínhamos $\lambda = 4,48 \times 10^{-2} \text{ Å}$.

Na Figura 3-7 vemos uma foto de difração, característica de nossos filmes.

3.4.2 - Difração de elétrons e raio-X

É possível utilizar a grade coberta com o filme de cobalto para a análise da composição química do filme por difração de elétrons. Para tanto precisamos conhecer o comprimento de onda (λ) associado ao feixe de elétrons incidente na amostra e o comprimento da câmera (L), ou seja, a distância amostra-tela do microscópio.

Conhecida a tensão de aceleração do feixe de elétrons (V), λ é dado por

$$eV = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \quad (3-1)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{(h^2/2me)}{V}} = \sqrt{\frac{150,5}{V \text{ [volts]}}} \text{ [Å]} \quad (3-2)$$

onde e = carga do elétron

m = massa do elétron

p = momento associado ao elétron

h = constante de Planck

No nosso caso como V = 75 kV tínhamos $\lambda = 4,48 \times 10^{-2} \text{Å}$.

Na Figura 3-7 vemos uma foto de difração, característica de nossos filmes.

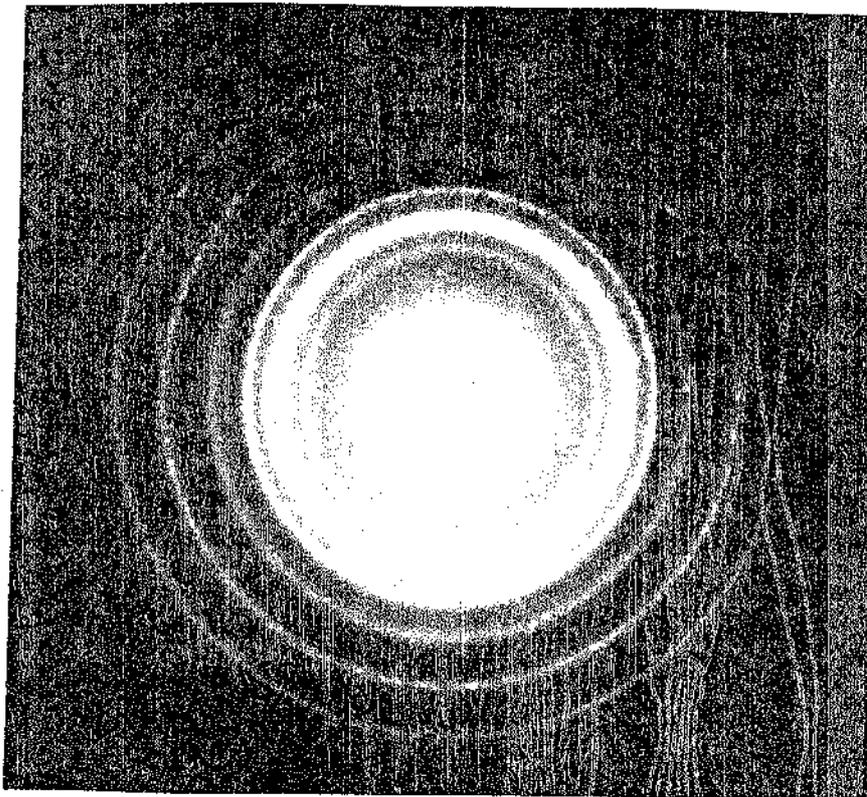


Figura 3-7: Difração de elétrons de uma superfície seletiva de cobalto feita no microscópio eletrônico Hitachi - HU.12 com tensão de aceleração de 75 kV.

Com as fotos de difração medíamos o diâmetro (D) dos anéis e utilizando a lei de Bragg, como passaremos a descrever, calculávamos as distâncias interplanares (d). Na Figura 3-8 temos um desenho esquemático do princípio envolvido no mecanismo de difração.

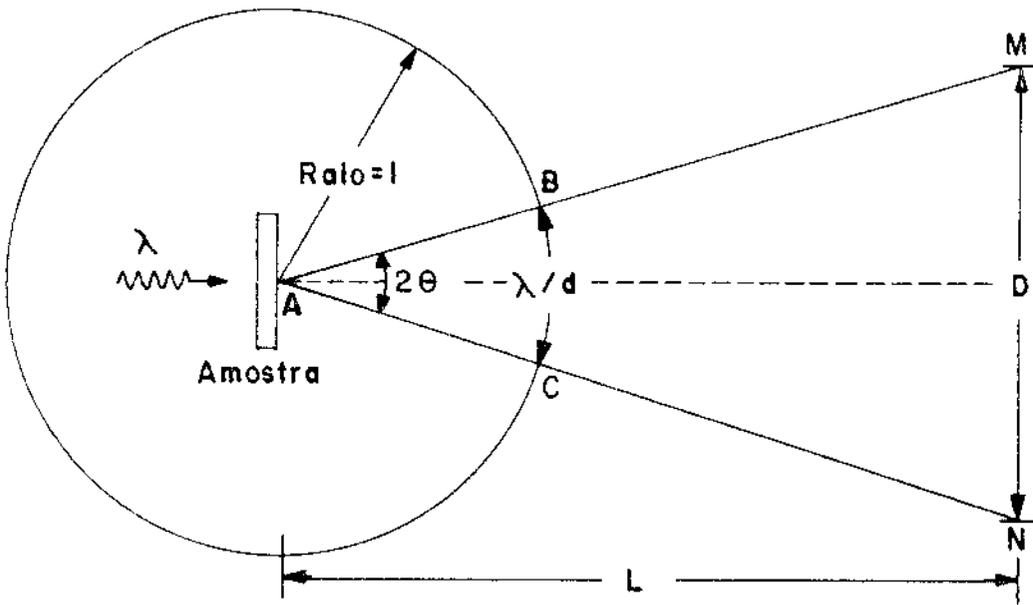


Figura 3-8: Princípio envolvido na difração

Se a interferência é construtiva a diferença de caminho ótico deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, donde temos a lei de Bragg (Figura 3-8)

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3-3)$$

Para ângulos pequenos podemos escrever de acordo com a Figura 3-8

$$\operatorname{sen}\theta \sim \frac{D/2}{L} \quad (3-4)$$

Substituindo (3-4) em (3-3) vem

$$d = \frac{\lambda L}{L} \quad (3-5)$$

O mesmo resultado seria obtido se fizéssemos semelhança de triângulos na Figura 3-8. Ou seja, $\triangle ABC \sim \triangle AMN$:

$$\frac{\lambda/d}{1} = \frac{\lambda}{d} = \frac{D}{L} \quad (3-6)$$

Assim, a partir dos valores de λ , L e D podíamos calcular as distâncias interplanares d. Estas estão tabeladas no sistema de microfichas da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction STDS) para diversos materiais.

Para determinarmos o comprimento de câmara L foi necessário conhecer a priori pelo menos uma das linhas de um dos materiais que compõe o filme ou as linhas de um filme padrão. Esta calibração era necessária porque o microscópio por nós utilizado possui um cursor de ajuste fino de foco sem graduação, que modifica fortemente os resultados obtidos quando se varia sua posição.

O primeiro método por nós utilizado foi a tentativa da determinação de um padrão de difração com uma grade coberta com um filme de ouro. Focalizávamos o aparelho na nossa amostra e era feita uma fotografia de difração. Em seguida, sem mudar as condições do aparelho, colocávamos a grade com o ouro no microscópio e fazíamos uma outra fotografia de difração. A idéia era obter L a partir desta segunda fotografia e com este valor calcular as distâncias interplanares da nossa amostra. Entretanto, devido a diferença de espessura dos filmes de ouro e de cobalto, foi impossível obter fotografias nítidas com a mesma focalização.

Também tentamos como alternativa depositar um filme de alumínio sobre a grade de cobre + carbono, o que resultou em espessuras maiores que 2000Å, que é o limite superior que se pode ter no microscópio.

Fazendo a difração de raio-X (Difratômetro Rigaku-Wide Angle Goniometer S6-8B) com o pó de uma das amostras obtive

mos diversas linhas, uma das quais nitidamente mais forte do que as outras, que foi associada ao cobalto fcc. Este procedimento nos permitiu identificar a linha mais intensa que aparecia nas fotografias de difração de elétrons (Figura 3-7), cujo espaçamento interplanar é tabelado. Usando então a equação (3-5) calculamos o valor de L e em seguida os valores de d associados aos anéis.

3.5 - Medida da resistividade

Com veremos mais adiante a resistividade dos filmes é uma quantidade importante na caracterização das propriedades destes filmes.

Medimos a resistência (R) de um de nossos filmes - utilizando um eletrômetro digital Keithley 616. Na Figura 3-9 temos um desenho esquemático do arranjo experimental utilizado.

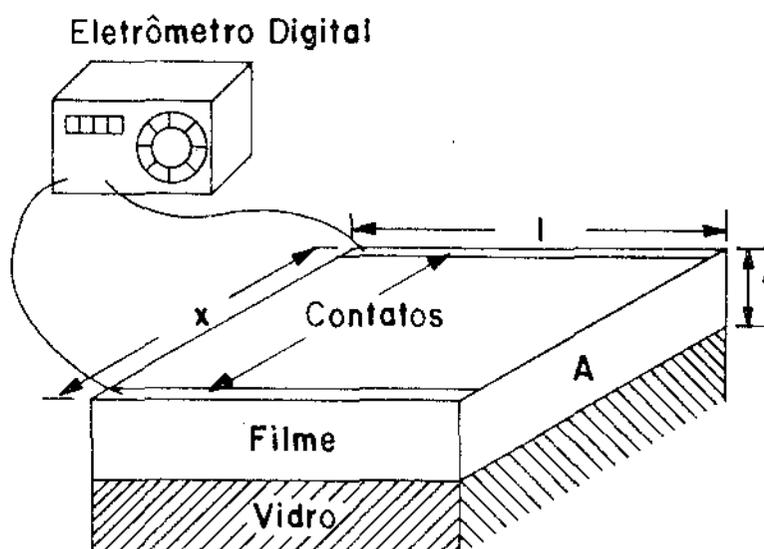
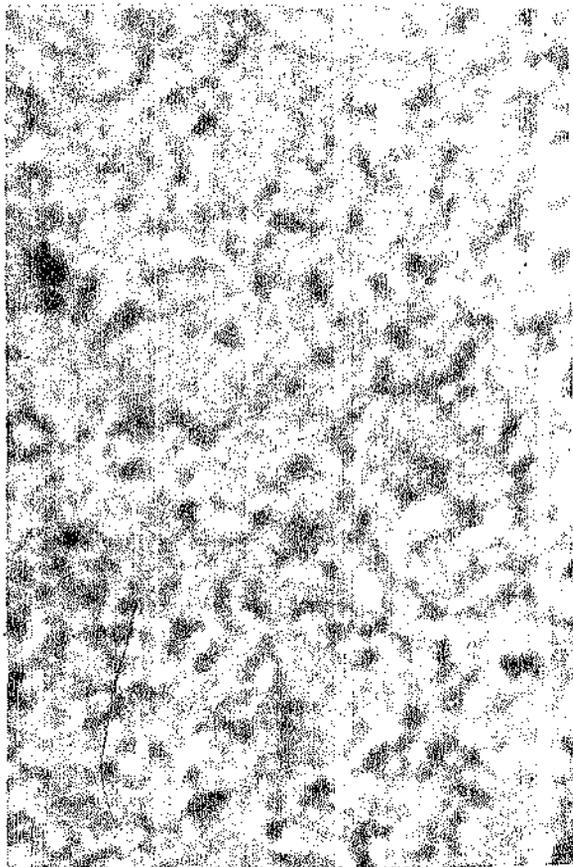


Figura 3-9: Medida da resistividade (Resistividade = RA/l)

3.6 - Medida da espessura dos filmes

Sendo os nossos filmes porosos foi possível medir sua espessura por microscopia ótica. Usando o equipamento da Nikon Apophot HM com um aumento de 72 vezes medimos a espessura dos filmes focalizando consecutivamente o substrato e o topo do filme. Para tanto era feito um risco com uma ponta bem fina no filme e retirado um pouco de material a fim de facilitar a focalização do substrato. A precisão das medidas efetuadas foi $\pm 1 \mu\text{m}$. Na Figura 3-10 (a) e (b) vemos duas fotografias tiradas da mesma amostra, respectivamente, com foco no substrato e na superfície do filme.



(a) substrato



(b) topo

Figura 3-10: Fotografias tiradas no microscópio ótico Nikon Apophot HM com ampliação de 216X com foco no substrato e na superfície do filme para medidas de espessura.

3.7 - Determinação da massa por unidade de área (m/A) dos filmes

Para se medir a massa depositada dos filmes utilizamos uma balança analítica Mettler H20T. Usando o filme depositado sobre o vidro pesávamos primeiramente o conjunto filme + substrato. Em seguida o filme era retirado e pesava-se somente o substrato. Pela diferença das medidas determinávamos a massa do filme depositada com um erro de 10 μ g. Medíamos a área depositada com um paquímetro de precisão 0,02 cm.

3.8 - Tratamento térmico

Com o objetivo de estudarmos o efeito de um aquecimento em temperaturas superiores à ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) em presença de ar, colocamos algumas amostras num forno tubular contendo ar. Uma das amostras foi aquecida por 8 hs a 200°C e depois a 300°C . Outra amostra e sua respectiva grade, foi mantida por um período de 8 hs em temperaturas de 100, 150 e 200°C . A observação das propriedades óticas, estruturais e químicas era feita após cada passo do aquecimento por medidas da transmitância espectral e microscopia eletrônica de transmissão. A precisão na medida da temperatura foi de $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS

4.1 - Introdução

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos das medidas efetuadas nas amostras de superfícies seletivas obtidas pela evaporação de cobalto em presença de gases. Dentre eles temos: a transmitância e refletância espectral na faixa de interesse da energia solar, as análises da estrutura e composição química dos filmes por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raio-X, as medidas de resistividade, espessura e massa por unidade de área, bem como o efeito do aquecimento em presença de ar sobre as propriedades óticas, estruturais e químicas dos filmes.

4.2 - Propriedades óticas dos filmes

A princípio evaporamos o cobalto em presença somente de argônio sob pressão de 5 Torr. Como era esperado^(48,49) a resposta espectral seletiva não foi obtida. Seguindo os mesmos passos que foram propostos para filmes de cromo seletivos⁽⁴⁸⁾ - passamos a evaporar o cobalto em presença de argônio e ar. Com misturas de 10 Torr de Ar + 0,1 ou 0,2 Torr de ar a resposta da transmitância espectral dos filmes ainda não era a requerida. Aumentando a pressão de ar para 1 Torr ou substituindo o ar por oxigênio as amostras não apresentaram características de seletividade.

Trocamos então o argônio por hélio. Evaporando o cobalto em presença de 10 Torr de He e 1 Torr de O₂ obtivemos a

resposta espectral desejada mostrada na Figura 4-1.

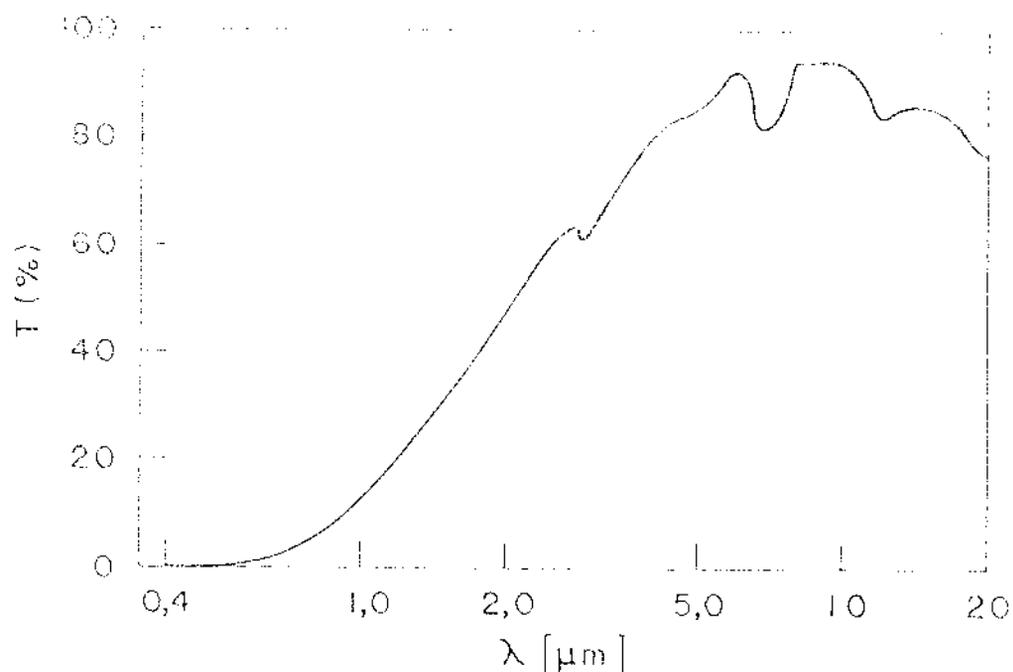


Figura 4-1: Transmitância normal x comprimento de onda de um filme produzido com $P(\text{He}) = 10$ Torr e $P(\text{O}_2) = 1$ Torr.

Os filmes produzidos com He possuíam uma microestrutura completamente diferente dos filmes produzidos com Ar. Estes últimos apresentavam grandes aglomerados de partículas que formavam praticamente um meio contínuo. Como veremos mais adiante a estrutura do filme é fator determinante das propriedades seletivas, portanto atribuímos o fato de termos seletividade em filmes produzidos com He e não com Ar a efeitos puramente estruturais.

O próximo passo foi então analisar a influência da

pressão parcial dos dois gases (He e O_2) nas propriedades óticas dos filmes produzidos. Para cada pressão de He de 5, 10 e 15 Torr variamos a pressão de O_2 de 0, 0,2, 1, 2 e 5 Torr.

As amostras produzidas em presença somente de He não apresentaram seletividade. Um estudo mais aprofundado sobre o assunto mostrou que os filmes assim produzidos eram compostos por partículas com diâmetro médio da ordem de $0,1 \mu\text{m}$, valor este dez vezes maior que o das partículas de filmes produzidos com He mais O_2 . A literatura relata efeitos de absorção ressonante quando o diâmetro das partículas é menor que $0,02 \mu\text{m}^{(5)}$, desta forma, é possível que este efeito não seja observado nos nossos filmes produzidos só com He. A difração de elétrons feita no microscópio mostrou anéis muito fracos de óxido de cobalto, cuja formação se deve ou a pequenas quantidades de ar ainda existentes na campânula no momento da evaporação ou a uma reação com o próprio ar no qual a amostra ficou exposta depois de produzida.

Também as amostras produzidas com $P(O_2) = 0,2$ Torr e $P(\text{He}) = 5, 10$ e 15 Torr não apresentaram propriedades seletivas.

Uma resposta espectral seletiva foi obtida com todas as outras combinações de pressão acima citadas. Na Figura 4-2 temos um espectro ilustrativo de algumas amostras produzidas em condições diferentes.

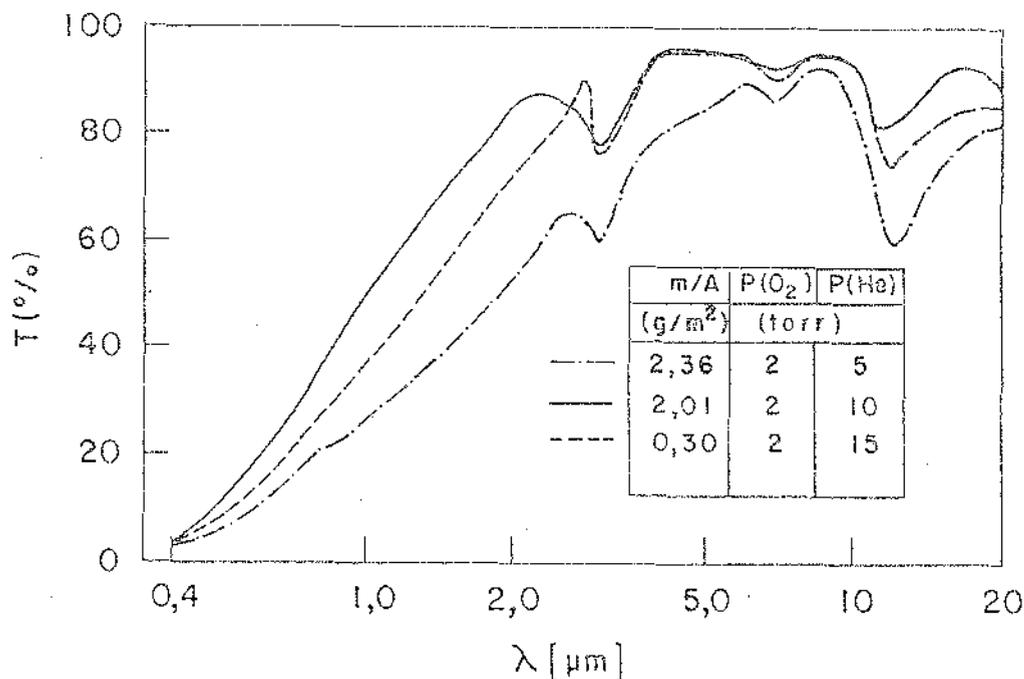


Figura 4-2: Transmitância normal x comprimento de onda de superfícies seletivas de cobalto produzidas em condições experimentais diferentes.

Pudemos observar que as amostras produzidas em presença de pressões maiores de O₂ apresentavam picos de absorção cada vez mais acentuados ao redor de 12 μm devido a uma crescente concentração de óxido de cobalto⁽⁶⁷⁾.

Concluimos deste estudo que é possível obter propriedades seletivas em filmes evaporados de cobalto em presença de diferentes misturas gasosas de hélio e oxigênio, desde que a

concentração deste último seja razoável (> 1 Torr).

Decidimos então selecionar uma combinação dos dois gases, no caso $P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr, e com as amostras produzidas nestas condições prosseguir nosso estudo. Com o objetivo de analisar a influência da massa por unidade de área depositada sobre os valores da transmitância espectral dos filmes, produzimos seis amostras com $P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr, variando o valor de m/A . Um controle grosseiro da massa por unidade de área que se quer depositar pôde ser feito manualmente pela introdução lenta ou rápida de corrente no filamento de tungstênio ou pela interrupção do processo de evaporação. Na Figura 4-3 temos a transmitância espectral obtida para estes filmes.

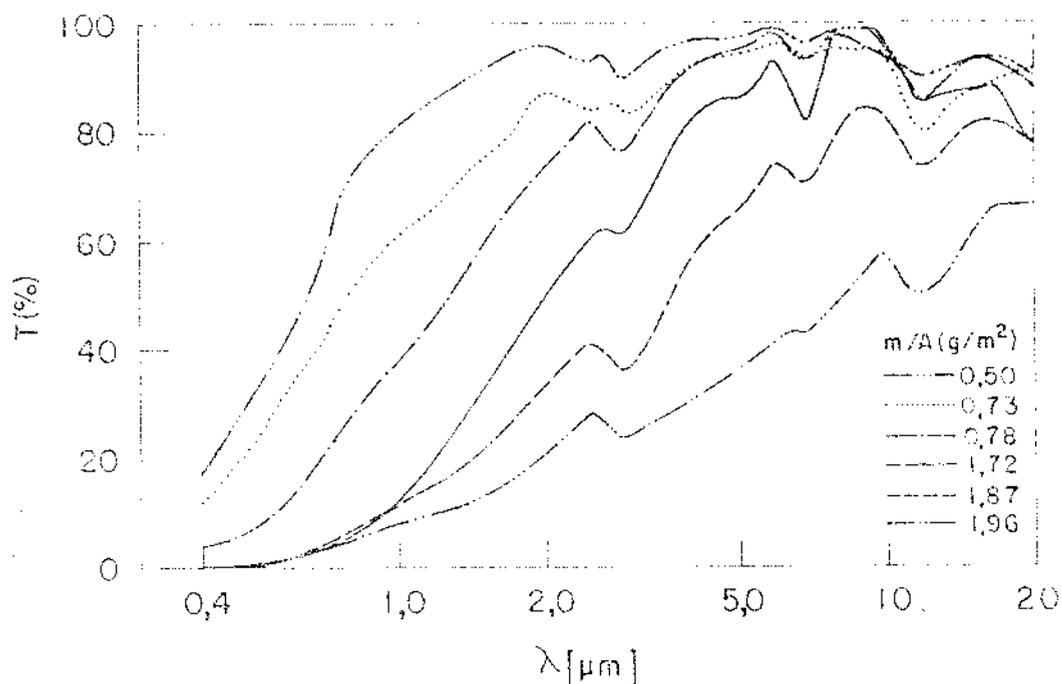


Figura 4-3: Transmitância normal x comprimento de onda de filmes de Co evaporados com $P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr para diferentes valores de m/A .

