



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



ALINE DA SILVA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS
SUPERFICIAIS NA ABSORTÂNCIA E MORFOLOGIA DE
FILMES ABSORVEDORES DE Mo/SiO₂ OBTIDOS VIA
*SPUTTERING***

JOÃO PESSOA – PB

2021

ALINE DA SILVA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NA
ABSORTÂNCIA E MORFOLOGIA DE FILMES ABSORVEDORES DE Mo/SiO₂
OBTIDOS VIA *SPUTTERING***

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção de título de Mestre.

Orientadora:

Dra. Kelly Cristiane Gomes

JOÃO PESSOA – PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

O48a Oliveira, Aline da Silva.

Avaliação da influência de tratamentos superficiais na absorvância e morfologia de filmes absorvedores de Mo/SiO₂ obtidos via Sputtering / Aline da Silva Oliveira. - João Pessoa, 2021.
106 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Energia solar - Superfície seletiva. 2. Molibdênio.
3. SiO₂. 4. Sputtering. 5. Absortância. I. Gomes, Kelly Cristiane. II. Título.

UFPB/BC

CDU 502.21:523.9(043)

ALINE DA SILVA OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NA
ABSORTÂNCIA E MORFOLOGIA DE FILMES ABSORVEDORES DE Mo/SiO₂
OBTIDOS VIA *SPUTTERING***

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção de título de Mestre.

Aprovada em 28 / 05 /2021.



Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES
Orientadora - UFPB



Profa. Dra. FLÁVIA DE MEDEIROS AQUINO
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. JOSÉ FELIX DA SILVA NETO
Examinador Externo – UFPB



Prof. Dr. RODOLFO BEZERRA DA SILVA
Examinador Externo – UFRN

**JOÃO PESSOA – PB
2021**

DEDICATÓRIA

À meus pais, Enivaldo e Maria do
Socorro, pelo amor incondicional e
incentivo dedicados
constantemente à mim.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por iluminar o meu caminho, pela saúde e por todas as graças alcançadas ao longo da vida.

Aos meus pais, Enivaldo Oliveira e Maria do Socorro da Silva, por todo o amor e apoio, por não medirem esforços para me proporcionar o melhor todos os dias e contribuírem ativamente para que os meus sonhos se tornem reais.

À meus irmãos, Ana Cláudia da Silva, Cleber Dias e Cleiton Dias, pelo amor e todos os momentos felizes. Aos meus sobrinhos, Ágatha, Neemias e Saul, por me proporcionarem as memórias mais lindas e doces. À toda a minha família, por serem a minha base e estarem comigo em todos os momentos.

À minha orientadora, Profa. Kelly Gomes, por ter me recebido com tanto carinho, acompanhando toda a minha trajetória de perto e sendo uma orientadora excepcional e uma verdadeira amiga, me ajudando a vencer desafios acadêmicos e da vida.

À Profa. Flávia de Medeiros Aquino, pelo incentivo, aprendizado e amizade de sempre, e ao Prof. José Félix por estar sempre disposto a ajudar compartilhando seus grandes conhecimentos. Aos demais professores do PPGER, que têm participação na construção de todo o aprendizado obtido até aqui.

Aos meus amigos e companheiros de pesquisa, Edson Alves, Gabriela Galvão, Ithyara Medeiros, Ronny Peterson, Raissa Venâncio, por toda a ajuda dedicada e a alegria que trouxe leveza em diversos momentos.

Aos técnicos Rebeca Tibau, Bruno Guedes e ao Prof. Rodolfo Bezerra, pela fundamental colaboração em executar técnicas de caracterização necessárias.

Ao LabFilm/UFPB, LABIO/UFPB, LSR/UFPB e DFTE/UFRN, pela disponibilidade de espaço e equipamentos que tornaram possível o desenvolvimento da pesquisa.

Às pessoas maravilhosas que estão comigo há muito tempo, Gilmara da Mata, Matheus Arthur, Rafaela Ramos, Rafaley Dantas, Viviane Xavier, Roberta Vieira, Juan Paulo, Camilla Pereira, Bia Santiago, Daniele Diniz, Pacífico Neto, compartilhando os melhores e piores momentos da vida.

À todos que contribuíram de alguma maneira para essa conquista, mesmo através de pequenos gestos que fizeram toda a diferença.

À CAPES, pelo apoio financeiro ao longo do desenvolvimento do trabalho.

OLIVEIRA, A. S. **Avaliação da Influência de Tratamentos Superficiais na Absortância e Morfologia de Filmes Absorvedores de Mo/SiO₂ Obtidos via *Sputtering***. João Pessoa – PB, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, maio de 2021. 106f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis. Orientadora: Kelly Cristiane Gomes.

RESUMO

O desenvolvimento sustentável relaciona-se diretamente com as fontes de energias renováveis. Entre essas fontes está o Sol, do qual deriva praticamente toda a energia usada no planeta. A energia solar pode ser aproveitada para a geração de eletricidade através dos módulos fotovoltaicos ou em usinas térmicas que empregam geradores elétricos, ou aproveitada para o aquecimento de água em coletores solares para uso direto. O bom desempenho térmico de coletores solares depende da cobertura seletiva que recobre a placa absorvedora dos coletores, conhecidas como superfícies seletivas, que são materiais com alta capacidade de absorção de radiação solar e baixa emissão no infravermelho. Diversos materiais e configurações de camadas podem ser usadas na fabricação de superfícies seletivas. Este trabalho propõe a produção de superfícies seletivas em multicamadas de molibdênio (*Mo*) e sílica (*SiO₂*) afim de otimizar o desempenho térmico do sistema, comparando diferentes parâmetros na técnica de deposição de *Sputtering*, e avaliando a influência do tipo de tratamento do substrato nesse desempenho. Os resultados obtidos na Espectrofotometria na Região do UV-Visível e Infravermelho Próximo mostraram que a absortância das superfícies é superior para filmes de *Mo* e *Mo/SiO₂* em superfícies eletropolidas em comparação com os tratamentos com ácido e hexano. A maior absortância atingida foi de 98,10% para um filme de *Mo/SiO₂*. Os *band gaps* foram estimados pelo método de Tauc e assumiram valores de variando de 0,7 a 3,45 eV. Esses valores aumentam com o aumento da espessura do filme, aumentando a absortância. Os valores de *band gap* mais altos indicam a formação de *Cr₂O₃* no filme. Nas amostras eletropolidas foi determinada a existência de mais de um *gap* de energia que se relaciona com a maior absortância dessas amostras. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) indicou a presença de resíduos dos materiais utilizados nos tratamentos superficiais dos substratos e bandas características da vibração de ligações de *Cr₂O₃* proveniente da passivação química, e uma banda acentuada característica das ligações de *SiO₂*. A difração de Raios X (DRX) exibiu picos característicos da fase de *Mo* metálico, sendo também verificado a presença da sílica na fase amorfa e cristalina na forma de quartzo. Os resultados obtidos na Perfilometria Óptica indicam que a absortância das amostras é influenciada pela rugosidade dos substratos. As espessuras e a rugosidade dos filmes foram avaliadas através da Microscopia de Força Atômica (AFM), que determinou valores de espessura característicos de filmes finos.

Palavras-chave: Superfície Seletiva; Molibdênio; *SiO₂*; *Sputtering*; Absortância.

OLIVEIRA, A. S. **Evaluation of the Influence of Surface Treatments on the Absorbance and Morphology of Mo/SiO₂ Absorber Films Obtained via Sputtering.** João Pessoa – PB, Center for Alternative and Renewable Energies, Federal University of Paraíba, May 2021. 106f. Dissertation. Graduate Program in Renewable Energy. Advisor: Kelly Cristiane Gomes.

ABSTRACT

Sustainable development is directly related to renewable energy sources. Among these sources is the Sun, from which practically all the energy used on the planet derives. Solar energy can be used to generate electricity through photovoltaic modules or thermal power plants that use electric generators, or used to heat water in solar collectors for direct use. The good thermal performance of solar collectors depends on the selective coverage that covers the absorber plate of the collectors, known as selective surfaces, which are materials with high capacity to absorb solar radiation and low infrared emission. Various materials and layer configurations can be used in manufacturing selective surfaces. This work proposes the production of selective surfaces in multilayers of molybdenum (*Mo*) and silica (*SiO₂*) in order to optimize the thermal performance of the system, comparing different parameters in the sputtering deposition technique, and evaluating the influence of the type of substrate treatment on this performance. The results obtained in UV-Visible and Near Infrared Spectrophotometry showed that the surface absorptance is higher for Mo and Mo/SiO₂ films on electropolished surfaces compared to treatments with acid and hexane. The highest absorptance reached was 98.10% for a Mo/SiO₂ film. Band gaps were estimated by the Tauc method and assumed values ranging from 0.7 to 3.45 eV. These values increase with increasing film thickness, increasing absorptance. Higher band gap values indicate the formation of Cr₂O₃ in the film. In electropolished samples it was determined the existence of more than one energy gap that is related to the higher absorptance of these samples. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) indicated the presence of residues of materials used in the surface treatments of substrates and characteristic bands of the vibration of Cr₂O₃ bonds from chemical passivation, and a marked band characteristic of SiO₂ bonds. X-ray diffraction (XRD) exhibited peaks characteristic of the metallic Mo phase, and the presence of silica in the amorphous and crystalline phases in the form of quartz was also verified. The results obtained in Optical Profilometry indicate that the absorptance of the samples is influenced by the roughness of the substrates. The thickness and roughness of the films were evaluated using Atomic Force Microscopy (AFM), which determined thickness values characteristic of thin films.

Keywords: Selective Surface; Molybdenum; SiO₂; Sputtering; Absorptance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Espectro eletromagnético e (b) espectro correspondente à radiação térmica.	16
Figura 2 – Interação da radiação incidente em uma superfície semitransparente.	20
Figura 3 – Efeitos do Espalhamento de Rayleigh e da absorção atmosférica na distribuição espectral da radiação solar.	22
Figura 4 – Componentes da radiação solar.	23
Figura 5 – Componentes de um coletor solar plano.	24
Figura 6 – Trocas de calor por radiação, convecção e condução em um coletor solar plano (corte transversal).	25
Figura 7 – Principais tipos de concentradores solares.	26
Figura 8 – Comportamento de uma superfície seletiva ideal.	27
Figura 9 – Superfície seletiva do tipo absorvedor intrínseco.	28
Figura 10 – Superfície seletiva do tipo absorvedor sobreposto sobre metal.	29
Figura 11 – Superfície seletiva do tipo multicamadas.	29
Figura 12 – Superfície seletiva do tipo Cermet.	30
Figura 13 – Superfície seletiva do tipo texturizada.	31
Figura 14 – Superfície seletiva do tipo corpo negro.	31
Figura 15 – Sistema de deposição por sputtering.	34
Figura 16 – Níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes.	36
Figura 17 – (a) Absorção e (b) emissão de um fóton em materiais não metálicos.	37
Figura 18 – (a) Absorção de fóton em metais e (b) reemissão de fóton em metais.	37
Figura 19 – Transições eletrônicas em semicondutores do tipo (a) band gap direto e (b) band gap indireto.	38
Figura 20 – Estruturas da sílica (a) cristalina e (b) amorfa.	42
Figura 21 – Unidade básica tetraédrica da sílica.	43
Figura 22 – Etapas do processo experimental.	44
Figura 23 – Configurações adotadas neste trabalho para as camadas depositadas. (a) Substrato revestido por uma camada de Mo e (b) substrato revestido por uma camada de Mo e uma camada de SiO ₂	45
Figura 24 – Tratamento dos substratos com ácido cítrico anidro.	47
Figura 25 – Processo de eletropolimento.	48
Figura 26 – Sistema de deposição Sputtering. (a) Câmara de deposição e (b) sistema de controle.	50
Figura 27 – Substratos tratados e com “batentes” antes da deposição. (a) Substrato limpo no hexano, (b) substrato tratado com ácido cítrico e (c) substrato eletropolido.	50
Figura 28 – Substratos depositados com uma camada de molibdênio após tratamento superficial. (a) Substrato limpo no hexano depositado, (b) substrato tratado com ácido cítrico depositado e (c) substrato eletropolido depositado.	54
Figura 29 – Substratos depositados com uma camada de molibdênio e recoberto com uma camada de SiO ₂ após tratamento superficial. (a) Substrato limpo no hexano depositado, (b) substrato tratado com ácido cítrico depositado e (c) substrato eletropolido depositado.	54
Figura 30 – Perfil de rugosidade Ra.	57

Figura 31 – Espectro de transmitância do filme de Mo depositado em 60 W e 10 minutos em substrato de vidro.....	59
Figura 32 – Espectro de absorvância dos filmes de Mo depositados em substratos de aço tratados com ácido.....	60
Figura 33 - Espectro de absorvância dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados em substratos de aço tratados com ácido.....	61
Figura 34 – Espectro de absorvância dos filmes de Mo depositados em substratos de aço tratados com eletropolimento.....	61
Figura 35 - Espectro de absorvância dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados em substratos de aço tratados com eletropolimento.....	63
Figura 36 – Espectro de absorvância dos filmes de Mo depositados em substratos de aço tratados com hexano.....	64
Figura 37 - Espectro de absorvância dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados em substratos de aço tratados com hexano.....	65
Figura 38 – Absorvância média e desvio padrão dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ o depositados sobre substratos de aço tratados com ácido, eletropolimento e hexano.....	66
Figura 39 – Band gap dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ de menores e maiores absorvâncias médias depositados em substratos tratados com ácido.....	68
Figura 40 – Band gap dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ de menores e maiores absorvâncias médias depositados em substratos tratados com eletropolimento.....	69
Figura 41 – Band gap dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ de menores e maiores absorvâncias médias depositados em substratos tratados com hexano.....	69
Figura 42 – Espectro no infravermelho dos filmes de Mo de maiores absorvâncias médias espectrais.....	72
Figura 43 - Espectro no infravermelho dos filmes de Mo/SiO ₂ de menores e maiores absorvâncias médias espectrais.....	74
Figura 44 – Difratoograma obtido em ângulo rasante de 1,25° para os filmes de Mo de menores e maiores absorvâncias médias espectrais.....	75
Figura 45 – Difratoograma obtido em ângulo rasante de 1,25° para os filmes de Mo/SiO ₂ de menores e maiores absorvâncias médias espectrais.....	76
Figura 46 – Ralação entre Ra e a absorvância das amostras de Mo nos três tratamentos....	79
Figura 47 – Ralação entre Ra e a absorvância das amostras de Mo/SiO ₂ nos três tratamentos.....	79
Figura 48 – Rugosidade superficial dos filmes de Mo depositados em aço tratado com ácido.....	81
Figura 49 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo depositados em aço eletropolido....	82
Figura 50 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo depositados em aço limpo em hexano.....	82
Figura 51 – Rugosidade superficial dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados em aço tratado com ácido.....	83
Figura 52 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados em aço eletropolido.....	83
Figura 53 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo/SiO ₂ depositados em aço limpo em hexano.....	84
Figura 54 – Morfologia do filme de Mo puro depositado em 60 W por 10 minutos, na área analisada de 5 µm x 5 µm. (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.....	85

Figura 55 - Morfologia do filme de Mo puro depositado em 60 W por 10 minutos, na área analisada de 1 μm x 1 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.	86
Figura 56 - Morfologia do filme de Mo puro depositado em 60 W por 10 minutos, na área analisada de 0,5 μm x 0,5 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.	86
Figura 57 - Morfologia do filme de Mo/SiO ₂ , com Mo depositado em 60 W por 10 minutos e SiO ₂ em 60 por 120 minutos, na área analisada de 5 μm x 5 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.	87
Figura 58 - Morfologia do filme de Mo/SiO ₂ , com Mo depositado em 60 W por 10 minutos e SiO ₂ em 60 por 120 minutos, na área analisada de 1 μm x 1 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.	87
Figura 59 - Morfologia do filme de Mo/SiO ₂ , com Mo depositado em 60 W por 10 minutos e SiO ₂ em 60 por 120 minutos, na área analisada de 0,5 μm x 0,5 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.	88
Figura 60 – Perfil morfológico em 3D na região de fronteira entre a parte depositada e não depositada do filme de Mo puro, na área de 30 μm x 30 μm	90
Figura 61 - Perfil morfológico em 3D na região de fronteira entre a parte depositada e não depositada do filme de Mo/SiO ₂ , na área de 30 μm x 30 μm	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Band gaps de alguns materiais empregados na composição de filmes absorvedores.	39
Tabela 2 – Materiais e técnicas de fabricação de superfícies seletivas.	41
Tabela 3 – Nomenclaturas e parâmetros de deposição dos filmes de molibdênio.	52
Tabela 4 – Nomenclaturas e parâmetros de deposição da camada anti-refletiva de SiO ₂	53
Tabela 5 – Absortâncias médias e desvios padrão dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ depositados em substratos de aço tratados.	66
Tabela 6 – Band gap dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ com menores e maiores absortâncias médias nos três tratamentos.	70
Tabela 7 – Parâmetro Ra dos filmes depositados sobre substratos tratados.....	78
Tabela 8 – Parâmetros Ra, Rp e Rv dos filmes de Mo puro e Mo/SiO ₂	89
Tabela 9 – Espessuras dos filmes de Mo e Mo/SiO ₂ obtidas por AFM.....	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	14
	2.1 Geral	14
	2.2 Específicos.....	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
	3.1 A Radiação Eletromagnética e Térmica	15
	3.2 Propriedades Ópticas e Radiantes	18
	3.3 A Radiação Solar	21
	3.4 As Tecnologias de Aproveitamento Solar	23
	3.5 Características e Tipos de Superfícies Seletivas.....	26
	3.5.1 Absorvedores Intrínsecos	28
	3.5.2 Absorvedores Sobrepostos de Semicondutor sobre Metal	28
	3.5.3 Absorvedores Multicamadas	29
	3.5.4 Revestimentos Tipo Compósitos de Metal-Dielétricos (<i>Cermet</i>)	30
	3.5.5 Superfícies Texturizadas.....	31
	3.5.6 Absorvedor Tipo Corpo Negro.....	31
	3.6 Técnicas de Deposição de Filmes Absorvedores Seletivos.....	31
	3.6.1 Deposição de Filmes via <i>Sputtering</i>	33
	3.7 A Natureza do Material e a Absorção e Emissão de Fótons	34
	3.7.1 Método de Tauc e Função de Kubelka-Munk	39
	3.8 Materiais Empregados como Superfície Seletiva.....	40
	3.8.1 Características do Mo e SiO ₂	41
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	44
	4.1 Escolha do Material de Deposição – 1ª Etapa	45
	4.2 Preparação dos Substratos de Aço – 2ª Etapa.....	46
	4.2.1 Limpeza com Hexano.....	46
	4.2.2 Tratamento Ácido	46
	4.2.3 Eletropolimento	47
	4.3 Preparação dos Substratos de Vidro – 2ª Etapa	49
	4.4 Deposição dos Filmes via <i>Sputtering</i> – 3ª Etapa	49
	4.4.1 Parâmetros de Deposição.....	51

4.5	Caracterizações dos Filmes Absorvedores – 4ª Etapa.....	54
4.5.1	Espectrofotometria na Região do UV-VIS-NIR.....	54
4.5.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	56
4.5.3	Difração de Raios X	56
4.5.4	Perfilometria Óptica	57
4.5.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	Espectrofotometria na Região do UV-VIS-NIR.....	59
5.1.1	Análise de Absortância.....	59
5.1.2	Estimativa de <i>Band Gap</i>	68
5.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	72
5.3	Difração de Raios X (DRX).....	75
5.4	Perfilometria Óptica	77
5.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	84
5.5.1	Avaliação da Rugosidade Superficial.....	85
5.5.2	Avaliação da Espessura	90
6	CONCLUSÕES	92
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

As energias renováveis são os tipos de energia cuja utilização é inesgotável, pois está em constante renovação, dentre as quais encontram-se a energia solar, hidrelétrica, eólica, oceânica, geotérmica e da biomassa. As tradicionais fontes de energias utilizadas no mundo, tais como petróleo, gás natural e carvão, tem suas reservas limitadas, pois tratam-se de recursos finitos ou não renováveis (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Do ponto de vista ambiental, um desenvolvimento sustentável depende primordialmente das energias renováveis. A queima de combustíveis fósseis tem causado ao longo dos anos o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, que afeta cada vez mais as mudanças climáticas (TWIDELL; WEIR, 2015).

O desenvolvimento econômico e populacional trazem em paralelo o crescimento do consumo de energia. O desenvolvimento sustentável em países industrializados tornam-se uma obrigação ainda maior, pois o consumo de recursos naturais é desproporcionalmente grande nestes países quando geralmente comparado aos países em desenvolvimento. As fontes de energia renováveis apresentam diversas vantagens mediante a crescente demanda energética mundial, com versatilidade de uso e problemas ambientais reduzidas. Nos países em desenvolvimento, onde o alto custo da energia dificulta o desenvolvimento econômico, os recursos renováveis mostram-se como ainda mais atrativos com imenso potencial de geração de energia (HINRICHS et al., 2014).

Um desenvolvimento sustentável envolve a inovação e o desenvolvimento de tecnologias de conversão e aproveitamento dos recursos energéticos naturais. Dentre esses recursos, a energia solar é uma das alternativas energéticas mais promissoras, podendo ser aproveitada para aquecimento, geração de eletricidade e climatização de ambientes (PEREIRA, et al., 2017).

No aproveitamento da energia solar, os coletores solares para aquecimento de água representam um meio de obtenção de energia térmica a um custo razoável, e evitam maiores danos ao meio ambiente (MANEA, 2010).

As superfícies seletivas têm papel fundamental no aprimoramento desses equipamentos, pois aumentam a eficiência térmica do coletor solar. Essas superfícies, destinadas a recobrir placas absorvedoras nos coletores, determinam o ganho e a perda de calor pelo equipamento, o que mostra a importância das pesquisas voltadas para o desenvolvimento e otimização das superfícies seletivas (GOMES, 2001).

Diversos trabalhos (GOMES, 2001; BARSHILIA et al., 2007; ZHENG et al., 2015; SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; REBOUTA et al., 2015; WU et al., 2015; RAHMAN et al., 2016; GAO et al., 2016; GAO et al., 2017; IBRAHIM et al., 2018; NING et al. 2021) e outros vêm sendo desenvolvidos utilizando vários tipos de materiais e configurações para superfícies seletivas. A configuração adotada nesta pesquisa consiste de um filme fino de metal semitransparente refletor, recoberto por uma camada de material dielétrico que reduz a absorção de radiação infravermelha, depositadas sobre um substrato metálico de alta refletância no espectro do infravermelho e do visível, gerando múltiplas reflexões entre as camadas, aumentando a radiação absorvida pelo conjunto. Nesse sentido, contribui-se com o desenvolvimento dos estudos voltados para superfícies seletivas, dada a sua importância para a aplicação de energia solar térmica, através da produção superfícies seletivas em multicamadas de molibdênio e dióxido de silício depositadas pela técnica de *sputtering*, utilizando substratos submetidos à tratamentos superficiais distintos, e determinando o conjunto de parâmetros de deposição que proporciona as propriedades ópticas mais adequadas para tal aplicação.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a influência de tratamentos superficiais na absorptância e morfologia de filmes absorvedores em multicamadas de molibdênio e dióxido de silício produzidos pela técnica de *Sputtering*.

2.2 Específicos

- Obter superfícies seletivas em multicamadas de molibdênio e dióxido de silício pela técnica de *Sputtering*;
- Investigar a influência dos tratamentos superficiais na absorptância dos filmes absorvedores;
- Avaliar a influência de parâmetros de deposição (potência e tempo) na absorptância dos filmes absorvedores;
- Verificar a influência da deposição de camada dielétrica na absorptância dos filmes absorvedores;

- Estimar o *Band Gap* dos filmes e correlacionar com a capacidade de absorção da radiação;
- Caracterizar os filmes quanto à morfologia e fases presentes, correlacionando com suas propriedades ópticas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Esta seção destina-se à apresentação da revisão bibliográfica necessária ao desenvolvimento do trabalho, relacionando os conceitos fundamentais voltados para a energia solar, superfícies seletivas, técnicas e materiais empregados em sua concepção.

3.1 A Radiação Eletromagnética e Térmica

As ondas eletromagnéticas, ou radiação eletromagnética, são campos elétricos e magnéticos em movimento rápido e representam a energia emitida pela matéria resultante de mudanças nas configurações eletrônicas dos átomos ou moléculas. Estas ondas se propagam no vácuo à velocidade da luz ($c_0 = 2,9979 \times 10^8 m/s$), onde as partículas denominadas *fótons* compõem a luz e são responsáveis pelo transporte da energia contidas nas ondas eletromagnéticas. A velocidade de propagação c (m/s) das ondas eletromagnéticas em um meio está relacionada à sua frequência ν (s^{-1}) e comprimento de onda λ (m) pela Equação 1 (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

A radiação eletromagnética abrange uma gama de comprimentos de onda, variando de valores menores que 10^{-10} μm para raios cósmicos até valores maiores de 10^{10} μm para ondas de energia elétrica, incluindo também o espectro dos raios gama, raios X, radiação ultravioleta, luz visível, radiação infravermelha, radiação térmica, micro-ondas e ondas de rádio. A radiação emitida por corpos à temperatura ambiente está na região infravermelho do espectro, enquanto a radiação visível é perceptível para corpos com temperaturas acima de 800 K. O espectro eletromagnético e a faixa que corresponde à radiação térmica podem ser observados na Figura 1 (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

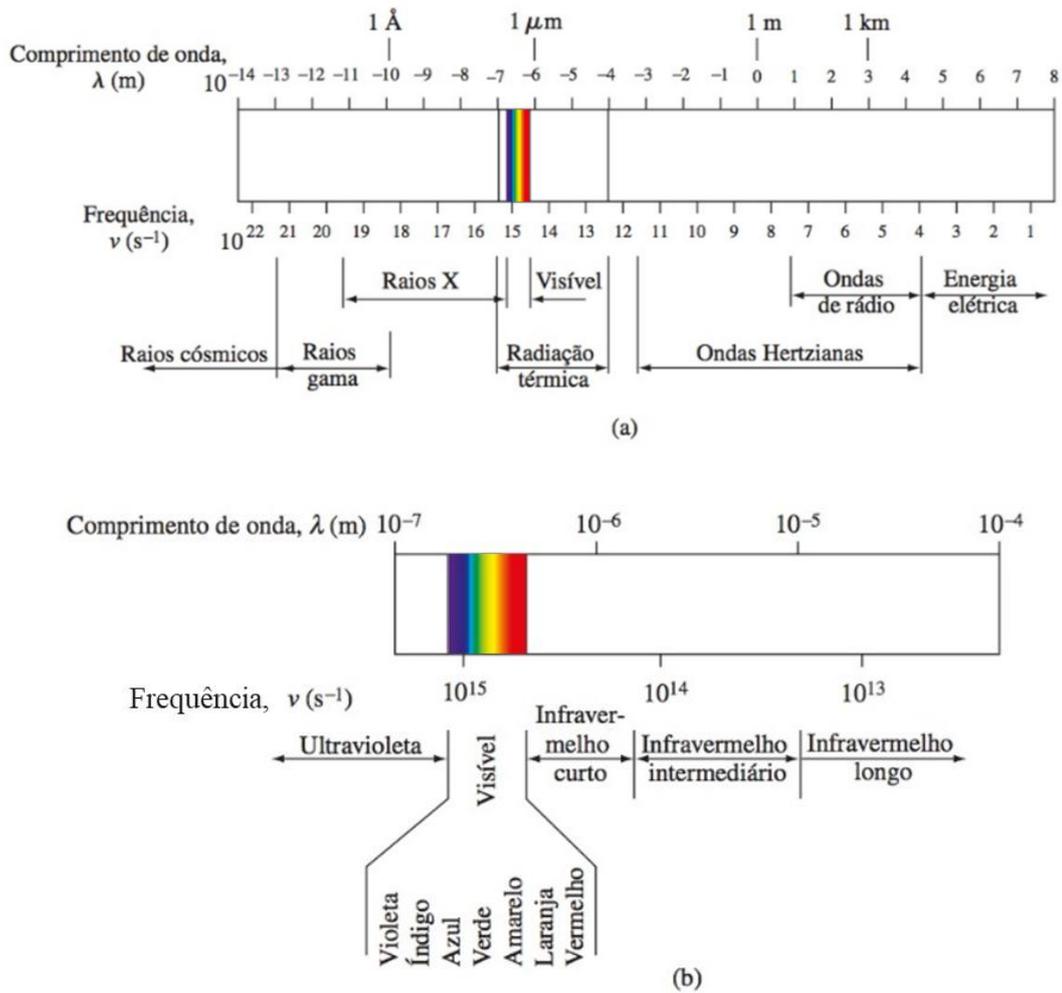


Figura 1 – (a) Espectro eletromagnético e (b) espectro correspondente à radiação térmica.
 Fonte: Adaptado de Kreith, et al. (2014).