O pico de absorção ao redor de $3 \mu\text{m}$ se deve à água, pois o substrato de KBr é bastante higroscópico. Os picos ao redor de $7 \mu\text{m}$ e $12 \mu\text{m}$ são características de absorção de CoO (67,68).

As medidas da refletância espectral hemisférica (incidente) direcional (refletida) na faixa de $0,38$ a $2,5 \mu\text{m}$ mostraram que nossas amostras refletem em torno de 5% nesta faixa e portanto absorvem a maior parte da radiação incidente (Figura 3-4). Além disso, como as amostras são bastante porosas quem comanda a refletância é o próprio substrato de KBr.

Uma vez caracterizadas as propriedades óticas dos filmes produzidos passamos a avaliar o possível desempenho destes na coleção da energia solar calculando o valor da absorptância solar e emitância térmica a 320°C [$\lambda_c = 2,5 \mu\text{m}$ pela equação (2-27)]. Consideramos um sistema ótico do tipo absorvedor na faixa solar e transmissor de infravermelho sobre um substrato refletor de infravermelho tal qual o descrito na seção 2.6.1. Tomamos como substrato um material de emissividade nula (metal polido) sobre o qual um filme com a metade da massa por unidade de área de um de nossos filmes seria depositado. A existência de múltiplas reflexões pôde ser desprezada. Levando em conta que a refletância de um filme com densidade de massa $1/2$ (m/A) mais substrato metálico é igual à transmitância de um outro filme com densidade de massa (m/A), como é mostrado na Figura 4-4, calculamos a absorptância solar [equação (2-7)] e emitância a 320°C [equação (2-3)] para algumas amostras, usando os programas de computador dados no Apêndice A. Na Tabela 11 temos os resultados obtidos.

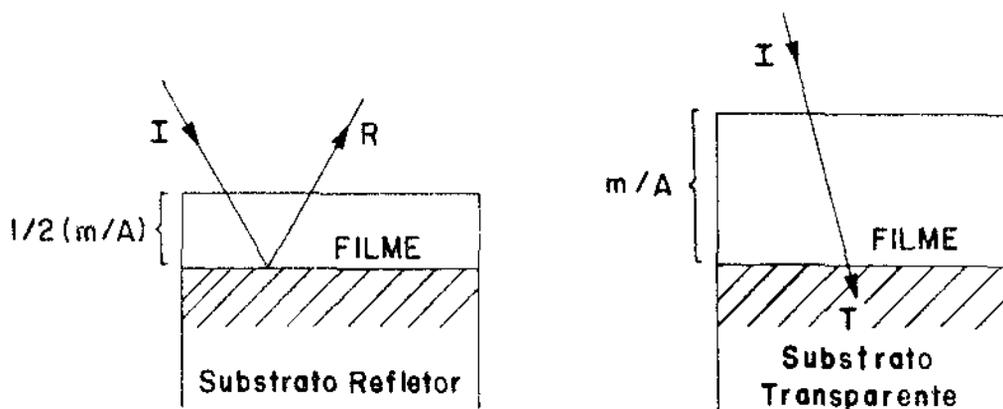


Figura 4-4: Refletância de um filme com densidade de massa $1/2 (m/A)$ + substrato metálico = Transmitância de um filme com densidade de massa (m/A) .

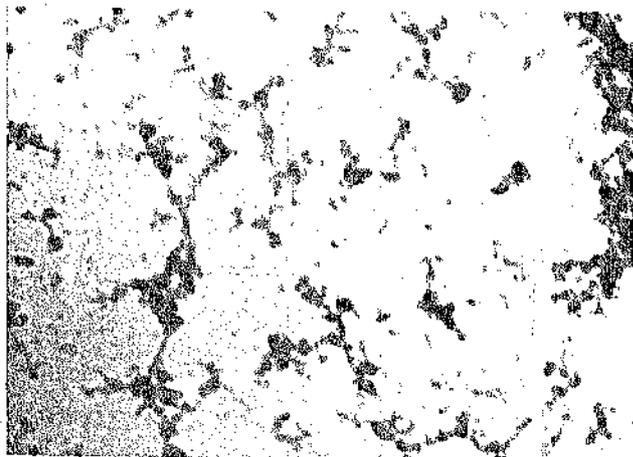
$m/A (g/m^2)$	α	$\epsilon (320^\circ C)$
0,73	0,57	0,09
1,72	0,89	0,15

Tabela 11: Valores de α e $\epsilon (320^\circ C)$ avaliados para duas de nossas amostras.

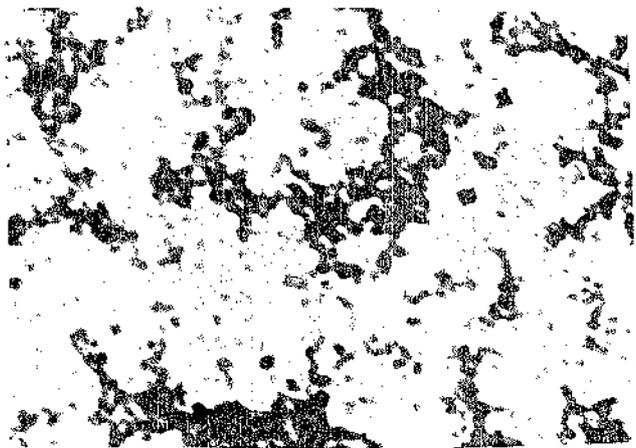
4.3 - Propriedades estruturais e químicas

4.3.1 - Análise das propriedades estruturais dos filmes

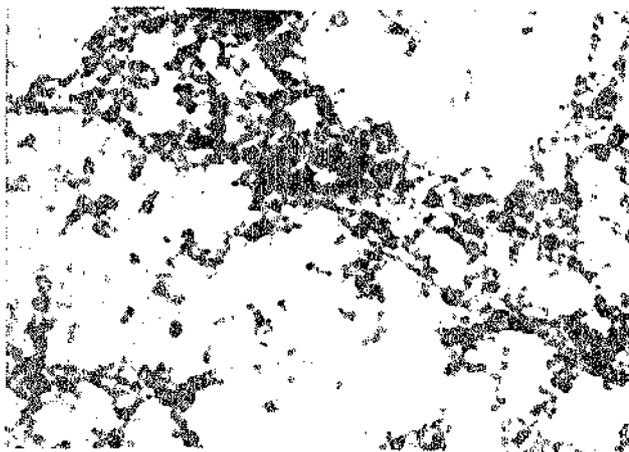
A sequência de fotografias na Figura 4-5 (a)-(e) tiradas no microscópio eletrônico de transmissão nos mostra as características estruturais dos filmes com diferentes valores de m/A .



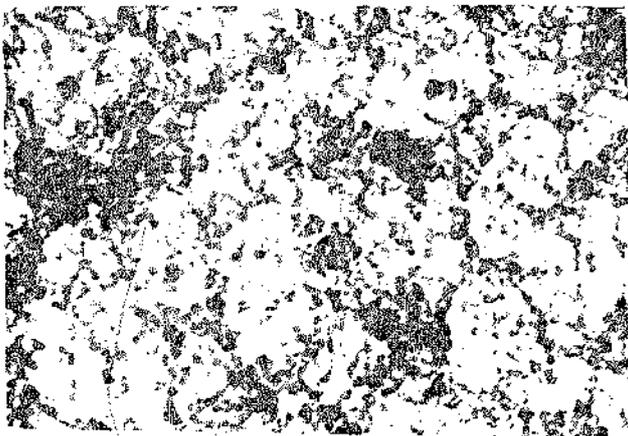
(a) 0,50



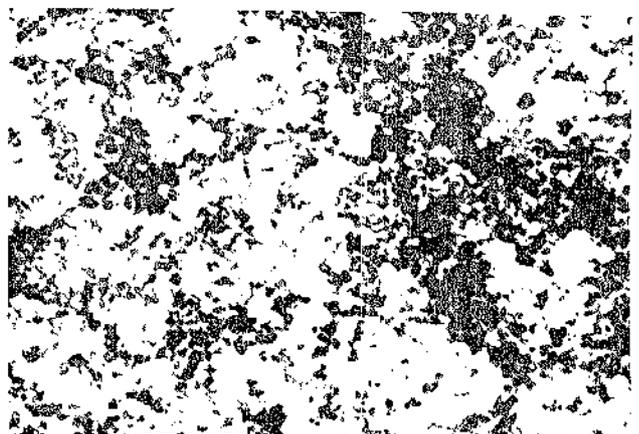
(b) 0,73



(c) 0,78



(d) 1,87



(e) 1,96

Figura 4-5: Fotografias tiradas no microscópio eletrônico de transmissão com ampliação de 63000 vezes para filmes de cobalto produzidos com $P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr e diferentes densidade de massa.

Podemos notar nestas fotos que as partículas produzidas depositam-se sobre o substrato isoladamente ou agregadas em cadeias e aglomeradas, cuja concentração aumenta com o aumento da densidade de massa do filme como era de se esperar. Comparativamente mostramos uma fotografia da estrutura de um filme crescido na presença de somente 10 Torr de He (Figura 4-6).



Figura 4-6: Fotografia da estrutura de um filme de cobalto evaporado com $P(\text{He}) = 10$ Torr. A densidade de massa é igual a $0,72 \text{ g/m}^2$. A ampliação da foto é 63000 vezes.

Podemos notar a formação de partículas com diâmetro aproximadamente 10 vezes maior que os diâmetros respectivos das partículas componentes dos filmes evaporados na presença de He mais O_2 .

4.3.2 - Distribuição estatística dos diâmetros das partículas

A distribuição estatística dos diâmetros das partículas que compõem o filme pode fornecer informações sobre o seu mecanismo de formação. Portanto, gostaríamos de tecer algumas considerações sobre o processo de formação de nossos filmes, desde a evaporação até o estágio final de crescimento.

Átomos metálicos evaporados na presença de uma atmosfera gasosa perdem rapidamente sua energia cinética por colisões com os átomos do gás, ou seja, macroscopicamente, o vapor metálico é resfriado pelo gás. Na realidade o livre caminho médio entre colisões é muito pequeno, por exemplo, para átomos de alumínio em 1 Torr de Ar ele é 10^{-7} m. Este eficiente processo de resfriamento produz localmente uma supersaturação do vapor metálico o que conduz a uma nucleação homogênea⁽⁶⁹⁾. Uma vez ocorrida a nucleação supõe-se que o estágio de crescimento ocorre numa camada de espessura δ acima da superfície do metal aquecido, como é mostrado esquematicamente na Figura 4-7. O substrato deve portanto ser colocado a uma distância da fonte menor ou igual a δ .

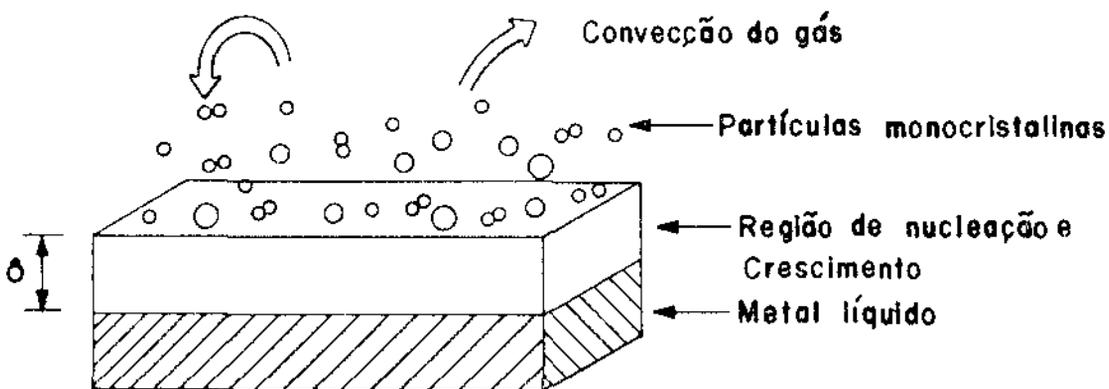


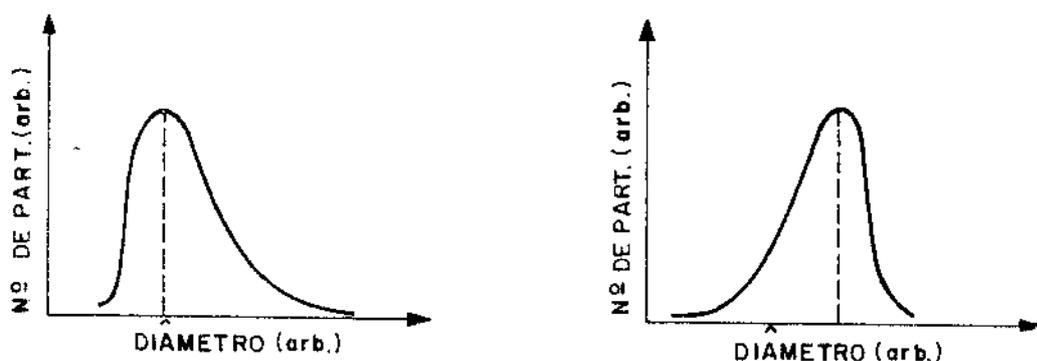
Figura 4-7: Modelo conceitual para o crescimento das partículas. A nucleação e o crescimento ocorrem numa região de espessura δ acima da superfície do metal aquecido. No resto da câmara as partículas cristalinas são carregadas pelo fluxo convectivo do gás.

Em princípio, o crescimento de um filme fino sobre um substrato pode ocorrer via dois mecanismos fundamentalmente diferentes:

- (i) as partículas inicialmente formadas movem-se sobre o substrato colidindo umas com as outras, colisões estas acompanhadas por uma coalescência do tipo líquido, e
- (ii) o crescimento ocorre por compartilhamento de um átomo que migra entre partículas separadas.

Nos dois casos espera-se valores de δ grandes (da ordem de centímetros).

A análise teórica dos mecanismos acima citados⁽⁷⁰⁾ conduz a diferentes resultados no que diz respeito à distribuição dos diâmetros das partículas formadas. No caso da coalescência espera-se um histograma (número de partículas x diâmetro) com uma cauda na direção dos maiores diâmetros e aproximando-se de zero assintoticamente. No caso da migração de um átomo espera-se uma cauda na direção dos menores diâmetros e uma distribuição - identicamente igual a zero acima de um dado valor de diâmetro⁽⁷¹⁾ (Figura 4-8).



(a) Coalescência

(b) Migração de um átomo

Figura 4-8: Histogramas característicos: (a) partículas crescidas por coalescência e (b) partículas formadas por migração de um único átomo ("Ostwald Ripening"). [Referência (71)]

A hipótese básica de que a formação do filme é por um mecanismo de coalescência conduz a uma função de distribuição do volume das partículas do tipo log-normal⁽⁷²⁾ (FDLN) representada na Figura 4-8(a). Considera-se que o crescimento se processa num número discreto de eventos de coalescência e duas hipóteses intuitivamente plausíveis são feitas:

- (i) somente duas partículas colidem e coalescem (colisão binária) e
- (ii) a mudança de volume a cada evento é uma fração qualquer do volume após a coalescência.

Desta forma estudando o processo após um número finito de passos $j = 1, 2, \dots$ temos que⁽⁷²⁾

$$V_j - V_{j-1} = \gamma_j V_j \quad (4-1)$$

onde $\{\gamma_j\}$ é um conjunto de variáveis quaisquer mutuamente independentes. Portanto, após j colisões temos

$$V_j = V_0 \left(\frac{1}{1-\gamma_1} \right) \left(\frac{1}{1-\gamma_2} \right) \dots \left(\frac{1}{1-\gamma_j} \right) \quad (4-2)$$

onde V_0 é o volume inicial. Tomando o logaritmo da expressão (4-2) pode-se ver que $\ln(V_j/V_0)$ é a soma de variáveis ao acaso independentes e positivas cada uma delas com a mesma probabilidade de distribuição. Segue-se, portanto, do Teorema do Limite Central⁽⁷²⁾ da matemática estatística que no limite de um grande número de eventos o logaritmo do volume da partícula obedece a uma distribuição gaussiana, isto é, os volumes tem uma distribuição log-normal. No caso de partículas esféricas de diâmetro x a função de distribuição (normalizada) é expressa pela equação

abaixo

$$f_{LN}(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma} \exp \left[- \frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{2 \ln^2 \sigma} \right] \quad (4-3)$$

onde o diâmetro médio (\bar{x}) é dado por

$$\bar{x} = \exp \left(\frac{\sum_i n_i \ln x_i}{\sum_i n_i} \right) \quad (4-4)$$

e o desvio geométrico padrão (σ) é igual a

$$\sigma = \exp \left[\frac{\sum_i n_i (\ln x_i - \ln \bar{x})^2}{\sum_i n_i} \right]^{1/2} \quad (4-5)$$

Nas expressões (4-4) e (4-5) n_i é o número de partículas no intervalo de diâmetros do histograma centrado ao redor de x_i e de largura Δx .

A função

$$\left[\sum_i n_i f_{LN}(x) d(\ln x) = \sum_i n_i f_{LN}(x) \frac{\Delta x}{x} \right] \text{ versus } [x] \quad (4-6)$$

pode ser comparada diretamente com o histograma.

Na Figura 4-9 vemos o histograma para um de nossos filmes baseado na medida dos diâmetros de 500 partículas. Sobreposta temos a curva calculada a partir da equação (4-6). Na figura são dados os valores obtidos de \bar{x} e σ .

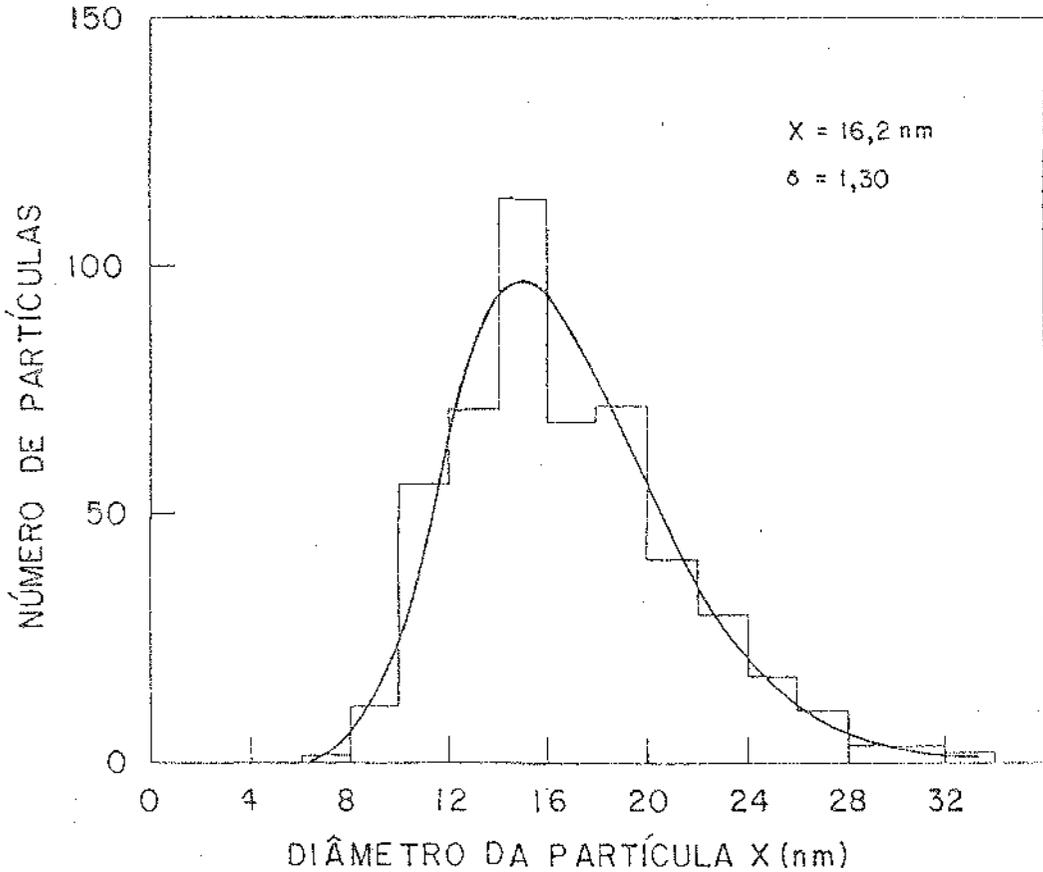


Figura 4-9: Número de partículas x diâmetro. O histograma foi baseado na medida de 500 partículas. A curva sobreposta foi calculada usando a distribuição log-normal e os valores mostrados de \bar{x} e σ . A área sob a curva log-normal é igual à área debaixo do histograma.

Sabe-se da literatura que a distribuição log-normal reproduz satisfatoriamente histogramas de filmes metálicos crescidos por evaporação em presença de gases^(48,49,69,77), filmes descontínuos⁽⁷³⁾ e filmes compostos por partículas metálicas - imersas num meio quimicamente inativo⁽⁷¹⁾.

No nosso caso em particular testamos a validade de nossa hipótese de concordância fazendo o teste do χ^2 dado pela expressão abaixo⁽⁷⁴⁾:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{n_{LN}(x_i) - n_{exp}(x_i)}{n_{exp}(x_i)} \right]^2 \quad (4-7)$$

onde $n_{LN}(x_i)$ e $n_{exp}(x_i)$ são respectivamente, o número de partículas calculado teoricamente com base na distribuição log-normal e o número de partículas contadas experimentalmente no intervalo de diâmetros $[x_i - \Delta x, x_i + \Delta x]$. N é o número total de diâmetros considerados. Utilizando um gráfico de χ^2 versus N podemos determinar a probabilidade que os dados experimentais estejam em acordo com a previsão teórica. Obtivemos para a curva descrita na Figura 4-9 um grau de confiabilidade da ordem de 40%, valor este considerado satisfatório.

4.3.3 - Determinação da composição química dos filmes por difração de elétrons e raio-X

De acordo com o mencionado na seção 3.4.2 utilizamos primeiramente um difratômetro de raio-X com o objetivo de determinar pelo menos uma linha associada a algum material do filme. Na Figura 4-10 temos o resultado obtido.

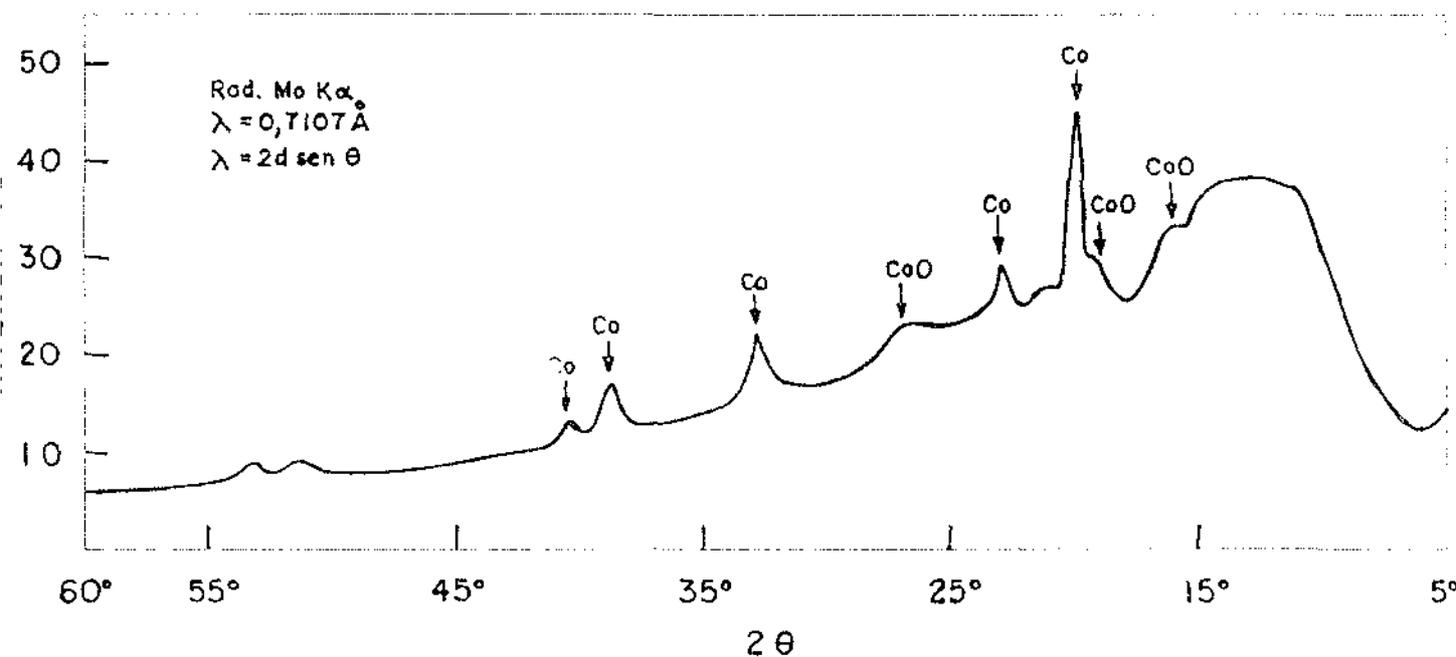


Figura 4-10: Difração de raio-X feita com o pó de uma amostra evaporada com $P(O_2) = 1 \text{ Torr}$ e $P(He) = 10 \text{ Torr}$.

Pelo gráfico da Figura 4-10 podemos notar que os picos mais acentuados pertencem ao cobalto com estrutura fcc. Alguns picos menores podem ser atribuídos ao CoO também com estrutura fcc. É evidenciada a existência de um fundo amorfo nos filmes. Seguindo o procedimento já descrito calculamos as linhas - que apareciam nas fotos de difração de elétrons. Na Figura 4-11 mostramos o resultado obtido.

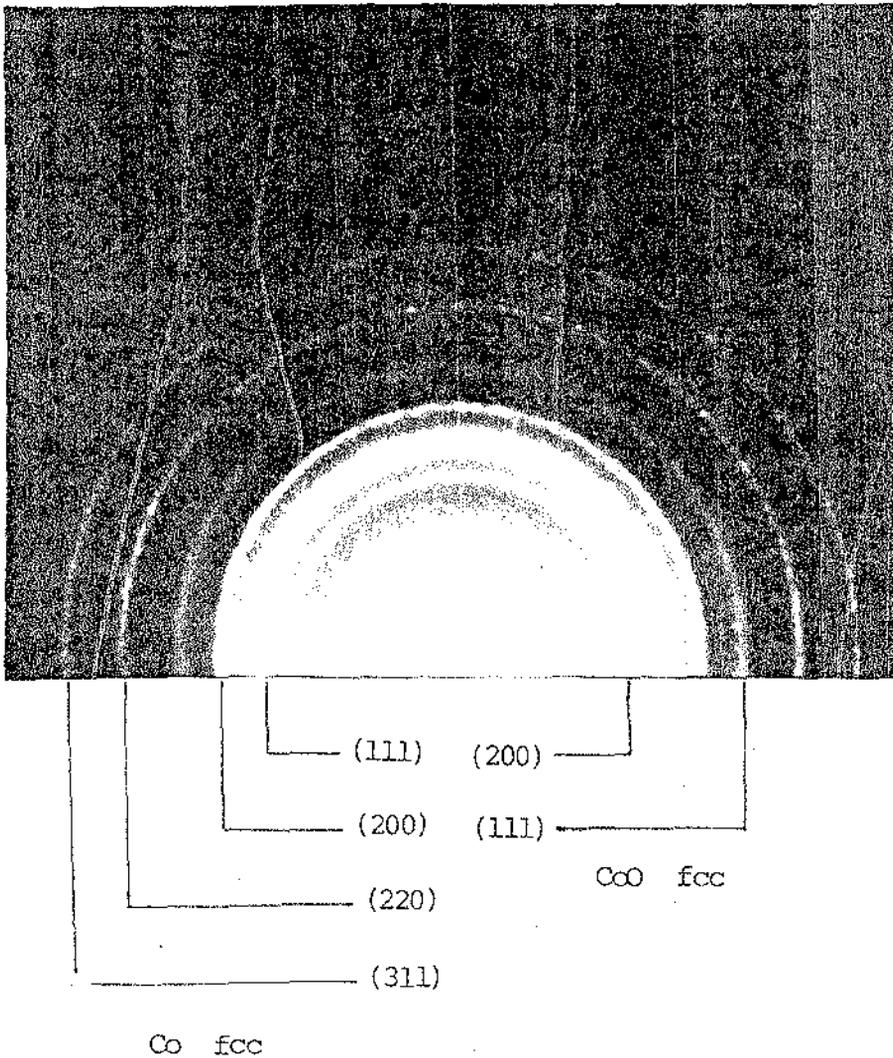


Figura 4-11: Difração de elétrons típica de filmes de Co/CoO evaporados com $P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr.

Na Tabela 12 temos as distâncias interplanares $[d(\text{Å})]$, os índices de Miller $[(hkl)]$ e a intensidade relativa das linhas (I/I_1) de acordo com o fichário de JCPDS para o Co fcc (4 átomos por cela) e CoO fcc (8 átomos por cela)

Co (fcc)		
d(Å)	(hkl)	I/I ₁
2,0467	(111)	100
1,7723	(200)	40
1,2532	(222)	25
1,0688	(311)	30
1,0233	(222)	12

CoO (fcc)		
d(Å)	(hkl)	I/I ₁
2,46	(111)	75
2,13	(200)	100
1,5062	(220)	50
1,2846	(311)	20
1,2298	(222)	16
1,0651	(400)	10
0,9775	(331)	14
0,9526	(420)	30

Tabela 12: Linhas correspondentes ao Co(4 fcc) e ao CoO (8 fcc) dadas no sistema de microfichas da JCPDS.

Em resumo, conseguimos determinar que nossos filmes eram constituídos somente de Co e CoO, ambos com uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) e na forma policristalina.

4.4 - Resistividade dos filmes

Os altos valores de resistividade de filmes metálicos evaporados em presença de gases reagentes⁽⁴⁸⁾ se deve à formação de compostos óxidos que desconectam eletricamente as partículas metálicas bem como ao ar que preenche os póros dos filmes. No nosso caso, de acordo com a Figura 3-10 temos

$$A = 2,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$\ell = 1,5 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$R(\text{medido}) > 10^9 \Omega$$

A resistividade r é dada por

$$r = \frac{RA}{\ell} \quad (4-8)$$

Temos, portanto

$$r > \frac{10^9 \times 2,9 \times 10^{-7}}{1,5 \times 10^{-2}} \text{ [} \Omega\text{m]} \quad (4-9)$$

$$r > 10^4 \text{ } \Omega\text{m} \quad .$$

4.5 - Espessura, massa por unidade de área e fator de preenchimento

Os valores de espessura dos filmes (e) medidos variaram entre $2 \mu\text{m} \leq e \leq 31 \mu\text{m}$ e os valores de massa por unidade de área (m/A) obtidos estão na faixa $0,50 \text{ g/m}^2 \leq m/A \leq 1,96 \text{ g/m}^2$.

Com estes dados, mais a densidade do cobalto maciço (v) podemos calcular o fator de preenchimento (f) das partículas metálicas no filme, supondo uma baixa concentração de óxido de cobalto. Na realidade é muito difícil determinar quantitativamente as concentrações relativas entre estes dois materiais que compõem nossos filmes. Feita esta ressalva o valor de f traduz a porcentagem em volume de cobalto metálico presente no filme e pode ser escrito como

$$f = \frac{(m/A)}{ve} \quad (4-10)$$

Na Tabela 13 temos os valores de e , m/A e o valor de f calculado tomando $v(\text{Co}) = 8,71 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁷⁵⁾. Nesta tabela o

erro em f , Δf , é dado por⁽⁷⁶⁾

$$\Delta f = \frac{1}{ve} \left\{ \left[\Delta \left(\frac{m}{A} \right) \right]^2 + \left[\frac{(m/A)}{e} \Delta e \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4-11)$$

Em todos os cálculos usamos $\Delta e = \pm 1 \mu\text{m}$, $A_m = 10 \mu\text{g}$ e ΔA variável de acordo com a área depositada.

FILME	e (μm)	m/A (g/m^2)	f \pm Δf (%)
1	2	0,50	2,9 \pm 1,5
2	4	0,73	2,10 \pm 0,56
3	6	0,78	1,49 \pm 0,36
4	18	1,72	1,1 \pm 0,1
5	29	1,87	0,74 \pm 0,13
6	31	1,96	0,726 \pm 0,076

Tabela 13: Valores da espessura (e), densidade de massa (m/A) e fator de preenchimento (f) de filmes de Co/CoO evaporados em presença de 1 Torr de O_2 e 10 Torr de He.

De acordo com a Tabela 13 podemos verificar que os valores do fator de preenchimento obtidos são pequenos e se encontram na faixa $0,007 < f < 0,03$.

4.6 - Efeitos de tratamento térmico em ar sobre as propriedades das amostras

Colocamos inicialmente uma de nossas amostras produzidas com $P(\text{O}_2) = 1 \text{ Torr}$ e $P(\text{He}) = 10 \text{ Torr}$ num forno tubular contendo ar por 8 hs à temperatura de 200°C . O controle das proprie-

dades óticas do filme foi feito antes e depois do aquecimento por espectrofotometria. A transmitância normal espectral do filme antes e depois do tratamento térmico é mostrada na Figura 4-12.

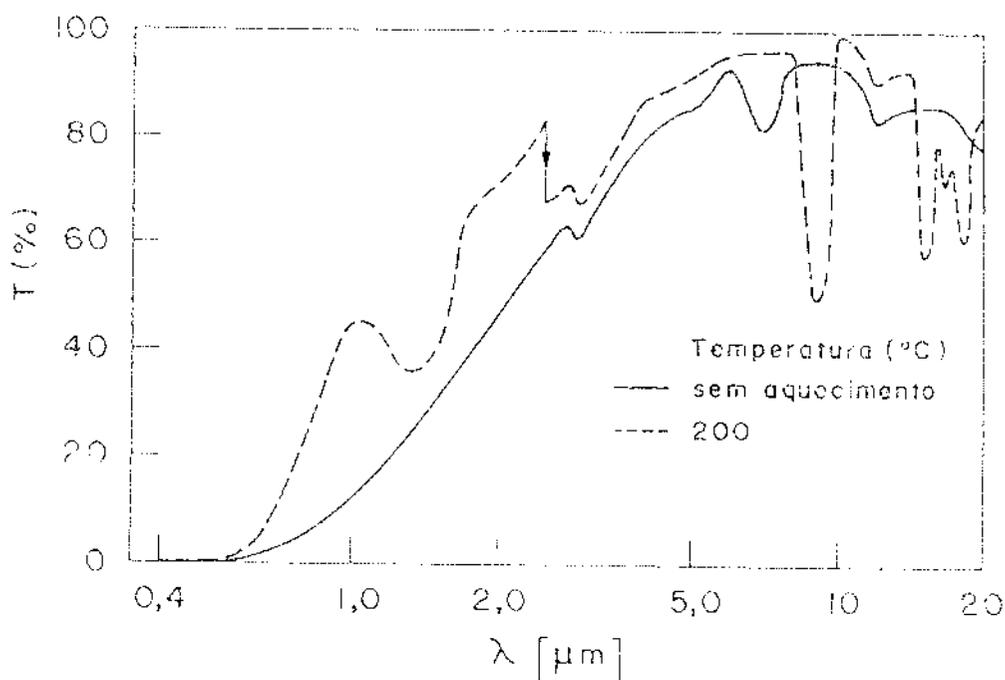


Figura 4-12: Transmitância normal x comprimento de onda de uma amostra antes (—) e depois (---) de um tratamento térmico em ar por 8 hs a 200°C ($m/A = 1,72 \text{ g/m}^2$).

Como podemos notar, as características básicas da curva de transmitância são perdidas já neste primeiro aquecimento. Os picos de absorção em 9 μm , 15 μm e 17 μm são atribuídos à formação de CoO , que absorve nesta faixa. A seta indicada na

figura representa a mudança de espectrofotômetros; não foi possível observar uma concordância nas medidas no ponto em que os dois aparelhos utilizados se sobrepõem ($\lambda = 2,5 \mu\text{m}$). Atribuímos este efeito ao acréscimo ocorrido no valor da refletância do filme submetido ao aquecimento em ar. Neste caso, como o espectrofotômetro Zeiss DMC-25 ($0,38 \leq \lambda \leq 2,5 \mu\text{m}$) possui uma esfera integradora é possível que parte da radiação refletida pela amostra seja recuperada em forma de radiação transmitida, e portanto espera-se valores de transmitância maiores nesta faixa, de acordo com o observado.

Um tratamento numa segunda amostra por 8 hs em temperaturas sucessivamente iguais a 100°C , 150°C e 200°C mostrou que a transmitância cresce gradativamente na região de radiação solar e muda muito pouco no infravermelho. A 200°C a curva perde suas características iniciais e os picos de absorção que aparecem ao redor de $0,7 \mu\text{m}$, $1,3 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ e $18 \mu\text{m}$ são atribuídos ao CoO ⁽⁷⁸⁾. Na Figura 4-13 temos os espectros da transmitância normal medidos durante o processo.

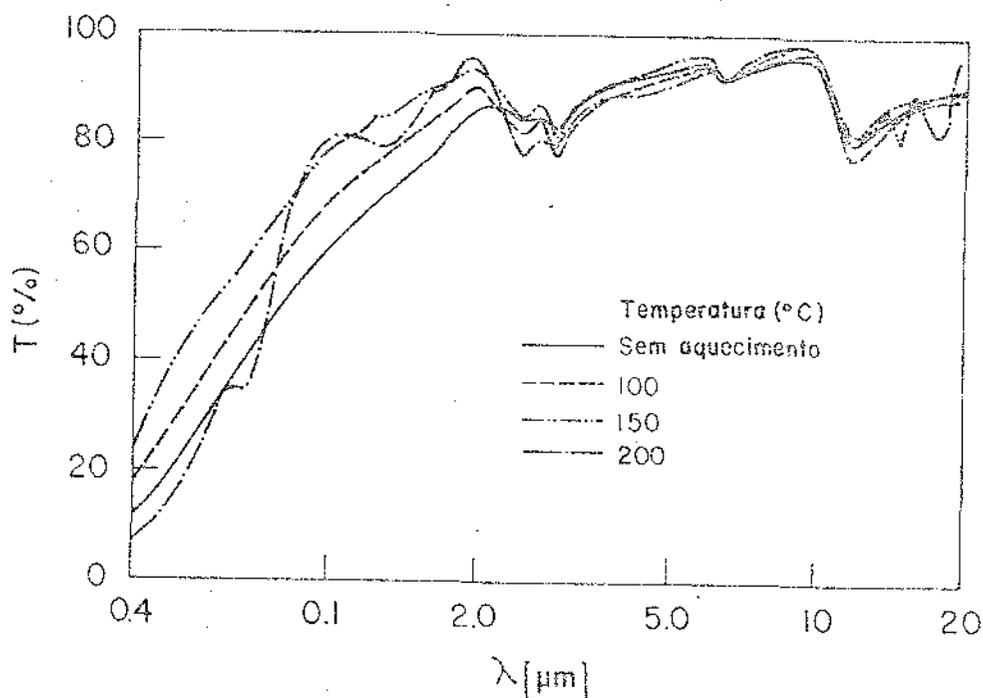


Figura 4-13: Transmitância normal x comprimento de onda de uma amostra de Co/CoO evaporada em presença de 1 Torr - de O_2 e 10 Torr de He com $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$, submetida a um processo de aquecimento a 100, 150 e 200°C por 8 hs em cada uma destas temperaturas.

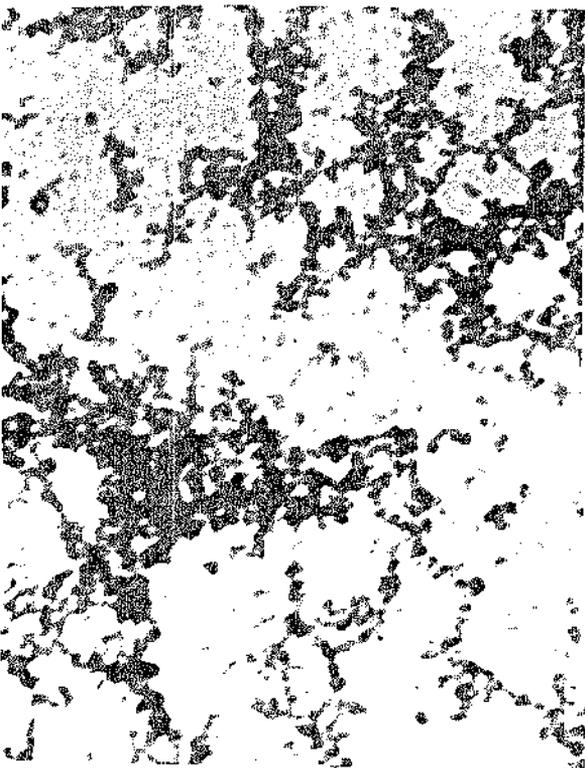
A grade do microscópio eletrônico que foi evaporada com esta segunda amostra foi também colocada no forno junto com a amostra. Utilizamos uma grade especial marcada com um sinal em V na sua parte central (Figura 4-14) com a qual era possível sempre analisar a mesma região do filme após cada etapa do aque

cimento, ou seja, fizemos o que se chama "seleção da área".



Figura 4-14: Grade especial com um V central usada no microscópio eletrônico de transmissão para a seleção da área analisada. Ampliação de 575 vezes.

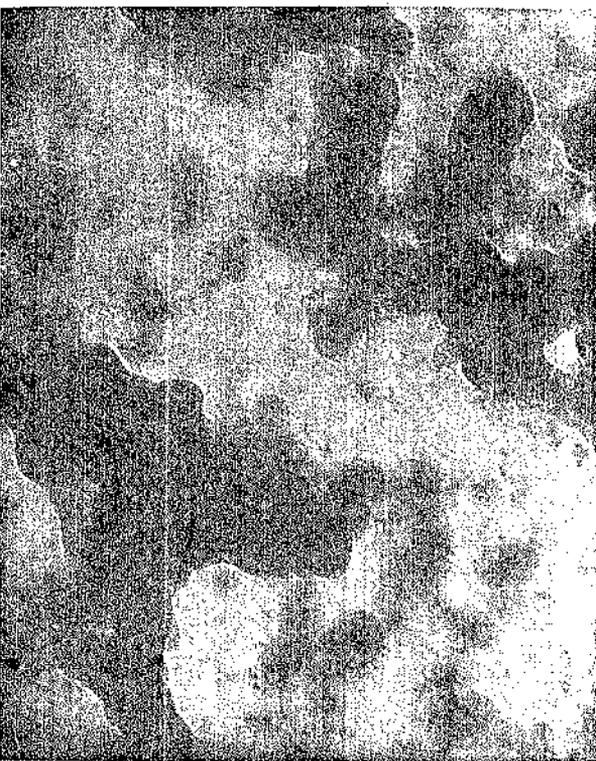
Na Figura 4-15 (a)-(d) vemos a sequência de fotografias tiradas durante o processo de aquecimento.



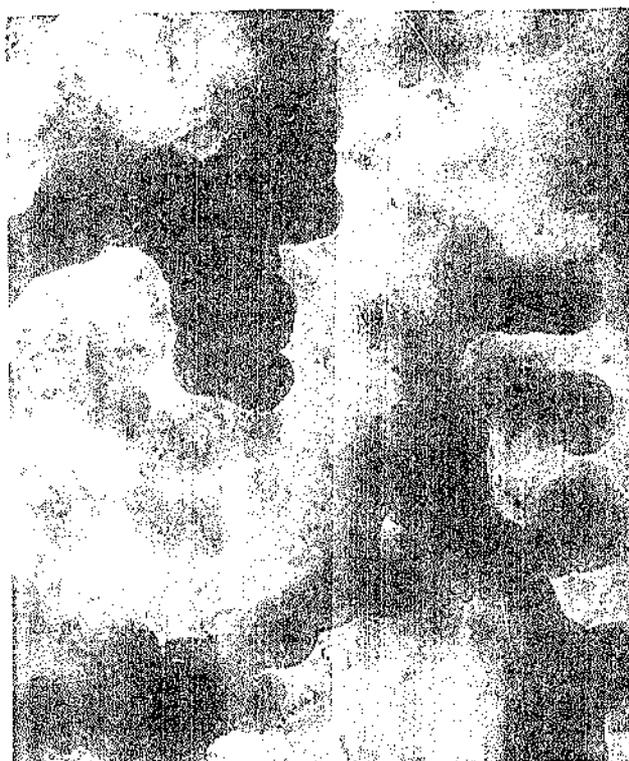
(a) sem aquecimento



(b) 100°C - 8 hs



(c) 150°C - 8 hs



(d) 200°C - 8 hs

Figura 4-15: Sequência de fotografias tiradas durante o processo de aquecimento mostrando uma mesma região do filme. Ampliação de 63000 vezes.

Como podemos notar os aglomerados se tornam gradativamente maiores durante o processo.

Na Figura 4-16 (a)-(d) temos a seqüência de fotografias de difração de elétrons tiradas durante o processo de tratamento térmico.

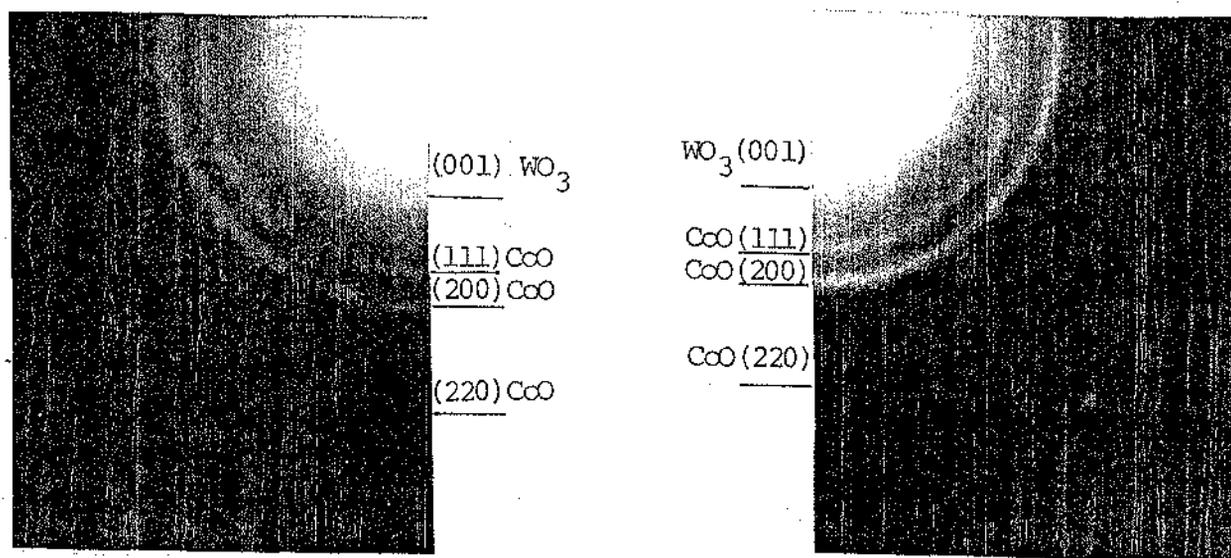
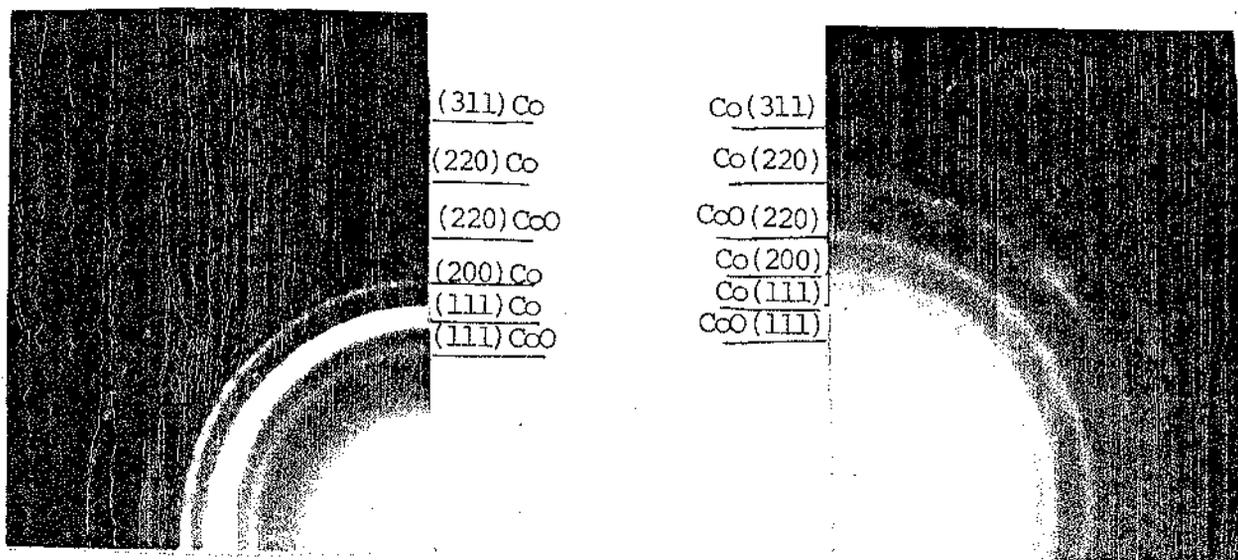


Fig. (4-16): Difração de elétrons de uma amostra submetida a um processo de aquecimento em ar nas temperaturas e no tempo indicados. Tensão de aceleração = 75 kV.