A radiação térmica diz respeito à transferência de calor de um corpo devido à sua temperatura, sem a ação de forças externas, ou seja, a emissão de radiação térmica depende da temperatura do corpo emissor. A radiação é constantemente emitida, absorvida e transmitida através do volume da matéria devido ao constante movimento dos elétrons, líquidos e gases com temperaturas acima do zero absoluto, dessa forma a radiação trata-se de um fenômeno volumétrico, no entanto pode ser considerada um fenômeno de superfície em sólidos opacos, pois a radiação emitida pelas regiões do interior pode nunca chegar à superfície, e a radiação incidente é normalmente absorvida dentro de uns poucos microns a partir da superfície (KREITH, et al., 2014; ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

A emissão de radiação térmica de uma superfície inclui uma faixa de comprimentos de onda, onde a magnitude da radiação varia com o comprimento de onda e usa-se o termo “espectral” para se referir à natureza dessa dependência. Além da magnitude da radiação, a

distribuição espectral também varia com a natureza e a temperatura da superfície emissora. A descrição da radiação térmica torna-se mais complicada devido a esta natureza espectral e também à sua natureza direcional, pois uma superfície pode emitir preferencialmente em uma direção, criando uma distribuição direcional. Para um emissor difuso, no qual a intensidade de radiação total emitida (I_e) é independente da direção, o poder emissivo total da superfície E (W/m^2) é dado por (INCROPERA, *et. al.*, 2008):

$$E = \pi I_e \quad (2)$$

Além das definições para a radiação emitida por uma superfície, é importante conhecer sobre a radiação incidente na mesma, que pode ter origem na emissão e reflexão que ocorrem em outras superfícies. A irradiância total G (W/m^2) é a taxa na qual radiação incide por unidade de área a partir de todas as direções e em todos os comprimentos de onda, que tem relação com a intensidade de radiação incidente (I_i). Para uma radiação de origem difusa (INCROPERA, *et. al.*, 2008):

$$G = \pi I_i \quad (3)$$

Outro fluxo radiante de interesse é a radiosidade J (W/m^2), que representa toda a energia radiante que deixa uma superfície, engloba a emissão direta através do poder emissivo e a parcela da irradiância que é refletida pela superfície. No caso de emissor e refletor difuso (INCROPERA, *et. al.*, 2008):

$$J = \pi I_{e+r} \quad (4)$$

Um corpo negro é uma superfície hipotética que serve como padrão com o qual as propriedades radiantes das superfícies reais podem ser comparadas e determinadas. Possui três características que o definem: absorve toda a radiação incidente, nenhuma superfície emite mais energia que um corpo negro a uma dada temperatura, e é um emissor difuso, ou seja, emite radiação uniformemente em todas as direções. Através da *distribuição de Planck* para a intensidade espectral de um corpo negro ($I_{\lambda,cn}$) e sabendo que trata-se de um emissor difuso (INCROPERA, *et. al.*, 2008; ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$E_{\lambda,cn}(\lambda, T) = \pi I_{\lambda,cn}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T) - 1]} \quad (5)$$

onde $E_{\lambda,cn}(\lambda, T)$ é o poder emissivo espectral do corpo negro, que é a quantidade de energia de radiação emitida pelo corpo negro a uma temperatura termodinâmica T por unidade de tempo, por unidade de área e por unidade de comprimento de onda sobre o comprimento de onda λ , sendo as constantes $C_1 = 3,742 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4/\text{m}^2$ e $C_2 = 1,439 \times 10^4 \mu\text{m}\cdot\text{K}$.

A distribuição espectral de um corpo negro possui um valor máximo (λ_{max}) que depende da temperatura e é definida pela Lei do Deslocamento de Wien:

$$\lambda_{max} = TC_1 \quad (6)$$

onde $C_1 = 2898 \mu m \cdot K$ (INCROPERA, *et. al.*, 2008).

A integração da Equação 5 para todo o espectro resulta no poder emissivo total de um corpo negro E_{cn} , conhecida como Lei de Stefan-Boltzmann, para a qual $\sigma = 5,670 \times 10^8 W/m^2 K^4$ é a constante de Stefan-Boltzmann. Esta equação é fundamental para determinar trocas de calor por radiação:

$$E_{cn} = \sigma T^4 \quad (7)$$

3.2 Propriedades Ópticas e Radiantes

A maioria dos materiais encontrados na prática não se comporta como corpos negros. Para caracterizar as propriedades destes materiais são utilizadas as quantidades adimensionais denominadas emissividade, absorptância, reflectância e transmitância. Esse materiais são em sua maioria opacos à radiação térmica, como metais, madeira e tijolos, onde a radiação é considerada um fenômeno de superfície, fale-se então em propriedades radiativas de superfície desses materiais. Outros materiais, como a água e o vidro, permitem a penetração de radiação visível a consideráveis profundidades antes da absorção da radiação, todavia esses mesmos materiais são opacos à radiação infravermelha. Dessa maneira, os mesmos materiais podem exibir comportamentos diferentes em diferentes comprimentos de onda (KREITH, *et al.*, 2014; ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

A emissividade ε de uma superfície representa a razão entre a radiação emitida pela superfície em uma determinada temperatura e a radiação emitida por um corpo negro na mesma temperatura, isto é, a medida do quanto a superfície se aproxima do corpo negro, para o qual $\varepsilon = 1$. A emissividade de uma superfície real não é constante, varia com a temperatura da superfície, o comprimento de onda e a direção da radiação emitida.

Considerando estas variações, a emissividade espectral direcional $\varepsilon_{\lambda,\theta}$ é a razão entre a intensidade da radiação emitida pela superfície em um determinado comprimento de onda em determinada direção e a intensidade de radiação emitida por um corpo negro à mesma temperatura no mesmo comprimento de onda, onde os subscritos λ e θ designam as quantidades direcionais e espectrais, respectivamente (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\varepsilon_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi, T) = \frac{I_{\lambda,e}(\lambda, \theta, \phi, T)}{I_{\lambda,cn}(\lambda, T)} \quad (8)$$

A emissividade total direcional ε_{θ} é definida através das intensidades totais, que são integradas em todos os comprimentos de onda (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\varepsilon_{\theta}(\theta, \phi, T) = \frac{I_e(\theta, \phi, T)}{I_{cn}(T)} \quad (9)$$

Geralmente é mais conveniente utilizar as propriedades de radiação médias em todas as direções, conhecidas como propriedades hemisféricas. Assim, a emissividade espectral hemisférica ε_{λ} é dada por (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\varepsilon_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{E_{\lambda}(\lambda, T)}{E_{\lambda,cn}(\lambda, T)} \quad (10)$$

Por fim, a emissividade hemisférica total ε representa uma média em todas as direções e comprimentos de onda possíveis (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\varepsilon(T) = \frac{E(T)}{E_{cn}(T)} \quad (11)$$

Existem outras propriedades importantes relacionadas às superfícies reais. Considerando a radiação incidente sobre uma superfície G , parte é absorvida (G_{abs}), parte é refletida (G_{ref}) e parte pode ser transmitida (G_{tr}) pela superfície. A fração absorvida é chamada de absorptância ou absortividade α , a fração refletida é chamada de reflectância ou refletividade ρ e a fração transmitida é chamada de transmitância ou transmissividade τ , representadas nas Equações 12 à 14, que são propriedades hemisféricas totais ou propriedades médias (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\alpha = \frac{G_{abs}}{G} \quad (12)$$

$$\rho = \frac{G_{ref}}{G} \quad (13)$$

$$\tau = \frac{G_{tr}}{G} \quad (14)$$

Através de um balanço de energia na superfície, obtém-se a Equação 15, que dividida por G resulta na Equação 16 para materiais semitransparentes (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$G = G_{ref} + G_{abs} + G_{tr} \quad (15)$$

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (16)$$

A Figura 2 representa a interação da radiação incidente em uma superfície semitransparente.

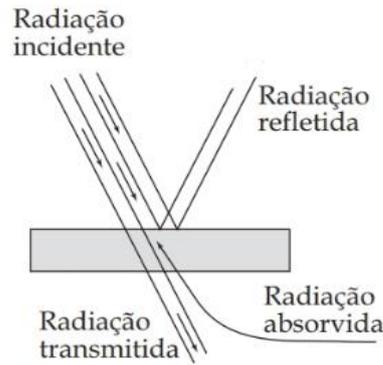


Figura 2 – Interação da radiação incidente em uma superfície semitransparente.
Fonte: Coelho (2016).

No caso de um corpo negro, $\rho = 0$ e $\tau = 0$ na Equação 16, pois toda a radiação incidente é absorvida, portanto, $\alpha = 1$. Para superfícies opacas, como a maioria dos líquidos e sólidos, $\tau = 0$, então (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\alpha + \rho = 1 \quad (17)$$

Na maioria dos gases, $\rho = 0$, portanto (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

$$\alpha + \tau = 1 \quad (18)$$

As propriedades de absorptância, reflectância e transmitância também podem ser definidas para um determinado comprimento de onda e/ou direção, assim como a emissividade. A absorptividade espectral direcional $\alpha_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi)$ e a reflectância espectral direcional $\rho_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi)$ de uma superfície representam a fração da intensidade espectral incidente na direção θ e ϕ que é absorvida e que é refletida pela superfície, respectivamente, desprezando a dependência da temperatura que é pequena para a maioria das propriedades espectrais (INCROPERA, *et. al.*, 2008):

$$\alpha_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi) = \frac{I_{\lambda,i,abs}(\lambda, \theta, \phi)}{I_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi)} \quad (19)$$

$$\rho_{\lambda,\theta}(\lambda, \theta, \phi) = \frac{I_{\lambda,i,ref}(\lambda, \theta, \phi)}{I_{\lambda,i}(\lambda, \theta, \phi)} \quad (20)$$

Na maioria dos cálculos de engenharia, trabalha-se com propriedades superficiais que são médias direcionais, que define a absorptividade espectral hemisférica $\alpha_{\lambda}(\lambda)$ e a reflectância espectral hemisférica $\rho_{\lambda}(\lambda)$ (INCROPERA, *et. al.*, 2008):

$$\alpha_{\lambda}(\lambda) = \frac{G_{\lambda,abs}(\lambda)}{G_{\lambda}(\lambda)} \quad (21)$$

$$\rho_{\lambda}(\lambda) = \frac{G_{\lambda,ref}(\lambda)}{G_{\lambda}(\lambda)} \quad (22)$$

Em relação à maneira como as superfícies refletem a radiação incidente, pode tratar-se de uma reflexão difusa, que é uma aproximação para superfícies rugosas e na maioria das aplicações em engenharia, ocorre quando a intensidade de radiação refletida for independente do ângulo de reflexão, ou tratar-se de uma reflexão especular, que é aproximada em superfícies polidas, e ocorre quando a toda a reflexão for na direção igual ao ângulo de incidência da radiação (INCROPERA, *et. al.*, 2008).

Em relação à transmissividade, define-se a transmissividade espectral hemisférica pela Equação 23 (INCROPERA, *et. al.*, 2008):

$$\tau_{\lambda}(\lambda) = \frac{G_{\lambda,tr}(\lambda)}{G_{\lambda}(\lambda)} \quad (23)$$

3.3 A Radiação Solar

A radiação eletromagnética emitida pelo Sol é chamada de radiação solar, cuja maior parte da radiação emitida está na faixa de 0,25 a 2,5 μm do espectro eletromagnético a uma temperatura superficial efetiva de 5800 K (KREITH, *et al.*, 2014; ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

Da radiação solar recebida na atmosfera terrestre, aproximadamente 9% corresponde à radiação ultravioleta, 40% à região do visível e 50% à radiação infravermelha. Desse total, apenas cerca de metade atinge a superfície terrestre, pois parte da radiação ultravioleta é absorvida na atmosfera superior do planeta pelo oxigênio, nitrogênio e ozônio, enquanto uma parte da radiação infravermelha é absorvida pelo vapor d'água e dióxido de carbono na atmosfera inferior (fenômeno de absorção). As nuvens e outros gases absorvem cerca de 19% da radiação que atinge a atmosfera do planeta, e 31% são refletidos para o espaço pelas nuvens e pela atmosfera, restando aproximadamente 50% que chega efetivamente à superfície da Terra, onde cerca de 3% também são refletidos (HINRICHS *et al.*, 2014).

Os constituintes da atmosfera provocam o espalhamento, isto é, um redirecionamento dos raios solares. O Espalhamento de Rayleigh é causado por moléculas de gases muito pequenas e ocorre quando o diâmetro da matéria é menor que o comprimento de onda da radiação incidente, sendo cerca de metade da radiação que sofre este tipo de espalhamento redirecionada para o espaço. O espalhamento de Mie é causado por poeira e partículas maiores de aerossóis presentes na atmosfera, resultando em uma radiação espalhada que praticamente atinge em sua totalidade a superfície da Terra em direções próximas às dos raios solares (INCROPERA, *et. al.*, 2008).

O Espalhamento de Rayleigh é significativo apenas em comprimentos de onda curtos, abaixo de 0,7 μm . No caso da absorção atmosférica, existe uma absorção quase completa da radiação de ondas curtas pelo ozônio em comprimentos de onda abaixo de 0,29 μm , e diminui entre 0,29 μm e 0,35 μm , havendo também uma banda fraca de absorção pelo ozônio próximo à 0,6 μm . A radiação infravermelha é absorvida pelo vapor de água fortemente nas bandas concentradas em 1, 1,4 e 1,8 μm . A transmissão de radiação na atmosfera após 2,5 μm é muito baixa devido à absorção por H_2O e CO_2 . Os efeitos do Espalhamento de Rayleigh e da absorção podem ser observados na Figura 3 (DUFFIE; BECKMAN, 2013).

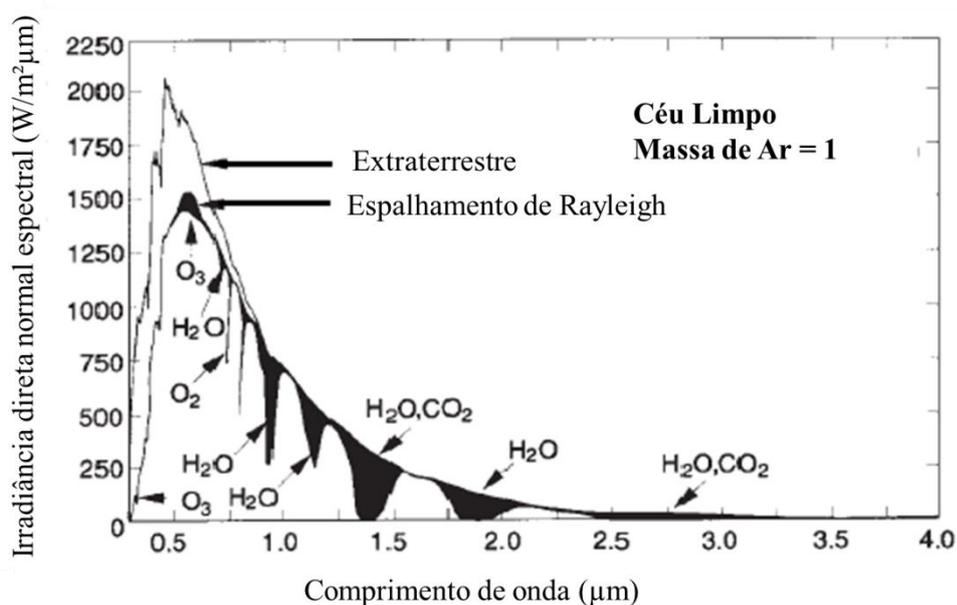


Figura 3 – Efeitos do Espalhamento de Rayleigh e da absorção atmosférica na distribuição espectral da radiação solar.

Fonte: Adaptado de Duffie e Beckman (2013).

A Terra emite radiação infravermelha que em grande parte é absorvida pelo CO_2 , H_2O e outros gases na atmosfera e irradiados de volta para a Terra, fenômeno conhecido como efeito estufa, responsável por manter a temperatura da Terra relativamente constante e em equilíbrio, e que vem sendo comprometido pela queima dos combustíveis fósseis (HINRICHS et al., 2014).

A parcela de radiação que não é espalhada pela atmosfera e atinge a superfície terrestre é chamada de radiação direta. A radiação que tem sua direção alterada pelo fenômeno de espalhamento é a chamada radiação difusa. A soma destes dois tipos de radiação é denominado radiação total ou apenas radiação, que se propaga através de ondas

eletromagnéticas. (DUFFIE; BECKMAN, 2013). Tais componentes da radiação solar estão ilustradas na Figura 4.

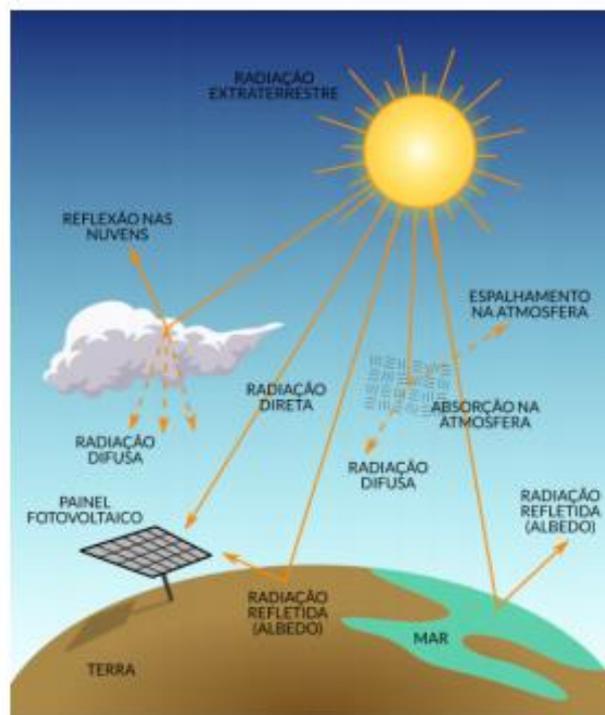


Figura 4 – Componentes da radiação solar.
Fonte: Tiepolo, et al. (2017).

3.4 As Tecnologias de Aproveitamento Solar

A superfície da Terra recebe uma grande quantidade de energia solar ao longo do ano, mas apenas uma pequena parte é aproveitada pelo homem. Todavia, do Sol deriva praticamente toda a energia usada no planeta. A energia solar pode ser aproveitada como fonte de calor para aquecimento ou para a produção de eletricidade. A produção de energia elétrica é realizada através do efeito fotovoltaico em placas fotovoltaicas, consistindo na conversão direta da luz solar em energia elétrica (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Nos sistemas de aquecimento solar, o calor é captado por coletores solares, que contém tubos por onde circula água que é aquecida e em seguida armazenada em um reservatório, processo realizado de forma simples, limpa e eficiente (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Um coletor solar plano para aquecimento de água está ilustrado na Figura 5. No coletor solar de placa plana, a radiação atravessa a cobertura transparente de vidro e atinge

a placa absorvedora, o calor é então transferido através da placa aos tubos de calor que são parte da placa ou estão soldados à mesma, por onde a água flui, elevando sua temperatura. O isolamento térmico posterior e lateral do coletor reduz as perdas de calor por condução, enquanto a cobertura de vidro reduz as perdas por convecção entre a placa absorvedora e o vidro, pois o ar contido neste espaço fica restrito e estagnado. Essa cobertura de vidro também reduz as perdas de calor por radiação do coletor para o meio externo, por meio fenômeno chamado efeito estufa: o vidro é transparente à radiação de ondas curtas provenientes do sol, mas tem comportamento opaco à radiação térmica de onda longa que a placa absorvedora emite. A caixa externa de contenção do coletor envolve todos os componentes mencionados, protegendo-os de umidade e poeira (KALOGIROU, 2009).

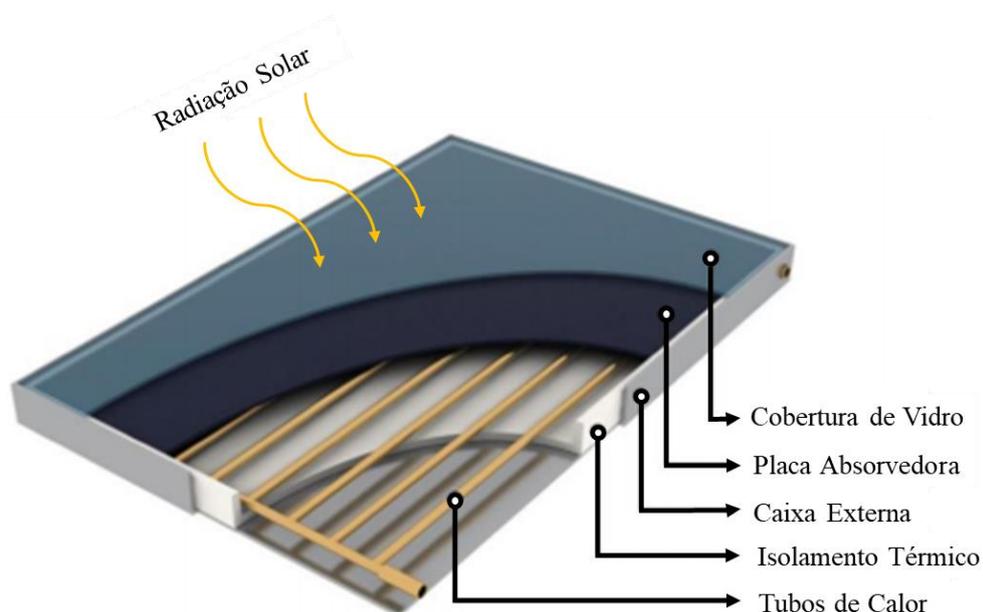


Figura 5 – Componentes de um coletor solar plano.
Fonte: Adaptado de Freitas (2017).

Na Figura 6 estão representados os fenômenos de absorção, emissão e reflexão de radiação que ocorrem em um coletor solar plano a partir da incidência de radiação solar W_{sol} , além das perdas de calor devido à condução e convecção, que leva em consideração a temperatura do vidro (T_1) na parte superior do coletor, a temperatura da placa absorvedora (T_2) e a temperatura da chapa metálica (T_3) que se localiza na base do coletor solar.

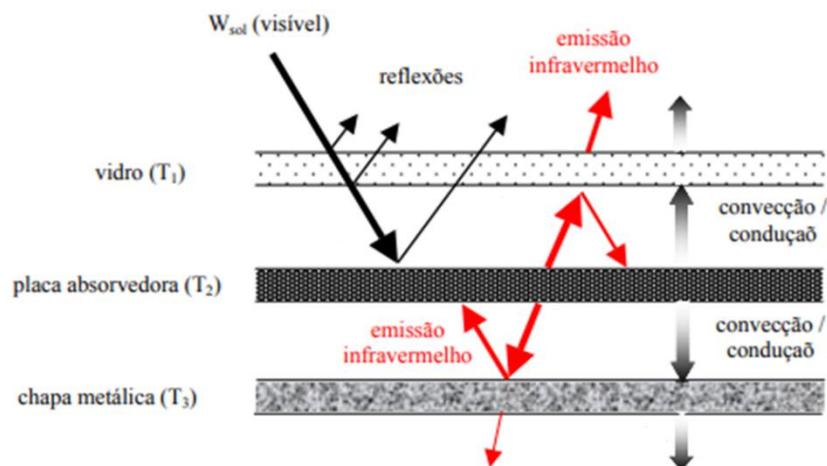


Figura 6 – Trocas de calor por radiação, convecção e condução em um coletor solar plano (corte transversal).

Fonte: Adaptado de David et al. (2007).

Além do aproveitamento da radiação solar para o aquecimento de água, pode ser produzida energia elétrica em usinas solares térmicas, que captam e concentram calor para aquecer um fluido e é transportado até uma central geradora para produzir vapor e acionar uma turbina acoplada a um gerador elétrico (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Existem alguns tipos de concentradores solares usados em usinas solares térmicas. O primeiro tipo é o coletor de calha parabólica ou cilindro-parabólico, baseado em espelhos côncavos que refletem os raios solares e concentram o calor em uma tubulação, operando tipicamente em temperaturas de 100 °C a 400 °C.

O segundo tipo é o coletor Fresnel, formado por várias tiras planas de espelhos ou levemente curvadas que concentram a radiação em um foco.

O terceiro tipo é o disco parabólico, que possui foco pontual onde é instalado uma cápsula térmica, e trabalha à altas taxas de concentração, operando em temperaturas superiores à 400 °C, pois é capaz de acompanhar o movimento do sol do nascer até este se pôr.

O quarto tipo é a torre de concentração, que consiste de uma torre que possui um receptor central (cápsula) em seu topo que recebe a radiação refletida por uma série de espelhos geralmente planos distribuídos ao longo do campo de concentração, também proporcionando temperaturas acima de 400 °C (VILLALVA; GAZOLI, 2012; KALOGIROU, 2009; GOLDEMBERG; LUCON, 2011).

Os quatro tipos de concentradores estão ilustrados na Figura 7.

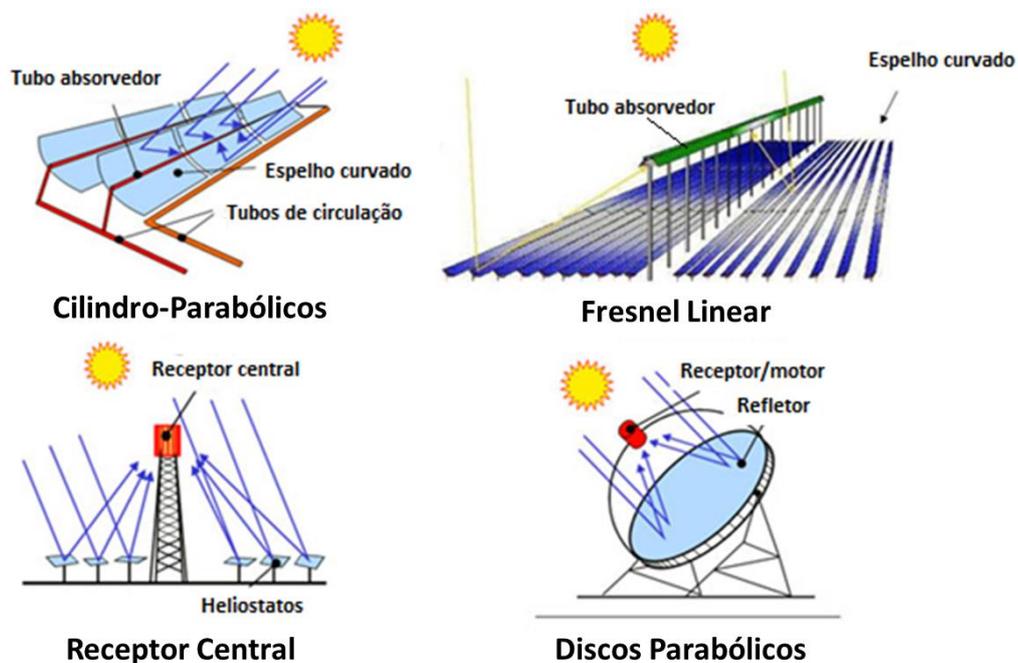


Figura 7 – Principais tipos de concentradores solares.
 Fonte: Adaptado de De Madrid (2009).

3.5 Características e Tipos de Superfícies Seletivas

Os coletores solares de aquecimento de água mais eficientes utilizam as chamadas superfícies seletivas, que absorvem a radiação solar e a convertem em calor (SADE, et al., 2008). As propriedades ópticas dessas superfícies proporcionam elevada absorção do espectro solar, maximizando a parte da energia solar que é transformada em calor, além de baixa emissão térmica, que suprime as perdas de radiação do espectro infravermelho, como resultado da seletividade espectral (SERAPHIN, 1979). O trabalho de Tabor (1955) deu início às pesquisas sobre superfícies seletivas, buscando uma superfície que apresentasse elevada absorção da radiação solar e baixa emissão de radiação infravermelha.