Como podemos notar, o cobalto metálico (Co) foi gradativamente se transformando em óxido de cobalto (CoO). O aparecimento de um fundo claro nas últimas fotos [(c) e (d)] pode ser atribuído à formação de materiais amorfos. Costaríamos de salientar que o CoO é o mais estável dos compostos óxidos de cobalto, a saber, CoO, Co₃O₄ e Co₂O₃⁽³⁷⁾.

4.7 - Síntese dos resultados obtidos

Pudemos verificar no nosso estudo que é possível obter superfícies seletivas de cobalto por evaporação deste metal numa atmosfera gasosa composta por hélio e oxigênio. Escolhendo uma combinação de pressão adequada [$P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr] passamos a confeccionar amostras com diferentes valores de densidade de massa depositada e estudamos suas propriedades óticas (transmitância e refletância espectrais), estruturais (microscopia eletrônica de transmissão), químicas (difração de elétrons e raio-X) e elétricas (resistividade). Das propriedades óticas deduzimos que as amostras absorvem fortemente comprimentos de onda na faixa de emissão da radiação solar e transmitem no infravermelho. Verificamos que os filmes se compõem de pequenas partículas ($\sim 100\text{Å}$) isoladas ou agregadas em cadeias e aglomerados. A contagem estatística dos diâmetros das partículas está de acordo com uma função de distribuição log-normal, da qual se deduz que o crescimento do filme ocorre por coalescência. Obtivemos como constituintes dos filmes Co e CoO, ambos na forma policristalina e com estrutura fcc. A partir da medida da resistividade, que forneceu um valor elevado ($> 10^4 \Omega m$), podemos supor que as partículas metálicas de cobal-

to estão desconectadas eletricamente por películas de CoO . O tratamento térmico em presença de ar por 8 hs a 100, 150 e 200°C provocou a perda das características básicas da curva de transmitância, o crescimento dos aglomerados de partículas e a transformação do Co em CoO .

Para fins práticos as superfícies seletivas que modificam suas propriedades óticas a temperaturas em torno de 200°C em ar são consideradas de baixa resistência. Por outro lado, é bastante comum encontrarmos na literatura a recomendação que tais superfícies devem ser utilizadas em aplicações específicas a vácuo⁽¹⁰⁾. Como é a reação com o oxigênio do ar que transforma o Co de nossas amostras em CoO , acreditamos que um aquecimento a vácuo pode fornecer melhores resultados em termos da resistência térmica das amostras.

CAPÍTULO 5 - TRATAMENTO TEÓRICO5.1 - Introdução

O interesse principal no estudo de filmes finos obtidos por evaporação de metais em presença de gases, com propriedades seletivas para a conversão fototérmica da energia solar, não está no campo das aplicações práticas. Este sistema de pequenas partículas com diâmetros menores que o comprimento de onda radiação incidente ($\lambda \gg a$) tem servido nos últimos anos como base para o estudo teórico do mecanismo de absorção/emissão seletivo. O fato que $\lambda \gg a$ conduz a uma formulação das propriedades óticas dos filmes com base em teorias de meio efetivo (a radiação eletromagnética incidente não é capaz de distinguir entidades discretas).

Em particular, nos últimos anos duas teorias têm sido aplicadas na explicação das propriedades óticas de filmes seletivos. A escolha do formalismo mais adequado depende da microestrutura do filme analisado: a Teoria de Maxwell Garnett (51,85,86) descreve sistemas compostos por partículas metálicas esféricas embebidas num meio contínuo isolante, enquanto que a Teoria de Bruggeman (77,79) se aplica a uma mistura ao acaso de esferas condutoras e isolantes. Extensões destas teorias são possíveis no sentido de se considerar a dependência com o tamanho, composição inhomogênea, forma e orientação das partículas, bem como os estados de agregação (77). Dentre os materiais até o momento estudados com base nestas teorias podemos citar filmes obtidos por evaporação de metais em atmosfera gasosa (48,49,77,80), copulverização (45,81,82), coevaporação (41,42,45) e evaporação de camadas al

ternadas⁽⁴⁴⁾ de um metal e um isolante, filmes metálicos descontínuos⁽⁸³⁾, filmes produzidos por pigmentação eletrolítica⁽⁶²⁾ e coloração integral-anodização⁽⁸⁴⁾.

Neste capítulo discutiremos as duas teorias de meio efetivo acima citadas, suas extensões e suas aplicações nos nos filmes de Co/CoO.

5.2 - Teorias de meio efetivo

5.2.1 - Campo de validade das teorias de meio efetivo

A validade de aplicação de uma teoria de meio efetivo está fundamentada na possibilidade de se descrever as propriedades físicas de um meio inhomogêneo em termos de médias. Esta hipótese pode ser traduzida pela expressão

$$\lambda \gg x \tag{5-1}$$

onde λ é o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética incidindo sobre um meio composto por partículas discretas com um tamanho x .

Além disso, se efeitos de retardamento não são considerados, ou seja, a interação de uma partícula com as partículas vizinhas não depende da separação média r entre elas, devemos ter

$$x \gg r \tag{5-2}$$

As equações (5-1) e (5-2) podem ser resumidas numa única expressão

$$\lambda \gg x \gg r$$

(5-3)

Para diferentes materiais e valores típicos do comprimento de onda (0,3 a 20 μm) podemos dizer que as teorias de meio efetivo poderão ser aplicadas nos casos em que o diâmetro das partículas for menor que aproximadamente 20 nm⁽⁷⁷⁾.

5.2.2 - Teoria de Maxwell Garnett

Um tratamento bastante simples para a descrição das propriedades dielétricas de um meio composto por partículas metálicas esféricas embebidas num meio contínuo foi desenvolvido por J.C. Maxwell Garnett⁽⁵¹⁾ através de dois trabalhos publicados em 1904 e 1906. Usando teorias mais antigas pertencentes a Clausius (1879) e Mosotti (1850)⁽⁸⁷⁾, Garnett tentou explicar as mudanças de cores observadas em filmes descontínuos de metais nobres.

Como é mostrado na Figura 5-1, consideram-se esferas com uma constante dielétrica ϵ_j num meio contínuo caracterizado por ϵ_m .

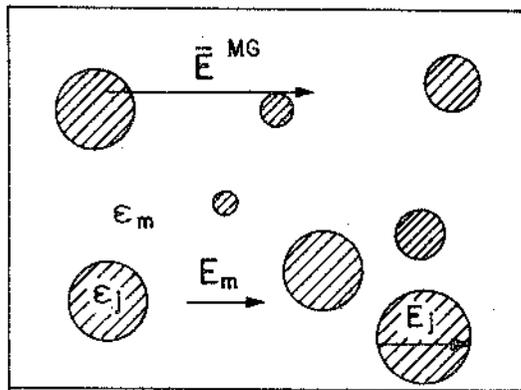


Figura 5-1: Descrição do sistema descrito pela teoria de Maxwell Garnett.

Os campos elétricos correspondentes são \vec{E}_j e E_m . A fração em volume das partículas do tipo j (no caso em que as esferas não forem todas formadas pelo mesmo material) é f_j . Com,

$$\sum_j f_j = f \quad (5-4)$$

Se f é pequeno ($f \ll 1$), o campo médio \vec{E}^{MG} pode ser escrito como uma superposição dos campos interno E_j e externo E_m . Assim

$$\vec{E}^{MG} = \sum_j f_j E_j + (1-f) E_m \quad (5-5)$$

Similarmente, o vetor deslocamento elétrico médio \vec{D}^{MG} é dado por

$$\begin{aligned} \vec{D}^{MG} &= \sum_j f_j D_j + (1-f) D_m = \\ &= \sum_j f_j \epsilon_j E_j + (1-f) \epsilon_m E_m \end{aligned} \quad (5-6)$$

A Eletrodinâmica nos permite relacionar os campos dentro e fora de uma esfera por ⁽⁸⁸⁾:

$$E_j = \frac{3 \epsilon_m}{\epsilon_j + 2 \epsilon_m} E_m \quad (5-7)$$

Substituindo (5-7) em (5-5) e (5-6) obtemos

$$\vec{E}^{MG} = \left[\sum_j f_j \frac{3 \epsilon_m}{\epsilon_j + 2 \epsilon_m} + (1-f) \right] E_m \quad (5-8)$$

$$\bar{D}^{MG} = \left[\sum_j f_j \epsilon_j \frac{3 \epsilon_m}{\epsilon_j + 2 \epsilon_m} + (1-f) \epsilon_m \right] E_m \quad (5-9)$$

Finalmente, definindo a constante dielétrica média como o quociente entre as expressões (5-9) e (5-8) temos

$$\bar{\epsilon}^{MG} = \frac{\bar{D}^{MG}}{\bar{E}^{MG}} \quad (5-10)$$

$$\bar{\epsilon}^{MG} = \epsilon_m \frac{(1 + \frac{2}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{MG})}{(1 - \frac{1}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{MG})} \quad (5-11)$$

com

$$\alpha_j^{MG} = \frac{\epsilon_j - \epsilon_m}{\epsilon_m + \frac{1}{3}(\epsilon_j - \epsilon_m)} \quad (5-12)$$

α_j^{MG} é proporcional à polarizabilidade das esferas j ⁽⁹⁰⁾.

No caso particular de um só tipo de partícula metálica no vácuo temos

$$\bar{\epsilon}^{MG} = \frac{1 + \frac{2}{3} f \alpha}{1 - \frac{1}{3} f \alpha} \quad (5-13)$$

com

$$\alpha = \frac{\epsilon - 1}{1 + \frac{1}{3}(\epsilon - 1)} \quad (5-14)$$

5.2.3 - Teoria de Bruggeman

A teoria de meio efetivo auto-consistente de Bruggeman (1935) descreve sistemas compostos por uma mistura ao acaso de esferas com probabilidade f de serem metálicas e $(1-f)$ de serem isolantes. Portanto não temos, como na teoria de Maxwell Garnett, a restrição $f \ll 1$. Esta teoria tem sido usada com sucesso na explicação de propriedades elétricas de meios inhomogêneos^(91,92). Os trabalhos recentes usando um formalismo quântico fornecem os mesmos resultados derivados por Bruggeman⁽⁹³⁾.

Na Figura 5-2 vemos um desenho esquemático de um meio inhomogêneo tratado por esta teoria

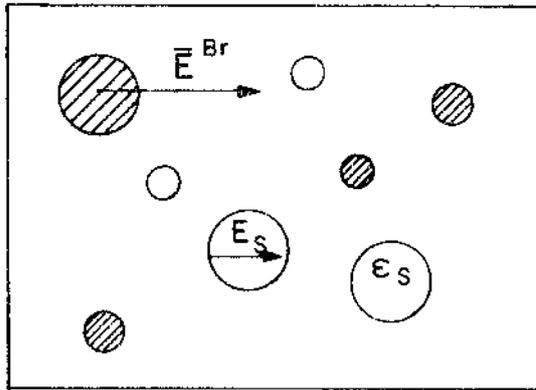


Figura 5-2: Descrição do sistema descrito pela teoria de Bruggeman.

Como é mostrado na Figura 5-2 considera-se esferas com constante dielétrica ϵ_s que pode ser a de um metal ou a de um isolante, com campo elétrico interno E_s . O campo elétrico médio \bar{E}^{Br} é a somatória dos campos internos ponderados pelo fator de preenchimento f_s .

$$\bar{E}^{Br} = \sum_s f_s E_s \quad (5-15)$$

Define-se a constante dielétrica média a partir da relação entre o campo elétrico dentro de cada partícula e o campo elétrico externo médio. Assim, de maneira análoga a expressão (5-7) temos

$$E_s = \frac{3 \epsilon^{-Br}}{\epsilon_s + 2 \epsilon^{-Br}} \bar{E}^{Br} \quad (5-16)$$

Substituindo (5-16) em (5-15) obtemos

$$1 = \sum_s f_s \frac{3 \epsilon^{-Br}}{\epsilon_s + 2 \epsilon^{-Br}} \quad (5-17)$$

Supondo a existência de j tipos de partículas metálicas com constante dielétrica ϵ_j e fator de preenchimento normalizado de acordo com a equação (5-4) e partículas isolantes com constante dielétrica ϵ_m e fator de preenchimento $(1-f)$ a equação (5-17) é modificada da seguinte forma

$$1 = \sum_j f_j \frac{3 \epsilon^{-Br}}{\epsilon_j + 2 \epsilon^{-Br}} + (1-f) \frac{3 \epsilon^{-Br}}{\epsilon_m + 2 \epsilon^{-Br}} \quad (5-18)$$

A equação (5-18) pode ser reescrita de uma forma similar à obtida pela teoria de Maxwell Garnett

$$\bar{\epsilon}^{-Br} = \epsilon_m \frac{(1-f + \frac{1}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{Br})}{(1-f - \frac{2}{3} \sum_j f_j \alpha_j^{Br})} \quad (5-19)$$

com

$$\alpha_j^{Br} = \frac{\epsilon_j - \epsilon^{-Br}}{\epsilon^{-Br} + \frac{1}{3}(\epsilon_j - \epsilon^{-Br})} \quad (5-20)$$

Podemos notar pelas expressões acima que o valor ϵ^{-Br} é obtido através de um tratamento auto-consistente.

Para um sistema com um só tipo de partícula metálica no vácuo as equações (5-19) e (5-20) se reduzem, respectivamente, a:

$$\epsilon^{-Br} = \frac{1-f + \frac{1}{3} f \alpha^{Br}}{1-f - \frac{2}{3} f \alpha^{Br}} \quad (5-21)$$

com

$$\alpha^{Br} = \frac{\epsilon - \epsilon^{-Br}}{\epsilon^{-Br} + \frac{1}{3}(\epsilon - \epsilon^{-Br})} \quad (5-22)$$

No limite de $f \ll 1$ as teorias de Garnett e Bruggeman se tornam equivalentes e podemos definir uma constante dielétrica média dada por

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_m (1 + \sum_j f_j \alpha_j) \quad (5-23)$$

com α_j definida por (5-12).

5.3 - Extensões às teorias de meio efetivo

As expressões de constante dielétrica média derivadas por Garnett e Bruggeman e dadas, respectivamente, pelas equações (5-11) e (5-19) se restringem a sistemas compostos por partículas de um mesmo tamanho, esféricas e homogêneas. Entretanto, na prática, os sistemas nem sempre possuem estas características; portanto, seria interessante formular um tratamento teórico que considerasse a dependência dos resultados obtidos com:

- (i) o tamanho
- (ii) a forma
- (iii) a inhomogeneidade e
- (iv) o estado de agregação das partículas

Desta forma, nas seções subseqüentes passaremos a desenvolver o tratamento teórico adequado que permite incorporar - os efeitos acima citados no cálculo da constante dielétrica. Consideraremos somente um tipo de partícula metálica. A generalização dos resultados pode ser facilmente conseguida. Além disso, como estamos particularmente interessados na aplicação da teoria de Maxwell Garnett em nossos filmes de Co/CoO, por motivos que mais adiante colocaremos, os resultados obtidos sã serão incorporados a esta teoria. Por um procedimento análogo podemos extendê-los - para a teoria de Bruggeman.

5.3.1 - Dependência com o tamanho das partículas

A dependência com o tamanho das partículas pode entrar indiretamente nos cálculos via ϵ_j , onde j representa as partículas pertencentes à j-ésima coluna do histograma de diâmetros. A constante dielétrica ϵ_j do metal depende das contribuições dos elétrons livres (teoria de Drude⁽⁹⁵⁾) e dos elétrons ligados.

Os elétrons ligados estão relacionados com a estrutura de bandas do metal, cuja contribuição na constante dielétrica é praticamente independente do tamanho das partículas, pelo menos no caso de metais de transição^(48,96). Para metais nobres como o ouro, a prata e o cobre as transições interbandas predominam para comprimentos de onda menores que aproximadamente 0,5 μm . - ($\lambda_{\text{Au}} \lesssim 0,5 \mu\text{m}$; $\lambda_{\text{Ag}} \lesssim 0,31 \mu\text{m}$ e $\lambda_{\text{Cu}} \lesssim 0,575 \mu\text{m}$)⁽⁹⁶⁾. Os metais de

transição como o níquel, o paládio, a platina e o cromo possuem bandas de absorção no infravermelho^(48,96). Por exemplo, para o cromo as transições interbandas dominam para $\lambda \lesssim 2 \mu\text{m}$. Neste caso é de se esperar que as transições interbandas dominem todo o espectro, porque a medida que cresce o comprimento de onda, indo para a região do infravermelho longo, o período da luz incidente se torna cada vez maior que o tempo de relaxação do sistema, ou mais precisamente, que o tempo entre colisões dos elétrons livres.

Por outro lado, a contribuição à constante dielétrica devida aos elétrons livres depende do livre caminho médio dos elétrons de condução e portanto do tamanho das partículas. Neste caso a contribuição dos elétrons livres é incorporada nos cálculos utilizando a seguinte expressão para $\epsilon_j(\omega)$ ⁽⁷⁷⁾:

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon_{\text{exp}}(\omega) - \epsilon_{\text{exp}}^{\text{Drude}}(\omega) + \epsilon_j^{\text{Drude}}(\omega) \quad (5-24)$$

onde ω é a frequência do fóton, $\epsilon_{\text{exp}}(\omega)$ é a constante dielétrica total medida experimentalmente e os dois termos de Drude são dados por:

$$\epsilon_{\text{exp}}^{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau_b)} \quad (5-25)$$

$$\epsilon_j^{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau_j)} \quad (5-26)$$

onde ω_p é a frequência de plasma, τ_b é o tempo de vida média de um elétron no metal maciço e τ_j é o tempo de vida médio para o

espalhamento dos elétrons dentro das pequenas partículas. Para um espalhamento difuso dos elétrons na região de contorno o livre caminho médio (ℓ_j) é igual ao raio da partícula ($\ell_j = x_j/2$) e τ_j pode ser expresso pela equação

$$\tau_j^{-1} = \tau_b^{-1} + \frac{2v_F}{x_j} \quad (5-27)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e x_j é o diâmetro da partícula.

Nota-se pela construção usada na expressão (5-24) - que a parte da constante dielétrica total medida experimentalmente, que considera as transições interbandas, não é modificada. Modifica-se somente a parte de Drude no sentido de considerar sua dependência com o tamanho das partículas. Quando a distribuição de tamanho das partículas for do tipo log-normal o conjunto de valores $\{\epsilon_j(\omega)\}$ estarão definidos a partir do diâmetro médio (\bar{x}) e do desvio geométrico padrão (σ) determinados experimentalmente com base nesta distribuição⁽⁷²⁾.

5.3.2 - Dependência com a forma das partículas

A generalização da expressão da constante dielétrica média derivada por Garnett de forma a considerar partículas elipsoidais é bastante simples. Basta apenas calcular o campo interno dentro do elipsóide e relacioná-lo com o campo externo⁽⁹⁷⁾, cujo resultado pode ser diretamente incorporado na expressão de α_j [equação (5-12)], permanecendo a expressão para ϵ^{MG} [equação (5-11)] inalterada⁽⁷⁷⁾.

Neste caso α_j é dada por:⁽⁹⁸⁾

$$\alpha_j = q \sum_i \frac{(\epsilon - \epsilon_m)}{\epsilon_m + L_j^{(i)} (\epsilon - \epsilon_m)} \quad (5-28)$$

onde o subscrito j denota partículas com uma dada forma elipsoidal, cujo fator de preenchimento é f_j . $L_j^{(i)}$ é o fator de depolarização apropriado em cada direção i correspondente a um eixo do elipsóide, que depende só da forma da partícula considerada e q assume diferentes valores dependendo da orientação das partículas. Para elipsóides orientados ao acaso^(77,99,100) $q = \frac{1}{3}$ e para elipsóides com um de seus eixos perpendicular ao campo e os dois outros caoticamente orientados^(81,94) $q = \frac{1}{2}$. Na Tabela 14 temos os parâmetros q e $L_j^{(i)}$ pertencentes a elipsóides prolatos (P) e oblatos (O) especificados por eixos $a_j \geq b_j \geq c_j$, com a convenção $L_j^{(1)} \leq L_j^{(2)} \leq L_j^{(3)}$ e luz incidindo normalmente na superfície⁽¹⁰⁰⁾.

Forma	Orientação	q	$L_j^{(i)}$
Esfera	-	1	1/3
Elipsóide Prolato	Ao acaso	1/3	$L_{jp}^{(1)}, L_{jp}^{(1)}, L_{jp}^{(3)}$
	a_j // à superfície b_j e c_j ao acaso	1/2	$L_{jp}^{(1)}, L_{jp}^{(2)}$
	a_j ⊥ à superfície	1	$L_{jp}^{(3)}$
Elipsóide Oblato	Ao acaso	1/3	$L_{jo}^{(1)}, L_{jo}^{(2)}, L_{jo}^{(3)}$
	c_j // à superfície	1/2	$L_{jo}^{(1)}, L_{jo}^{(2)}$
	c_j ⊥ à superfície	1	$L_{jo}^{(1)}$

Tabela 14: Parâmetros da expressão $q \sum_i (\epsilon - \epsilon_m) [\epsilon_m + L_j^{(i)} (\epsilon - \epsilon_m)]^{-1}$ para elipsóides com diferentes formas e orientações.

Temos

Temos

$$L_{jp}^{(1)} = (e_{jp}^{-3} - e_{jp}^{-1}) \{ \ln[(1+e_{jp})/(1-e_{jp})] - e_{jp} \} \quad (5-29)$$

$$L_{jp}^{(2)} = L_{jp}^{(3)} = \frac{1}{2} (1 - L_{jp}^{(1)}) \quad (5-30)$$

$$e_{jp} = (1 - c_j^2/a_j^2)^{1/2} \quad (5-31)$$

e

$$L_{jo}^{(3)} = (e_{jo}^{-3} + e_{jo}^{-1}) (e_{jo} - \arctan e_{jo}) \quad (5-32)$$

$$L_{jo}^{(1)} = L_{jo}^{(2)} = \frac{1}{2} (1 - L_{jo}^{(3)}) \quad (5-33)$$

$$e_{jo} = (a_j^2/c_j^2 - 1)^{1/2} \quad (5-34)$$

onde e_{jp} e e_{jo} representam as excentricidades.

Partículas cúbicas caoticamente orientadas no ar tam bêm podem ser consideradas utilizando a expressão abaixo^(48,101):

$$\alpha = \sum_i \frac{C_i (\epsilon-1)}{1 + L_i (\epsilon-1)} \quad (5-35)$$

com as seguintes regras impostas

$$\sum_i C_i = 1 \quad (5-36)$$

$$3 \sum_i L_i C_i = 1 \quad (5-37)$$

Pode-se generalizar a expressão (5-35) para mais de um tipo de partícula cúbica num meio isolante diferente do ar.