Conforme observado por Gomes (2001), a idealidade exige uma transição abrupta entre as regiões de alta e baixa reflectância. Assim, uma superfície seletiva ideal apresenta o comportamento óptico ilustrado na Figura 8, usando como referência um corpo negro à temperatura de 300 °C (MARTINS, 2010):

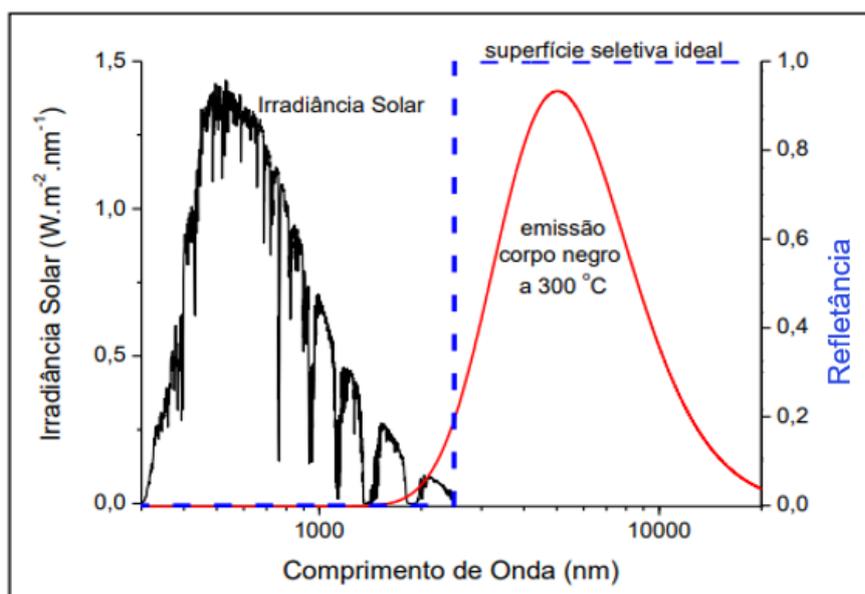


Figura 8 – Comportamento de uma superfície seletiva ideal.
 Fonte: Martins (2010).

No caso de aplicações voltadas para a energia solar, faz-se necessário que essas superfícies apresentem uma alta absorvância à radiação solar na região do visível de alta intensidade e na região do infravermelho próximo, isto é, na região de 0,25 μm a 2,5 μm , bem como, uma baixa emissividade de radiação térmica no infravermelho (comprimento de onda maior ou igual a 2,5 μm) (SERAPHIN, 1979). Isso se deve ao fato de a emissão de radiação estar relacionada com a temperatura de operação dessas superfícies. Tendo em vista que a temperatura de operação de coletores solares está na faixa entre 100°C a 1000°C, a emissão de radiação ocorrerá na faixa de comprimento de onda correspondente ao infravermelho (SILVA NETO, 2017). Assim, a eficiência térmica dos coletores solares é aumentada quando essa perda de calor por emissão de radiação é reduzida.

Uma superfície é dita seletiva quando a absorvância apresenta valor maior que 85% e a emissividade valor menor que 15% para a faixa de temperatura em que a superfície emita radiação (MADHUKESHWARA; PRAKASH, 2012). A eficiência das superfícies seletivas é determinada pelo parâmetro chamado de seletividade, calculado pela razão entre a absorvância na faixa de comprimento de onda da luz visível e a emissividade na faixa do infravermelho, conforme a Equação 24 (MARTINS, 2010):

$$sel = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad (24)$$

De acordo com Kennedy (2002), as superfícies seletivas são divididas em seis tipos: intrínsecos, absorvedores sobrepostos de semicondutor sobre metal, absorvedores multicamadas, revestimentos tipo compósitos metal-dielétricos (*Cermet*), superfícies texturizadas e absorvedor tipo corpo negro.

3.5.1 Absorvedores Intrínsecos

Neste tipo de superfície seletiva ilustrada na Figura 9, é usado um material com propriedades intrínsecas para obter a seletividade espectral. São estruturalmente mais estáveis do que configurações em multicamadas, porém apresentam menor eficiência óptica. Incluem materiais como o tungstênio (W) metálico, molibdênio (Mo) dopado com MoO_3 , silício (Si) dopado com boro (B), SnO_2 , entre outros. Todavia, os metais de transição e os semicondutores precisam ser modificados para serem utilizados como absorvedores intrínsecos, pois nenhum material encontrado na natureza apresenta propriedades seletivas solares intrinsecamente ideais (KENNEDY, 2002).



Figura 9 – Superfície seletiva do tipo absorvedor intrínseco.
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Uma camada anti-refletiva de materiais como SiO , SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nd_2O_3 , MgO , MgF_2 e SrF_2 ou duas camadas finas de dois materiais com índices de refração diferentes podem ser aplicados para obter as propriedades necessárias (KENNEDY, 2002).

3.5.2 Absorvedores Sobrepostos de Semicondutor sobre Metal

Os revestimentos absorvedores sobrepostos de semicondutor sobre metal, ou absorvedor-refletor acoplados, absorvem a radiação de curto comprimento de onda devido ao *band gap* do material semicondutor (de aproximadamente 0,5 eV a 1,26 eV), e uma camada de metal proporciona baixa emissão térmica. Devido aos altos índices de refração dos semicondutores, necessita-se de uma camada fina de semicondutor de alta porosidade

ou da aplicação de uma camada anti-refletiva no intuito de reduzir perdas por reflectância, como observado na Figura 10 (KENNEDY, 2002).



Figura 10 – Superfície seletiva do tipo absorvedor sobreposto sobre metal.
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Os fótons de comprimento de onda curtos que são absorvidos apresentam alta energia, superior à transição do semicondutor, levando à transferência dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Enquanto isso, os fótons não absorvidos de menor energia são transmitidos à camada de metal (TEIXEIRA, 2001).

3.5.3 Absorvedores Multicamadas

Absorvedores multicamadas absorvem a luz através de várias reflexões entre as camadas. Essa reflexões passam pela camada dielétrica na base inferior, sendo separada de uma segunda camada dielétrica (que reduz a reflectância na região do visível) por uma camada refletora de metal semitransparente, que possui alta capacidade de refletir a radiação infravermelha e um pouco menos na região do visível. Outra camada de metal semitransparente é adicionada sobre a segunda camada dielétrica para reduzir ainda mais a reflectância na região do visível. Por fim, uma terceira camada dielétrica é aplicada no topo das camadas empilhadas, para aumentar a absorção da radiação no espectro visível e ampliar a região de alta absorção (KENNEDY, 2002). Essa configuração está representada na Figura 11.

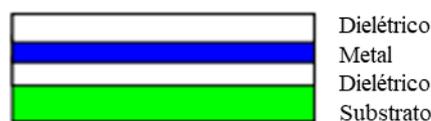


Figura 11 – Superfície seletiva do tipo multicamadas.
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Metais tipicamente utilizados são o molibdênio, prata, cobre, níquel, e outros, enquanto Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZnS , entre outros, são usados na camada dielétrica para aplicações de alta temperatura (KENNEDY, 2002).

Vale salientar que faz-se necessário o controle rigoroso das espessuras das camadas de materiais depositados, para que a segunda interface consiga refletir a radiação que percorrerá precisamente metade do seu comprimento de onda, se cancelando com a radiação refletida pela primeira interface através de interferências destrutivas (MARTINS, 2010).

3.5.4 Revestimentos Tipo Compósitos de Metal-Dielétricos (*Cermet*)

O revestimento tipo composto metal-dielétricos é composto por um material dielétrico ou cerâmico contendo partículas finas de metal. Trata-se de um filme altamente absorvedor na região do espectro solar, e são transparentes à radiação infravermelha. A deposição desse filme sobre um substrato de alta reflexão resulta em uma superfície com alta absorção solar e baixa emissão térmica.

A camada de *Cermet* pode apresentar o teor de metal na matriz tanto de maneira uniforme quanto graduada. Essas e outras variáveis, como escolha dos constituintes, espessura do revestimento, concentração, tamanho, forma e orientação das partículas, influenciarão na seletividade do filme (KENNEDY, 2002; GRANQVIST, 1991). Esse tipo de revestimento está representado na Figura 12.

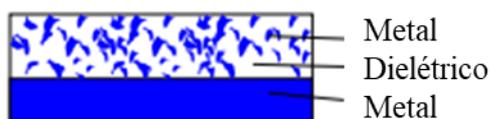


Figura 12 – Superfície seletiva do tipo *Cermet*.
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

São comumente utilizados nesse tipo de superfície seletiva os metais Ni, Cr, Cu e Ag e os materiais cerâmicos Al_2O_3 , SiO_2 , e NiO (SADE, 2011). Wang et al. (2011) obteve superfícies seletivas na configuração Mo/Mo- SiO_2 / SiO_2 com elevada absorptância (0,95) e baixa emissividade (0,097 na temperatura de 353 K).

3.5.5 Superfícies Texturizadas

Nas superfícies texturizadas realiza-se o aprisionamento óptico da radiação solar, de modo que absorvem essa radiação. Ocorrem múltiplas reflexões em microestruturas tipo agulha, denticadas ou porosas, produzindo alta absorção solar (Figura 13). Dessa maneira, o ajuste da rugosidade do superfície pode proporcionar as propriedades seletivas desejadas (KENNEDY, 2002).

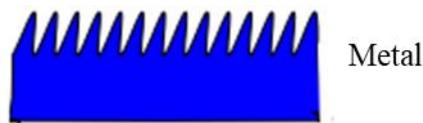


Figura 13 – Superfície seletiva do tipo texturizada.
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

Como observado por Sade (2011), algumas superfícies texturizadas incluem o Al_3Ni , CuO-Cu e $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$.

3.5.6 Absorvedor Tipo Corpo Negro

O absorvedor tipo corpo negro consiste de uma camada de semiconductor altamente dopado sobre um absorvedor, geralmente usado em aplicações de baixa temperatura. Pode ser empregado o flúor ou antimônio dopado com SnO_2 , estanho dopado com In_2SO_3 e alumínio dopado com ZnO , conforme Figura 14 (KENNEDY, 2002).



Figura 14 – Superfície seletiva do tipo corpo negro.
Fonte: Adaptado de Kennedy (2002).

3.6 Técnicas de Deposição de Filmes Absorvedores Seletivos

A superfície absorvedora seletiva é o principal componente do coletor solar, pois é responsável pela conversão da radiação incidente em energia térmica. Algumas superfícies seletivas, apesar de bom desempenho de conversão térmica, apresentam alguns problemas

como a durabilidade, a resistência à umidade, adesão ao substrato, riscamento e o custo da técnica de deposição (SADE et al., 2008). A redução dos custos de produção dos coletores solares é fundamental para que estes se tornem mais aceitáveis e difundidos no mercado. Nesse sentido, percebe-se que a técnica de deposição empregada na obtenção de filmes absorvedores seletivos tem papel crucial tanto nas características finais da superfície produzida e quanto no custo de produção.

Esse processo deposição dos filmes apresenta diferentes classificações. No caso da deposição de filmes finos sem reação do meio com o substrato, existem uma subdivisão em três grupos: deposição química a partir da fase vapor (CVD), deposição a partir de líquidos (LPD) e deposição física a partir da fase vapor (PVD). No primeiro caso, os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato. No segundo caso, a espécie (na forma líquida) é gotejada e centrifugada sobre o substrato. No terceiro caso as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte através da temperatura (deposição por evaporação) ou através de impacto de íons (via *Sputtering*) em ambiente à baixa pressão, condensando-se no substrato (TATSCH, 2006).

No processo CVD são utilizados gases como precursores que reagem quando energia é aplicada, produzindo o filme sobre o substrato. Os produtos da reação devem ser voláteis para serem eliminados da câmara de deposição pelo sistema de bombeamento (BONTEMPO, 2012).

As técnicas LPD incluem a *Spin-coating* e *Dip-coating*. Na técnica *Spin-coating* o material líquido é gotejado sobre o substrato a ser depositado, que posteriormente é centrifugado com o intuito de uniformizar o filme. Enquanto isso, na *Dip-coating* o substrato é imerso no líquido e retirado do mesmo à uma taxa constante responsável pela espessura final do filme produzido (BONTEMPO, 2012).

Incluída na categoria de técnicas de deposição PVD, a deposição por evaporação acontece em alto nível de vácuo, com o aquecimento do material a ser depositado até a temperatura de evaporação, dessa maneira a deposição ocorre em todas as direções e de forma rápida (BONTEMPO, 2012). A técnica de *Sputtering*, que é a técnica empregada no desenvolvimento deste trabalho e também se enquadra no grupo PVD, será descrita com mais detalhes na subseção seguinte.

3.6.1 Deposição de Filmes via *Sputtering*

A técnica de *Sputtering* é utilizada na produção de filmes finos em escala industrial, e trata-se de uma técnica limpa quando comparada com processos eletroquímicos (MARTINS, 2010). Essa técnica se baseia no bombardeamento de íons na superfície de um alvo, resultando na ejeção de átomos do alvo espalhados em todas as direções. São produzidos filmes uniformes devido ao espalhamento que é distribuído esfericamente a partir de um único ponto do alvo. O sistema emprega uma câmara de vácuo, com pressões tipicamente entre 10^{-3} e 10^{-8} Torr (BONTEMPO, 2012; CHAPMAN, 1980).

A utilização dessa técnica apresenta inúmeras vantagens, como a deposição de filmes a partir de alvos compostos, homogeneidade de espessura da camada depositada, excelente aderência ao substrato, e possibilidade de deposição de praticamente qualquer tipo de material (SILVA, 2000).

Podem ocorrer fenômenos físicos e reações químicas devido a interação dos átomos, íons e moléculas, dependendo especialmente da energia cinética dessas partículas. Essas partículas serão preferencialmente retroespalhadas se interagirem com a superfície de um sólido com energias inferiores a 5 eV, ou penetram no material (implantação iônica) se apresentarem energia maior que 10 keV. Também pode ocorrer o deslocamento dos átomos da rede para novas posições devido à transferência de energia, isto é, um efeito em cascata de transferência de momento que pode ocasionar a ejeção de um átomo da rede (*Sputtering*) (FERNANDES, 2014).

O fenômeno de *Sputtering* acontece quando é aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos contidos no ambiente com gás inerte (geralmente argônio) à baixa pressão. Essa ddp é a responsável pela aceleração dos elétrons livres do argônio através do campo elétrico e pela colisão dos átomos do próprio gás, causando sua ionização e uma consequente descarga luminescente. No *Sputtering* convencional, conecta-se o alvo ao polo negativo (cátodo) de uma fonte de corrente contínua de alta tensão, enquanto os íons gerados na descarga luminescente são acelerados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo de polaridade oposta em relação à carga do íon, produzindo corrente elétrica. Os átomos são arrancados da superfície do alvo sólido pelos íons através da transferência de momento linear na colisão do íon positivo com os átomos na superfície do alvo (ELEUTERIO FILHO, 1991). O processo está esquematizado na Figura 15.

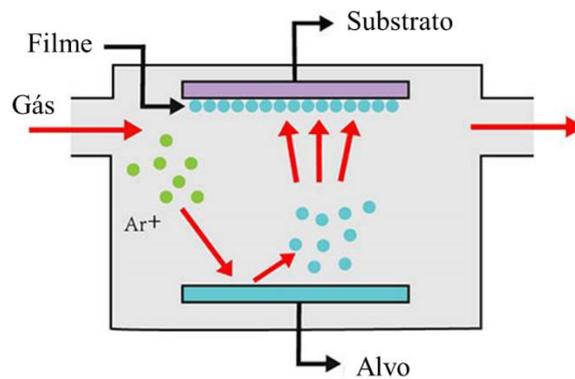


Figura 15 – Sistema de deposição por *sputtering*.
 Fonte: Adaptado de Stanford Advanced Materials (2020).

Na deposição por *Sputtering* do tipo RF, é empregada uma fonte de rádio frequência, onde o cátodo é conectado à uma fonte de corrente alternada em alta frequência que alterna a polarização do alvo, isto é, quando o alvo está polarizado negativamente, os íons positivos são atraídos em direção, carregando-o positivamente, e no meio ciclo seguinte o alvo é polarizado positivamente, o que atrai os elétrons e neutraliza o alvo. Além disso, esse sistema possibilita trabalhar com alvos eletricamente isolantes (ELEUTERIO FILHO, 1991).

No *Magnetron Sputtering*, são colocados ímãs permanentes próximos ao alvo com o intuito de aprisionar os elétrons secundários em uma região próxima à superfície do cátodo para aumentar a taxa de ionização do plasma e consequentemente a quantidade de átomos ejetados do alvo. A associação do sistema *Magnetron* com o sistema de alta frequência denominado *RF-Magnetron Sputtering* apresenta características como baixas perdas de íons e elétrons para a parede da câmara, taxas de deposição muito maiores do que no *Sputtering* convencional, possibilidade de deposição de filmes sobre materiais sensíveis a altas temperaturas, os átomos ejetados podem atingir o substrato sem colisão pelo caminho e pode-se trabalhar com alvos condutores (metais) ou isolantes (óxidos) (SILVA, 2000).

3.7 A Natureza do Material e a Absorção e Emissão de Fótons

Os materiais podem ser classificados em relação à sua capacidade de condução de elétrons como condutores, semicondutores e isolantes. Dependendo do material, os elétrons mais externos no átomo, conhecidos como elétrons de valência, estão fracamente ligados ao núcleo. O agrupamento de um grande número de átomos formam o sólido, onde os elétrons de valência sofrem uma perturbação dos átomos vizinhos, movimentando-se livremente pelo

sólido como resultado dessa interação. Nesse sólido, os níveis de energia sobrepõem-se em uma estrutura de bandas, onde os níveis de energia permitidos em cada átomo ou molécula de rede se agrupam em grandes conjuntos de níveis de energia pouco espaçados (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; BARROS, 2018).

A Teoria de Bandas de Energia define que os sólidos possuem duas bandas de energia, conhecidas como banda de valência e banda de condução. À temperatura de 0 K, a banda de valência encontra-se ocupada até o seu último nível, no qual os elétrons estão ligados à rede cristalina, enquanto na banda de condução os elétrons podem se movimentar livremente pelo material. Entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução não existem níveis possíveis a serem preenchidos por elétrons, tratando-se então de uma banda de energia proibida. A largura dessa banda proibida define a diferença entre um material condutor e um material isolante. No caso de materiais semicondutores, o comportamento é similar aos isolantes à 0 K, sendo a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, porém a largura de banda é mais estreita nos semicondutores do que em materiais não-condutores. Assim, define-se o *Band Gap* como a quantidade de energia necessária para a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; BARROS, 2018).

Vale salientar que nos materiais condutores não há uma separação bem definida entre a banda de valência e a banda de condução, sendo possível que a banda de condução esteja parcialmente ocupada por elétrons ou sobreposta à banda de valência. Sendo assim, os elétrons que ocupam parcialmente a banda de condução ou os elétrons sobrepostos na banda de valência movimentam-se com facilidade pela rede (BARROS, 2018).

É importante também destacar o conceito de energia de Fermi, que refere-se à quantidade correspondente ao máximo nível energético de ocupação dos estados eletrônicos à 0 K. A energia de Fermi se localiza dentro da banda de condução em materiais condutores, e dentro do *Band Gap* nos semicondutores e isolantes (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; BARROS, 2018).

A Figura 16 esquematiza os níveis energéticos dos átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes, indicando os estados vazios e ocupados nas bandas de valência e de condução, bem como o *Band Gap* (E_g) e a energia de Fermi (E_F) desses materiais, conforme conceitos já definidos.

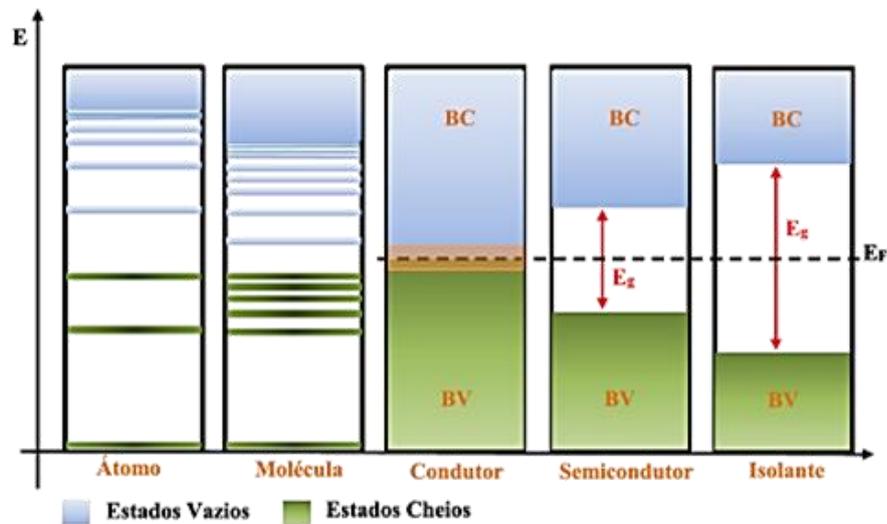


Figura 16 – Níveis energéticos de átomos, moléculas, condutores, semicondutores e isolantes.

Fonte: Barros (2018).

Nesse sentido, as bandas de energia determinam as propriedades ópticas dos sólidos cristalinos. Os materiais condutores e não-condutores apresentam comportamentos ópticos distintos: isolantes (não-condutores) tendem a ser transparentes e refletem pouco para fótons com energias menores que o *gap*, enquanto os metais (condutores) tendem a ser altamente absorventes e geralmente refletem entre os comprimentos de onda visível e infravermelho (MODEST, 2013).

Na Figura 17(a) está ilustrado o mecanismo de absorção de fótons em materiais não metálicos, onde um elétron é excitado através do espaçamento entre bandas, e gera um buraco na banda de valência. O fóton tem energia ΔE , maior que a energia do espaçamento entre bandas E_g . Na Figura 17(b) observa-se a emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

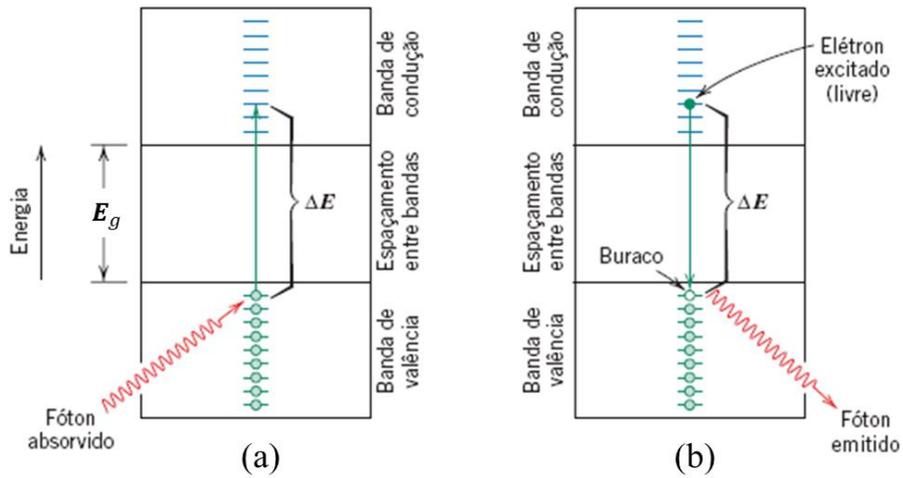


Figura 17 – (a) Absorção e (b) emissão de um fóton em materiais não metálicos.
 Fonte: Adaptado de Callister Jr. e Rethwisch (2016).

Se tratando dos metais, têm-se materiais opacos, uma vez que as radiações incidentes com frequências na faixa do espectro visível excitam os elétrons para estados de energia não ocupados acima da energia de Fermi. Assim, a radiação total incidente no metal é absorvida em uma camada externa muito fina. Todas as frequências da luz visível são absorvidas pelos metais em razão da disponibilidade contínua de estados eletrônicos vazios que permite as transições eletrônicas, como demonstrado na Figura 18(a). A maior parte da radiação absorvida é reemitida a partir da superfície do metal na forma de luz visível com o mesmo comprimento de onda. Uma transição eletrônica acompanhada de uma reemissão está representada na Figura 18(b) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Esse, portanto, é o comportamento dos metais utilizados como revestimentos em coletores solares.

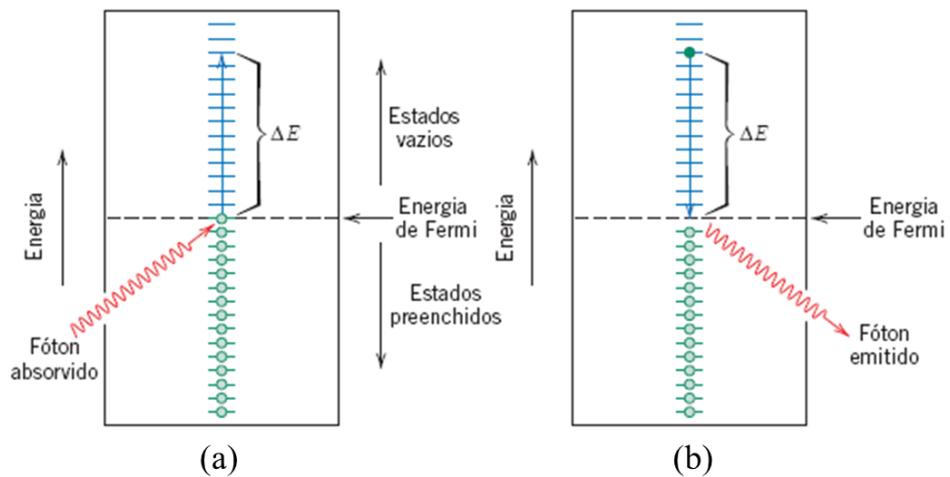


Figura 18 – (a) Absorção de fóton em metais e (b) reemissão de fóton em metais.
 Fonte: Callister Jr. e Rethwisch (2016).

Quanto aos materiais semicondutores, onde existe o espaçamento entre bandas, as transições eletrônicas podem ocorrer em *band gaps* dos tipos direto ou indiretos. Para materiais com *band gaps* diretos, a excitação de elétrons, que ocorre pela transferência de energia de uma fonte externa, resulta na emissão de um fóton com energia igual à energia de *gap* característica do semicondutor após a recombinação do par elétron-buraco. Esses semicondutores caracterizam-se por ter a região de maior energia da banda de valência no mesmo ponto do espaço recíproco ou vetor de onda \vec{k} que a região de menor energia da banda de condução, portanto, como essa diferença é a menor possível, a probabilidade do elétron que está na banda de condução se recombinar com o buraco deixado na banda de valência é máxima (Figura 19(a)) (SILVA, 2010).

Nos materiais com *band gap* indiretos, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem em pontos \vec{k} distintos, assim a energia do fóton deve ser acrescentada à energia de uma vibração intrínseca da rede do material, além da energia de *gap*, e portanto materiais desse tipo apresentam menor probabilidade de recombinação com emissão de um fóton característico do semicondutor. Em suma, a probabilidade de emissão de um fóton no momento da recombinação é menor, uma vez que necessita-se da absorção de um fônon com vetor de onda \vec{q} para suprir a diferença em momento, além da energia de *gap* (Figura 19(b)) (SILVA, 2010).

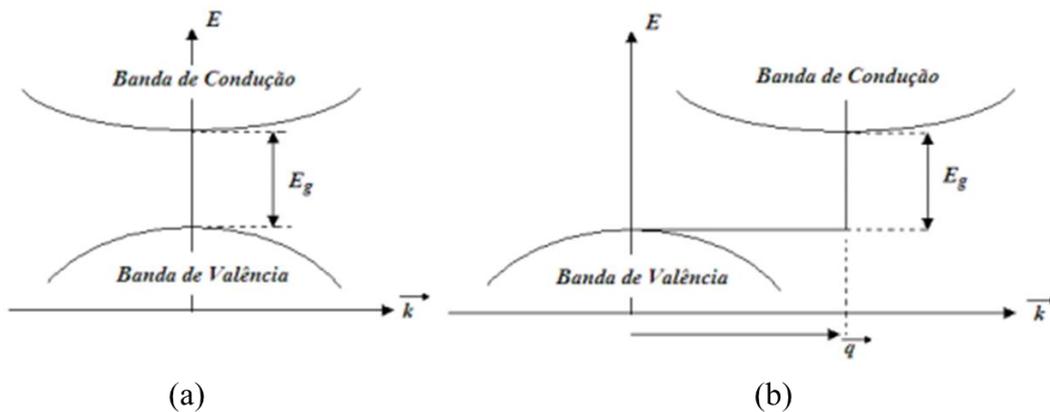


Figura 19 – Transições eletrônicas em semicondutores do tipo (a) *band gap* direto e (b) *band gap* indireto.

Fonte: Silva (2010).

A maioria dos semicondutores têm *band gap* entre 1 e 1,5 eV. No entanto, outros têm esse intervalo de banda de energia mais largo, na faixa de 2 à 4 eV (NOUROZI et al., 2019). A Tabela 1 apresenta os valores de *band gap* encontrados na literatura para alguns semicondutores e isolantes utilizados na obtenção de filmes absorvedores (GARCIA et al.,

2006; SIEMIENIEC et al., 2017; SEM et al., 2020; ARAÚJO et al., 2018; XIAO; GENG, 2011; FILATOVA; KONASHUK, 2015; ABDULLAH et al., 2014; ALMONTASSER et al., 2019; HART et al., 2014; MAHLAMBI et al., 2015).

Tabela 1– *Band gaps* de alguns materiais empregados na composição de filmes absorvedores.

Material	Band Gap (eV)		
Si	1,1		
SiO ₂	8,9		
MoO ₃	2,8		
Si ₃ N ₄	5,1		
ZrO ₂	6,0		
MgO	4,8		
Cr ₂ O ₃	3,0		
ZnS	3,6		
TiO ₂	Rutilo	Anatásio	Bruquita
	3,02	3,23	2,96
Al ₂ O ₃	Amorfa	α	γ
	5,1 – 7,1	8,8	7,0 – 8,7

3.7.1 Método de Tauc e Função de Kubelka-Munk

Uma vez que o *band gap* dos materiais está diretamente relacionado com a sua capacidade de absorção dos fótons, o método conhecido como método de Tauc é amplamente utilizado para determinar a energia de *band gap* (E_g). O método é expresso pela Equação 25:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (25)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptico, h é a constante de Planck, v é a frequência do fóton, E_g é a energia de *band gap*, e A é uma constante de proporcionalidade. O fator n depende da natureza das transições eletrônicas: assume o valor de 1/2 para transições direta e 2 para transições indiretas no *band gap* (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019).

A teoria de P. Kubelka e F. Munk define que os espectros de reflectância podem ser convertidos em espectros de absorção, pela função de Kubelka-Munk $F(R)$, adaptando o método de Tauc (MAKUŁA et al., 2018; JUBU et al., 2020; ESCOBEDO-MORALES et al., 2019):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (26)$$

$$F(R)hv = B(hv - E_g)^n \quad (27)$$

onde R é a reflectância da amostra e B é uma constante de proporcionalidade. A partir dessa função, o valor de E_g pode ser determinado plotando o gráfico $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv e extrapolando a parte reta da curva, sendo v dada pela Equação 1 para cada comprimento de onda. O valor interceptado pela reta extrapolada com o eixo hv corresponde ao valor de E_g .

3.8 Materiais Empregados como Superfície Seletiva

Considerando a configuração de superfícies seletivas em multicamadas, a adição da camada dielétrica externa (anti-refletiva) sobre o revestimento metálico fino reduz as perdas por radiação na região do infravermelho e funciona como um atenuador de reflexão na superfície deste revestimento. A deposição de uma camada anti-refletiva, além de reduzir a reflexão da radiação solar incidente, protege a superfície de degradação por oxidação térmica. A camada de metal depositada deve ter uma espessura apropriada que permita a passagem da radiação nos comprimentos de onda do espectro solar e a reflexão da radiação infravermelha. Geralmente deposita-se uma segunda camada dielétrica sobre a superfície do substrato, anterior à deposição da camada de metal, para reduzir a emissividade e também reduzir as perdas por reflexão na interface entre os dois meios (SILVA NETO, 2017; MARTINS, 2010).

É perceptível que os materiais empregados na obtenção das superfícies seletivas possuem papel fundamental nas propriedades finais obtidas dessas superfícies. A Tabela 2 apresenta alguns dos materiais e técnicas empregados na produção de superfícies seletivas, assim como suas respectivas propriedades ópticas de absorvância e emitância e a estabilidade térmica associada.

Tabela 2 – Materiais e técnicas de fabricação de superfícies seletivas.
Adaptado de Kennedy (2002) e Selvakumar e Barshilia (2012).

Revestimento	Fabricação	Absortância	Emitância (100°C)	Estabilidade Térmica	Fabricante
NiCrO _x	Sputtering	0,8	0,14	<200°C no ar	-
Aço Inoxidável Modificado	Conversão Química	0,62-0,93	0,10	<200°C no ar	SEL, INCO
Níquel Negro (NiS-ZnS)	Eletrodeposição	0,97	0,03-0,10	<200°C no ar	Maxorb
Ge (em pasta de silicone)	Pintura	0,91	0,7	300°C no ar	-
Cobre Negro (BiCu-Cu ₂ O:Cu)	Eletrodeposição	0,97-0,98	0,02	370°C no vácuo e 250°C no ar	-
Cromo Negro (Cr-Cr ₂ O ₃)	Eletrodeposição	0,97	0,09	400°C no vácuo e 350°C no ar	MTI, ChromeCoat, Energie Solaire
Carboneto de Metal (Cr, Fe, Mo, W e outros)	Sputtering	0,76-0,90	0,02-0,06	250-400°C no ar	-
Ni-NiO _x	Sputtering	0,96	0,10	300°C no ar	Sunstrip
Mo-Al ₂ O ₃	Sputtering	0,96	0,16 (a 350°C)	350-500°C no vácuo	Solel
Mo-SiO ₂	Sputtering	0,94	0,13 (a 580°C)	580°C no vácuo	-

Observa-se na Tabela 2 a elevada absorptância, baixa emitância e elevada estabilidade térmica do molibdênio combinado à outros materiais. Kennedy (2002) aponta o Mo e o SiO₂ (camada anti-refletiva) como materiais aplicáveis como superfície seletiva na configuração em multicamadas até elevadas temperatura, sendo esses dois materiais selecionados para aplicação nesta pesquisa em virtude desses altos potenciais de desempenho.

3.8.1 Características do Mo e SiO₂

O molibdênio é um metal de transição, inserido no sexto grupo da tabela periódica, entre o cromo e o tungstênio, com número atômico 42, massa molar 95,94 g/mol, densidade de 10,22 g/cm³ a 20 °C e eletronegatividade 1,8 na escala de Pauling. Possui sete isótopos estáveis de massas 92, 94, 95, 97, 98 e 100, cujas proporções variam de 9,04% (Mo⁹⁴) a 23,78% (Mo⁹⁸). Esse elemento não é encontrado livre na natureza, sendo extraído a partir de minerais, principalmente a molibdenita (MoS₂), além do wulfenita (PbMoO₄), powellita

(CaMoO_4) e molibdita (MoO_3). Na sua forma metálica pura, apresenta coloração branca prateada (SOUZA, 2014; BRAGA, 2013).

A estrutura cristalina do Mo é a cúbica de corpo centrado (CCC), possui raio atômico de 0,136 nm e parâmetro de rede $a = 0,31653$ nm (KURODA, 2015). Outras propriedades importantes do Mo são o seu elevado ponto de fusão, que ocorre em aproximadamente 2610°C , coeficiente de expansão térmica muito inferior ao da maioria dos aços, proporcionando estabilidade dimensional à temperaturas elevadas, e apresenta boa condutividade térmica acompanhando de um baixo calor específico, o que garante que o material não sofra grandes tensões térmicas ao se aquecido e resfriado rapidamente (SOUZA, 2014; BRAGA, 2013).

Quimicamente, o Mo não reage com oxigênio e água na temperatura ambiente, porém começa a sofrer oxidação a partir da temperatura de 400°C . À 600°C em atmosfera oxidante forma-se o trióxido de molibdênio volátil. A partir de 700°C ocorre uma rápida oxidação a partir de vapor de água formando dióxido de molibdênio (SOUZA, 2014; BRAGA, 2013). Assim, em aplicações de baixa e média temperatura o Mo apresenta estabilidade térmica garantida, conforme Tabela 2.

Tratando-se do dióxido de silício, este se classifica como um tipo de silicato, que são materiais compostos principalmente de silício e oxigênio, os elementos mais abundantes na crosta terrestre. O dióxido de silício é considerado o silicato mais simples e pode ser encontrado em seu estado natural em diversas formas. O SiO_2 pode apresentar a forma cristalina, composto por arranjos atômicos ordenados e periódicos, e também a forma não cristalina, com arranjos desordenados, denominados de sólidos amorfos, conforme estruturas representadas na Figura 20 (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

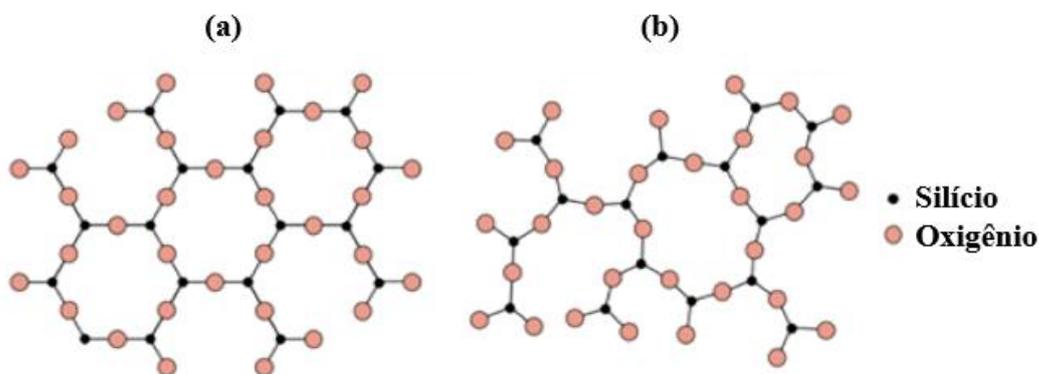


Figura 20 – Estruturas da sílica (a) cristalina e (b) amorfa.
Fonte: Adaptado de Vieira (2020).

Independente da forma como a sílica se apresenta, seja ela cristalina ou amorfa, a unidade estrutural básica é um tetraedro com um átomo de silício no centro com orbitais sp^3 ligado a quatro átomos de oxigênio nos vértices, resultando no íon SiO_4^{-4} . Cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros e, portanto, a dois átomos de Si, o que resulta na relação estequiométrica SiO_2 . Essa estrutura pode ser observada na Figura 21.

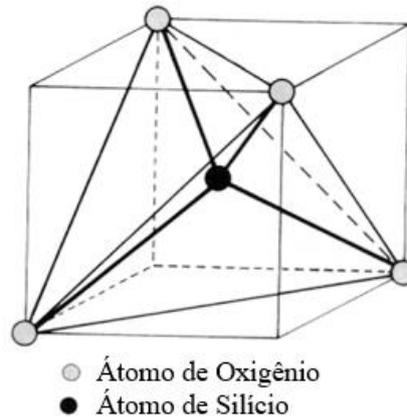


Figura 21 – Unidade básica tetraédrica da sílica.
Fonte: Adaptado de Dallanora (2007).

A sílica cristalina pode ser encontrada na forma de quartzo, tridimita ou cristobalita. Essas sílicas cristalinas apresentam massa específica relativamente baixas (o quartzo tem densidade de $2,65 \text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente). Do ponto de vista óptico, esse material permite a transmissão da luz visível, com um índice de refração de 1,46. As ligações interatômicas Si-O são de caráter covalente, sendo portanto relativamente fortes, resultando em uma temperatura de fusão elevada de $1710 \text{ }^\circ\text{C}$ (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; SILVA et al., 2012; COSTA, 2009; DALLANORA, 2007).

A sílica amorfa apresenta massa molar de $60,1 \text{ g/mol}$, densidade de $2,0$ a $2,3 \text{ g/cm}^3$, uma condutividade térmica baixa de $0,01 \text{ W/cm.K}$, atuando como excelente isolante elétrico, e temperatura de fusão entre 1650 e $1730 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, se trata de um material que se destaca por sua elevada estabilidade térmica e química (MARIANO, 1996; DALLANORA, 2007).

Associando as características descritas do molibdênio e dióxido de silício à aplicação como superfície seletiva em coletores solares, estas serão submetidas a sucessivos processos de aquecimento e resfriamento, portanto, a resistência mecânica e a baixa expansão térmica atribuídas ao Mo o tornam atraente para tal aplicação. A elevada estabilidade térmica do Mo e do SiO_2 são também fatores fundamentais. Em conjunto, os dois materiais podem fornecer

uma superfície seletiva de alto desempenho para o aproveitamento térmico da radiação solar através dos mecanismos abordados no tópico 3.5.3, por meio de espessuras e configurações adequadas das camadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho envolve as quatro etapas principais de escolha do material para a produção dos filmes absorvedores, dos tratamentos superficiais dos substratos, da técnica e dos parâmetros de deposição e a caracterização desses filmes, afim de investigar suas características ópticas, morfológicas e microestruturais. Essas etapas estão esquematizadas na Figura 22.

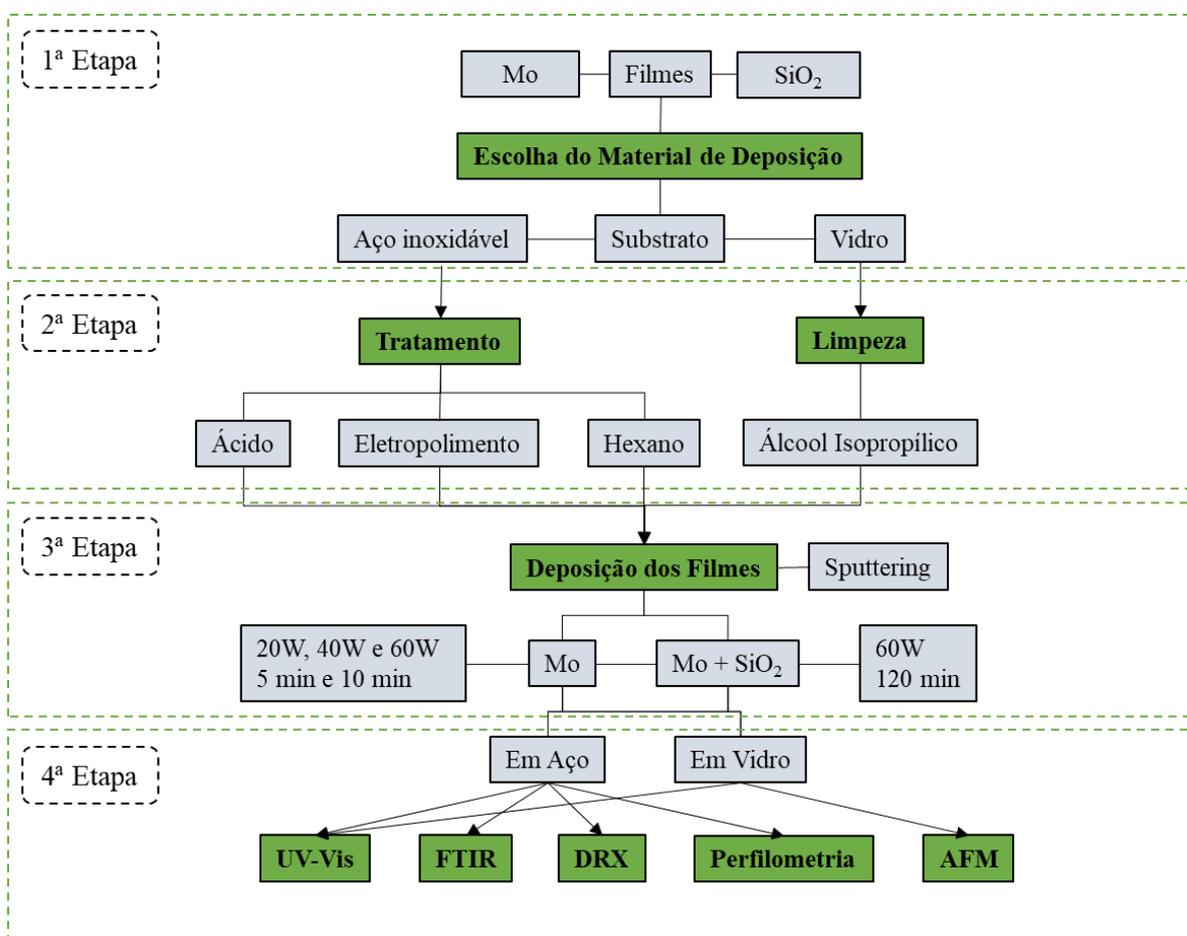


Figura 22 – Etapas do processo experimental.
Fonte: Autora (2021).

4.1 Escolha do Material de Deposição – 1ª Etapa

Foram pospostas duas configurações de filmes: filmes depositados com apenas uma camada de Mo e filmes de Mo/SiO₂. Essa segunda configuração consiste de uma camada de Mo recoberta por uma camada de SiO₂, tratando-se portanto de uma configuração em multicamadas. O intuito da deposição de SiO₂ é a redução da emissividade, além de atenuar as reflexões na superfície do revestimento. O presente estudo dispensou a deposição de mais uma camada de SiO₂ diretamente sobre o substrato de aço, anterior à deposição de Mo, com o objetivo de obter uma configuração simplificada que reduza os custos de produção das superfícies absorvedoras, mas ainda com alta capacidade de absorção de radiação, e redução das perdas por radiação infravermelha pela adição da camada de SiO₂ sobre a camada de molibdênio. O objetivo da deposição de Mo é a obtenção de uma camada de metal semitransparente, que permite a passagem da radiação no espectro solar, havendo baixa reflectância na região do visível. O substrato metálico possibilita uma alta reflectância no infravermelho e baixa reflectância no visível. Ambas as configurações de filmes foram depositadas em substratos submetidos aos tratamentos de limpeza com hexano, passivação com ácido cítrico e eletropolimento, como ilustrado na Figura 23. Torna-se possível comparar as duas configurações, avaliando as consequências geradas pela sobreposição das camadas dos dois materiais no que diz respeito à absorção da radiação incidente.

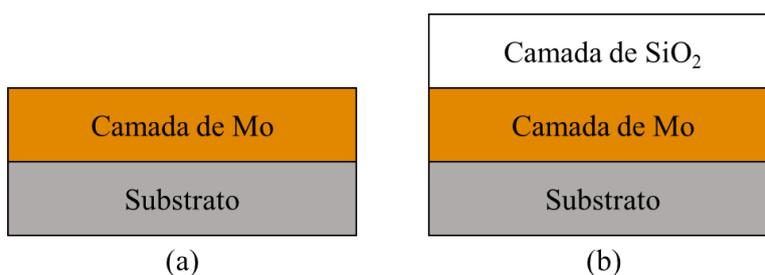


Figura 23 – Configurações adotadas neste trabalho para as camadas depositadas. (a) Substrato revestido por uma camada de Mo e (b) substrato revestido por uma camada de Mo e uma camada de SiO₂.

Fonte: Autora (2021).

A partir dos resultados de absorvâncias obtidos para os filmes depositados em aço, foram selecionados apenas os parâmetros que proporcionaram as maiores absorvâncias nos filmes depositados em substratos de aço tratados para serem depositados em vidro.

4.2 Preparação dos Substratos de Aço – 2ª Etapa

Neste trabalho, buscou-se avaliar a influência de tratamentos superficiais prévios de substratos de aço inoxidável na capacidade de absorção de radiação em filmes absorvedores depositados por *Sputtering*. Kennedy (2002) aborda elevados valores de absorptância em filmes de níquel preto depositados por eletrodeposição em substratos de aço. Silva Neto (2017) observou que a absorptância de filmes depositados em multicamadas utilizando Cr e SiO₂ sobre o aço através da técnica de *Sputtering* apresenta baixa reflectância, inferior à do cobre.

Vale salientar que o aço inoxidável AISI 304 é um aço austenítico, composto por porcentagens em peso de aproximadamente 19% de cromo, 9% de níquel, 2% de manganês, 0,08% de carbono, e a composição restante e predominante é o ferro (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016). Além disso, aços inoxidáveis são ligas altamente resistentes à corrosão em virtude da presença do cromo em sua constituição, que é responsável pela formação de uma fina camada de óxido na superfície do substrato (ANTUNES, 2006).

Assim, foram utilizados substratos de aço inoxidável AISI 304 com dimensões de 30 x 30 mm na concepção deste trabalho, submetidos aos tratamentos de limpeza no hexano, tratamento químico com ácido e eletropolimento.

4.2.1 Limpeza com Hexano

O hexano foi utilizado como desengordurante e removedor de impurezas da superfície dos substratos de aço, no intuito de otimizar as características finais dos filmes.

Os substratos foram inicialmente limpos em hexano (Dinâmica, Indaiatuba – SP, Brasil), conforme a metodologia de Vilela (1985). Primeiramente foram colocados em um béquer e imersos no hexano (C₆H₁₄) por 15 minutos. Em seguida, os substratos foram submetidos a banho ultrassônico imersos em álcool isopropílico por 10 minutos. Os substratos foram retirados do banho ultrassônico e secos em papel absorvedor.

4.2.2 Tratamento Ácido

Outros substratos foram tratados em uma solução de ácido cítrico, com o objetivo de realizar a passivação química da superfície. Dessa forma, busca-se dissolver o ferro livre da

superfície e formar uma fina camada de óxidos de cromo e níquel, que resulta em uma superfície quimicamente inerte, previne o processo de corrosão e aumenta a resistência do aço. O tratamento químico utilizando ácido cítrico frente à técnica convencional com ácido nítrico apresenta a vantagem da biodegradabilidade (O'LAOIRE et al., 2006). O trabalho de Gaydos (2003) aponta o ácido cítrico como eficaz na passivação de aços inoxidáveis.

Para a realização desse tratamento, 192,13 g de ácido cítrico anidro (Dinâmica, Indaiatuba – SP, Brasil) foi diluído em 250 ml de água destilada, à uma temperatura de 50 °C, por um período de tempo de 10 minutos, baseada na metodologia de Gonçalves (2020). Em seguida, os substratos de aço foram imersos na solução diluída por um período de 30 minutos. Após isso, os substratos foram removidos da solução e submetidos ao banho ultrassônico em água destilada por 15 minutos e por fim secos em papel absorvedor. O processo de tratamento ácido pode ser observado na Figura 24.

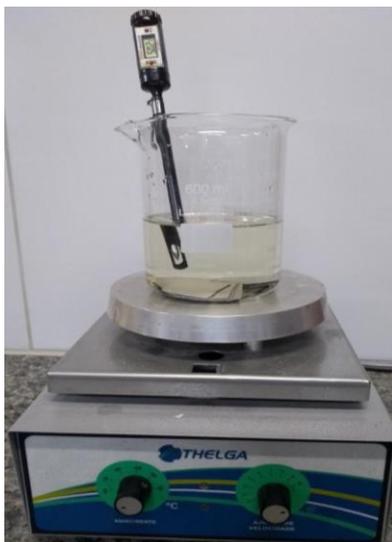


Figura 24 – Tratamento dos substratos com ácido cítrico anidro.
Fonte: Autora (2021).

4.2.3 Eletropolimento

Como define a norma ASTM B374-06 (2011), o eletropolimento é um processo de melhoramento do acabamento da superfície de um metal pela aplicação de uma corrente positiva em uma solução. São utilizadas soluções ácidas cuja aplicação de uma corrente ou potencial anódico resulta no nivelamento, brilho e reflectância devido à redução da rugosidade.

O eletropolimento é realizado em escala comercial, geralmente empregando soluções contendo ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Além disso, o glicerol é utilizado no intuito de melhorar a viscosidade de uma camada formada na superfície do metal (ABBOTT, et al., 2006).

Para o tratamento dos substratos de aço com eletropolimento, foi preparada uma solução contendo ácido fosfórico, ácido sulfúrico e glicerol na proporção de 2:1:1 (150 ml de H_3PO_4 , 75 ml de H_2SO_4 e 75 ml de $C_3H_8O_3$), baseada na metodologia de Lin e Hu (2008). Uma malha de aço inoxidável AISI 304 dimensões de 80 mm x 300 mm foi colocada em um béquer e parcialmente submersa na solução ácida, conectada ao polo negativo de uma fonte de tensão de corrente contínua. Os substratos foram totalmente imersos na solução, envoltos pela malha, e conectados ao polo positivo da fonte de tensão, como exposto na Figura 25.

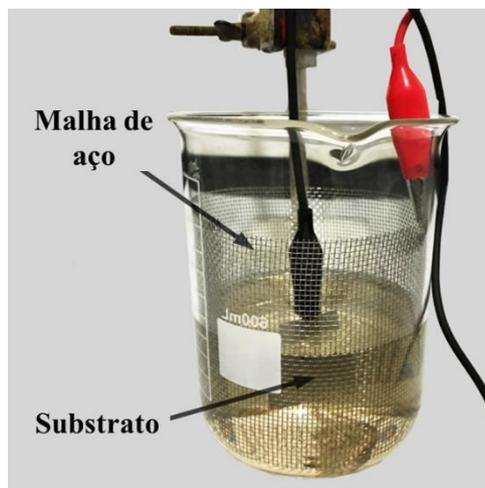


Figura 25 – Processo de eletropolimento.
Fonte: Autora (2021).

Para iniciar o processo foi utilizada uma tensão de 6 V na fonte (Agilent, modelo E3631A). Um substrato de sacrifício foi empregado no primeiro momento para obter a estabilização da corrente, que ocorreu em aproximadamente 1,2 A. Em seguida, os demais substratos passaram, um a um, pelo processo de eletropolimento por um período de 10 minutos, depois foram limpos em água destilada e secos em papel absorvedor. Por fim, os substratos foram levados ao banho ultrassônico em álcool isopropílico e em seguida secos em ar quente.

4.3 Preparação dos Substratos de Vidro – 2ª Etapa

Foram preparados substratos de vidro de dimensões 25 x 25 mm e 5 x 5 mm, para serem caracterizados após a deposição pela espectrofotometria no UV-Visível e AFM, respectivamente. Na caracterização pela espectrofotometria no UV-Visível o substrato de vidro se faz necessário por permitir a transmissão da radiação, sendo possível medir a transmitância do filme depositado. Na AFM, os substratos de vidro foram utilizados por apresentarem baixa rugosidade, permitindo uma avaliação mais adequada da rugosidade do filme, haja vista que este sofre pouca influência da rugosidade do substrato de baixa rugosidade. Os substratos de vidro foram submersos em álcool isopropílico e submetidos ao banho ultrassônico por 10 minutos. Por fim, foram secos em ar quente.

4.4 Deposição dos Filmes via *Sputtering* – 3ª Etapa

As deposições, da camada absorvedora de molibdênio, foram realizadas pela técnica de *Sputtering* empregando um alvo de Mo comercial com alto grau de pureza (99,97%). A pastilha foi fornecida pela empresa AJA International Inc., e possui 2’’ (50,8 mm) de diâmetro e 0,25’’ (6,35 mm) de espessura. A deposição da camada de anti-refletiva foi também realizada por *Sputtering*, utilizando um alvo comercial de SiO₂ com 99,99% de pureza, 2’’ (50,8 mm) de diâmetro e 0,137’’ (3,5 mm) de espessura, fornecido pela Macashew Tecnologias LTDA.

O sistema *Sputtering* empregado foi o modelo Orion 5, fornecido pela AJA International Inc. (Figura 26).



Figura 26 – Sistema de deposição *Sputtering*. (a) Câmara de deposição e (b) sistema de controle.

Fonte: Autora (2021).

Foi adotada a técnica de “batente”, desenvolvida pelo grupo de pesquisa, que consiste na aplicação de uma fita adesiva em uma das extremidades dos substratos, no intuito de posteriormente determinar a espessura do filme produzido, através de medidas topográficas na região delimitada pela parte depositada e não depositada do substrato após a remoção da fita. Os substratos submetidos aos três tipos de tratamento superficiais antes da deposição dos filmes podem ser observados na Figura 27.

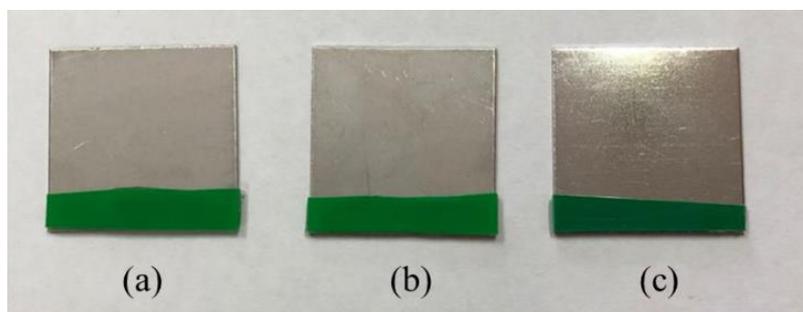


Figura 27 – Substratos tratados e com “batentes” antes da deposição. (a) Substrato limpo no hexano, (b) substrato tratado com ácido cítrico e (c) substrato eletropolido.