5.3.3 - Partículas inomogêneas

É possível incorporar nos cálculos da constante dielétrica média partículas inomogêneas do tipo caroço esférico (elipsoidal) metálico coberto por uma casca esférica (elipsoidal) isolante concêntrica (confocal), como também partículas do tipo caroço isolante e casca metálica. A expressão para α_j , onde j denota uma classe de partículas com diâmetros (ou eixos) centrados em torno do valor x_j do histograma, se modifica de acordo com:

(i) caroço metálico esférico coberto por uma casca esférica isolante concêntrica⁽⁷⁷⁾:

$$* \alpha_j^{\text{ox}} = 3 \frac{[(\epsilon_{\text{ox}} - \epsilon_m)(\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{ox}}) + q_j^3(2\epsilon_{\text{ox}} + \epsilon_m)(\epsilon_j - \epsilon_{\text{ox}})]}{(\epsilon_{\text{ox}} + 2\epsilon_m)(\epsilon_j + 2\epsilon_{\text{ox}}) + q_j^3(2\epsilon_{\text{ox}} - 2\epsilon_m)(\epsilon_j - \epsilon_{\text{ox}})} \quad (5-38)$$

onde ϵ_{ox} , ϵ_m e ϵ_j são, respectivamente, as constantes dielétricas do óxido, do meio contínuo e do metal e q_j^3 é a razão em volume entre a esfera metálica e a esfera metal + óxido. Portanto,

$$q_j = 1 - \frac{t_{\text{ox}}}{(x_j/2)} \quad (5-39)$$

onde t_{ox} é a espessura do óxido e x_j o diâmetro total da esfera.

Se em particular considerarmos partículas com um único diâmetro, a equação (5-38) se reduz a:

* o sobrescrito ox significa um isolante do tipo óxido. Poderia ser qualquer outro tipo.

$$\alpha_{ox} = 3 \frac{[(\epsilon_{ox} - \epsilon_m)(\epsilon + 2\epsilon_{ox}) + \Omega(2\epsilon_{ox} + \epsilon_m)(\epsilon - \epsilon_{ox})]}{(\epsilon_{ox} + 2\epsilon_m)(\epsilon + 2\epsilon_{ox}) + \Omega(2\epsilon_{ox} - 2\epsilon_m)(\epsilon - \epsilon_{ox})} \quad (5-40)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do metal e Ω é a razão em volume entre as esferas interna e externa.

(ii) caroço isolante esférico coberto por uma casca esférica metálica concêntrica (83,98):

Neste caso basta apenas trocar ϵ_{ox} por ϵ_j na equação (5-38) e ϵ_{ox} por ϵ na equação (5-40) e q_j é definido como

$$q_j = 1 - \frac{tm}{(x_j/2)} \quad (5-41)$$

onde tm é a espessura da camada metálica. Novamente q_j^3 e Ω representam a razão em volume entre as esferas interna e externa.

(iii) Elipsóides confocais

A expressão que calcula o valor de α da teoria de Maxwell Garnett no caso especial de um só tipo de partícula elipsoidal metálica coberta com uma película óxida elipsoidal e confocal, no vácuo, é dada por (48):

$$\alpha_e^{ox} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \{ (\epsilon_{ox} - 1) [\epsilon_{ox} + (\epsilon - \epsilon_{ox}) (L_i^{in} - \Omega' L_i^{ex})] + \Omega' \epsilon_{ox} (\epsilon - \epsilon_{ox}) \} \\ \times \{ [\epsilon_{ox} + (\epsilon - \epsilon_{ox}) (L_i^{in} - \Omega' L_i^{ex})] \times \\ \times [1 - L_i^{ex} (1 - \epsilon_{ox})] + \Omega' L_i^{ex} \epsilon_{ox} (\epsilon - \epsilon_{ox}) \}^{-1} \quad (5-42)$$

onde Ω' é a razão entre os volumes dos elipsóides interno e externo, cujos fatores de depolarização em cada direção são L_i^{in} e L_i^{ex} .

5.3.1 Estados de agregação

Pode-se incorporar nos cálculos da constante dielétrica média o efeito de uma interação do tipo dipolo-dipolo entre esferas idênticas separadas por uma distância pequena ou mesmo em contato físico. ou seja, estados locais de agregação podem ser considerados.⁽⁷⁷⁾ Esta interação é introduzida na expressão de α_j a partir de um tripleto de fatores de depolarização efetivos [$L_j^{(i)*}$, $i = 1, 2, 3$]. O α_j efetivo (α_j^*) é dado por:^(102,103)

$$\alpha_j^* = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_j - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_j^{(i)*} (\epsilon_j - \epsilon_m)} \quad (5-43)$$

Para partículas com um único tamanho no vácuo a equação (5-43) se reduz a:

$$\alpha^* = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon - 1}{1 + L_i^* (\epsilon - 1)} \quad (5-44)$$

As expressões para a constante dielétrica média derivadas por Garnett se transformam, respectivamente, em

$$\bar{\epsilon}^{MG} = \epsilon_m \frac{(1 + \frac{2}{3} \sum_j f_j \alpha_j^*)}{(1 - \frac{1}{3} \sum_j f_j \alpha_j^*)} \quad (5-45)$$

$$\bar{M}G = \frac{1 + \frac{2}{3} f\alpha^*}{1 - \frac{1}{3} f\alpha^*} \quad (5-46)$$

Para considerar uma interação do tipo dipolo-dipolo entre partículas inhomogêneas do tipo esferas concêntricas ou elipsoides confocais devemos introduzir um novo formalismo para a expressão de α_j^* , que é dada por^(80,104,105):

$$\alpha_j^* = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_j}{1 - \frac{Q_i}{4} \alpha_j} \quad (5-47)$$

onde α_j pode assumir a forma das equações (5-28), (5-38), (5-40) e (5-42) e Q_i está relacionado com os fatores de depolarização efetivos pela expressão⁽⁸⁰⁾:

$$Q_i = 4 \left(\frac{1}{3} - L_i^* \right) \quad (5-48)$$

Q_i é um fator que depende da geometria dos corpos que interagem, da distância entre eles e da "densidade de espessura" do filme depositado, ou seja, o quociente entre a massa por unidade de área depositada e a densidade do material que compõe o filme [vide equação (4-10)].

Por exemplo, para partículas formadas por um caroço metálico coberto por uma casca esférica isolante (óxida), todas com o mesmo tamanho, temos:

$$\alpha_{ox}^* = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha^{ox}}{1 - \left(\frac{1}{3} - L_i^* \right) \alpha^{ox}} \quad (5-49)$$

onde α^{ox} é dada pela equação (5-40). Neste caso também as expressões para \bar{c}^{MG} permanecem com a mesma forma.

Os valores do tripleto L_i^* podem ser retirados de um trabalho de Clippe, Evrard e Lucas⁽¹⁰⁶⁾ que calcularam a frequência de ressonância para diversas configurações geométricas bem definidas de esferas idênticas que se tocam, usando um modelo teórico que inclui um acoplamento dipolo-dipolo não retardado. Passaremos então a demonstrar como relacionar as frequências de ressonância com os valores de L_i^* .

No caso de esferas metálicas de constante dielétrica $\epsilon(\omega)$, no vácuo, o momento de dipolo induzido \vec{p} por um campo elétrico uniforme \vec{E} possui um pólo na frequência de ressonância ω_s (106):

$$\vec{p} = \frac{[\epsilon(\omega) - 1]}{\epsilon(\omega) + 2} \vec{E} \quad (5-50)$$

$$\epsilon(\omega_s) + 2 = 0 \quad (5-51)$$

Conhecendo-se a expressão de $\epsilon(\omega)$ podemos a partir de (5-51) determinar ω_s .

Se agora tivermos esferas metálicas embebidas num meio com constante dielétrica $\epsilon_m(\omega)$ o momento induzido \vec{p}' será (107):

$$\vec{p}' = \frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon_m(\omega)]}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m(\omega)} \vec{E} \quad (5-52)$$

A ressonância deve ocorrer então para

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_m(\omega)} = -2 \quad (5-53)$$

No limite em que o fator de preenchimento das partículas metálicas for muito pequeno a equação (5-53), de acordo com a teoria de Maxwell Garnett, pode ser reescrita como:

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon^{MG}(\omega)} = -2 \quad (5-54)$$

Combinando (5-54) com (5-51) temos

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon^{MG}(\omega)} = \epsilon(\omega_s) \quad (5-55)$$

De acordo com a Referência (106), quando se introduz uma interação do tipo dipolo-dipolo entre as esferas, a frequência de ressonância ω_s se transforma em ω_μ , cujo valor depende da configuração geométrica em que as esferas se encontram. Neste caso a equação (5-55) é reescrita como

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon^{MG}(\omega)} = \epsilon(\omega_\mu) \quad (5-56)$$

Por outro lado, a ressonância na função constante dielétrica média ocorre quando α é máxima, ou seja, usando a expressão (5-43) no limite em que $f \ll 1$, temos⁽⁷⁷⁾:

$$\epsilon^{MG}(\omega) + L_i^* [\epsilon(\omega) - \epsilon^{MG}(\omega)] = 0 \quad (5-57)$$

Combinando (5-57) com (5-56) podemos obter os valores de L_i^*

$$L_i^* = \frac{1}{1 - \epsilon(\omega_\mu)} \quad (5-58)$$

Clippe et al computaram os valores de ω_{μ} para diferentes configurações a partir de dados conhecidos de um pó de NiO. A derivação destes resultados tem como hipóteses:

- (i) a dimensão dos aglomerados é bem menor que os comprimentos de onda no infravermelho por volta de 20 μm .
- (ii) a orientação dos aglomerados é ao acaso.

A primeira condição permite a formação de aglomerados com centenas de partículas de 100Å de diâmetro e a segunda condição é obviamente satisfeita se o material está na forma de pó.

Conhecendo os valores de ω_{μ} calculamos os valores de $\epsilon(\omega_{\mu})$ usando a equação para a constante dielétrica de um material puro $\epsilon(\omega)$ (106):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{1 - \omega^2/\omega_T^2} \quad (5-59)$$

onde ϵ_0 e ϵ_{∞} são, respectivamente, as constantes dielétricas estática e para alta frequência e ω_T é a frequência ótica transversal*.

Na Tabela 15 temos os valores de Li^* computados para diferentes configurações geométricas.

* Os valores de ϵ_0 , ϵ_{∞} e ω_T para o pó de NiO são dados na Referência (106).

Configuração geométrica	Fator de depolarização efetivo		
	L_1^*	L_2^*	L_3^*
esfera simples	1/3 ✓	1/3 ✓	1/3 ✓
esferas duplas	0,250 ✓	0,375 ✓	0,375 ✓
cadeia linear simples	0,133 ✓	0,435 ✓	0,435 ✓
cadeia linear dupla	0,139 ✓	0,342 ✓	0,518
aglomerado fcc	0,0865 ✓	0,0865 ✓	0,827 ✓

Tabela 15: Fatores de depolarização efetivos para diferentes configurações geométricas de esferas idênticas retirados da Referência (106).

Nota-se pelos valores dados na Tabela 15 que a relação

$$\sum_{i=1}^3 L_i^* \sim 1 \quad (5-60)$$

é válida para todas as configurações.

5.4 - Aplicação da teoria de Maxwell Garnett em nossos filmes de Co/CoO

Como o diâmetro médio de nossas partículas produzidas por evaporação de cobalto em atmosfera de 10 Torr de He e 1 Torr de O_2 são pelo menos 10 vezes menores que o menor comprimento de onda da radiação incidente (seção 4.3.2) é possível se pensar na utilização de uma teoria de meio efetivo para explicar as propriedades óticas de nossos filmes. Além disso, o baixo fator de preenchimento de nossas amostras (Tabela 13) sugere a aplicação

da teoria de Maxwell Garnett. A utilização desta teoria na aplicação das propriedades óticas de filmes produzidos por evaporação em presença de gases, com propriedades seletivas para a conversão fototérmica da energia solar, tem fornecido resultados satisfatórios (48,49).

Nas seções seguintes passaremos a descrever:

- (i) o procedimento utilizado para introduzir a constante dielétrica média nos cálculos da transmitância espectral dos filmes e os resultados obtidos com base nos seguintes modelos:
- (ii) partículas homogêneas de cobalto, isoladas ou agregadas
- (iii) partículas inhomogêneas do tipo caroço metálico de Co e película de CoO, isoladas ou agregadas
- (iv) uma distribuição ao acaso de esferas de Co e de CoO, ambas com probabilidade 1/2.

Consideraremos sempre o meio no qual as partículas estão dispersas como sendo o ar; portanto, $\epsilon_m = 1$. Só consideramos partículas esféricas pois esta é uma boa aproximação, como se pode ver pelas fotografias da estrutura dos filmes tiradas no microscópio eletrônico de transmissão. Também não consideraremos a dependência da constante dielétrica das partículas metálicas com o tamanho das mesmas, pois para metais de transição é de se esperar que as transições interbandas dominem todo o espectro, como mencionado na seção 5.2.5.

As constantes óticas, índice de refração [$n(\lambda)$] e coeficiente de extinção [$k(\lambda)$] do Co policristalino e do CoO monocristalino foram extraídos das referências citadas na Tabela 15.

Co		
Referência	Faixa de λ (μm)	
	$n(\lambda)$ e $k(\lambda)$	
(108)	$0,40 \leq \lambda \leq 1,94$	
(109)	$2,50 \leq \lambda \leq 20$	
CoO		
Referência	Faixa de λ (μm)	
	$n(\lambda)$	$k(\lambda)$
(110)	$0,40 \leq \lambda \leq 0,62$	-
(68)	$0,66 \leq \lambda \leq 20$	-
(111)		$0,40 \leq \lambda \leq 1,61$
(78)		$1,94 \leq \lambda \leq 20$

Tabela 16: Referências das quais foram retiradas as constantes óticas do Co e do CoO.

O índice de refração do substrato utilizado, no caso o KBr, foi retirado da Referência (112). Assumimos o coeficiente de extinção do KBr igual a zero.

No Apêndice B apresentamos os valores de n e k do Co e do CoO, bem como o valor de n do KBr.

5.4.1 - Cálculo da transmitância espectral

A partir da constante dielétrica média podemos calcular a transmitância espectral⁽⁸⁹⁾ como mostraremos a seguir.

Podemos relacionar a constante dielétrica média $\bar{\epsilon}(\lambda)$

com o índice de refração médio $\bar{N}(\lambda)$ pela equação abaixo⁽¹¹³⁾:

$$\bar{N}(\lambda)^2 = \bar{\epsilon}(\lambda) \quad (5-61)$$

onde λ expressa a dependência com o comprimento de onda.

Sendo $\bar{N}(\lambda)$ e $\bar{\epsilon}(\lambda)$ quantidades complexas, podemos separá-las em parte real e imaginária e obter o índice de refração real médio $\bar{n}(\lambda)$ e o coeficiente de extinção médio $\bar{k}(\lambda)$, valores estes usados no cálculo da transmitância espectral teórica. Assim,

$$\bar{N}(\lambda) = \bar{n}(\lambda) - i\bar{k}(\lambda) \quad (5-62)$$

$$\bar{\epsilon}(\lambda) = \bar{\epsilon}_1(\lambda) - i\bar{\epsilon}_2(\lambda) \quad (5-63)$$

Substituindo (5-62) e (5-63) em (5-61) temos:

$$\bar{n}(\lambda)^2 - i2\bar{n}(\lambda)\bar{k}(\lambda) - \bar{k}(\lambda)^2 = \bar{\epsilon}_1(\lambda) - i\bar{\epsilon}_2(\lambda) \quad (5-64)$$

Portanto

$$\bar{\epsilon}_1(\lambda) = \bar{n}(\lambda)^2 - \bar{k}(\lambda)^2 \quad (5-65)$$

$$\bar{\epsilon}_2(\lambda) = 2\bar{n}(\lambda)\bar{k}(\lambda) \quad (5-66)$$

Ou ainda,

$$\bar{n}(\lambda) = \left(\frac{\bar{\epsilon}_1(\lambda) + \sqrt{\bar{\epsilon}_1(\lambda)^2 + \bar{\epsilon}_2(\lambda)^2}}{2} \right)^{1/2} \quad (5-67)$$

$$\bar{k}(\lambda) = \frac{\bar{\epsilon}_2(\lambda)}{2} \left(\frac{\bar{\epsilon}_1(\lambda) + \sqrt{\bar{\epsilon}_1(\lambda)^2 + \bar{\epsilon}_2(\lambda)^2}}{2} \right)^{-1/2} \quad (5-68)$$

O sinal positivo nas expressões (5-67) e (5-68) se devem à exigência de que $\bar{n}(\lambda)$ e $\bar{k}(\lambda)$ sejam reais.

Conhecendo então $\bar{n}(\lambda)$ e $\bar{k}(\lambda)$ podemos inserí-los na expressão da transmitância normal espectral de um filme sobre um substrato transparente $\tau_1(\lambda)$ dada na Referência (89):

$$\tau_1(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{Q(\lambda) + R(\lambda)} \quad (5-69)$$

onde

$$P(\lambda) = n_2(\lambda) [(1+g_1(\lambda))^2 + h_1(\lambda)^2] [(1+g_2(\lambda))^2 + h_2(\lambda)^2] \quad (5-70)$$

$$Q(\lambda) = \exp[2\alpha_1(\lambda)] + [g_1(\lambda)^2 + h_1(\lambda)^2] [g_2(\lambda)^2 + h_2(\lambda)^2] \exp[-2\alpha_1(\lambda)] \quad (5-71)$$

$$R(\lambda) = C(\lambda) \cos[2\gamma_1(\lambda)] + D(\lambda) \sin[2\gamma_1(\lambda)] \quad (5-72)$$

$$g_1(\lambda) = \frac{1 - \bar{n}(\lambda)^2 - \bar{k}(\lambda)^2}{[1 + \bar{n}(\lambda)]^2 + \bar{k}(\lambda)^2} \quad (5-73)$$

$$g_2(\lambda) = \frac{\bar{n}(\lambda)^2 - n_2(\lambda)^2 + \bar{k}(\lambda)^2}{[\bar{n}(\lambda) + n_2(\lambda)]^2 + \bar{k}(\lambda)^2} \quad (5-74)$$

$$h_1(\lambda) = \frac{2 \bar{k}(\lambda)}{[1 + \bar{n}(\lambda)]^2 + \bar{k}(\lambda)^2} \quad (5-75)$$

$$h_2(\lambda) = \frac{-2 n_2(\lambda) \bar{k}(\lambda)}{[\bar{n}(\lambda) + n_2(\lambda)]^2 + \bar{k}(\lambda)^2} \quad (5-76)$$

$$C(\lambda) = 2[g_1(\lambda)g_2(\lambda) - h_1(\lambda)h_2(\lambda)] \quad (5-77)$$

$$D(\lambda) = 2[g_1(\lambda)h_2(\lambda) + g_2(\lambda)h_1(\lambda)] \quad (5-78)$$

$$\alpha_1(\lambda) = \frac{2\pi \bar{k}(\lambda)e}{\lambda} \quad (5-79)$$

$$\gamma_1(\lambda) = \frac{2\pi \bar{n}(\lambda)e}{\lambda} \quad (5-80)$$

$n_2(\lambda)$ é o índice de refração do substrato transparente e e é a espessura do filme.

Para um filme fortemente absorvedor, com uma espessura tal que múltiplas reflexões possam ser desprezadas, a transmissão vem dada aproximadamente por⁽⁸⁹⁾:

$$\tau_1(\lambda) \sim n_2(\lambda) \exp\left[\frac{-4\pi \bar{k}(\lambda)e}{\lambda}\right] \quad (5-81)$$

Podemos relacionar $\bar{k}(\lambda)$ com os valores conhecidos de $\bar{\epsilon}_1(\lambda)$ e $\bar{\epsilon}_2(\lambda)$. Supondo somente um tipo de partícula esférica no vácuo, de acordo com a teoria de Maxwell Garnett, temos

$$\begin{aligned} \alpha(\lambda)^{MG} &= \alpha_1(\lambda) - i\alpha_2(\lambda) = \\ &= \frac{\epsilon_1(\lambda) - i\epsilon_2(\lambda) - 1}{1 + \frac{1}{3}[\epsilon_1(\lambda) - i\epsilon_2(\lambda) - 1]} = \end{aligned}$$

$$= 3 \frac{\{\epsilon_1(\lambda)-1\}[\epsilon_1(\lambda)+2]+\epsilon_2(\lambda)^2-i3\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2+\epsilon_2(\lambda)^2} \quad (5-82)$$

No limite em que $f \ll 1$ temos

$$\bar{\epsilon}^{MG} = \bar{\epsilon}_1(\lambda) - i\bar{\epsilon}_2(\lambda) \sim 1 + f[\alpha_1(\lambda) - i\alpha_2(\lambda)] \quad (5-83)$$

Substituindo (5-82) em (5-83) temos

$$\bar{\epsilon}_1(\lambda) - i\bar{\epsilon}_2(\lambda) \sim 1 + 3f \frac{[\epsilon_1(\lambda)-1][\epsilon_1(\lambda)+2]+\epsilon_2(\lambda)^2-i3\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2+\epsilon_2(\lambda)^2} \quad (5-84)$$

Portanto

$$\bar{\epsilon}_1(\lambda) \sim 1 + 3f \frac{[\epsilon_1(\lambda)-1][\epsilon_1(\lambda)+2]+\epsilon_2(\lambda)^2}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2+\epsilon_2(\lambda)^2} \quad (5-85)$$

$$\bar{\epsilon}_2(\lambda) \sim \frac{9f \epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2+\epsilon_2(\lambda)^2} \quad (5-86)$$

Então,

$$\bar{k}(\lambda) = \frac{\bar{\epsilon}_2(\lambda)}{2\bar{n}(\lambda)} \sim \frac{1}{2\bar{n}(\lambda)} \frac{9f \epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2+\epsilon_2(\lambda)^2} \quad (5-87)$$

Como desprezamos múltiplas reflexões, podemos colocar que aproximadamente $\bar{n}(\lambda) \sim 1$.

Substituindo (5-87) em (5-81) temos

$$\tau_1(\lambda) \approx n_2(\lambda) \exp \left[\frac{-18\pi fe[\epsilon_2(\lambda)/\lambda]}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2} \right] \quad (5-88)$$

Lembrando que $fe = v^{-1}(m/A)$ [equação (4-10)] temos que

$$\tau_1(\lambda) \approx n_2(\lambda) \exp \left[\frac{-18\pi v^{-1}(m/A)[\epsilon_2(\lambda)/\lambda]}{[\epsilon_1(\lambda)+2]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2} \right] \quad (5-89)$$

Podemos observar na equação (5-89) que na região em que filme é fortemente absorvedor que a transmitância espectral é proporcional à exponencial negativa da massa por unidade de área depositada.

Nos nossos gráficos da transmitância experimental - dos filmes produzidos com $P(O_2) = 1$ Torr e $P(He) = 10$ Torr e diferentes valores de m/A [Figura (4-3)] verificamos que a medida que a densidade de massa dos filmes cresce, a transmitância espectral decresce, na região em que o filme é absorvente ($\lambda \lesssim 2 \mu m$). Para analisar se este comportamento estava de acordo com a equação (5-89) graficamos várias curvas do tipo

$$\tau_1(\lambda) = A_\lambda \exp [B_\lambda (m/A)] \quad (5-90)$$

para $0,4 \mu m \leq \lambda \leq 5 \mu m$, onde A_λ é uma constante positiva e B_λ uma constante negativa. Verificamos que esta expressão é válida para comprimentos de onda entre $0,4 \mu m$ e $1,5 \mu m$ com coeficiente de determinação maior que 0,90. Na Figura 5-3 temos um gráfico do logaritmo da expressão (5-90) tirados dos valores experimentais para $\lambda = 1,0 \mu m$.