Fonte: Autora (2021).

A inicialização do equipamento acontece em algumas etapas padrão. Após a bomba de vácuo atingir o seu funcionamento pleno, a pressão na câmara de vácuo era de 1×10^{-5} Torr ($1,33 \times 10^{-3}$ Pa). Com a abertura do gás (argônio), a pressão foi inferior a aproximadamente 1×10^{-2} Torr (1,33 Pa). A fonte foi ligada para o início da formação do plasma. A pressão foi reajustada para aproximadamente 5×10^{-3} Torr, que foi a pressão empregada no processo de deposição. Finalmente, o equipamento foi alimentado com o valor da potência de trabalho desejada para o início da deposição.

Inicialmente, foi realizado um “*pré-sputtering*” utilizando os alvos de Mo e SiO₂ separadamente, que consiste em iniciar a deposição com os alvos de trabalho na câmara, previamente à deposição definitiva nos substratos, no intuito de remover quaisquer outros compostos que tenham sido formados na superfície dos alvos.

Na deposição definitiva da camada absorvedora para obtenção dos filmes, o alvo de Mo e os substratos de aço inoxidável foram posicionados na câmara de vácuo. Posteriormente foi realizada a deposição da camada de SiO₂ sobre os filmes de Mo. Ambos os processos ocorreram após a inicialização padrão já descrita.

4.4.1 Parâmetros de Deposição

Entre os parâmetros envolvidos no processo de deposição dos filmes absorvedores, dois deles foram variados neste trabalho: o tempo e a potência de deposição. A distância entre o ponto de posicionamento dos substratos até o alvo foi mantida fixa em 10,6 cm. Como relatado por Chelvanathan et al. (2017), fatores como a pressão e a potência determinarão a taxa de deposição. Por consequência, esses fatores, assim como o tempo de deposição, influenciam na espessura final do filme.

De acordo com Landi (2009), as potências tipicamente utilizadas para deposição de metais estão entre 10 e 100 W. Os tempos de deposição foram variados visando a obtenção de espessuras diferentes e determinar aquela que, combinada a uma certa potência, confere as melhores propriedades ópticas ao filme. Esses tempos foram mantidos em intervalos curtos afim de otimizar o processo de produção das superfícies no contexto industrial, pois dessa maneira menos energia é consumida em comparação à processos mais demorados, reduzindo os custos.

Na Tabela 3 podem ser observados as nomenclaturas adotadas em função dos parâmetros de deposição e dos tratamentos adotados na pesquisa para os filmes de molibdênio.

Tabela 3 – Nomenclaturas e parâmetros de deposição dos filmes de molibdênio.

N° da amostra	Nomenclatura	Tratamento Superficial	Deposição de Mo	
			Potência (W)	Tempo (min)
1	AM1	Ácido	20	5
2	AM2		20	10
3	AM3		40	5
4	AM4		40	10
5	AM5		60	5
6	AM6		60	10
7	EM1	Eletropolimento	20	5
8	EM2		20	10
9	EM3		40	5
10	EM4		40	10
11	EM5		60	5
12	EM6		60	10
13	HM1	Hexano	20	5
14	HM2		20	10
15	HM3		40	5
16	HM4		40	10
17	HM5		60	5
18	HM6		60	10

Na Tabela 4 observa-se as nomenclaturas adotadas e os parâmetros empregados na deposição da camada anti-refletiva de SiO₂. Essa camada foi depositada sobre os filmes de molibdênio que foram depositados nas condições descritas na Tabela 3.

Tabela 4 – Nomenclaturas e parâmetros de deposição da camada anti-refletiva de SiO₂.

N° da amostra	Nomenclatura	Tratamento Superficial	Deposição de SiO ₂	
			Potência (W)	Tempo (min)
1	AMS1			
2	AMS2			
3	AMS3	Ácido	60	120
4	AMS4			
5	AMS5			
6	AMS6			
7	EMS1			
8	EMS2			
9	EMS3	Eletropolimento	60	120
10	EMS4			
11	EMS5			
12	EMS6			
13	HMS1			
14	HMS2			
15	HMS3	Hexano	60	120
16	HMS4			
17	HMS5			
18	HMS6			

O trabalho de Silva Neto (2017) utilizou uma camada anti-refletiva de SiO₂ depositadas sobre camadas *Cermet* de Cr-SiO₂. A deposição de SiO₂ ocorreu empregando 200 W de potência. No presente trabalho, foi empregada a potência final de 60 W para a deposição de SiO₂, por um período de tempo de deposição de 2 horas.

Todos os filmes apresentados nas Tabela 3 e 4 foram depositados em triplicatas para cada conjunto de parâmetros de deposições, garantindo um maior nível de confiança estatística dos resultados obtidos.

A Figura 28 exibe a aparência dos filmes absorvedores de Mo depositados sobre os substratos de aço na potência de 60 W e tempo de deposição de 10 minutos em substrato limpo no hexano, tratado com ácido cítrico e eletropolido. A parte superior dos substratos de coloração mais escura nesta figura corresponde à região depositada com Mo, enquanto a parte inferior de colocação mais clara corresponde à parte não depositada devido à utilização da técnica de “batente”, delimitados pela região de transição.

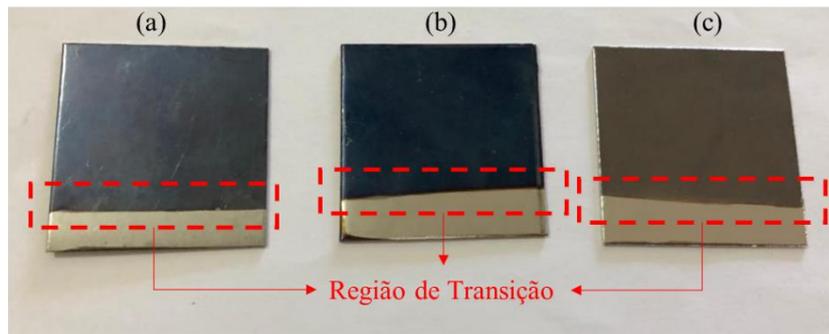


Figura 28 – Substratos depositados com uma camada de molibdênio após tratamento superficial. (a) Substrato limpo no hexano depositado, (b) substrato tratado com ácido cítrico depositado e (c) substrato eletropolido depositado.

Fonte: Autora (2021).

Na Figura 29 observa-se os filmes depositadas em multicamadas de Mo e SiO₂ empregando os substratos submetidos aos tratamentos superficiais previamente à deposição.

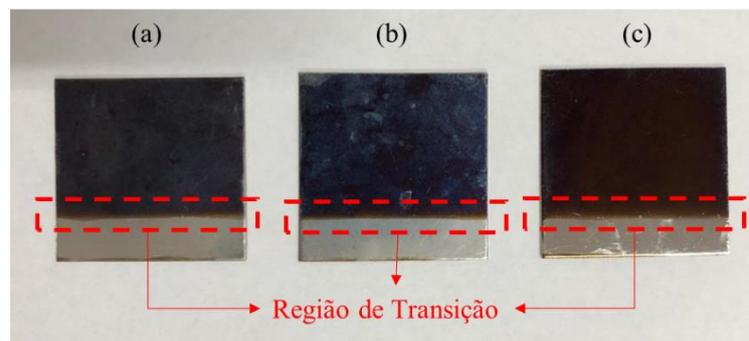


Figura 29 – Substratos depositados com uma camada de molibdênio e recoberto com uma camada de SiO₂ após tratamento superficial. (a) Substrato limpo no hexano depositado, (b) substrato tratado com ácido cítrico depositado e (c) substrato eletropolido depositado.

Fonte: Autora (2021).

4.5 Caracterizações dos Filmes Absorvedores – 4ª Etapa

4.5.1 Espectrofotometria na Região do UV-VIS-NIR

A razão da intensidade de luz refletida I pela a intensidade da luz projetada sobre a amostra I_0 resulta no valor da reflectância:

$$\rho = \frac{I}{I_0} \quad (28)$$

Para a transmitância, tem-se a razão entre a radiação transmitida P e a radiação incidente P_0 :

$$\tau = \frac{P}{P_0} \quad (29)$$

Por meio das Equações 28 e 29 são obtidas as medidas experimentais de reflectância e transmitância das amostras na espectrofotometria na região do UV-Visível. Assim, um filme depositado em substrato de vidro foi inicialmente submetido à caracterização na espectrofotometria no UV-Visível no modo transmitância no espectro de 300 a 1400 nm, para verificar se foi obtido um filme de metal semitransparente, como desejado, uma vez que o substrato de vidro permite a transmissão de radiação.

Quando essa caracterização é realizada no modo reflectância, os resultados obtidos permitem calcular a absorptância das amostras pela Equação 30:

$$\alpha + \tau + \rho = 1 \quad (30)$$

No caso de uma amostra opaca, e que, portanto, não transmite a luz (caso dos filmes depositados em substratos de aço), a absorptância solar espectral α_λ , definida como a absorptância em cada comprimento de onda do espectro analisado, é determinada pela Equação 31, a partir dos valores das reflectâncias espectrais ρ_λ :

$$\alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (31)$$

A absorptância hemisférica total α de cada filme, definida como uma média integrada em relação à direção ao comprimento de onda, é calculada pela Equação 32, onde I_{solar} é a distribuição espectral da irradiância solar:

$$\alpha = \frac{\int_{220}^{1400} \alpha_\lambda I_{solar} d\lambda}{\int_{220}^{1400} I_{solar} d\lambda} \quad (32)$$

Além de permitir a determinação da absorptância, o resultados de reflectância obtidos possibilitou estimar o *band gap* dos filmes através da aplicação do Método de Tauc e da Função de Kubelka-Munk, descritos no a seção 3.7.1.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR/UFPB). Para obter os valores de transmitância e reflectâncias de radiação das amostras, foi utilizado o equipamento Espectrômetro Shimadzu UV-2600, com esfera de integração que amplia a faixa do espectro analisado. O equipamento emite radiação na faixa de comprimento de onda entre 220 a 1400 nm, sendo possível analisar o material em relação à sua capacidade de reflexão da região UV-Vis e parte do Infravermelho Próximo.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho determina a vibração dos átomos quando submetidos à radiação, isto é, a partir dela é determinada a quantidade de radiação que é absorvida por uma substância em função da energia correspondente. A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é o tipo de espectroscopia de infravermelho mais utilizado por ter alta sensibilidade e resolução, podendo ser usada para identificar composições químicas de substâncias (LEITE, 2008).

A técnica FTIR é uma técnica espectroscópica de absorção, que envolve transições moleculares de estados vibracionais e rotacionais de baixa energia. Torna-se possível a identificação de grupos funcionais visto que o número e o tipo de transições relacionam-se com o número e o tipo de ligação que esta contém (TOZETTO, et al., 2007).

Essa técnica foi utilizada na determinação da composição dos filmes depositados em substrato de aço através da análise vibracional das moléculas no modo transmitância em função do número de onda. As análises também foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR/UFPB). O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro IR-Tracer-100, fornecido pela Shimadzu, com acessório de reflectância total atenuada (ATR), no espectro de 600 a 4000 cm^{-1} .

4.5.3 Difração de Raios X

Esta técnica de caracterização é baseada no fenômeno de difração. Um feixe de raios X incide no cristal de átomos regularmente espaçados, e é refletida pelos planos de átomos paralelos. Quando as reflexões produzem interferências construtivas os feixes difratados se formam. Essa interferências construtiva ocorre quando é obedecida a Equação 33, conhecida como Lei de Bragg, onde n deve ser um número inteiro positivo, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado (BLEICHER; SASAKI, 2000):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (33)$$

A difração de raios X (DRX) é, portanto, uma técnica útil para a determinação de estruturas cristalinas a partir da produção de um padrão de difração característico.

Essa caracterização foi realizada nos filmes depositados em substratos de aço tratados e ocorreu no Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE/UFRN), onde utilizou-se o Difrátômetro modelo Mini-Flex II, da fabricante Rigaku, com fonte de radiação de Cu-K α . A análise foi realizada em ângulo de incidência rasante de 1,25°, na faixa de 2 θ de 35° a 80° para os filmes de Mo e de 10° a 80° para os filmes de Mo/SiO₂, com passo de 0,02, incremento de 3°/minuto e fenda de 0,25 mm.

Os resultados foram analisados utilizando o software *X'pert Highscore* (Malvern Panalytical, São Paulo) e a biblioteca de dados *PDF-2 release 2003* (International Centre for Diffraction Data).

4.5.4 Perfilometria Óptica

O parâmetro Ra é um dos principais parâmetros empregados na quantificação de rugosidade, de acordo com a norma ABNT ISO 4287 (2002). Esse parâmetro pode ser definido como um desvio médio aritmético, isto é, trata-se da média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil (y) em relação à linha média no comprimento de medição da amostra (l_m), conforme observado na Figura 30 (CELESTINO, 2015).

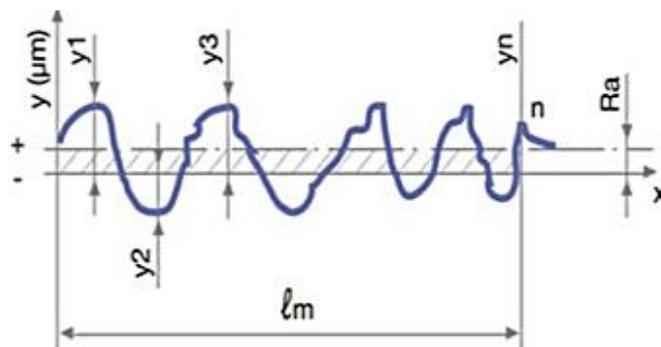


Figura 30 – Perfil de rugosidade Ra.
Fonte: Adaptado de Celestino (2015).

Essa definição resulta na Equação 34 para o cálculo de Ra:

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n} \quad (34)$$

Outros parâmetros destacados na ABNT ISO 4287 (2002) são R_p e R_v , que correspondem à maior altura de pico e maior profundidade de vale ao longo de l_m , respectivamente, ambos calculados em relação à linha média.

A caracterização por perfilometria óptica teve o objetivo de determinar a rugosidade dos filmes produzidos em substratos de aço tratados. O parâmetro R_a foi considerado para a medida da rugosidade das superfícies. Foram realizadas três leituras em pontos distintos de uma mesma amostra para a determinação de uma rugosidade média mais precisa em toda a amostra.

A caracterização por perfilometria óptica ocorreu no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) do Centro de Ciências da Saúde (CCS/UFPB). Foi empregado o Perfilômetro sem contato modelo CCI MP da Taylor Hobson.

4.5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica possibilita a visualização da matéria em escala nanométrica. O princípio de funcionamento dessa técnica depende diretamente da força de interação entre a superfície da amostra e uma ponta localizada na extremidade de uma haste. As imagens geradas pelo microscópio resultam das medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e a ponta que varre a amostra. A AFM permite a quantificação direta de rugosidade das amostras, assim como a medida de espessura em filmes ultra-finos sobre substratos, entre outras funcionalidades (HERRMANN et al., 1997).

A morfologia, rugosidade média e espessura dos filmes depositados em substratos de vidro foram avaliadas através dessa técnica. A caracterização foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia (CT/UFPB), empregando o microscópio modelo SPM-900, da fabricante Shimadzu, no modo sem contato, com uma ponteira de silício (Nano World Innovative Technologies), de dimensões 125 x 30 x 4 μm , constante de força de 42 N/m e frequência de ressonância de 320 kHz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectrofotometria na Região do UV-VIS-NIR

5.1.1 Análise de Absortância

Inicialmente, foi obtido o espectro de transmitância de apenas um filme de Mo puro, depositado em 60 W por 10 minutos em substrato de vidro, na região do espectro de 300 à 1400 nm. O resultado pode ser comparado à curva de transmitância obtida para o substrato de vidro sem deposição na Figura 31.

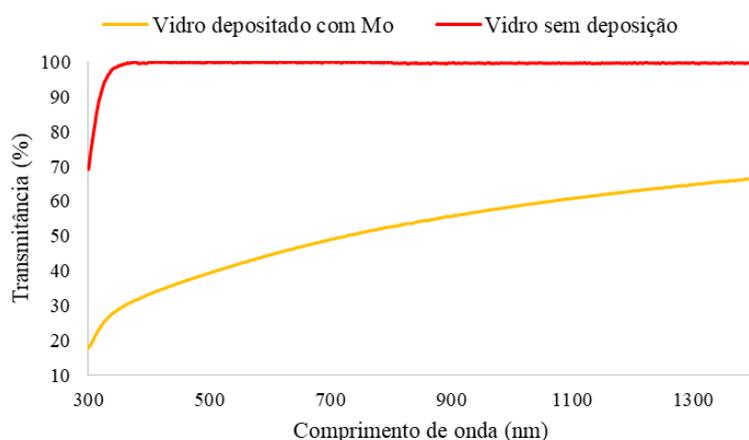


Figura 31 – Espectro de transmitância do filme de Mo depositado em 60 W e 10 minutos em substrato de vidro.

O substrato de vidro sem deposição transmite quase que a totalidade da radiação incidente em praticamente todo o espectro. Quando depositado com molibdênio, a transmitância tem seu valor reduzido ao longo do espectro analisado, porém parte da radiação continua sendo transmitida. Pode ser verificado que realmente foi obtido um filme de molibdênio semitransparente, pois ainda há radiação transmitida. Uma vez que os parâmetros de 60 W e 10 minutos proporcionaram um filme de metal semitransparente, os demais parâmetros utilizados na deposição dos filmes nos substratos de aço também proporcionam filmes com essa característica, já que menos material é depositado em potências e tempos menores.

Após essa verificação, foram obtidos todos os demais filmes e através dessa mesma técnica de caracterização, mediu-se a reflectância dos mesmos, na faixa do espectro de 220 a 1400 nm. A conversão dos resultados de reflectância para absortância, através da Equação

31, permitiu a obtenção das curvas apresentadas a seguir. Os valores de absorvâncias médias consideradas para cada amostra foram calculados pela Equação 32.

Na Figura 32 estão apresentadas as curvas de absorvâncias correspondentes aos filmes de molibdênio depositados nos substratos de aço tratados com ácido cítrico, com as diferentes potências e tempos apresentados na Tabela 3.

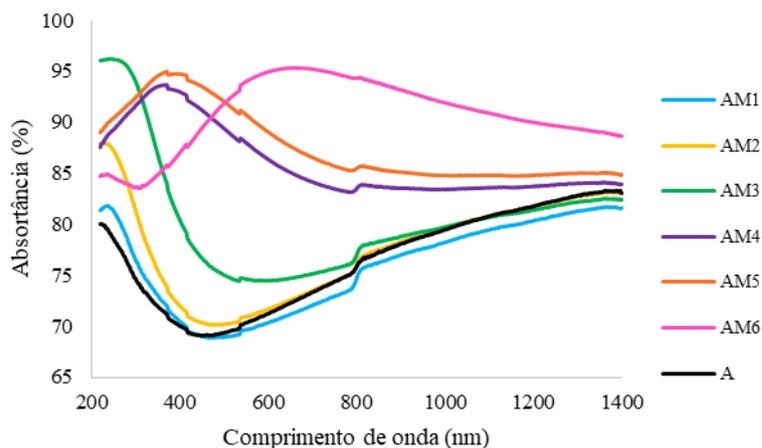


Figura 32 – Espectro de absorvância dos filmes de Mo depositados em substratos de aço tratados com ácido.

A curva “A” é referente a absorvância espectral do substrato de aço tratado com ácido sem a deposição de molibdênio, com absorvância média de 76,55%. Os filmes AM1 e AM2 apresentaram absorvâncias médias inferiores aos substrato sem deposição. A partir de AM3 até AM6 a absorvância dos filmes é maior do que do substrato não depositado. Para esse tipo de tratamento, o filme AM6 foi o que apresentou a maior absorvância média ao longo do espectro (91,54%), que foi depositado na maior potência e no maior tempo, enquanto o filme AM1 apresentou a menor absorvância média (73,63%), depositado na menor potência e no menor tempo, sendo inferior à absorvância média do substrato sem deposição.

A absorvância espectral dos filmes na Figura 32 variou de 68,85% (amostra AM1) entre 400 e 500 nm, a 96,22% (amostra AM3) entre 200 e 300 nm. As amostras depositadas durante mais tempo e em maiores potências apresentam picos de absorção mais próximas na região visível do espectro.

Os filmes cujas absorvâncias foram apresentados na Figura 32 foram submetidos à deposição de uma camada anti-refletiva de SiO₂, conforme Tabela 4. Os resultados das absorvâncias obtidos para estes filmes recobertos por SiO₂ podem ser observados na Figura 33.

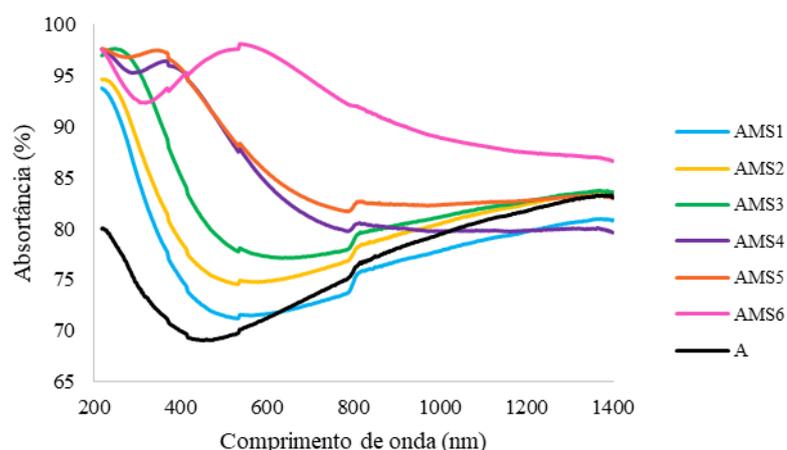


Figura 33 - Espectro de absorvância dos filmes de Mo/SiO₂ depositados em substratos de aço tratados com ácido.

Com exceção dos filmes AM4 e AM5 em relação à AMS4 e AMS5, as demais amostras tratadas com ácido e com deposição de SiO₂ obtiveram maiores absorvâncias médias que os filmes de Mo puro, isto é, a adição da camada de SiO₂ favoreceu a absorvância dos filmes AMS1, AMS2, AMS3 e AMS6 como resultado do aprisionamento mais eficiente da radiação consequente das múltiplas reflexões entre as camadas, entre os quais AMS6 obteve a maior absorvância, com o valor médio de 93,47%, sendo esperado um maior impacto da adição dessa camada na redução da emissividade do conjunto. A absorvância espectral atingiu o valor mínimo em AMS1, assim como no filme de Mo puro, sendo agora de 71,22%, e máximo de 98,15% em AMS6.

Na Figura 34 observa-se o espectro de absorção da radiação dos filmes depositados nos substratos eletropolidos.

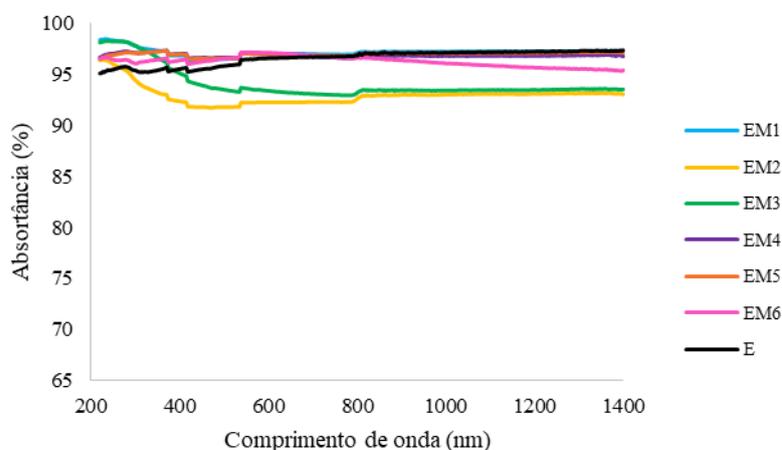


Figura 34 – Espectro de absorvância dos filmes de Mo depositados em substratos de aço tratados com eletropolimento.

A curva “E” representa a absorptância espectral do substrato eletropolidado sem a deposição de molibdênio, cuja absorptância média é elevada (96,65%). As amostras depositadas EM2, EM3 e EM6 obtiveram absorptâncias médias inferiores à do substrato sem deposição. Todos esses filmes apresentaram absorptância média superior aos filmes AM1 à AM6, e como será observado adiante, do que os filmes HM1 à HM6, depositados sob as mesmas condições de potência e tempo. Esses resultados mais satisfatórios da absorptância, proporcionados pelo eletropolimento em comparação aos tratamentos com ácido e com hexano, também foram observados por Gonçalves (2020) na produção de filmes absorvedores à base de cromo por eletrodeposição. Medeiros (2020) verificou que superfícies menos rugosas proporcionam maiores absorções de radiação em filmes de uma única camada à base de cromo, quando analisados pela perfilometria. No presente estudo, o eletropolimento produz superfícies com menores rugosidades, conforme verificado no tópico 5.4, o que pode ter contribuído para as melhores respostas à absorção de radiação do eletropolimento em relação aos tratamentos com ácido e com hexano.

Também é nítido o comportamento muito mais homogêneo ao longo de todo o espectro dos filmes em substratos eletropolidados. A amostra EM1, depositada a 20 W de potência e durante o tempo de 5 minutos, isto é, o menor tempo e a menor potência estabelecidos, apresentou a maior absorptância média entre todas as amostras de Mo puro (97,07%), enquanto a menor absorptância para o eletropolimento é do filme EM2, de 92,66%. No caso da amostra EM1, pode-se observar a obtenção de uma alta absorptância utilizando uma baixa potência e curto intervalo de tempo.

A menor absorptância média ao longo do espectro das amostras eletropolidadas foi a EM2, depositada a 20 W e 10 minutos. O pico máximo de absorção espectral ocorreu na amostra EM1, com 98,5% de absorptância, enquanto a menor absorção espectral foi de 91,76% na amostra EM2.

A Figura 35 contém as absorptâncias obtidas para os filmes de Mo depositados em substratos eletropolidados com adição da camada anti-refletiva.

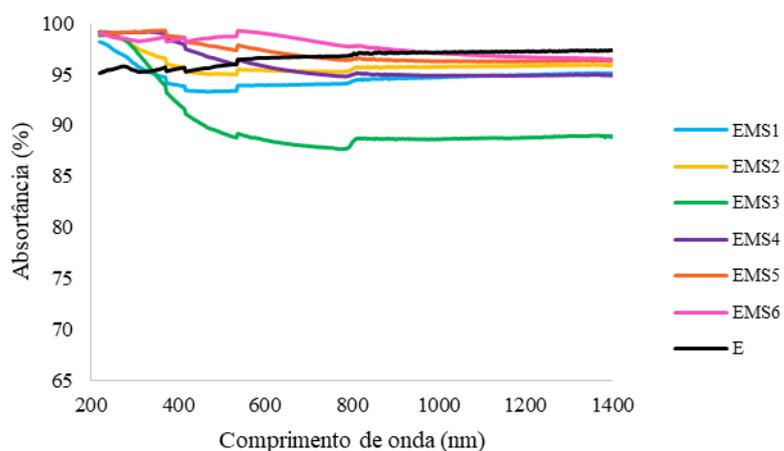


Figura 35 - Espectro de absorção dos filmes de Mo/SiO₂ depositados em substratos de aço tratados com eletropolimento.

A deposição em multicamadas em substrato eletropolido resultou em três filmes com absorções médias superiores (EMS2, EMS5 e EMS6) e três filmes com absorções médias inferiores (EMS1, EMS3 e EMS4) em comparação aos filmes de Mo puro.

Vale salientar ainda que a amostra EMS1 foi a amostra que obteve maior absorção média no espectro analisado entre os filmes de Mo e teve sua capacidade de absorção da radiação reduzida com a adição da camada de SiO₂. Todavia, o filme EMS6, cuja camada de Mo foi depositado durante 10 minutos na potência de 60 W e recoberto com sílica, teve 98,10% de absorção média, sendo a maior entre todos os filmes depositados nos três tipos de tratamentos de substrato.