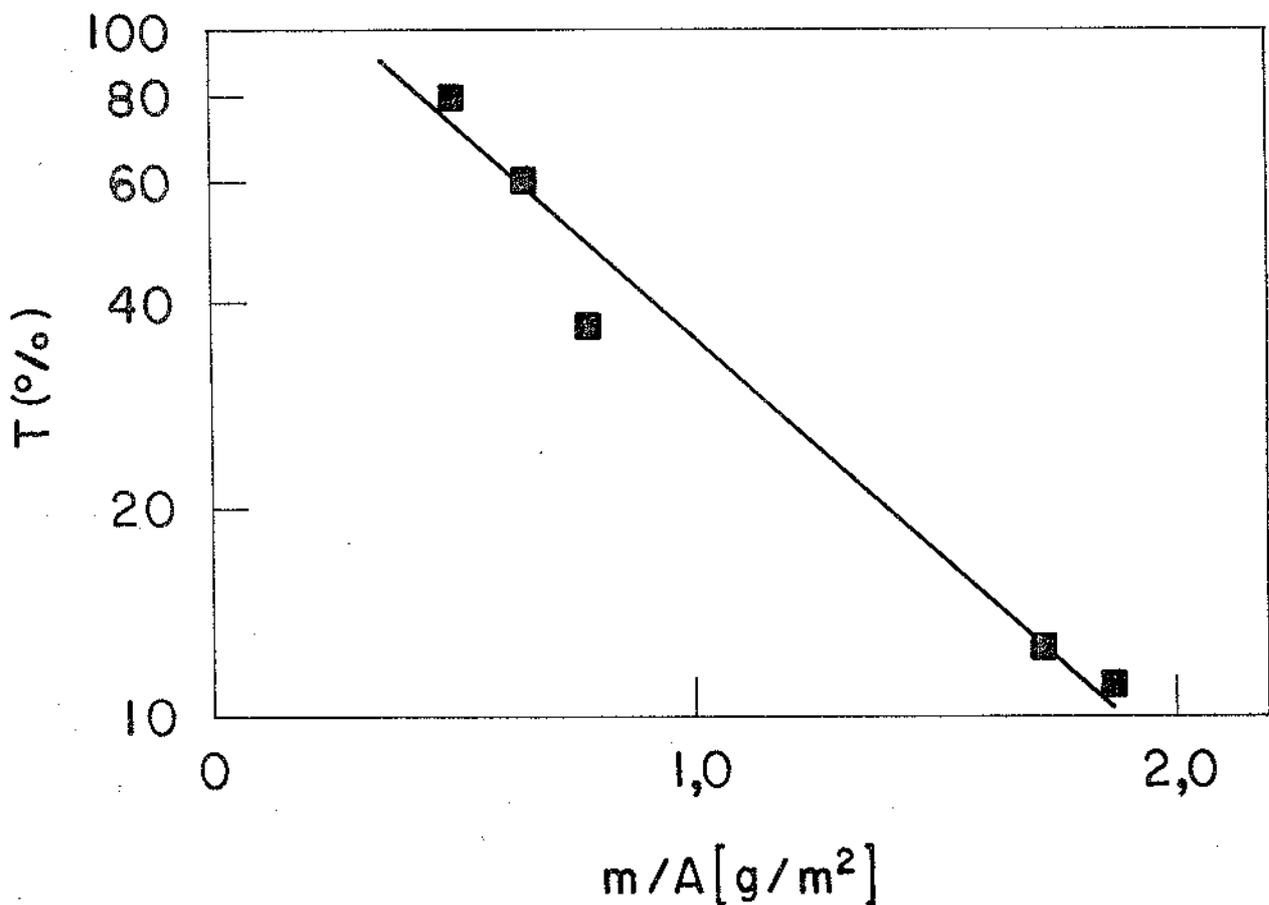


Figura 5-3: Logarítmo da transmitância normal em $\lambda = 1,0 \mu\text{m}$ x massa por unidade de área de diferentes filmes de Co/CoO produzidos com $P(\text{O}_2) = 1 \text{ Torr}$ e $P(\text{He}) = 10 \text{ Torr}$. Expressão utilizada: $\ln[\tau_{\perp}(\lambda)] = \ln A_{\lambda} + B_{\lambda} (m/A)$.

Nos Apêndices C e D apresentamos os programas de computador utilizados nos cálculos da transmitância espectral teórica dos nossos filmes com base na teoria de Maxwell Garnett.

5.4.2 - Esferas de Co isoladas

Na Figura 5-4 temos a transmitância espectral medida experimentalmente de um filme com $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$ comparada com a transmitância espectral teórica calculada a partir de um mode-

lo onde se assume esferas isoladas de cobalto metálico no ar.

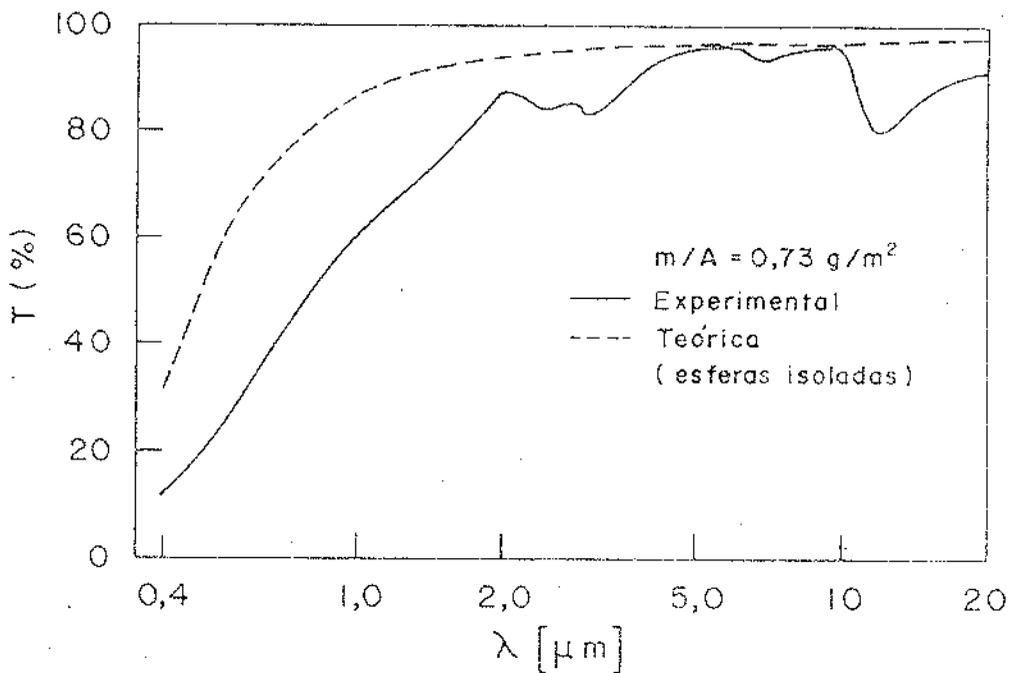


Figura 5-4: Transmitância normal x comprimento de onda experimental (—) e teórica (---) assumindo esferas de Co isoladas no ar. A densidade de massa do filme é $0,73 \text{ g/m}^2$.

Na Figura 5-5 temos a mesma comparação para uma amostra com $m/A = 1,87 \text{ g/m}^2$.

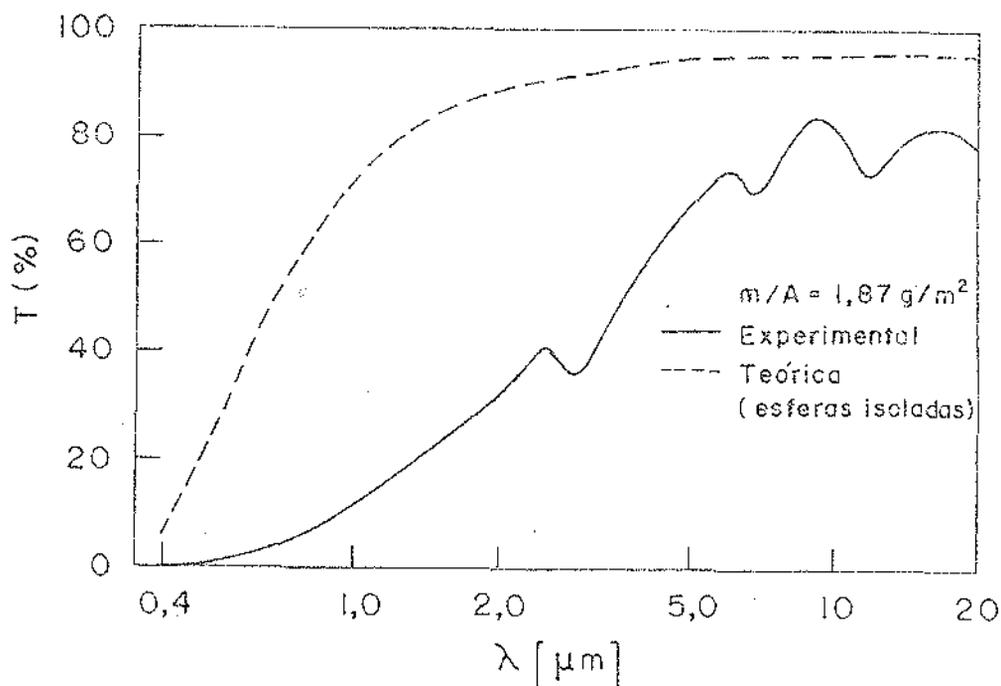


Figura 5-5: Transmitância normal x comprimento de onda experimental (—) e teórica (---) assumindo esferas de Co isoladas no ar. A densidade de massa do filme é $1,87\text{g/m}^2$.

Como podemos notar pelos espectros das figuras (5-4) e (5-5), os valores da transmitância teórica são bem maiores que os valores experimentais, tendência esta que se acentua a medida que a densidade de massa do filme aumenta.

Concluimos, portanto, que a teoria de Maxwell Garnett aplicada na sua forma primitiva não reproduz nem semiquantitativamente os dados experimentais. Em vista disso, passaremos a

considerar os estados de agregação das partículas metálicas.

5.4.3 - Esferas de Co agregadas

As fotografias da estrutura dos filmes tiradas no microscópio eletrônico de transmissão mostram partículas agregadas, portanto, uma aproximação bem mais realista das evidências experimentais é considerar os estados de agregação.

Na Figura 5-6 temos a transmitância espectral experimental e a teórica, esta última calculada para configurações - do tipo:

- (i) esferas isoladas (idem seção 5.4.2)
- (ii) esferas duplas
- (iii) cadeias lineares simples
- (iv) cadeias lineares duplas
- (v) aglomerados com estrutura fcc

para a amostra com $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$

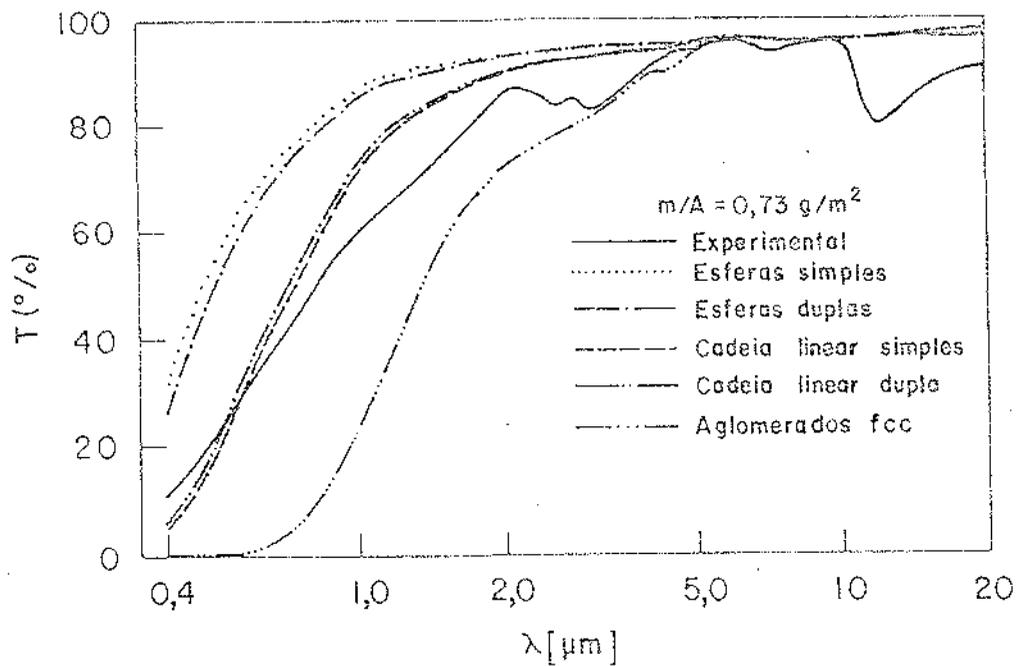


Figura 5-6: Transmitância normal x comprimento de onda experimental e teórica assumindo diferentes configurações geométricas de esferas idênticas de Co. $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$.

Na Figura 5-7 temos os mesmos cálculos para uma outra amostra, esta com $m/A = 1,87 \text{ g/m}^2$.

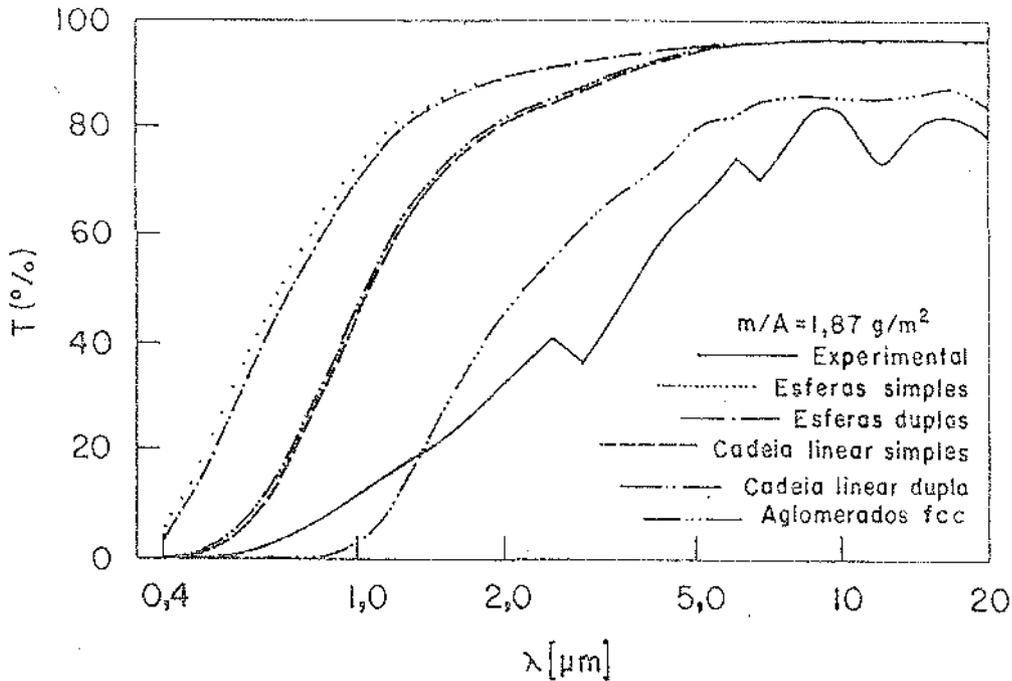


Figura 5-7: Transmitância normal x comprimento de onda experimental e teórica assumindo diferentes configurações geométricas de esferas idênticas de Co. $m/A = 1,87 \text{ g/m}^2$.

Para filmes com densidade de massa menores ($0,50$ e $0,73 \text{ g/m}^2$) a estrutura de cadeia linear parece representar os dados experimentais com maior fidelidade. A medida que a massa por unidade de área cresce, os filmes apresentam estruturas mais próximas à de aglomerados fcc ($0,78$ e $1,72 \text{ g/m}^2$). Para as maiores densidades de massa ($1,87$ e $1,96 \text{ g/m}^2$) a transmitância correspon

dente às diferentes configurações sempre ultrapassam os valores experimentais.

Como as fotografias dos filmes mostram uma estrutura combinada de esferas isoladas, cadeias e aglomerados calculamos também uma configuração mista deste tipo. Nota-se pelos resultados das figuras 5-6 e 5-7 que as configurações esferas isoladas e esferas duplas praticamente apresentam o mesmo espectro, bem - como cadeias lineares simples e cadeias lineares duplas; portanto, assumimos uma configuração cujas porcentagens são: 25% de esferas isoladas, 50% de cadeias lineares simples e 25% de aglomerados fcc para os filmes com as menores densidade de massa. Um ajuste análogo não pôde ser feito para os filmes com as maiores densidades de massa pois nenhuma combinação foi capaz de reproduzir a curva experimental. Neste caso, a baixa transmitância experimental na região do infravermelho longo sugere a existência de um contato elétrico entre partículas vizinhas.

Na Figura 5-8 temos a transmitância experimental comparada com a transmitância teórica utilizando o modelo de configurações geométricas combinadas para a amostra com $m/A=0,73 \text{ g/m}^2$.

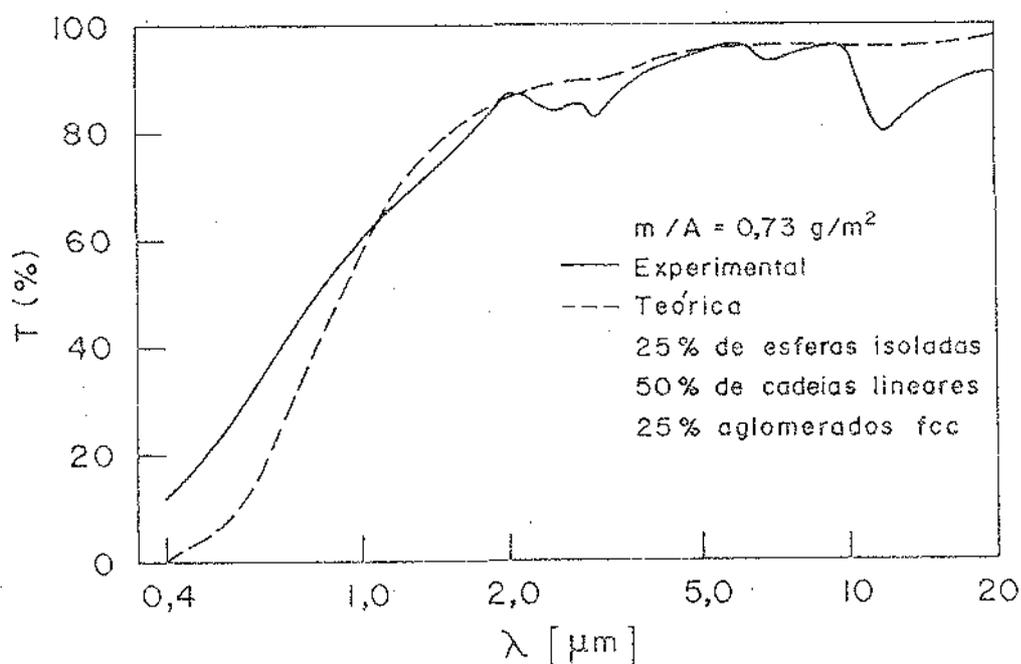


Figura 5-8: Transmitância normal x comprimento de onda experimental (—) e teórica (---) calculada a partir de um modelo com 25% de esferas isoladas, 50% de cadeias lineares simples e 25% de aglomerados fcc para esferas idênticas de Co. $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$.

Pode-se notar na Figura 5-8 que ao considerarmos os estados de agregação nos cálculos de transmitância espectral teórica obtivemos resultados satisfatórios, pelo menos nos casos em que a densidade de massa do filme é baixa.

5.4.4 - Esferas de Co cobertas com uma película de CoO iso- das

O alto valor da resistividade elétrica medida para um de nossos filmes ($> 10^4 \Omega m$) sugere a existência de películas de CoO, isolante, sobre as partículas metálicas.

Considerando primeiramente partículas isoladas temos, por exemplo, para o filme com densidade de massa $0,73 \text{ g/m}^2$ o espectro teórico mostrado na Figura 5-9.

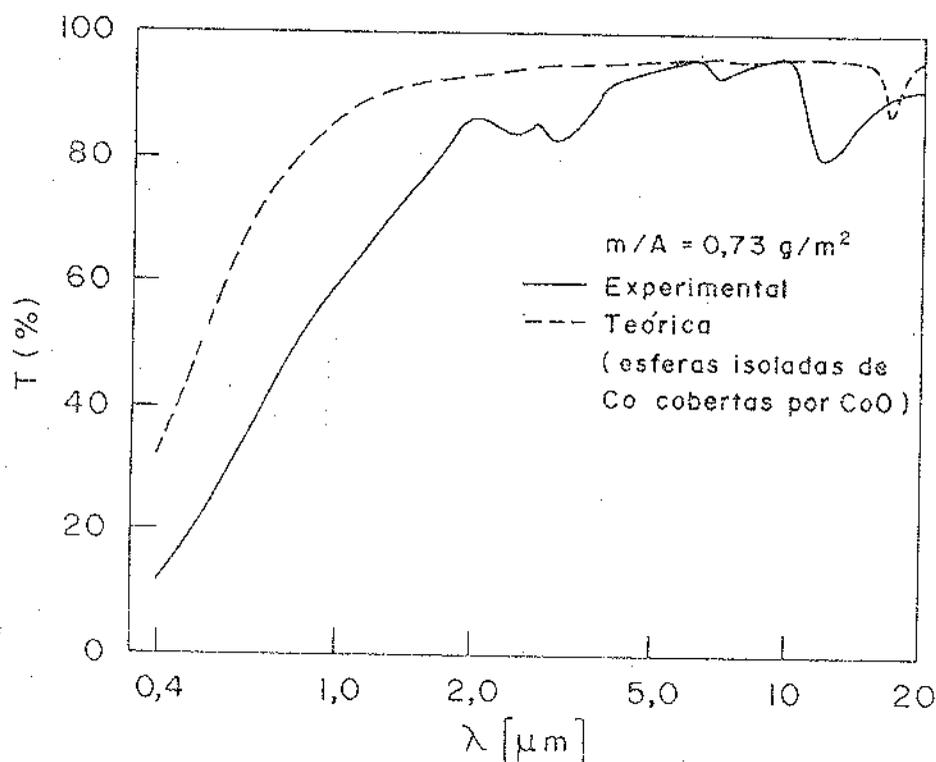


Figura 5-9: Transmitância normal x comprimento de onda experimental (—) e teórico (---) calculado para partículas esféricas de Co cobertas com uma película de CoO. O volume relativo metal/óxido é igual a $1.m/A=0,73 \text{ g/m}^2$.

A transmitância calculada para partículas cobertas apresenta bandas de absorção na região entre 15 μm e 20 μm devido à presença do CoO nos cálculos que absorve nesta faixa. No resto do espectro os resultados mostrados na Figura 5-9 são praticamente idênticos aos da Figura 5-4 (somente Co). Os cálculos para os filmes com maiores valores de m/A apresentaram o mesmo tipo de comportamento.

5.4.5 - Esferas de Co cobertas com uma película de CoO agregadas

Considerando agora o estado de agregação de partículas cobertas calculamos a transmitância espectral teórica para as mesmas configurações geométricas citadas na seção 5.4.3. Novamente obtivemos que esferas isoladas e cadeias lineares simples fornecem resultados praticamente idênticos a, respectivamente, esferas duplas e cadeias lineares duplas. Na Figura 5-10 apresentamos os valores obtidos para a amostra com $m/A=0,73 \text{ g/m}^2$.

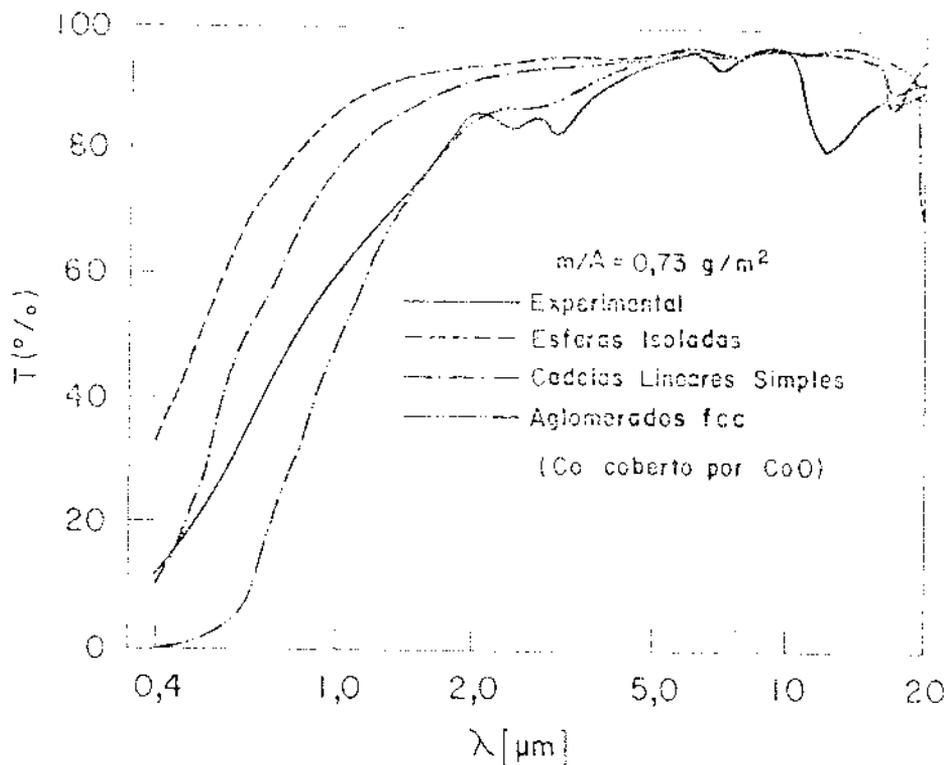


Figura 5-10: Transmitância normal x comprimento de onda experimental e teórica assumindo diferentes configurações geométricas de esferas de Co cobertas por uma casca esférica de CoO com volume relativo metal/óxido igual a 1. $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$.