A amostra EMS2, em comparação com EMS1 que apresentou a menor absorção entre os filmes de Mo puro em substratos eletropolidos, teve sua absorção aumentada para 95,69%, possivelmente pela adição da camada de SiO₂. Na Figura 35, a absorção espectral foi mínima em EMS3 (87,67%) e máxima em EMS5 (99,31%).

Para as amostras depositadas sobre os substratos tratados com hexano, o comportamento da absorção pode ser observado na Figura 36.

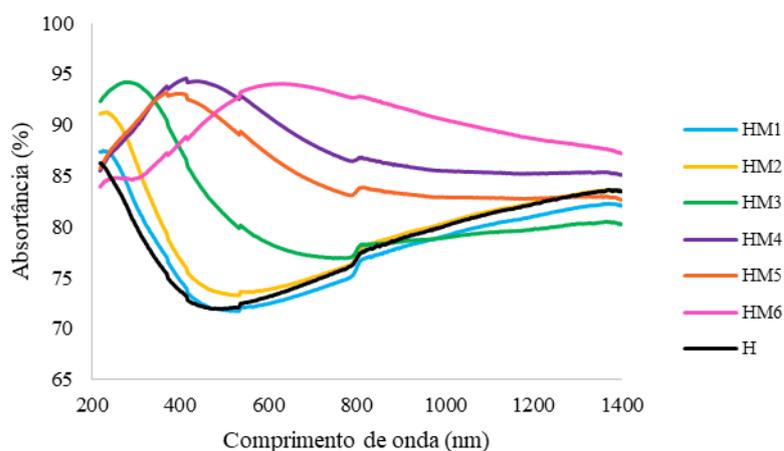


Figura 36 – Espectro de absorvância dos filmes de Mo depositados em substratos de aço tratados com hexano.

A curva “H” é a absorvância espectral do substrato de aço limpo em hexano sem a deposição de molibdênio, onde a absorvância média espectral medida foi de 78,33%. A potência de 20 W combinada aos tempos de 5 e 10 minutos, empregados na deposição de Mo dos substratos tratados com hexano, conferiram aos substratos depositados absorvâncias médias inferiores à do substrato não depositado (amostras HM1 e HM2). A partir dos parâmetros usados na amostra HM3 a absorvância média passa a ser superior em todos os substratos depositados, da mesma forma que ocorre no tratamento com ácido.

Nesse tratamento para os substratos depositados, a menor absorvância espectral foi de 71,75% (amostra HM1), entre 400 e 600 nm. A máxima absorvância espectral foi de 94,59%, do filme HM4, entre 400 e 500 nm.

O filme HM6, depositado por mais tempo e na maior potência, também foi o que apresentou maior absorvância média (90,93%), e a amostra HM1, depositada com a menor potência e o menor tempo, apresentou o menor resultado (75,97%), da mesma forma que acontece no caso do tratamento com ácido. Nas potências de deposição de 20 e 40 W, para todos os tempos de processo (amostras HM1 à HM4), o tratamento com hexano proporciona maiores valores de absorvância média que o tratamento com ácido. Entretanto, na potência de 60 W, para os dois tempos de deposição estabelecidos, o tratamento com ácido passa a proporcionar maior absorvância para as amostras do que os filmes HM5 e HM6.

As absorvâncias dos filmes depositados em substratos tratados com hexano na configuração Mo/SiO₂ são apresentadas na Figura 37.

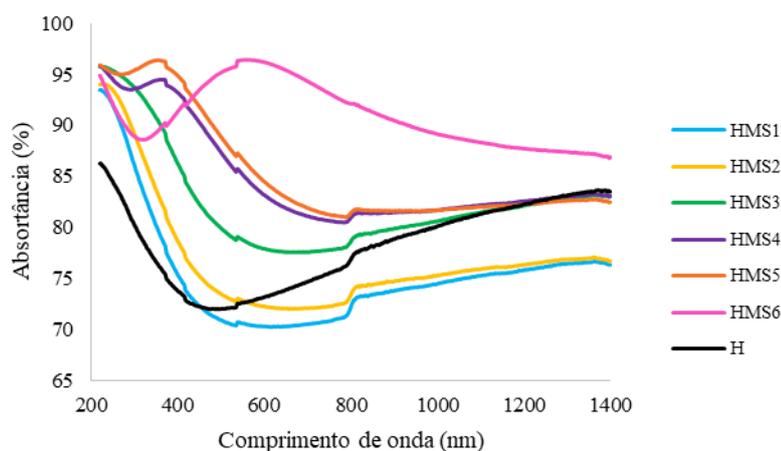


Figura 37 - Espectro de absorvância dos filmes de Mo/SiO₂ depositados em substratos de aço tratados com hexano.

No caso do tratamento dos substratos com hexano, a deposição da camada de SiO₂ reduziu a absorvância média da maioria dos filmes (HSM1, HMS2, HMS4 e HMS5) em relação aos filmes de Mo puro. Portanto, referindo-se à capacidade de absorção de radiação, a adição da camada anti-refletiva se mostra mais adequada nos tratamentos com ácido e com eletropolimento do que no tratamento com hexano. Na Figura 37, a maior absorvância média é de 92,25% do filme HMS6, enquanto a absorvância espectral mínima foi de 70,20% em HMS1 e máxima de 96,43% em HMS6.

De maneira geral, pelos espectros de absorvância dos filmes, observa-se um aumento de absorvância com o aumento do tempo e da potência de deposição dos filmes de Mo puro e de Mo/SiO₂ nos tratamentos com ácido e com hexano. No caso dos filmes depositados em substratos eletropolidos esse padrão não é observado, todavia, nos três tratamentos superficiais, os resultados convergem em relação à potência e ao tempo de deposição que proporcionam aos filmes de Mo as maiores absorvâncias médias quando combinados a uma camada de SiO₂: a potência de 60 W e o tempo de 10 minutos, empregados nos filmes AMS6, EMS6 e HMS6. Além disso, os AMS6, EMS6 e HMS6 obtiveram baixo desvio padrão, evidenciando uma alta capacidade de reprodutibilidade do processo especialmente nessa potência e tempo mais elevados. Esse fato pode ser melhor observado na Figura 38 e na Tabela 5, que permitem comparar as absorvâncias médias de todas as amostras depositadas e seus respectivos desvios padrão.

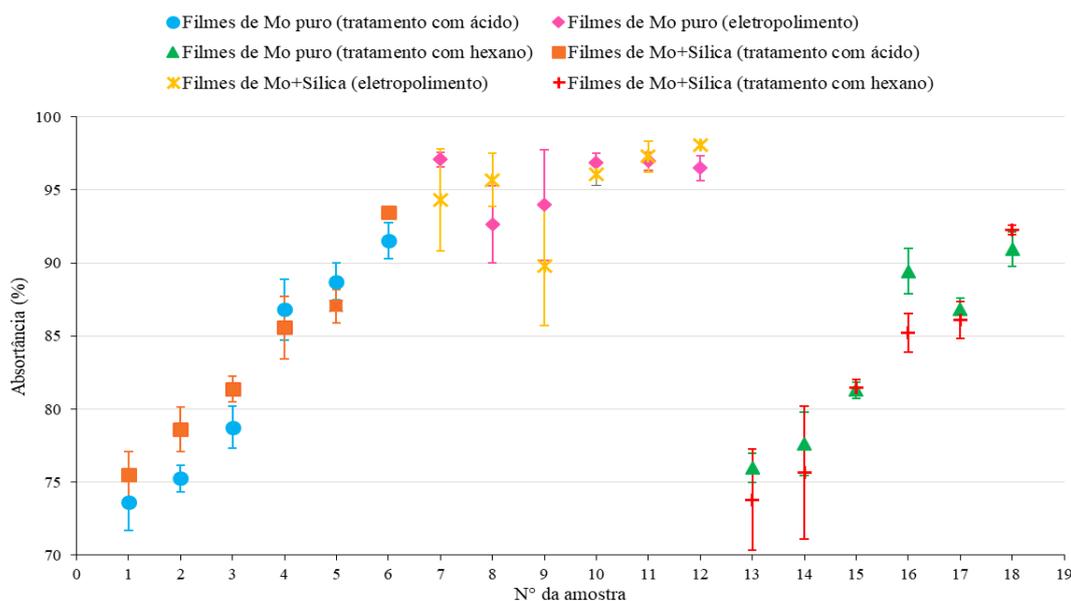


Figura 38 – Absortância média e desvio padrão dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ o depositados sobre substratos de aço tratados com ácido, eletropolimento e hexano.

Na Tabela 5 o valores destacados em negrito tratam-se das maiores absorvâncias médias ($\bar{\alpha}$) obtidas para os filmes de Mo e de Mo/SiO₂ em cada tratamento.

Tabela 5 – Absortâncias médias e desvios padrão dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ depositados em substratos de aço tratados.

Treatamento	Amostra	$\bar{\alpha}$ (%)	Desvio Padrão (%)	Amostra	$\bar{\alpha}$ (%)	Desvio Padrão (%)
Ácido	Substrato	76,55	-	Substrato	76,55	-
	AM1	73,63	1,93	AMS1	75,50	1,59
	AM2	75,26	0,90	AMS2	78,61	1,51
	AM3	78,76	1,43	AMS3	81,38	0,90
	AM4	86,81	2,09	AMS4	85,58	2,12
	AM5	88,74	1,26	AMS5	87,05	1,15
	AM6	91,54	1,25	AMS6	93,47	0,44
Eletropolimento	Substrato	96,65	-	Substrato	96,65	-
	EM1	97,07	0,51	EMS1	94,31	3,50
	EM2	92,66	2,63	EMS2	95,69	1,83
	EM3	93,97	3,76	EMS3	89,79	4,05
	EM4	96,87	0,67	EMS4	96,06	0,77
	EM5	96,96	0,60	EMS5	97,28	1,08
	EM6	96,50	0,85	EMS6	98,10	0,18
Hexano	Substrato	78,33	-	Substrato	78,33	-
	HM1	75,97	1,00	HMS1	73,79	3,46
	HM2	77,63	2,16	HMS2	75,63	4,55
	HM3	81,31	0,55	HMS3	81,48	0,55
	HM4	89,44	1,57	HMS4	85,22	1,30
	HM5	86,84	0,78	HMS5	86,10	1,26
	HM6	90,93	1,16	HMS6	92,25	0,33

Os desvios padrão observados são baixos na maioria das condições de deposição utilizadas, indicativo da alta capacidade de reprodutibilidade da técnica de deposição escolhida.

As amostras depositadas em substrato tratado com ácido apresentaram desvio padrão variando de 0,90% (amostra AM2) a 2,09% (amostra AM4). O filme EM1, que obteve maior absorvância entre os filmes de Mo puro, também apresentou o menor desvio padrão entre esses filmes, de 0,51%, entretanto o maior desvio padrão entre os filmes de Mo puro ocorreu também no tratamento com eletropolimento (amostra EM3), de 3,76%. Nos filmes depositados em substrato tratados com hexano, o desvio padrão variou entre 0,55% e 2,16%, em HM3 e HM2, respectivamente.

Na Tabela 5 é possível avaliar que o tratamento com ácido se mostrou mais eficiente do que o tratamento com hexano nos filmes de configuração em multicamadas de Mo/SiO₂, onde possivelmente a passivação química formou uma fina camada de Cr₂O₃, que em conjunto com a camada anti-refletiva, pode ter proporcionado o aumento da absorvância. O resultado corrobora com Gonçalves et al. (2019), Nunes et al. (2018) e outros, em que a concentração de Cr₂O₃ otimizou as absorvâncias de filmes absorvedores produzidos, pois se trata de um material de alta absorvância.

Quando recobertos pela camada de SiO₂, destaca-se com o menor desvio padrão entre todos os filmes depositados nos três tratamentos o filme EMS6, cujo desvio padrão foi de 0,18%, que também foi o filme com a maior absorvância média entre todas as amostras analisadas.

Apesar de a absorvância de alguns filmes com camada anti-refletiva ser inferior em relação aos filmes de Mo puro nos três tratamentos, fator que é influenciado diretamente pela rugosidade dos substratos que variam nos tratamentos, a deposição da camada de SiO₂ se justifica uma vez que esse material não é transparente à radiação infravermelha, e espera-se que haja a redução da emissividade dos filmes, e conseqüentemente o aumento da seletividade. A determinação da emissividade é importante na investigação da seletividade dos filmes, e poderá ser estudada em trabalhos futuros.

5.1.2 Estimativa de *Band Gap*

Os espectros de reflectância obtidos na espectrofotometria na região do UV-visível permitiram também estimar o *band gap* dos filmes depositados nos substratos de aço tratados com ácido, eletropolimento e hexano.

Foi empregado o método de Tauc adaptado pela função de Kubelka-Munk descrito na seção 3.7.1, extrapolando a parte reta da curva de $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv e extraíndo o valor da interseção dessa reta com o eixo da abcissas. Foram consideradas transições diretas (IBRAHIM et al., 2018). Os resultados podem ser observados nas Figura 39 à 41.

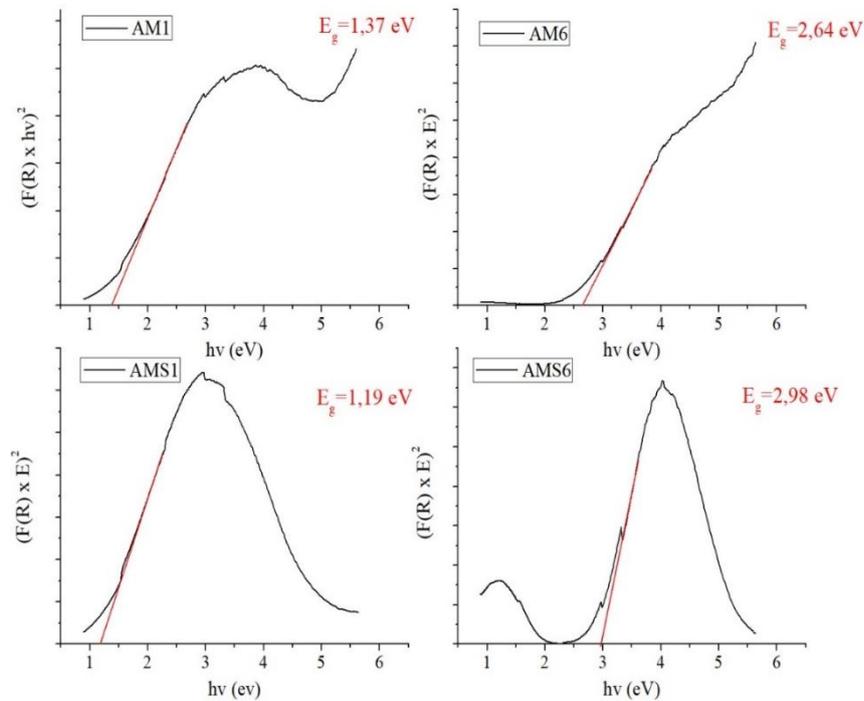


Figura 39 – *Band gap* dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ de menores e maiores absorvâncias médias depositados em substratos tratados com ácido.

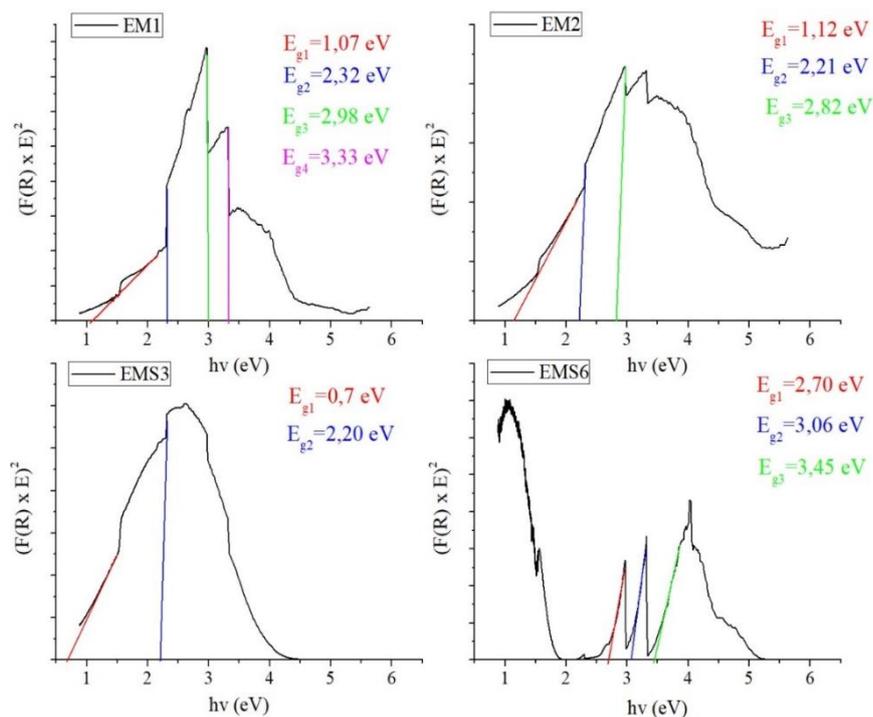


Figura 40 – *Band gap* dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ de menores e maiores absorvâncias médias depositados em substratos tratados com eletropolimento.

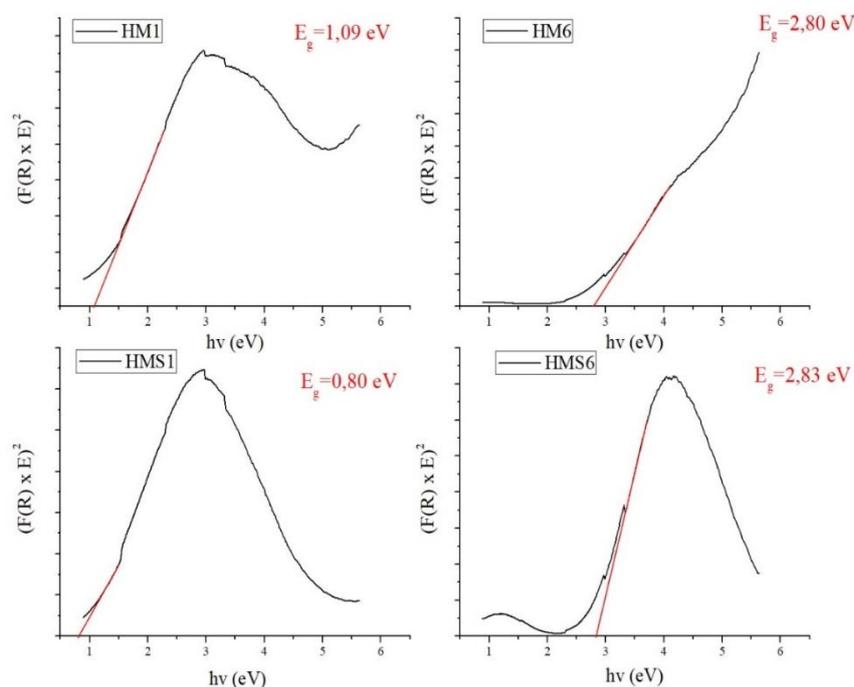


Figura 41 – *Band gap* dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ de menores e maiores absorvâncias médias depositados em substratos tratados com hexano.

No tratamento com eletropolimento, não ficam evidentes picos de absorção nas curvas de absorvância das Figura 34 e 35 como nas as curvas de absorvância dos tratamentos

com ácido e com hexano, uma vez que as curvas das amostras eletropolidas apresentam comportamento bem mais estável em relação aos demais tratamentos ao longo do espectro. Por isso, a estimativa do *band gap* é mais bem definida nos substratos tratados com ácido e com hexano, pois picos de absorção tem relação com as transições eletrônicas.

Os resultados de *band gap* estimados estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – *Band gap* dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ com menores e maiores absorptâncias médias nos três tratamentos.

Amostra	Tratamento	Configuração	<i>Band Gap</i> (eV)	$\bar{\alpha}$ (%)
AM1	Ácido	Mo	1,37	73,63
AM6			2,64	91,54
ASM1		Mo/SiO ₂	1,19	75,50
AMS6			2,98	93,47
EM1	Eletropolimento	Mo	1,07	97,07
			2,32	
			2,98	
			3,33	
EM2		Mo/SiO ₂	1,12	92,66
			2,21	
			2,82	
EMS3		Mo/SiO ₂	0,7	89,79
	2,20			
EMS6	2,70		98,10	
	3,06			
	3,45			
HM1	Hexano		Mo	1,09
HM6		2,80		90,93
HMS1		Mo/SiO ₂	0,80	73,79
HMS6			2,83	92,25

Apesar de menos bem definido do que nos tratamentos com ácido e com hexano, observa-se a possibilidade de mais de um *band gap* nas amostras eletropolidas, onde o *gap* de menor energia contribui com a absorção de maiores comprimentos de onda e o de maior energia com a absorção em menores comprimentos de onda dentro do espectro analisado, uma vez que os materiais absorvem fótons que possuem energia superior à energia de *band gap*, o que pode estar relacionado aos maiores valores de absorptância dessas amostras em

relação aos tratamentos com ácido e com hexano. A possibilidade da existência de mais de um *gap* de energia e sua relação com absorção de radiação também foi determinada nos trabalhos de Barros (2018) e Mohamed et al. (2018) em estudos envolvendo óxido de titânio.

Os maiores valores de *band gap* nos filmes de Mo sem deposição de sílica (AM6, EM1, EM2, HM6) em comparação aos filmes AM1 e HM1 podem estar relacionados à formação de Cr_2O_3 (*band gap* em torno de 3,0 eV, conforme Tabela 1) na superfície dos substratos de aço utilizados para as amostras AM6, EM1, EM2, HM6, uma vez que os *band gap* determinados são resultado do conjunto substrato-filme. Essa formação é decorrente do processo de passivação natural da superfície do aço inoxidável, onde o cromo reage com o oxigênio do ar formando uma camada de Cr_2O_3 (ANTUNES, 2006). Apesar de as amostras de maiores tempos e potências de deposição apresentarem uma camada de molibdênio metálico mais espessa, o filme depositado ainda é muito fino, ou seja, um metal semitransparente, como verificado na Figura 31, de maneira que a radiação incidente interage com as camadas depositadas e ainda atinge o substrato, interagindo com o mesmo.

Os maiores valores de *band gap* dos filmes com camada de SiO_2 (AMS6, EMS6, HMS6), em relação aos demais filmes, além da formação de Cr_2O_3 , pode estar relacionado ao caráter amorfo da sílica depositada. De acordo com Medeiros (2011), filmes amorfos apresentam *band gaps* maiores. Além disso, esse material naturalmente apresenta um alto valor de *band gap* (ver Tabela 1).

A amostra EMS6, de maior absorvância entre todas as amostras produzidas, apresenta possibilidade de existência de três *band gaps*, sendo esses resultados determinados a partir da extrapolação de regiões de uma curva mais bem definidas do que no caso das demais amostras do mesmo tratamento. Os valores de *band gaps* bem definidos determinados na amostra EMS6 (2,70, 3,06 e 3,45 eV) determinam a maior absorvância dessa amostra em relação às demais do mesmo tratamento analisadas.

De maneira geral, a relação entre *band gap* e absorvância que ocorre no eletropolimento também é observada nos tratamentos com ácido e com hexano, onde apenas um *band gap* bem definido foi determinado, no sentido de que as amostra de maior *band gap* apresentaram as maiores absorvâncias.

É possível observar ainda que o aumento do tempo e da potência de deposição, com consequente aumento da espessura da camada de molibdênio, resultou em maiores *band gaps*. Jazmati e Abdallah (2018) observaram, ao empregar a técnica de *sputtering* na

produção de filmes de ZnO, que filmes mais espessos sofrem menos deformação do que filmes mais finos durante a deposição, resultando no aumento do *band gap*.

5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes de molibdênio depositados foram submetidos a análise por FTIR, no modo transmitância, no intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} , gerando os espectros observados na Figura 42. Foram identificadas bandas correspondentes a materiais utilizados nos tratamentos superficiais dos substratos. A caracterização foi realizada para as amostras com deposição de Mo que obtiveram as maiores absorptâncias médias ao longo do espectro analisado na espectrofotometria na região do UV-visível.

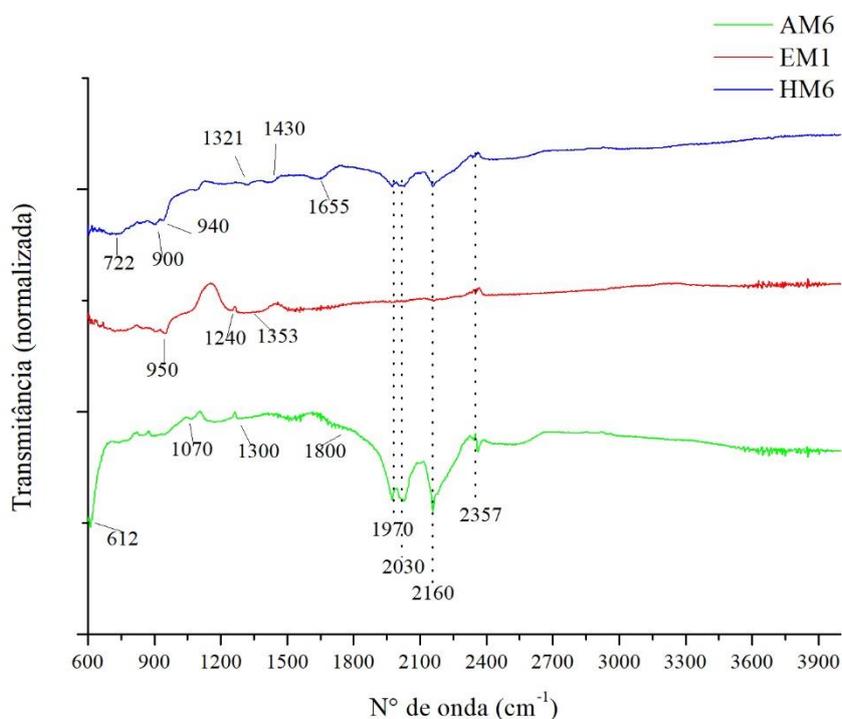


Figura 42 – Espectro no infravermelho dos filmes de Mo de maiores absorptâncias médias espectrais.

Na curva correspondente ao espectro no infravermelho de AM6 da Figura 42 (filme depositado em aço tratado com ácido cítrico) é identificada uma banda em 612 cm^{-1} que indica o cromo na fase Cr_2O_3 , como resultado da passivação química realizada na superfície do substrato, evidenciando a eficácia do processo de passivação com ácido cítrico (PALERMO et al., 2019). As bandas pouco acentuadas em 1070 cm^{-1} e entre 1300 e 1800

cm^{-1} correspondem às vibrações do grupo funcional COO^- , que podem indicar a presença do ácido cítrico (MA et al., 2008; GUIVAR et al., 2016).

Observando o espectro no infravermelho da amostra EM1, a banda que ocorre em 1353 cm^{-1} está relacionada às flexões das ligações O–C–H, C–C–H e C–O–H do glicerol ($\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_3$) (MEI et al., 2015), enquanto as bandas em 950 e 1240 cm^{-1} é um indicativo do alongamento das ligações de PO_4^{3-} presente no ácido fosfórico (H_3PO_4) (GUIVAR et al., 2016; AMARAL et al., 2018). A banda em 950 cm^{-1} também pode indicar a vibração da ligação C–C das moléculas de glicerol utilizado no eletropolimento dos substratos (BASIAK et al., 2018).

O filme HM6 apresenta bandas que indicam a vibração de moléculas de $-\text{CH}_2$ em torno de 722 e 1321 cm^{-1} , vibração de $-\text{CH}_3$ em 1430 cm^{-1} , de C–C em 900 e 940 cm^{-1} e de C–H em 1655 cm^{-1} (ARAÚJO, 2020; KILIÇ et al., 2012; BASIAK et al., 2018).

As bandas em 1970 , 2030 e 2160 cm^{-1} são típicas do cristal de diamante que constitui o ATR (FANG et al., 2013). O pico comum localizado em 2357 cm^{-1} é atribuído ao CO_2 presente no ar atmosférico, identificado pelo equipamento durante a realização das caracterizações (BHARATHY; RAJI, 2018; SCHÄDLE et al., 2016).

A espectroscopia no infravermelho também foi realizada nas amostras com deposição em multicamadas de Mo e SiO_2 que obtiveram as menores (AMS1, EMS3 e HMS1) e as maiores (AMS6, EMS6 e HMS6) absorvâncias médias ao longo do espectro analisado na espectrofotometria na região do UV-visível. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 43.

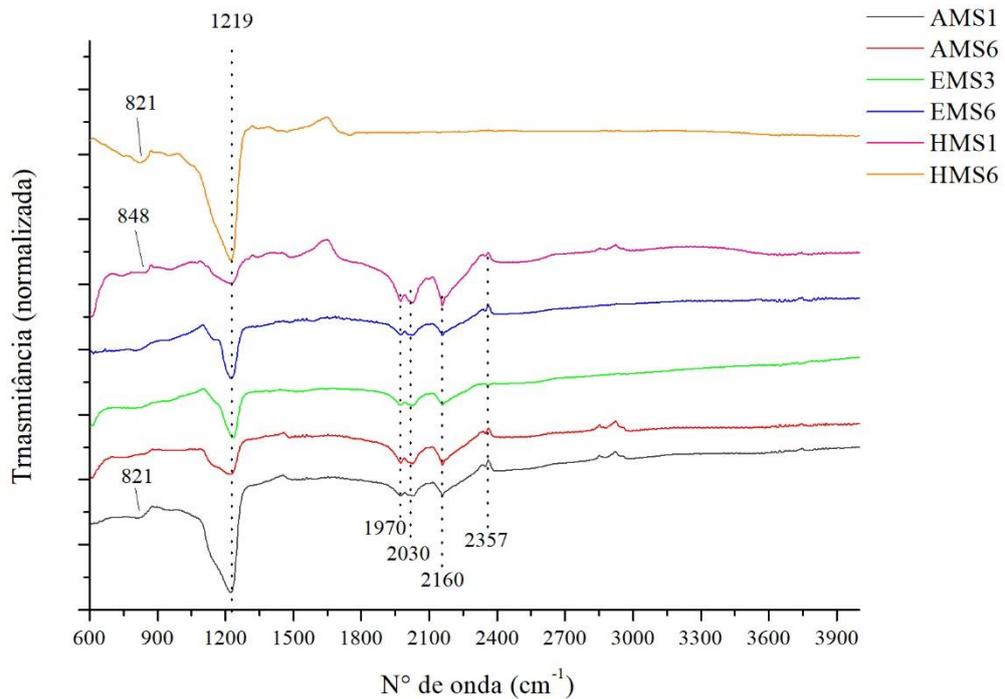


Figura 43 - Espectro no infravermelho dos filmes de Mo/SiO₂ de menores e maiores absorvâncias médias espectrais.

A banda mais expressiva na Figura 43 ocorre em 1219 cm⁻¹ e é comum à todos os filmes analisados com a camada de SiO₂. Essa banda indica a vibração e alongamento assimétrico de Si–O–Si, enquanto as bandas menores em 821 e 848 cm⁻¹ no filmes HMS6, HMS1 e AMS1 estão associadas à vibração de alongamento simétrico de Si–O–Si (MUSIC^É et al., 2011; FEIFEL; LISDAT, 2011; YASEEN et al., 2017).

Destaca-se ainda na Figura 43 bandas típicas do diamante e do CO₂, bem como ocorre nas amostras da Figura 42.

O resultados observados, em geral, indicam que a superfície do substrato de aço após os tratamentos com eletropolimento, ácido e hexano não foi eficientemente neutralizada pelo procedimento adotado devido à existência de materiais residuais na superfície dos substratos, resultantes dos tratamentos aos quais estes foram submetidos. Esse fator deve ser investigado mais profundamente em novos trabalhos, uma vez que os resíduos oriundos dos tratamentos superficiais nos substratos poderão comprometer fatores importantes, como a aderência do filme absorvedor ao substrato.

5.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi realizada nas amostras de menores e maiores absorvâncias médias para os três tratamentos superficiais realizados, nos filmes de Mo Mo/SiO₂. Os resultados para os filmes de Mo estão apresentados na Figura 44, onde podem ser comparados ao difratograma obtido para o substrato de aço sem deposição.

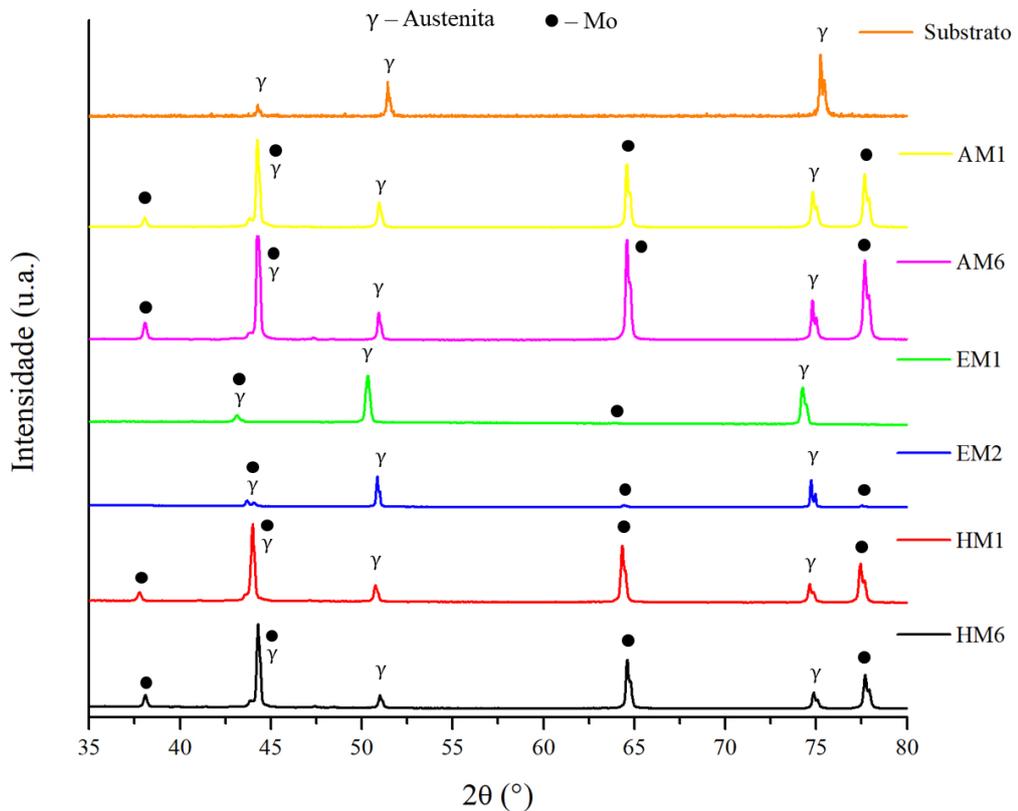


Figura 44 – Difratoograma obtido em ângulo rasante de 1,25° para os filmes de Mo de menores e maiores absorvâncias médias espectrais.

Os picos evidentes no difratograma do substrato de aço são atribuídos à fase austenita (ICDD 00-033-0397), composta por ferro, cromo, níquel e carbono, que também aparecem em todas as amostras com deposição de filme. O deslocamento dos picos de austenita na amostra EM1 pode estar relacionado à maiores tensões residuais resultantes do tratamento realizado neste substrato.

A fase de Mo metálico puro (ICDD 01-088-2331) identificada em todas as amostras leva em consideração um deslocamento dos picos para a esquerda em relação à referência, que pode estar também estar relacionado à tensão residual do material, resultante das tensões

entre grãos (STRAPASSON, 2010). Nos esforços de macrotensão uniformes do tipo trativos, a distância da célula unitária dos cristais aumentam, deslocando os picos difratados para a esquerda (SANTOS, 2012).

Nos filmes EM1 e EM2, que obtiveram a maior e a menor absorvância média entre os filmes de Mo em substratos eletropolidos, respectivamente, a fase de Mo puro foi identificada em picos de baixa intensidade, diferente do que ocorre nos difratogramas das amostras AM1 e HM1, que empregaram os mesmos parâmetro de deposição. Esses resultados sugerem a necessidade de um estudo mais sistemático acerca da deposição de molibdênio em camadas mais finas quando é empregado o eletropolimento como tratamento superficial do substrato.

Na Figura 45 são apresentados os difratogramas das amostras de Mo/SiO₂ de menores e maiores absorvâncias nos três tratamentos.

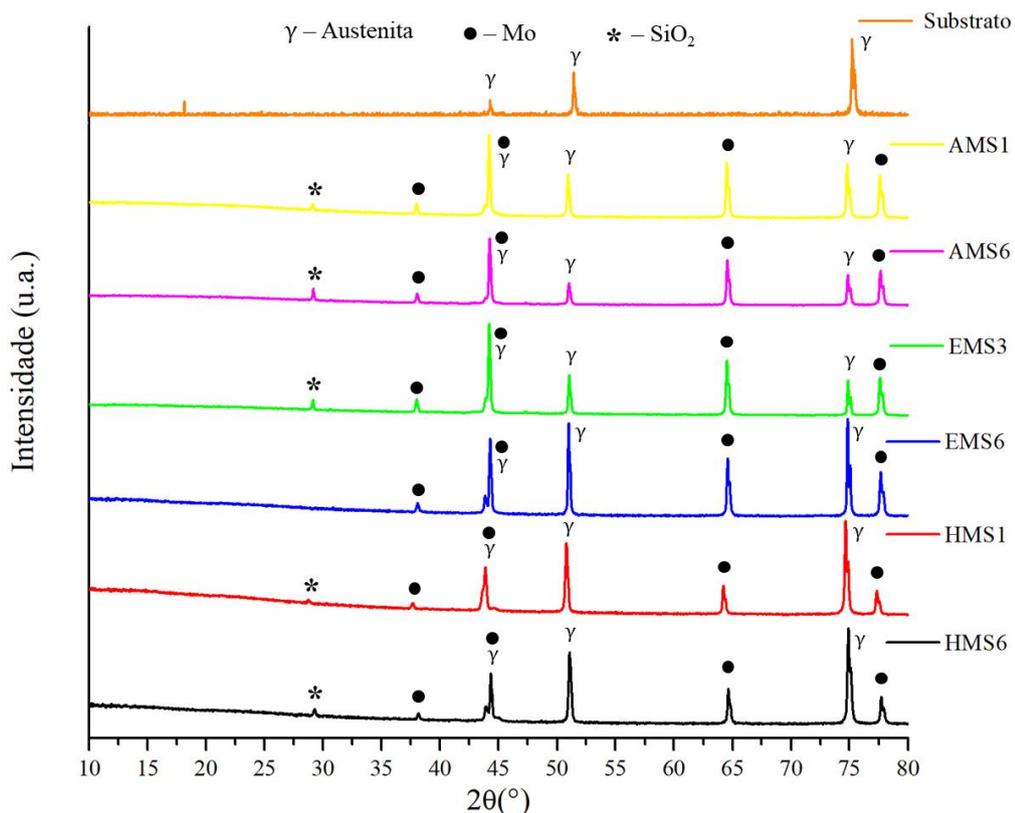


Figura 45 – Difratograma obtido em ângulo rasante de 1,25° para os filmes de Mo/SiO₂ de menores e maiores absorvâncias médias espectrais.

É possível notar que a fase amorfa da sílica (SiO₂) está presente através do aparecimento de um leve halo nos valores iniciais de 2 θ (10 a 35°) em todas as curvas, região onde a linha base é não linear, além da formação da fase de SiO₂ na forma cristalina

de quartzo (ICDD 01-081-0069) na maioria dos filmes, com exceção do filme EMS6, onde não foi identificado pico de SiO₂. O halo à esquerda nesta amostra (que obteve a maior absorvância entre todas as amostras), sem aparecimento do pico em 29°, indica a presença da sílica apenas na fase amorfa.

A formação da fase de Mo metálico nos filmes de Mo/SiO₂ em substratos eletropolidos foi identificada nessa configuração por meio de picos tão intensos quanto os observados nas amostras dos tratamentos com ácido e com hexano, uma vez que estão sendo analisados filmes mais espessos, cujas deposições de Mo ocorreram em maiores tempos e maiores potências do que nas amostras eletropolidas apresentadas na Figura 44. Assim, nessas condições também foram obtidos filmes de molibdênio cristalino.

Picos característicos de óxido de cromo, identificado na análise de FTIR, não foram observados no DRX, o que pode estar relacionado à formação do óxido na fase amorfa e também à espessura muito fina desta camada.

5.4 Perfilometria Óptica

Os resultados de rugosidade média superficial apresentados a seguir foram obtidos para todos os filmes depositados nos substratos de aço submetidos a tratamento com ácido, eletropolimento e limpeza com hexano. Na Tabela 7 estão apresentados os valores médios de rugosidade superficial dos filmes produzidos e dos substratos tratados antes da deposição.

Tabela 7 – Parâmetro Ra dos filmes depositados sobre substratos tratados.

Tratamento	Amostra	Ra (μm)	Amostra	Ra (μm)
Ácido	Substrato	0,067	Substrato	0,067
	AM1	0,118	AMS1	0,073
	AM2	0,131	AMS2	0,064
	AM3	0,126	AMS3	0,058
	AM4	0,104	AMS4	0,066
	AM5	0,113	AMS5	0,067
	AM6	0,108	AMS6	0,102
Eletropolimento	Substrato	0,014	Substrato	0,014
	EM1	0,013	EMS1	0,010
	EM2	0,016	EMS2	0,011
	EM3	0,024	EMS3	0,015
	EM4	0,017	EMS4	0,051
	EM5	0,029	EMS5	0,020
	EM6	0,017	EMS6	0,030
Hexano	Substrato	0,071	Substrato	0,071
	HM1	0,111	HMS1	0,087
	HM2	0,115	HMS2	0,078
	HM3	0,126	HMS3	0,079
	HM4	0,115	HMS4	0,090
	HM5	0,119	HMS5	0,087
	HM6	0,123	HMS6	0,128

Destaca-se na Tabela 7 os maiores valores de Ra em vermelho e os menores em verde, para cada tratamento superficial, antes e após a deposição de SiO_2 . Para os filmes de Mo puro em substratos tratados com ácido, o filme AM6, que apresentou a maior absorvância média, obteve a segunda menor rugosidade. Quando recoberto com SiO_2 , o oposto acontece, isto é, o filme com maior valor de Ra foi o que apresentou a maior absorvância média (AMS6). A relação entre o parâmetro Ra e a absorvância das amostras podem ser observados nas Figura 46 e 47 respectivamente.

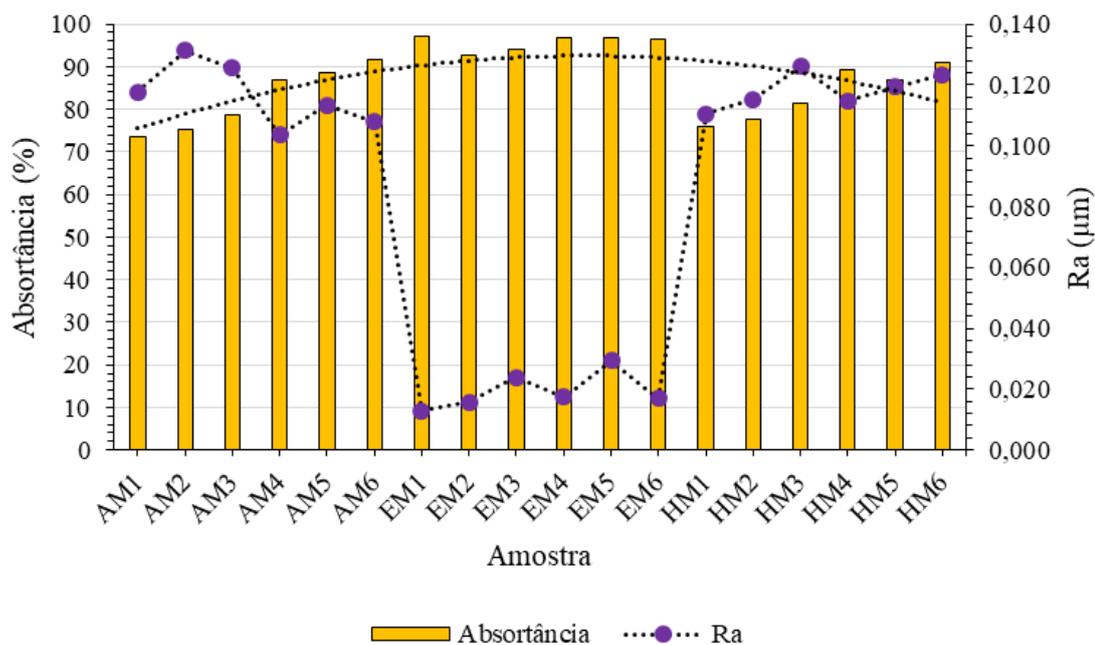


Figura 46 – Ralação entre Ra e a absorptância das amostras de Mo nos três tratamentos.

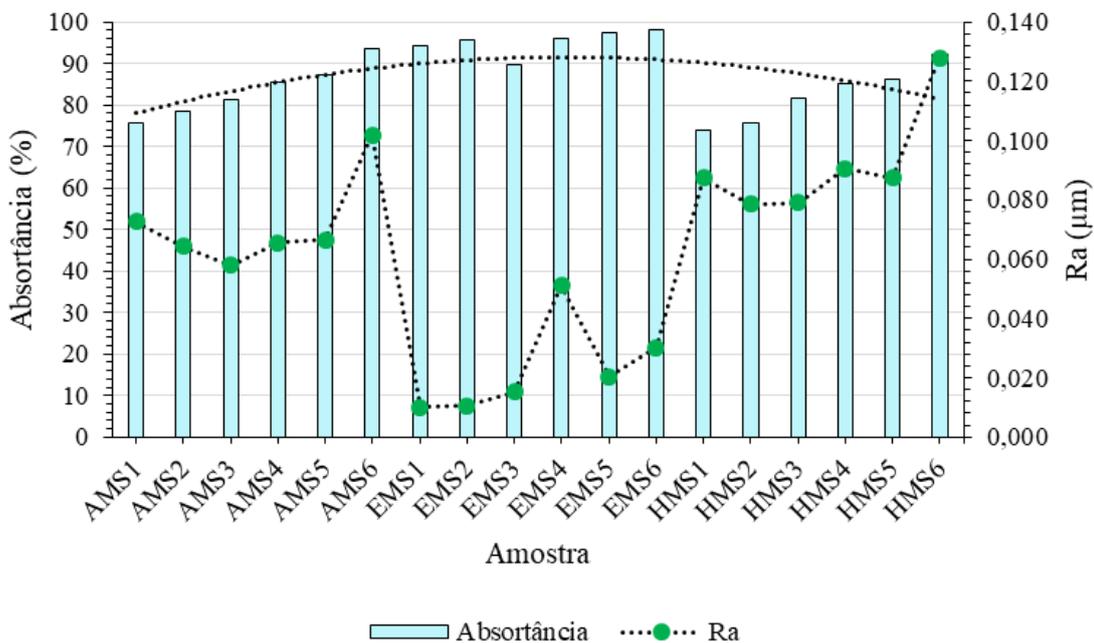


Figura 47 – Ralação entre Ra e a absorptância das amostras de Mo/SiO₂ nos três tratamentos.

É possível perceber que superfícies pouco rugosas favorecem a absorptância nos filmes, notadamente nos os filmes depositados em substratos eletropolidos, onde a baixa rugosidade do substrato tratado proporcionou filmes pouco rugosos e consequentemente

mais homogêneos, refletindo as altas absorptâncias médias obtidas para todos os filmes depositados em substratos eletropolidos, na configuração Mo e Mo/SiO₂.

Tratando das duas configurações isoladas no eletropolimento, nos filmes de Mo a absorptância média foi maior para o filmes com menor valor de parâmetro Ra (EM1). Combinado à camada de SiO₂, o filme EMS6 obteve a maior absorptância média para o segundo maior valor de Ra. Esse aumento da absorptância com a deposição de SiO₂ no substrato de baixa rugosidade deve também estar relacionada com a otimização da absorção como resultado das múltiplas reflexões entre as camadas depositadas.

No tratamento com hexano, o filme de Mo puro com maior absorptância média obteve o segundo maior Ra, opondo-se ao que ocorre no tratamento ácido, enquanto a adição de SiO₂ torna no filme HMS6 o de maior absorptância média associada ao maior valor de parâmetro Ra, assim como ocorre na amostra AMS6 do tratamento ácido, portanto na segunda situação os tratamentos com hexano e ácido apresentam o mesmo comportamento.

É possível estabelecer uma correlação entre os parâmetros de deposição e a rugosidade das amostras. A amostra EM1, depositada por menos tempo, e com menor potência, apresentou a menor rugosidade entre todas as amostras de Mo puro, o que pode ter ocorrido em virtude da taxa de deposição inferior utilizada ter produzido um filme que acompanha ainda mais a morfologia do substrato do que os demais. Com a adição da camada anti-refletiva nesse filme (filme EMS1), a rugosidade é ainda menor, sendo esse comportamento de redução da rugosidade para os filmes recoberto com SiO₂ observado para a maioria das amostras previamente eletropolidas, tratadas com ácido e com hexano.

Nos tratamentos com ácido e com hexano, só é possível observar correlação entre os parâmetros de deposição e a rugosidade nos filmes com a adição da camada anti-refletiva, onde o tempo de deposição da camada de Mo de 10 minutos e a potência de 60 W, associados aos parâmetros de deposição fixos de SiO₂, resultam nos maiores valores de Ra na configuração Mo/SiO₂, como observado nas amostras AMS6 e HMS6 da Tabela 7.

De maneira geral, observa-se pela Tabela 7 que as rugosidades dos filmes de Mo antes da deposição de SiO₂ são maiores do que após a deposição desta segunda camada, na grande maioria dos casos, com exceção dos filmes EM4, EM6 e HM6 em relação à EMS4, EMS6 e HMS6, respectivamente. Além disso, a rugosidade da maioria dos substratos com a deposição de Mo e de Mo/SiO₂ são superiores às rugosidades dos substratos tratados antes da deposição de filme nos respectivos tratamentos. Os efeitos desse aumento da rugosidade das amostras depositadas em relação aos substratos sem deposição são menos sentidos nos

filmes depositados em substratos eletropolitos, tanto de Mo puro quanto de Mo/SiO₂, onde as amostras depositadas tem Ra próximo ao do substrato sem deposição em sua maioria. Para os tratamentos com ácido e hexano, este efeito é menor nos filmes com configuração em multicamadas.

As correlações entre parâmetros de deposição e a rugosidade dos filmes produzidos nos três tratamentos não se aplica como um padrão à todas as amostras dentro dos respectivos tratamentos possivelmente pelo fato de os filmes produzidos serem muito finos e acompanharem a rugosidade do substrato.

O perfil morfológico de todas as amostras de filmes depositados nos substratos tratados pode ser observado nas Figura 48 à 53.

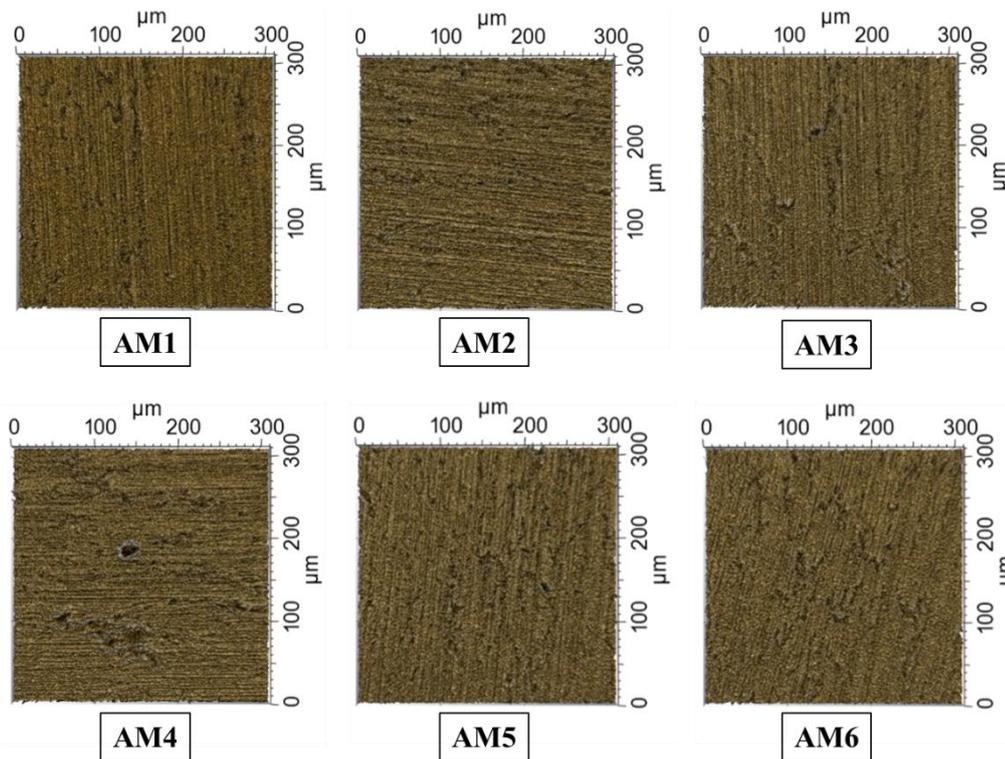


Figura 48 – Rugosidade superficial dos filmes de Mo depositados em aço tratado com ácido.

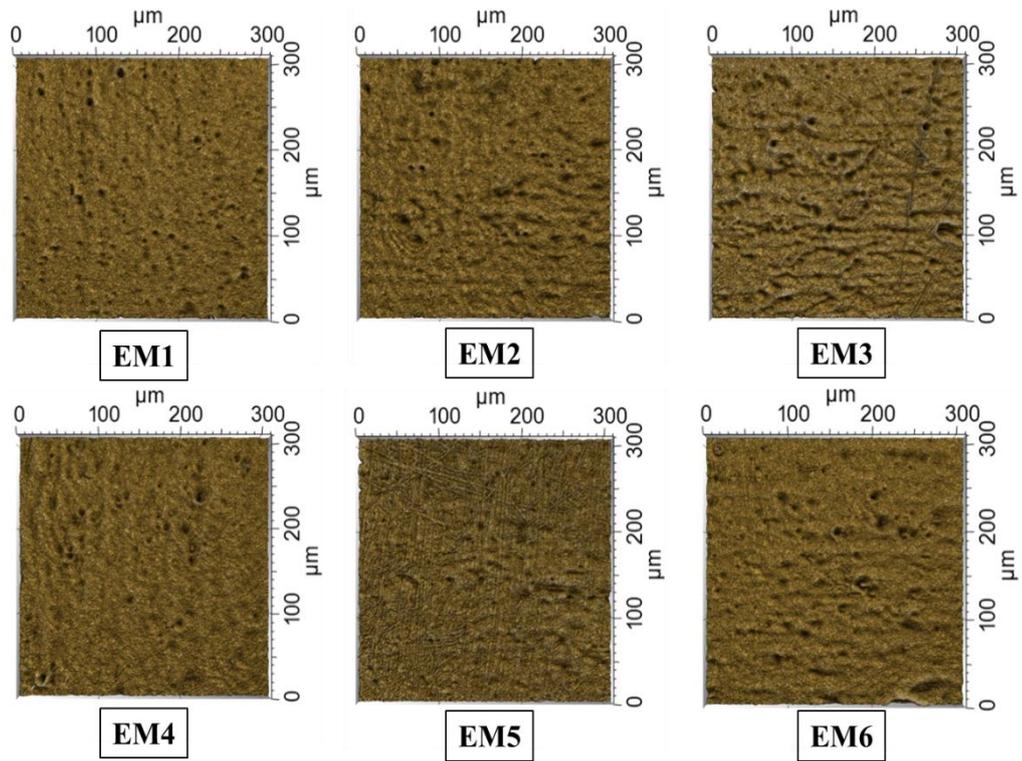


Figura 49 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo depositados em aço eletrolido.