Comparando os dados das figuras 5-6 e 5-10 podemos notar que para cadeias lineares simples e aglomerados fcc a transmitância espectral teórica das partículas cobertas é significativamente maior que a transmitância das partículas homogêneas de Co agregadas. O mesmo foi observado para os filmes com maiores

valores de m/A . Em ambos os casos os picos de absorção na região do infravermelho que aparecem nos espectros experimentais se apresentam deslocados nos cálculos teóricos na direção de comprimentos de onda maiores. O deslocamento dos picos talvez se deva ao uso nos cálculos das constantes óticas do CoO monocristalino, enquanto que nas nossas amostras temos o CoO na forma policristalina.

Fazendo uma combinação de esferas isoladas (25%), cadeias lineares simples (50%) e aglomerados fcc (25%) as amostras com densidade de massa menores apresentaram um ajuste teórico - quase que perfeito com os dados experimentais como pode ser visto pela Figura 5-11.

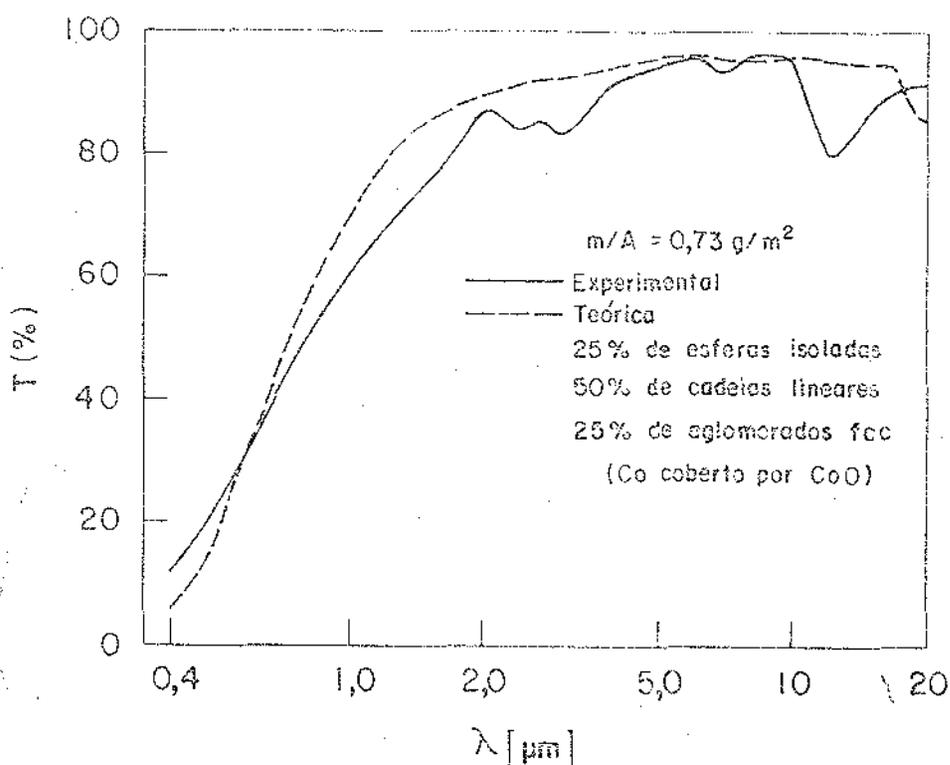


Figura 5-11: Transmissância normal x comprimento de onda experimental (—) e teórica (- - -) calculada a partir de um modelo com 25% de esferas isoladas, 50% de cadeias lineares simples e 25% de aglomerados fcc para esferas de Co cobertas por uma casca esférica de CoO e volume relativo metal/óxido igual a 1. $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$.

Novamente, para os filmes com valores maiores de m/A nenhuma combinação foi capaz de reproduzir a curva experimental. A discrepância neste caso foi ainda maior, o que de certa forma reforça a nossa hipótese que os filmes com maiores valores de m/A possuem partículas em contato elétrico.

5.5 - Mistura ao acaso de esferas de Co e CoO

Supondo uma mistura ao acaso de esferas de Co e CoO tentamos verificar a validade ou não de um modelo de meio efetivo análogo ao proposto pela teoria de Bruggeman. Assumindo que $f/2$ das partículas são metálicas e $f/2$ óxidas calculamos a transmitância espectral teórica de esferas isoladas e agregadas. Nas figuras 5-12 e 5-13 apresentamos os resultados obtidos para filmes com densidade de massa respectivamente iguais a $0,73 \text{ g/m}^2$ e $1,87 \text{ g/m}^2$.

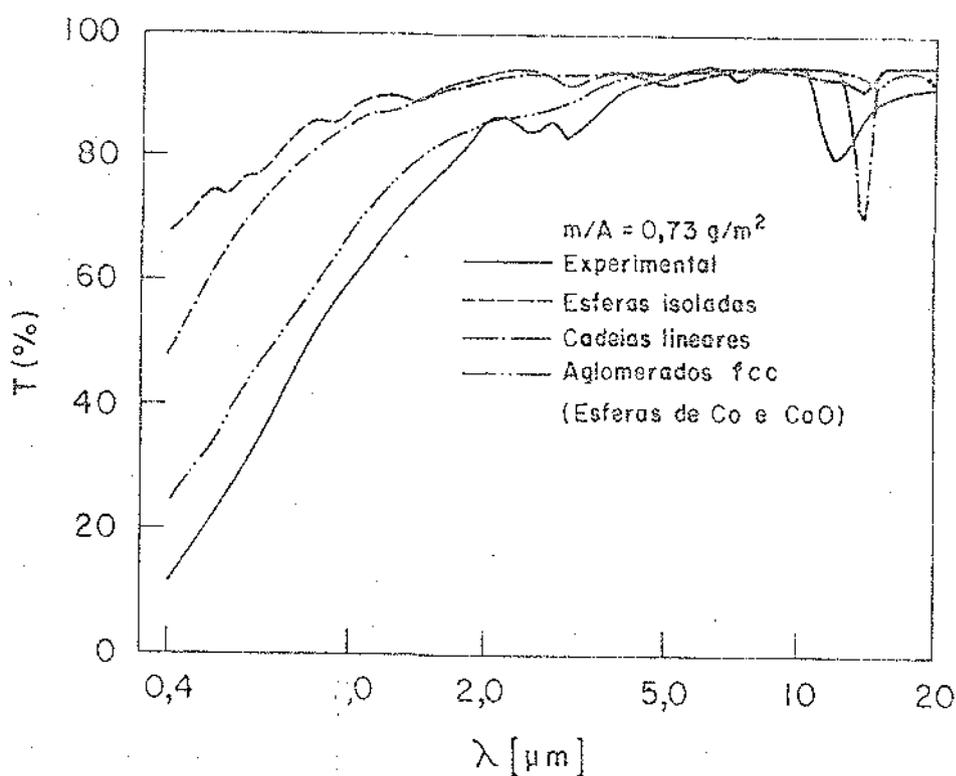


Figura 5-12: Transmitância normal x comprimento de onda experimental e teórica calculada a partir de um modelo com $f/2$ esferas de Co e $f/2$ esferas de CoO isoladas ou agregadas. $m/A = 0,73 \text{ g/m}^2$.

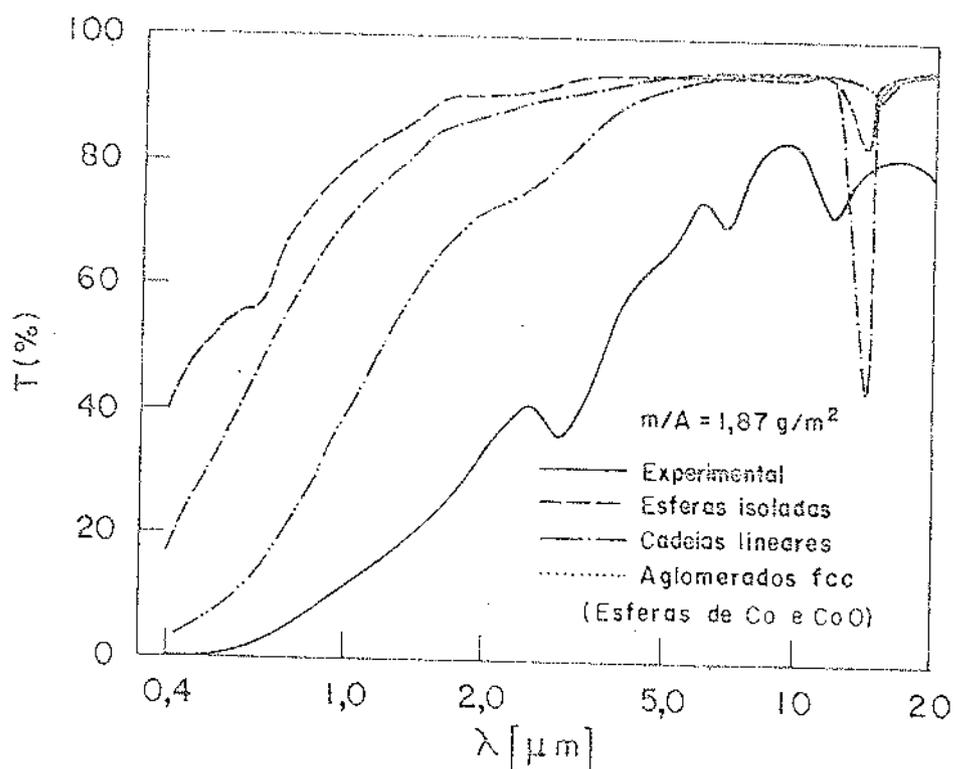


Figura 5-13: Transmitância normal x comprimento de onda experimental e teórica calculada a partir de um modelo com $f/2$ esferas de Co e $f/2$ esferas de CoO isoladas ou agregadas. $m/A = 1,87 \text{ g/m}^2$.

Como podemos notar, este tipo de modelo em nenhum dos dois casos (m/A pequeno ou grande) reproduz os dados experimentais. Muito pelo contrário, a forma das curvas possui características completamente diferentes das curvas.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

É possível produzir superfícies por evaporação de cobalto numa atmosfera de oxigênio e hélio, cuja viabilidade de aplicações práticas é ainda desconhecida. Enquanto não se desenvolverem materiais aglutinantes das partículas produzidas por esta técnica, que garantam tanto a manutenção das propriedades óticas dos filmes, quanto sua estabilidade mecânica, não será possível a produção de coletores solares a partir destes filmes.

Os filmes produzidos com uma mistura de 1 Torr de O_2 e 10 Torr de He apresentam transmitância espectral seletiva, com o comprimento de onda de corte crescente na direção do infravermelho a medida que a densidade de massa depositada aumenta. Os valores avaliados da absorptância solar e emitância térmica para algumas amostras são considerados competitivos com os mesmos dados existentes na literatura para outras superfícies seletivas. Por exemplo obtivemos $\alpha = 0,89$ e $\epsilon(320^\circ C) = 0,15$.

A análise da estrutura e composição química dos filmes por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que o filme, no seu estágio inicial de crescimento, é composto por partículas pequenas, menores que 20 nm, isoladas ou agregadas em cadeias e aglomerados; a difração de elétrons e raio-X forneceram como constituintes do filme Co e CoO , ambos com estrutura fcc e na forma policristalina.

Da contagem estatística do diâmetro das partículas que compõem o filme concluiu-se que a distribuição dos diâmetros é log-normal, e portanto que o crescimento do filme ocorre por coalescência.

Com relação aos efeitos causados por um tratamento térmico em ar, acreditamos que a perda da seletividade dos fil -

mes se deve tanto às mudanças na sua estrutura quanto na composição química. Não fizemos nenhum teste de estabilidade dos filmes frente a um tratamento térmico a vácuo, entretanto acreditamos que melhores resultados possam ser obtidos neste caso.

Os resultados obtidos no que concerne às dimensões das partículas que compõem os filmes e o fator de preenchimento das mesmas justificaram a aplicação da teoria de meio efetivo - de Maxwell Garnett.

Considerando esferas isoladas de cobalto, a transmitância espectral teórica não se ajusta aos dados experimentais. Por outro lado, considerando uma interação do tipo dipolo-dipolo entre as partículas e uma estrutura combinada de esferas isoladas, cadeias lineares simples e aglomerados com uma estrutura fcc foram obtidos resultados satisfatórios para filmes com densidade de massa pequena ($< 0,75 \text{ g/m}^2$).

Fundamentado na evidência experimental que a resistividade elétrica dos filmes é alta, foi efetuado o cálculo da transmitância espectral para um modelo de esferas de Co cobertas com uma película de CoO , cuja função é a de desconectar eletricamente as partículas metálicas. Os resultados obtidos supondo este tipo de modelo e uma estrutura combinada de esferas isoladas, cadeias lineares simples e aglomerados fcc forneceram uma concordância praticamente perfeita com os dados experimentais, novamente para os filmes com densidade de massa menor.

Gostaríamos de tecer algumas considerações sobre o papel que desempenha o oxigênio durante o processo de evaporação, e conseqüentemente a formação de CoO , na determinação das propriedades óticas de nossos filmes. É sabido que a absorção da radiação solar, no caso dos nossos filmes, se faz principalmente via dois mecanismos: as transições interbandas no metal e a absor

ção ressonante pelas pequenas partículas. O primeiro deles independe da presença das películas óxidas. No segundo caso, se a presença do oxigênio durante o processo de evaporação for fator importante na determinação do tamanho das partículas a serem formadas então o efeito da absorção ressonante dependerá da presença deste gás. As fotografias da estrutura de filmes produzidos com e sem oxigênio mostraram que as partículas formadas na presença de oxigênio são pelo menos 10 vezes menores que o menor comprimento de onda da radiação incidente, enquanto que as partículas produzidas sem oxigênio são da mesma ordem de grandeza. Este fato nos leva a pensar que a presença do oxigênio também contribui para determinar a dimensão das partículas depositadas e conseqüentemente a existência ou não de uma absorção ressonante. Entretanto tais observações estão em desacordo com resultados anteriores obtidos para partículas de cromo⁽⁴⁸⁾. Por outro lado, na região do infravermelho as películas óxidas desempenham um papel importante, pois determinam quão transmissor é o filme nesta faixa, uma vez que a característica de um metal nesta região é a de refletir grande parte da radiação.

Com relação às discrepâncias apresentadas nos cálculos para os filmes com valores maiores da densidade de massa, acreditamos que a medida que a relação massa/área depositada cresce, ou mesmo a espessura do filme, outros efeitos que não foram considerados nos cálculos devem ocorrer, como por exemplo, absorção de radiação infravermelha no filme com conseqüente reemissão e um contato elétrico entre as partículas metálicas.

Os cálculos efetuados com base num modelo de esferas de Co e de CoO distribuídas ao acaso produziram resultados completamente em desacordo com os dados experimentais.

Concluimos deste trabalho que a teoria de meio efetivo de Maxwell Garnett aplicada a filmes seletivos com densidade de massa pequena compostos por esferas inhomogêneas de Co/CoO, considerando-se os estados de agregação das mesmas, consegue reproduzir os resultados experimentais.

Com relação a um trabalho futuro, acreditamos que a técnica de evaporação de metais potencialmente seletivos, como por exemplos os metais de transição, em presença de gases, abre a possibilidade de se descobrir novas superfícies seletivas para a conversão fototérmica da energia solar, utilizando uma metodologia experimental bastante simples.

a) Absortância solar

```

DIMENSION WAVE(200),ALFA(200),Z(200),VALOR(0/200)
C1=0.3740E-04
C2=1.4387
S=0.5668E-04
T=5762.
ZO=0.099071
ZF=0.034562
N=0
3 READ(25,30)X,Y
30 FORMAT(2G)
IF(X)2,2,1
1 N=N+1
IF(N-1)8,7,8
7 ALFA1=1-Y
8 ALFA2=1-Y
WAVE(N)=X*1.0E-04
ALFA(N)=1-Y
Z(N)=ALFA(N)*C1/(WAVE(N)**5)
WT=WAVE(N)*T
Z(N)=Z(N)/(EXP(C2/WT)-1)
Z(N)=Z(N)/(S*(T**4))
GO TO 3
2 NP=N
VALOR(0)=ZO*ALFA1
DO 4 I=1,NP
V=((Z(I)+Z(I+1))/2)*(WAVE(I+1)-WAVE(I))
4 VALOR(I)=VALOR(I-1)+V
WRITE(5,100)(VALOR(K),K=0,NP)
100 FORMAT(2(2X,'VALOR PARCIAL=',2X,E14.7))
VALUE=VALOR(NP)+ZF*ALFA2
WRITE(5,200)VALUE
200 FORMAT(///,2X,'VALOR DA ABSORTANCIA INTEGRADA=',E14.7)
STOP
END

```

b) Emitância térmica

```

DIMENSION WAVE(200),ALFA(200),Z(200),VALOR(0/200)
C1=0.3740E-04
C2=1.4387
S=0.5668E-04
T=593.
Z0=1.38E-04
ZF=0.167553
N=0
3  READ(25,30)X,Y
30  FORMAT(2G)
   IF(X)2,2,1
1   N=N+1
   IF(N-1)8,7,8
7   ALFA1=1-Y
8   ALFA2=1-Y
   WAVE(N)=X*1.0E-04
   ALFA(N)=1-Y
   Z(N)=ALFA(N)*C1/(WAVE(N)**5)
   WT=WAVE(N)*T
   Z(N)=Z(N)/(EXP(C2/WT)-1)
   Z(N)=Z(N)/(S*(T**4))
   GO TO 3
2   NP=N
   VALOR(0)=Z0*ALFA1
   DO 4 I=1,NP
   V=((Z(I)+Z(I+1))/2)*(WAVE(I+1)-WAVE(I))
4   VALOR(I)=VALOR(I-1)+V
   WRITE(5,100)(VALOR(K),K=0,NP)
100  FORMAT(2(2X,'VALOR PARCIAL=',2X,E14.7))
   VALUE=VALOR(NP)+ZF*ALFA2
   WRITE(5,200)VALUE
200  FORMAT(///,2X,'VALOR DA EMITANCIA INTEGRADA=',E14.7)
   STOP
   END

```

λ (μm)	n(KBr)	n(Co)	k(Co)	n(CoO)	k(CoO) $\times 10^3$
0.40	1.59	1.57	2.93	2.56	9.55
0.41	1.59	1.61	3.05	2.56	9.55
0.43	1.58	1.67	3.17	2.53	8.55
0.45	1.58	1.74	3.28	2.51	8.24
0.47	1.57	1.81	3.41	2.49	8.23
0.50	1.57	1.88	3.55	2.46	9.95
0.52	1.56	1.97	3.68	2.43	10.0
0.55	1.56	2.05	3.82	2.40	11.1
0.58	1.56	2.13	3.96	2.37	10.0
0.62	1.56	2.19	4.11	2.33	9.87
0.66	1.55	2.25	4.27	2.33	8.40
0.70	1.55	2.31	4.45	2.33	7.24
0.76	1.55	2.40	4.64	2.33	6.05
0.82	1.55	2.53	4.88	2.33	5.22
0.89	1.55	2.65	5.16	2.33	4.96
0.98	1.54	2.78	5.50	2.33	4.29
1.09	1.54	2.94	5.88	2.33	4.77
1.22	1.54	3.17	6.31	2.33	6.80
1.39	1.54	3.42	6.77	2.33	4.42
1.61	1.54	3.61	7.26	2.33	1.92
1.94	1.54	3.87	7.79	2.33	3.09
2.50	1.54	5.10	7.80	2.33	1.99
3.00	1.54	4.88	8.46	2.33	2.27
4.00	1.54	4.70	11.0	2.33	2.71
4.50	1.54	4.78	12.6	2.33	3.04
5.00	1.54	4.70	14.7	2.33	3.38
5.50	1.53	4.76	15.2	2.33	3.72
6.00	1.53	5.00	17.5	2.33	4.06
6.50	1.53	5.20	19.3	2.33	4.40
7.00	1.53	5.40	20.9	2.33	5.29
8.00	1.53	5.80	24.0	2.33	6.37
9.00	1.53	6.56	27.2	2.33	6.45
10.0	1.53	7.10	29.5	2.33	6.76
11.0	1.52	8.10	32.6	2.33	7.44
12.0	1.52	9.00	34.7	2.33	9.55
14.0	1.52	10.2	38.0	1.8	55.7
15.0	1.51	11.2	40.5	1.4	100.0
17.0	1.50	13.5	45.0	0.7	100.0
19.0	1.50	14.9	49.0	0.25	500.0
20.0	1.49	15.2	51.7	0.59	1500.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

λ : comprimento de onda

n: índice de refração real

k: coeficiente de extinção

a) Esferas de Co isoladas ou agregadas

```

DI DIMENSION W(100),C01(100),C02(100),E1(100),E2(100)
DI DIMENSION Z1(100),Z21(100),Z22(100),Z23(100),Z24(100),Z25(100)
COMPLEX CMPLX
COMPLEX Z1,Z2,Z3,Z21,Z22,Z23,Z24,Z25,Z4
READ(21,1)A,B,E,P1,P2
1  FORMAT(3G)
P3=1-P1-P2
F=A/(D*E)
WRITE(3,2)A,B,E,F
2  FORMAT(2X,'E1=' ,F5.2,2X,'E2=' ,F5.2,2X,'E3=' ,F5.2,2X,'F=' ,F14.7)
WRITE(3,3)P1,P2,P3
3  FORMAT(2X,'P1=' ,F5.2,2X,'P2=' ,F5.2,2X,'P3=' ,F5.2)
N=0
4  READ(23,5)X1,X2,X3,X4
5  FORMAT(4G)
IF(X1)6,7,6
6  N=N+1
W(N)=X1
C02(N)=X2
C01(N)=X3
C01(N)=X4
E1(N)=C01(N)**2-C02(N)**2
E2(N)=2*C01(N)*C02(N)
Z1(N)=CMPLX(E1(N),E2(N))
GO TO 4
7  N=0
READ L1,L2,L3
8  READ(24,9)L1,L2,L3
9  FORMAT(3G)
IF(L1)10,22,10
10 WRITE(3,11)L1,L2,L3
11 FORMAT(/,2X,'L1=' ,F14.7,2X,'L2=' ,F14.7,2X,'L3=' ,F14.7,/)
N=N+1
DO 21 J=1,N
Z2=(Z1(J)-1)/(1+L1*(Z1(J)-1))
Z2=L2+(Z1(J)-1)/(1+L2*(Z1(J)-1))
Z2=(Z2+(Z1(J)-1)/(1+L3*(Z1(J)-1)))/3
IF(L-1)13,12,13
12 Z21(J)=Z2
GO TO 21
13 IF(L-2)15,14,15
14 Z22(J)=Z2
GO TO 21
15 IF(L-3)17,16,17
16 Z23(J)=Z2
GO TO 21
17 IF(L-4)19,18,19
18 Z24(J)=Z2
GO TO 21
19 Z25(J)=Z2
20 Z3=(1+2*F*Z2/3)/(1-F*Z2/3)
E10=REAL(Z3)
E20=4I*AG(Z3)
C010=SQRT((E10+5)*G(F*(E20**2+(E20**2))/2)
C010=E20/(2*C010)
21 CALL TRANS(C010,C020,C02,1,J,E)
GO TO 8
22 WRITE(3,23)
23 FORMAT(/,2X,'PROMETAS CLAS AJUSTADAS',/)
DO 24 J=1,N
Z4=1+2*F*(P1*Z1(J)+P2*Z23(J)+P3*Z25(J))/3

```

(continua)

```

Z4=Z4/(1-F*(P1*Z21(J)+P2*Z23(J)+P3*Z25(J))/3)
E1B=REAL(Z4)
E2B=AIMAG(Z4)
CN1B=SQRT((E1B+SQRT(E1B**2+E2B**2))/2)
CK1B=E2B/(2*CN1B)
CALL TRANS(CN1B,CK1B,CN2,W,J,T)
STOP
END

```

```

C*****
SUBROUTINE TRANS(CN1B,CK1B,CN2,W,J,T)
DIMENSION CN2(100),W(100)
Q11=(1+CN1B)**2+CK1B**2
Q21=(CN1B+CN2(J))**2+CK1B**2
G11=(1-CN1B**2-CK1B**2)/Q11
G21=(CN1B**2+CK1B**2-CN2(J)**2)/Q21
H11=2*CK1B/Q11
H21=-2*CN2(J)*CK1B/Q21
PS1=6.2832*CK1B*T/W(J)
GA1=6.2832*CN1B*T/W(J)
C11=2*(G11*G21-H11*H21)
D11=2*(G11*H21+G21*H11)
TR1=CN2(J)*((1+G11)**2+H11**2)*((1+G21)**2+H21**2)
QTR1=EXP(2*PS1)+(G11**2+H11**2)*(G21**2+H21**2)*EXP(-2*PS1)
QTR1=QTR1+C11*COS(2*GA1)+D11*SIN(2*GA1)
TR1=TR1/QTR1
WRITE(3,25)W(J),TR1
FORMAT(2X,'COMPRIMENTO DE ONDA=',F5.2,2X,'TRANSMITANCIA=',E14.7)
RETURN
END

```

How
77

b) Esferas de Co cobertas por CoO isoladas ou agregadas

```

DIMENSION N(100), C01(100), C02(100), C03(100), C04(100), C05(100)
DIMENSION E1(100), E2(100), E0X1(100), E0X2(100), Z1(100), Z2(100)
DIMENSION Z31(100), Z32(100), Z33(100), Z34(100), Z35(100)
COMPLEX Z1, Z2, Z3, Z31, Z32, Z33, Z34, Z35, Z4, Z5
COMPLEX CMPLX
READ(25, 1) A, B, Y, F1, F2, V
FORMAT(10G)
P3=1-P1-P2
F=AA/(B-P)
WRITE(3, 111) A, B, Y, F
FORMAT(2X, 'A=' , F5.2, 2X, 'B=' , F5.2, 2X, 'Y=' , F5.2, 2X, 'F=' , F14.7)
WRITE(3, 121) P1, P2, P3, Z
FORMAT(2X, 'P1=' , F5.2, 2X, 'P2=' , F5.2, 2X, 'P3=' , F5.2, 2X, 'V=' , F5.2)
N=0
READ(21, 3) X1, X2, X3, X4
FORMAT(1G)
READ(20, 31) X5, X6
FORMAT(2G)
IF(X1) 4, 7, 1
N=N+1
X(N)=X1
C02(N)=X2
C01(N)=X3
C03(N)=X4
C04(N)=X5
C05(N)=X6*1.03+30
E1(N)=C01(N)**2-C01(N)**2
E2(N)=2*C01(N)*C03(N)
E0X1(N)=C04(N)**2-C04(N)**2
E0X2(N)=2*C04(N)*C05(N)
Z1(N)=CMPLX(E1(N), E2(N))
Z2(N)=CMPLX(E0X1(N), E0X2(N))
GO TO 2
N=0
READ L1, L2, L3
READ(24, 7) L1, L2, L3
FORMAT(1G)
IF(L1) 10, 22, 10
WRITE(3, 113) L1, L2, L3
FORMAT(7, 2X, 'L1=' , F5.7, 2X, 'L2=' , F5.7, 2X, 'L3=' , F5.7, /)
N=N+1
DO 21 J=1, N
Z3=J*((Z2(J)-1)+(L1(J)+2*E2(J))+1*(2+2*E2(J)+1)*(Z1(J)-Z2(J)))
Z3=Z3/((Z2(J)+2)*(Z1(J)+2+Z1(J))+V*(2*Z1(J)-2)*(Z1(J)-Z2(J)))
Z3=(Z3/(1+(L1-1.333)*E3)+L3/(1+(L2-1.333)*E3)
+Z3/(1+(L3-0.123)*E3))/3
IF(N-1) 13, 12, 13
Z31(J)=Z3
GO TO 20
IF(N-2) 15, 13, 15
Z32(J)=Z3
GO TO 20
IF(N-3) 17, 15, 17
Z33(J)=Z3
GO TO 20
IF(N-4) 19, 15, 19
Z34(J)=Z3
GO TO 20
Z35(J)=Z3
Z4=(C01(N)+C02(N)/3)/(1-F*CR/5)

```

(continua)

$$(1+2+F*Z3/3)/(1-7*Z2/3)$$

```

E1B=REAL(Z4)
E2B=AIMAG(Z4)
CN1B=SQRT((E1B**2+E2B**2)/2)
CK1B=E2B/(2*CN1B)
21 CALL TRANS(CN1B,CK1B,CN2,4,J,T)
GO TO 8
22 WRITE(3,23)
23 FORMAT(/,2X,'TRANSMITANCIAS AJUSTADAS',/)
DO 24 J=1,N
Z5=1+2*F*(P1*Z31(J)+P2*Z33(J)+P3*Z35(J))/3
Z5=Z5/(1-F*(P1*Z31(J)+P2*Z33(J)+P3*Z35(J))/3)
E1B=REAL(Z5)
E2B=AIMAG(Z5)
CN1B=SQRT((E1B**2+E2B**2)/2)
CK1B=E2B/(2*CN1B)
24 CALL TRANS(CN1B,CK1B,CN2,4,J,T)
STOP
END

```

```

*****
SUBROUTINE TRANS(CN1B,CK1B,CN2,N,J,T)
DIMENSION CN2(100),H(100)
Q11=(1+CN1B)**2+CK1B**2
Q21=(CN1B+CN2(1))**2+CK1B**2
G11=(1-CN1B**2-CK1B**2)/Q11
G21=(CN1B**2+CK1B**2-CN2(J)**2)/Q21
H11=2*CK1B/Q11
H21=-2*CN2(J)*CK1B/Q21
PS1=6.2832*CK1B*T/W(J)
GA1=6.2832*CN1B*T/W(J)
C11=2*(G11*G21-H11*H21)
D11=2*(G11*H21+G21*H11)
TR1=CN2(J)*((1+G11)**2+H11**2)*((1+G21)**2+H21**2)
QTR1=EXP(2*PS1)+((1+G11)**2+H11**2)*((1+G21)**2+H21**2)*EXP(-2*PS1)
QTR1=QTR1+C11*COS(2*GA1)+D11*SIN(2*GA1)
TR1=TR1/QTR1
WRITE(3,25)H(J),TR1
5 FORMAT(2X,'COMPONENTO DE ONDA=',PS,2,2X,'TRANSMITANCIA=',E14.7)
RETURN
END

```

a) Esferas de Co e de CoO misturadas ao acaso

```

DIMENSION W(100),CN1(100),CN2(100),CNOX(100),CKOX(100)
DIMENSION E1(100),E2(100),EOX1(100),EOX2(100),Z1(100),Z2(100)
DIMENSION Z31(100),Z32(100),Z33(100),Z34(100),Z35(100)
COMPLEX Z1,Z2,Z3,Z31,Z32,Z33,Z34,Z35,Z4,Z5
COMPLEX C'PLX
READ(25,1)WA,0,T,P1,P2
1  FORMAT(5G)
   P3=1-P1-P2
   F=WA/(0+T)
   *WRITE(3,111)WA,0,T,P
111  FORMAT(2X,'W/A=',F5.2,2X,'0=',F5.2,2X,'T=',F5.2,2X,'P=',E14.7)
   WHITE(3,121)P1,P2,P3
121  FORMAT(2X,'P1=',F5.2,2X,'P2=',F5.2,2X,'P3=',F5.2)
   N=0
2  READ(23,3)X1,X2,X3,X4
3  FORMAT(4G)
   READ(20,31)X5,X6
31  FORMAT(2G)
   IF(X1)4,7,4
4  N=N+1
   W(N)=X1
   CN2(N)=X2
   CN1(N)=X3
   CK1(N)=X4
   CNOX(N)=X5
   CKOX(N)=X6*1.3E-03
   E1(N)=CN1(N)**2-CK1(N)**2
   E2(N)=2*CN1(N)*CK1(N)
   EOX1(N)=CNOX(N)**2-CKOX(N)**2
   EOX2(N)=2*CNOX(N)*CKOX(N)
   Z1(N)=CMPLX(E1(N),E2(N))
   Z2(N)=CMPLX(EOX1(N),EOX2(N))
   GO TO 2
7  M=0
   REAL L1,L2,L3
8  READ(24,9)L1,L2,L3
9  FORMAT(3G)
   IF(L1)10,22,10
10  *WRITE(3,11)L1,L2,L3
11  FORMAT(/,2X,'L1=',E14.7,2X,'L2=',E14.7,2X,'L3=',E14.7,/)
   M=M+1
   DO 21 J=1,M
   Z3=(Z1(J)-1)/(1-L1*(Z1(J)-1))+(Z2(J)-1)/(1-L1*(Z2(J)-1))
   Z3=Z3+(Z1(J)-1)/(1-L2*(Z1(J)-1))+(Z2(J)-1)/(1-L2*(Z2(J)-1))
   Z3=Z3+(Z1(J)-1)/(1-L3*(Z1(J)-1))+(Z2(J)-1)/(1-L3*(Z2(J)-1))
   IF(M-1)13,12,13
12  Z31(J)=Z3
   GO TO 20
13  IF(M-2)15,14,15
14  Z32(J)=Z3
   GO TO 20
15  IF(M-3)17,16,17
16  Z33(J)=Z3
   GO TO 20
17  IF(M-4)19,1,19
18  Z34(J)=Z3
   GO TO 20
19  Z35(J)=Z3
20  Z4=(1+F*Z3/0)/(1-F*Z3/10)
   E18=READ(Z4)
   E18=41*AG(Z4)

```

(continua)

```

CN1B=SQRT((E1B+SQRT(E1B**2+E2B**2))/2)
CK1B=E2B/(2*CN1B)
21 CALL TRANS(CN1B,CK1B,CN2,W,J,T)
GO TO 8
22 WRITE(3,23)
23 FORMAT(/,2X,'TRANSMITANCIAS AJUSTADAS',/)
DO 24 J=1,N
Z5=1+F*(P1*Z31(J)+P2*Z33(J)+P3*Z35(J))/9
Z5=Z5/(1-F*(P1*Z31(J)+P2*Z33(J)+P3*Z35(J))/18)
E1B=REAL(Z5)
E2B=AIMAG(Z5)
CN1B=SQRT((E1B+SQRT(E1B**2+E2B**2))/2)
CK1B=E2B/(2*CN1B)
24 CALL TRANS(CN1B,CK1B,CN2,W,J,T)
STOP
END
C*****
SUBROUTINE TRANS(CN1B,CK1B,CN2,W,J,T)
DIMENSION CN2(100),W(100)
Q11=(1+CN1B)**2+CK1B**2
Q21=(CN1B+CN2(J))**2+CK1B**2
G11=(1-CN1B**2-CK1B**2)/Q11
G21=(CN1B**2+CK1B**2-CN2(J)**2)/Q21
H11=2*CK1B/Q11
H21=-2*CN2(J)*CK1B/Q21
PS1=6.2832*CK1B*T/W(J)
GA1=6.2832*CN1B*T/W(J)
C11=2*(G11*G21+H11*H21)
D11=2*(G11*H21+G21*H11)
TR1=CN2(J)*((1+G11)**2+H11**2)*((1+G21)**2+H21**2)
QTR1=EXP(2*PS1)+((G11**2+H11**2)*(G21**2+H21**2)*EXP(-2*PS1)
QTR1=QTR1-C11*COS(2*GA1)+D11*SIN(2*GA1)
TR1=TR1/QTR1
WRITE(3,25)W(J),TR1
25 FORMAT(2X,'COMPRIMENTO DE ONDA=',F5.2,2X,'TRANSMITANCIA=',E14.7)
RETURN
END

```

REFERÊNCIAS

- (1) Joao Roberto Moro, Tese de Mestrado - "Preparação e medidas de filmes seletivos eletrodepositados, para a conversão fototérmica da energia solar", IFGW - UNICAMP (1978)
- (2) John A. Duffie and William A. Beckmann, "Solar Energy Thermal Processes", Wiley Interscience Publication (1974)
- (3) J. Jurisson, R.E. Peterson and H.Y.B. Mar, J. Vac. Sci. Technol. 12, 1010 (1975)
- (4) D.M. Mattox and R.R. Sowell, "A Survey of Selective Solar Absorbers and their Limitations". Proc. Int. Conf. Mat. Phototh. Sol. En. Conv., 9, Ajaccio-France (1980)
- (5) K.D. Masterson, J. Sol. St. Chem. 22, 41 (1977)
- (6) B.O. Seraphin and A.B. Meinel, "Optical Properties of Solids - New Developments", B.O. Seraphin, ed., North Holland Publishing Co., Amsterdam (1976)
- (7) B.O. Seraphin - "Material Sciences Aspects of Solar Energy Conversion", Fourth Course on Solar Energy Conversion, International Centre for Theoretical Physics, Miramare/Trieste, Italy (1977)
- (8) P. Baumeister - SPIE, Vol. 85, Optics in Solar Energy Utilization II, 47 (1976)
- (9) B. Bartoli, "Selective Coatings in Flat Plate Solar Collections", comunicação particular
- (10) C.M. Lampert, Sol. En. Mat. 2, 1 (1979)
- (11) Ferro Corporation - Frit Division, Solar Data Sheet nº FFS 101
- (12) D.M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol. 13, 127 (1976)
- (13) R.B. Pettit and R.R. Sowell, J. Vac. Sci. Technol. 13, 596 (1976)

- (14) D.M. Mattox and R.R. Sowell, J. Vac. Sci. Technol. 11, 793 (1974)
- (15) H. Tabor, "Low Temperature Engineering Application of Solar Energy", 41, ASHRAE Publication (1967)
- (16) H.C. Hottel and T.A. Unger, Sol. En. 3, 10 (1959)
- (17) C.P. Buttler, R.J. Jenkins and W.J. Parker, Sol. En. 8, 2 (1964)
- (18) D.M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol. 12, 1023 (1975)
- (19) F. Simonis, M. van der Leij and C.J. Hoogendoorn, Sol. En. Mat. 1, 221 (1979)
- (20) B.K. Gupta, R. Thangaraj and O.P. Agnihotri, Sol. En. Mat. 1, 1481 (1979)
- (21) K.G.T. Hollands, Sol. En. 7, 108 (1963)
- (22) R.L. Long, J. Eng. Power, 227 (July/1965)
- (23) T.F. Irvine, Jr., J.P. Hartnett and E.R.G. Eckert, Sol. En. 2, 12 (1958)
- (24) H. Tabor, "Status Report on Selective Surfaces", Proc. ISES Congress, New Delhi, 829 (1978)
- (25) Artur D. Little Inc., INCRA, Final Report, Project n^o 250.
- (26) P.M. Driver and P.G. McCormick, "The structure and properties of Cu based selective surfaces formed on Al-Cu alloy by Chemical brightening and etching treatments", Proc. ISES Congress, New Delhi, 881 (1978)
- (27) R.E. Peterson and J.W. Ramsey, J. Vac. Sci. Technol. 12, 174 (1975)
- (28) A.C. Benning, "Black-Chromium - A solar selective coating", Tech. Report, Harshaw Chemical Company (Cleveland, Ohio, E.U.A.)
- (29) G.E. McDonald, "Refinement in Black-Chrome for use as

solar selective coating", Lewis Research Center, NASA,
Technical Memorandum 506-23

- (30) J. Spitz, Tran Van Danh and A. Aubert, Sol. En. Mat. 1,
189 (1979)
- (31) J.C.C. Fan and S.A. Spura; Appl. Phys. Lett. 30, 511
(1977)
- (32) C.M. Lampert and J. Washburn, Sol. En. Mat. 1, 81 (1979)
- (33) A. Ignatiev, P. O'Neill and G. Zajac, Sol. En. Mat. 1,
69 (1979)
- (34) J. Spitz, A. Aubert, J.M. Behaghel, S. Berthier, J. Lafait
et J. Rivory, Rev. Phys. Appl. 14, 67 (1979)
- (35) P. Kokoropoulos, E. Salam and F. Daniels, Sol. En. 3, 19
(1959)
- (36) P. Kokoropoulos and M.V. Evans, Sol. En. 8, 69 (1964)
- (37) W. Kruidhof and M. van der Leij, Sol. En. Mat. 2, 69
(1979)
- (38) G. McDonald, "Preliminary study of a solar selective
wating system using black cobalt oxide for high temperature
solar collectors", Comunicação particular
- (39) D.M. Mattox and G.J. Kominiak, J. Vac. Sci. Technol. 12,
182 (1975)
- (40) L. Melamed and G.M. Kaplan, J. En. 1, 100 (1977)
- (41) H.G. Craighead and R.A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 31, 423
(1977)
- (42) H.G. Craighead and R.A. Buhrman, J. Vac. Sci. Technol. 15,
269 (1978)
- (43) H.G. Craighead, R. Bartynski, R.A. Buhrman, L. Wojcik and
A.J. Sievers, Sol. En. Mat. 1, 105 (1979)
- (44) H.R. Zeller and D. Kuse, J. Appl. Phys. 44, 2763 (1973)

- (45) C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 50, 2916 (1979)
- (46) C.M. Horwitz, J. Opt. Soc. Am. 68, 1032 (1978)
- (47) G.L. Harding, Thin Sol. Films 38, 109 (1976)
- (48) C.G. Granqvist and G.A. Niklasson, J. Appl. Phys. 49, 3512 (1978)
- (49) G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 50, 5500 (1979)
- (50) M.C.A. Fantini, J.R. Moro and M. Abramovich, "Thin Films of gas-evaporated Co for use in photothermal conversion", Proc. Int. Conf. Mat. Phototh. Sol. En. Conv., 58, Ajaccio-France (1980)
- (51) J.C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London B 203, 385 (1904); 205, 237 (1906)
- (52) G.L. Harding and B. Window, "Materials problems in evacuated solar energy collectors", Proc. Int. Conf. Mat. Phototh. Sol. En. Conv., 38, Ajaccio-France (1980)
- (53) J.C.C. Fan and P.M. Zavracky, Appl. Phys. Lett. 29, 478 (1976)
- (54) M. Sikkens, "Spectrally selective absorption in nickel carbide and nickel nitride films", Proc. Int. Conf. Mat. Phototh. Sol. En. Conv., 96, Ajaccio-France (1980)
- (55) G. Haacke, Appl. Phys. Lett. 30, 380 (1977)
- (56) J.C.C. Fan, SPIE, Vol. 35, Optics in Solar Energy Utilization II, 39 (1976)
- (57) W.W. Molzen, J. Vac. Sci. Technol. 12, 99 (1975)
- (58) B.O. Seraphin, "High temperature selective coatings fabricated by chemical vapor deposition", ERDA Workshop on Selective Absorber Coatings", Colorado, E.U.A. (1977)
- (59) D.C. Booth, D.D. Allred and B.O. Seraphin, Sol. En. Mat. 2, 107 (1979)

- (60) G.E. Carver, Sol. En. Mat. 1, 357 (1979)
- (61) J.J. Cuomo, J.F. Ziegler and J.M. Woodall, Appl. Phys. Lett. 26, 557 (1975)
- (62) C.G. Granqvist, A. Andersson and O. Hunderi, Appl. Phys. Lett. 35, 268 (1979)
- (63) G. Marichy, G. Chassagne and D. Durand, Phys. Stat. Sol. B 92, 221 (1979)
- (64) B.A. Bouchacra, G. Chassagne et A. Delmas, "Matériaux absorbants obtenus par implantation ionique", Proc. Int. Conf. Mat. Sol. En. Phototh. Conv., 60, Ajaccio-France (1980)
- (65) R.B. Gillette, Sol. En. 4, 24 (1960)
- (66) G.R. Harrisson, R.C. Lord and J.R. Loofbourow, "Practical Spectroscopy", Prentice-Hall, Inc., New York (1948)
- (67) G. Hass, H.H. Schroeder and A.F. Turner, J. Opt. Soc. Am. 46, 31 (1956)
- (68) P.J. Gielisse, J.N. Plendl, L.C. Mansur, R. Marshall, S.S. Mitra, R. Mykolajewycz and A. Smakula, J. Appl. Phys. 36, 2446 (1965)
- (69) C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, J. Appl. Phys. 47, 2200 (1976)
- (70) C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, J. Catal. 46, 238 (1977)
- (71) C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, J. Catal. 42, 477 (1976)
- (72) C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, Sol. St. Comm. 18, 123 (1976)
- (73) C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 27, 693 (1975)
- (74) Particle Data Group - CERN, 41 (1970)
- (75) American Institute of Physics Handbook, 3^a ed., McGraw-Hill, Inc. (1972)

- (76) J. Orear, "Notes on statistics for physicists", Comunicação particular
- (77) C.G. Granqvist and O. Hunderi, Phys. Rev. B 16, 3513 (1977)
- (78) I.G. Austin, B.D. Clay and C.E. Turner, J. Phys. C 1, 1418 (1968)
- (79) D.M. Wood and N.W. Aschroft, Philos. Mag. 35, 269 (1977)
- (80) C.G. Granqvist, N. Calander and O. Hunderi, Sol. St. Comm. 31, 249 (1979)
- (81) R.W. Cohen, G.D. Cody, M.D. Coutts and B. Abeles, Phys. Rev. B 8, 3689 (1973)
- (82) C.G. Granqvist and O. Hunderi, Phys. Rev. B 18, 2897 (1978)
- (83) C.G. Granqvist and O. Hunderi, Z. Physik B 30, 47 (1978)
- (84) C.G. Granqvist, "Optical properties of integrally coloured anodic oxide films on aluminium", comunicação particular
- (85) A.S. Barker Jr., Phys. Rev. B 7, 2507 (1973)
- (86) L. Genzel and T.P. Martin, Surf. Sci. 34, 33 (1973)
- (87) M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", 5^a ed., 87, Pergamon Press (1975)
- (88) C.J.F. Bottcher, "Theory of Electric Polarization", Vol. 1, 2^a ed., 74, Elsevier Sci. Publ. Co. (1973)
- (89) O.S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Dover Publ., Inc. (1965)
- (90) idem (88), p. 86
- (91) R. Landauer, J. Appl. Phys. 23, 779 (1952)
- (92) D. Stroud, Phys. Rev. B 12, 3368 (1975)
- (93) R.J. Elliot, J.A. Krumhansl and P.L. Leath, Rev. Mod. Phys. 46, 465 (1975)

- (94) O. Hunderi, Phys. Rev. B 7, 3419 (1973)
- (95) idem (87), p. 624
- (96) N. F. Mott and H. Jones, "The theory of the properties of metals and alloys", Dover Publ., Inc. (1958)
- (97) idem 88, p. 79
- (98) C.G. Granqvist and O. Hunderi, J. Appl. Phys. 50, 1058 (1979)
- (99) D. Polder and J.H. Van Santen, Physica, XII, 257 (1946)
- (100) L. Landau et E. Lifschitz, "Electrodynamique des Milieux Continus", 41, Éditions MIR, Moscou (1979)
- (101) R. Fuchs, Phys. Rev. B 11, 1732 (1975)
- (102) A. Messen, Le Journal de Physique 33, 371 (1972)
- (103) J. Vlieger, Physica 64, 63 (1973)
- (104) S. Yoshida, T. Yamaguchi and A. Kinbara, J. Op. Soc. Am. 61, 62 (1971)
- (105) D. Bedaux and J. Vlieger, Physica 73, 287 (1974)
- (106) P. Clippe, R. Evrard and A.A. Lucas, Phys. Rev. B 14, 1715 (1976)
- (107) idem (88), p. 87
- (108) P.B. Johnson and R.W. Christy, Phys. Rev. B 9, 5056 (1974)
- (109) idem (75), p. 6-132
- (110) R.J. Powell and N.E. Spicer, Phys. Rev. B 6, 2182 (1970)
- (111) G.W. Pratt Jr. and R. Coelho, Phys. Rev. 116, 281 (1959)
- (112) idem (75), p. 6-37
- (113) idem (87), p. 13