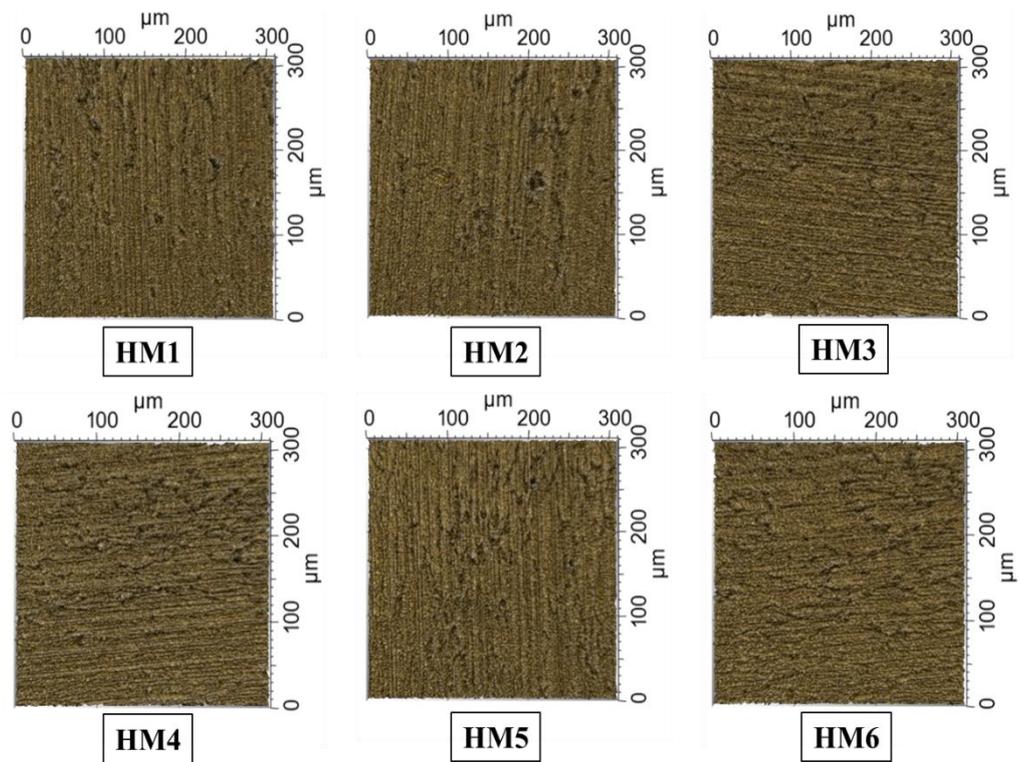


Figura 50 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo depositados em aço limpo em hexano.

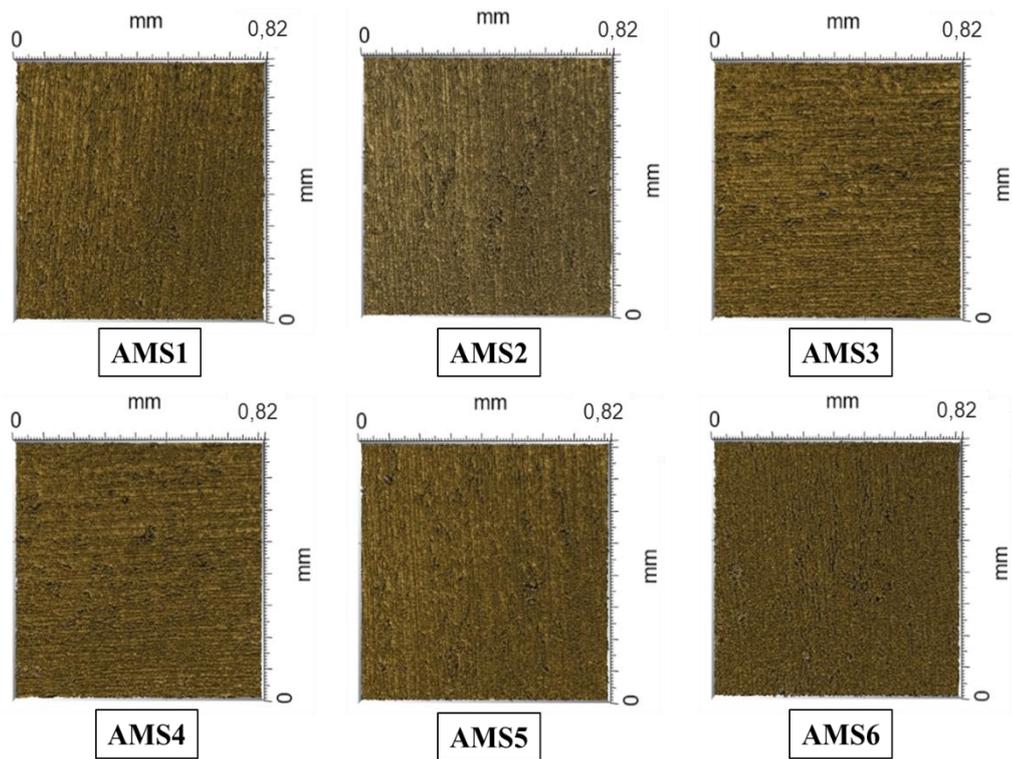


Figura 51 – Rugosidade superficial dos filmes de Mo/SiO₂ depositados em aço tratado com ácido.

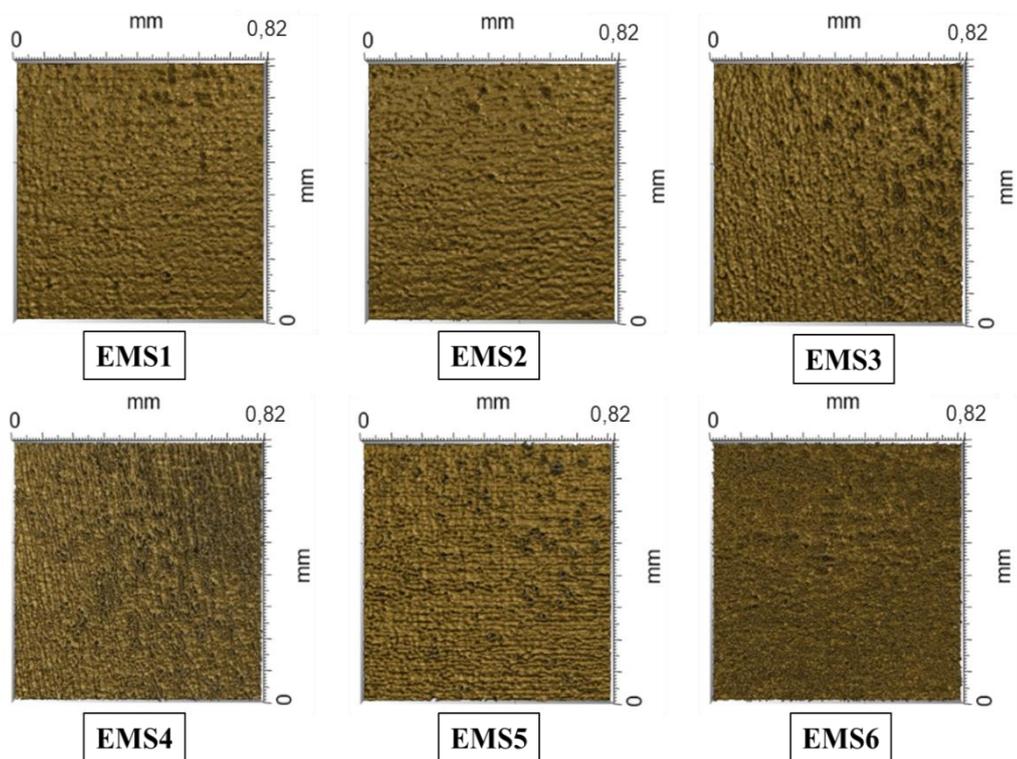


Figura 52 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo/SiO₂ depositados em aço eletropolido.

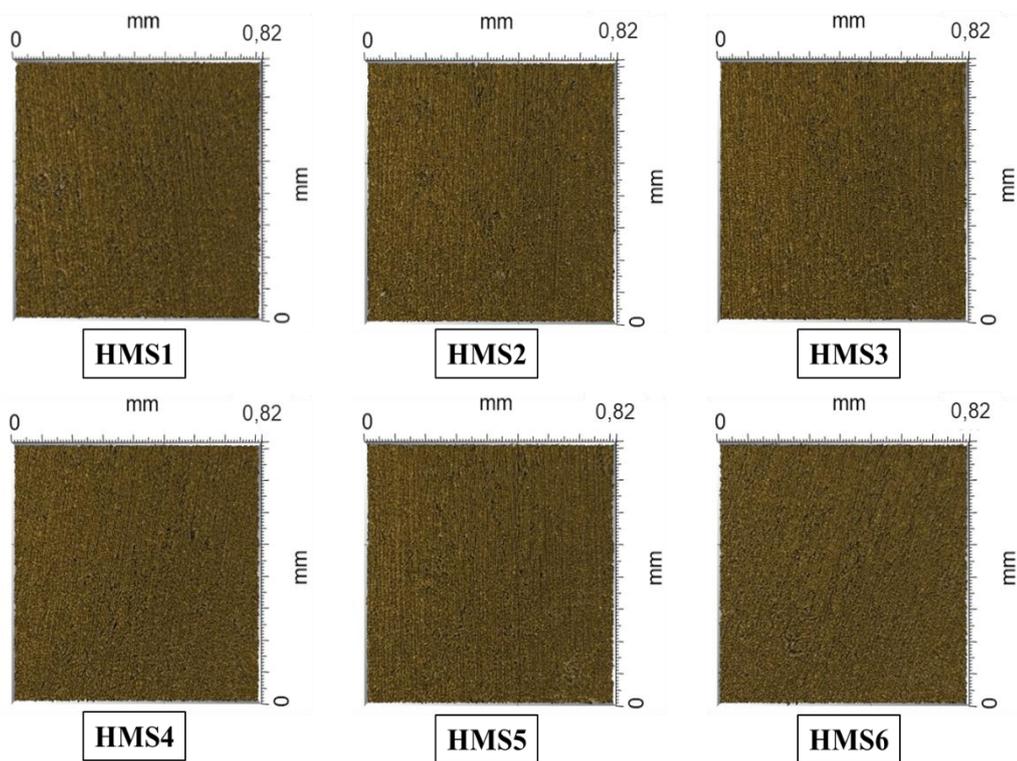


Figura 53 - Rugosidade superficial dos filmes de Mo/SiO₂ depositados em aço limpo em hexano.

Observa-se uma estrutura mais rugosa e semelhante nos filmes depositados em substratos tratados com ácido e com hexano, tratamentos nos quais não foi removido material da superfície do substrato, e menos rugosas nos filmes depositados em substratos eletropolidos, onde o tratamento tornou a superfície do substrato mais polida.

5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A análise por microscopia de força atômica permitiu avaliar a morfologia, a rugosidade média superficial e a espessura dos filmes. Para a deposição de Mo foram selecionados os parâmetros de deposição de 60 W e 10 minutos, utilizados anteriormente nos substratos de aço tratados. Esses parâmetros foram escolhidos para os filmes a serem submetidos à AFM em substratos de vidro em virtude da maior absorvância média proporcionada por esses parâmetros, tanto na configuração em uma única camada de Mo (exceto para o tratamento com eletropolimento), quanto na configuração Mo/SiO₂. A deposição de SiO₂ seguiu os parâmetros de 60 W e 120 minutos empregados em todas as deposições de camada anti-refletiva dos substratos de aço.

Os filmes foram depositados em substratos de vidro, com o objetivo de avaliar as rugosidades das camadas depositadas sem a interferência das rugosidades dos substratos de aço tratados, uma vez que os filmes muito finos produzidos acompanham a rugosidade dos substratos. É possível então comparar as morfologias e espessuras antes e após a deposição de SiO₂.

5.5.1 Avaliação da Rugosidade Superficial

Para a determinação da rugosidade, foram avaliadas três áreas distintas: 5 μm x 5 μm , 1 μm x 1 μm e 0,5 μm x 0,5 μm . A morfologia do filme de Mo puro considerando essas áreas estão exibidas nas Figura 54 à 56.

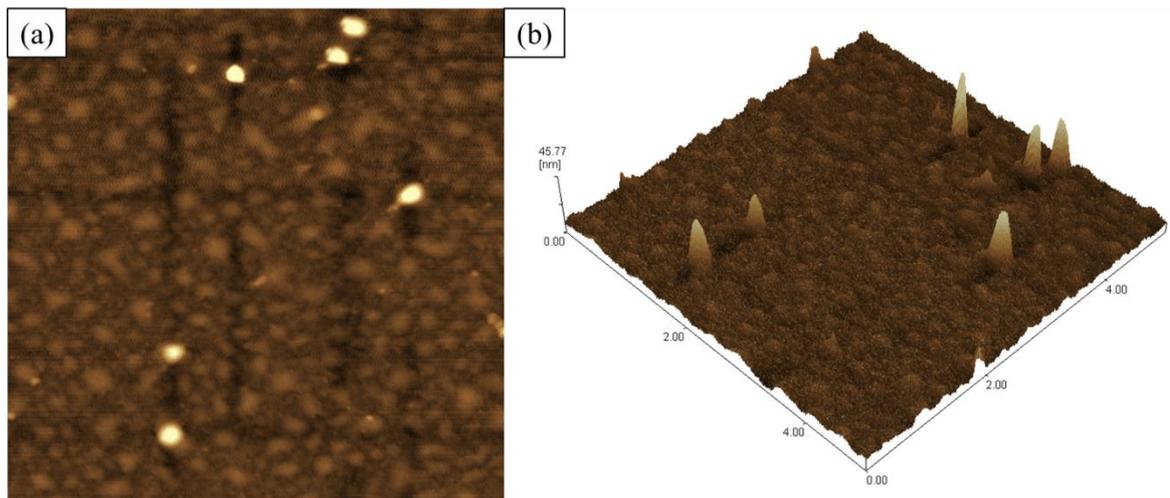


Figura 54 – Morfologia do filme de Mo puro depositado em 60 W por 10 minutos, na área analisada de 5 μm x 5 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.

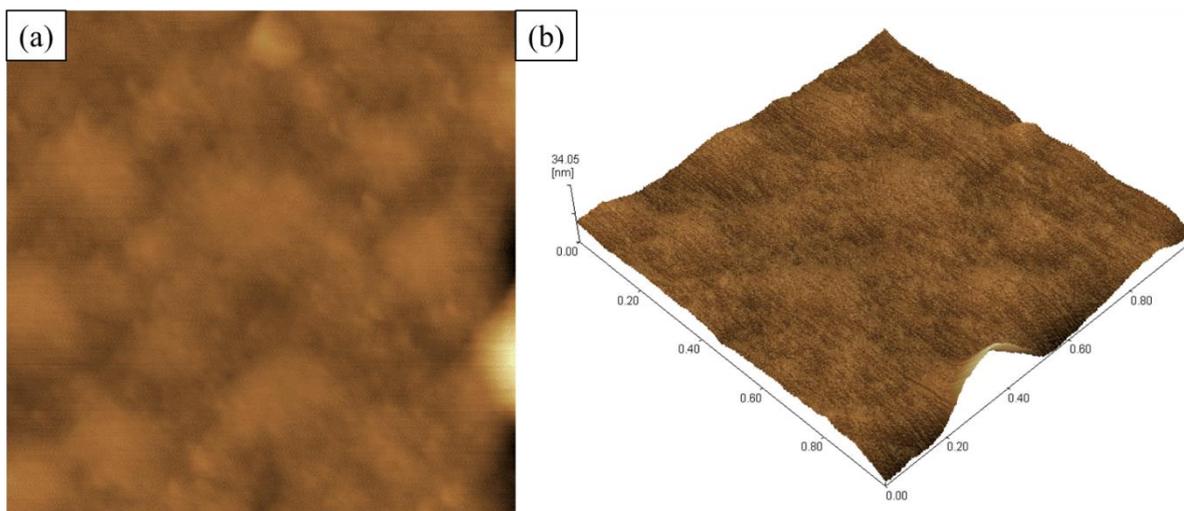


Figura 55 - Morfologia do filme de Mo puro depositado em 60 W por 10 minutos, na área analisada de 1 μm x 1 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.

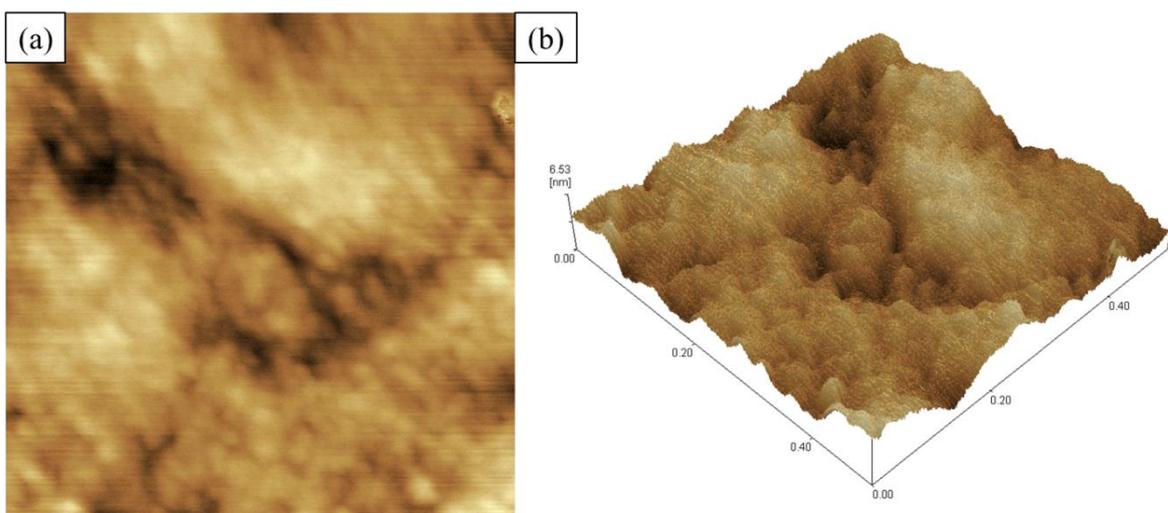


Figura 56 - Morfologia do filme de Mo puro depositado em 60 W por 10 minutos, na área analisada de 0,5 μm x 0,5 μm . (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.

Observa-se na Figura 54 algumas poucas regiões específicas de maior heterogeneidade, onde o material depositado apresenta aglomerações da ordem de 45,77 nm de altura, todavia as regiões onde essas heterogeneidades não aparecem, isto é, na maior parte da área analisada, apresentam uma morfologia de rugosidade pouco pronunciada. As regiões de aglomeração não são observadas com a diminuição das áreas de análise nas Figura 55 e 56.

O filme na configuração Mo/SiO₂ também foi analisado e os resultados estão apresentados nas Figura 57 à 59.

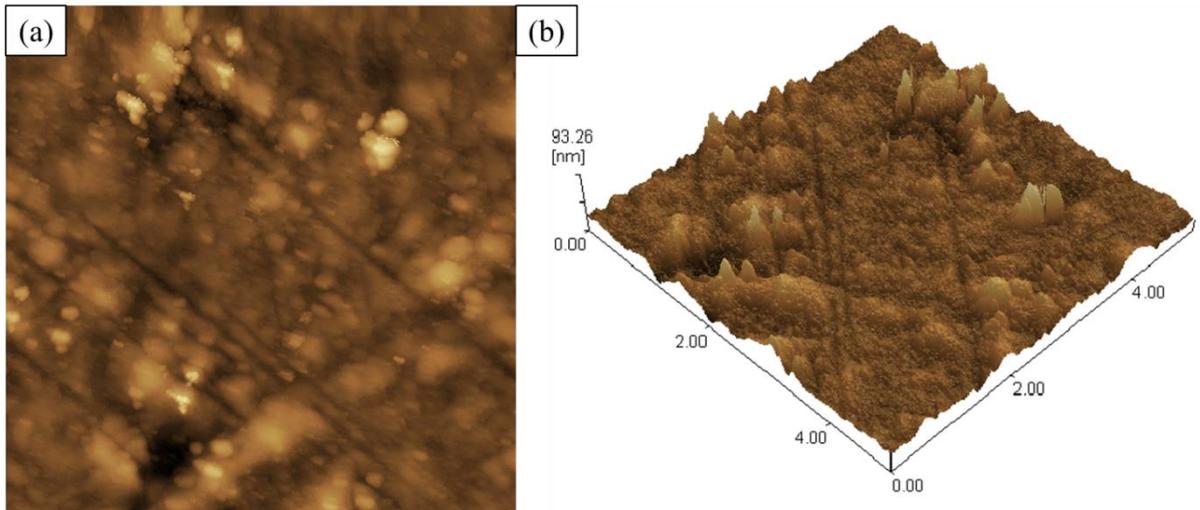


Figura 57 - Morfologia do filme de Mo/SiO₂, com Mo depositado em 60 W por 10 minutos e SiO₂ em 60 por 120 minutos, na área analisada de 5 μm x 5 μm. (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.

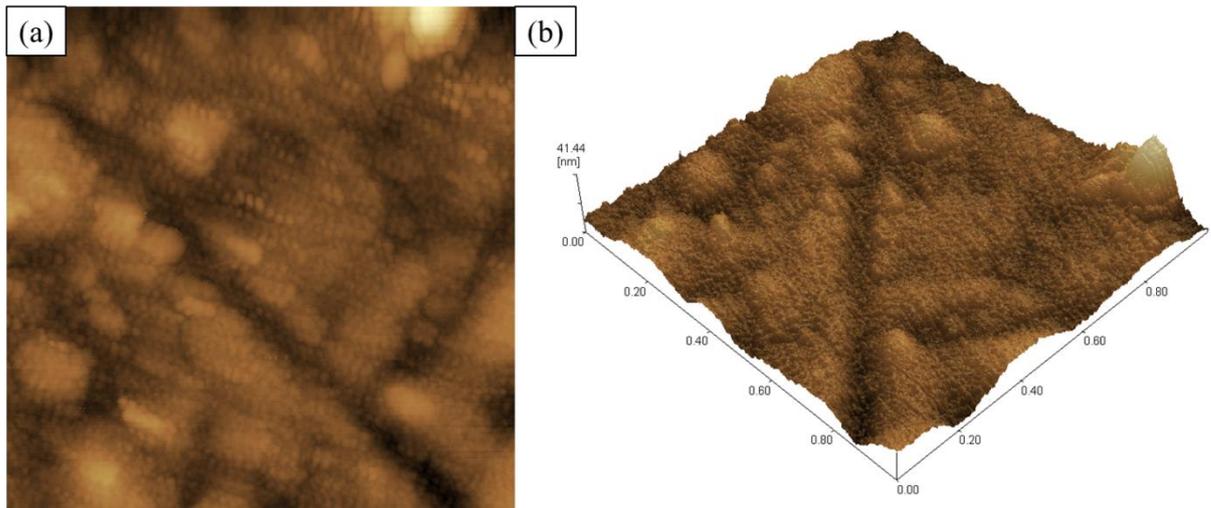


Figura 58 - Morfologia do filme de Mo/SiO₂, com Mo depositado em 60 W por 10 minutos e SiO₂ em 60 por 120 minutos, na área analisada de 1 μm x 1 μm. (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.

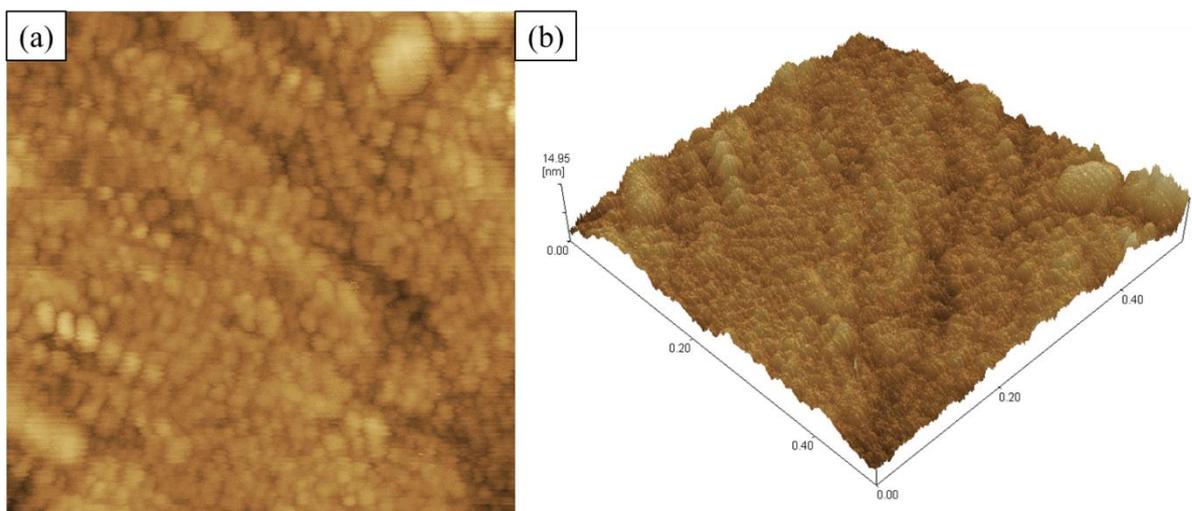


Figura 59 - Morfologia do filme de Mo/SiO₂, com Mo depositado em 60 W por 10 minutos e SiO₂ em 60 por 120 minutos, na área analisada de 0,5 μm x 0,5 μm. (a) Imagem em 2D e (b) imagem em 3D.

Evidencia-se, especialmente na Figura 57, que após a deposição da camada de SiO₂ ainda existem algumas regiões de maior aglomeração do material depositado, no entanto nas regiões em que essas aglomerações são menos pronunciadas o filme também apresenta uma característica mais rugosa do que no filme sem a camada de SiO₂, havendo portanto uma maior homogeneidade da rugosidade do filme como um todo do que no filme de Mo puro. Assim, apesar de na Figura 57 os picos atingirem a ordem de 93,26 nm, maior do que a magnitude de pico atingida no filme de Mo, existe menos contraste entre regiões mais rugosas e menos rugosas no filme de configuração Mo/SiO₂. Nas Figura 58 e 59 observa-se com mais clareza a maior rugosidade do filme de Mo/SiO₂ comparado ao filme de Mo nas Figura 55 e 56, respectivamente.

Os resultados de rugosidade média, notadamente no parâmetro de rugosidade Ra, e os valores de Rp e Rv, referentes aos valores alcançados de picos e vales, respectivamente, estão sumarizados na Tabela 8, para os filmes nas duas configurações.

Tabela 8 – Parâmetros Ra, Rp e Rv dos filmes de Mo puro e Mo/SiO₂.

Amostra	Área avaliada (µm x µm)	Ra (nm)	Rp (nm)	Rv (nm)
Mo	5,0 x 5,0	1,693	54,503	9,530
	1,0 x 1,0	1,232	23,652	10,403
	0,5 x 0,5	0,796	3,022	3,494
Mo/SiO ₂	5,0 x 5,0	6,099	65,463	27,768
	1,0 x 1,0	2,919	32,153	12,213
	0,5 x 0,5	0,984	7,981	6,910
Vidro sem deposição	-	14,750*	-	-

*Determinado na perfilometria óptica

Observa-se pela Tabela 8 que ocorre a redução da rugosidade média dos filmes e da diferença entre os valores atingidos de picos e vales, em consequência da diminuição da área analisada, nas duas configurações. Com a deposição da camada de SiO₂ os valores de Ra apresentam maiores disparidades com o aumento da área avaliada do que no filme de Mo.

A rugosidade e a absorvância dos filmes podem ser correlacionadas: o aumento da rugosidade superficial com a deposição de SiO₂ aumentou a absorvância do filme pela formação de armadilhas ópticas mais eficientes, quando comparado ao filme de Mo, possivelmente aliado às reflexões dos feixes de radiação entre as camadas sobrepostas que otimizam a absorção de radiação.

O aumento da rugosidade com a deposição da camada de SiO₂ em relação ao filme de Mo determinada no AFM corrobora com a análise de perfilometria realizada nos substratos de aço para os mesmos parâmetros de deposição no caso do tratamento com eletropolimento (substrato de baixa rugosidade), onde o valor de Ra aumenta na amostra EMS6 em relação à EM6. Esse aumento foi pouco significativo no caso do tratamento com hexano e não ocorreu no tratamento com ácido (a rugosidade diminuiu). Esse fato indica novamente a influência da rugosidade dos substratos nos filmes finos produzidos, haja vista que a AFM foi realizada em substrato de vidro também de baixa rugosidade, sendo o Ra do vidro (14,75 nm) próximo ao valor de Ra do substrato eletropolido (14,00 nm), conforme Tabela 7 e 8.

Apesar de o aprisionamento da radiação ter sido mais eficaz nos filmes de Mo/SiO₂ do que nos de Mo, a maior rugosidade superficial determinada foi de 6,099 nm, para o filme de Mo/SiO₂, sendo esse valor ainda muito inferior ao comprimento de onda mínimo do espectro solar (250 nm), e portanto a radiação solar não é eficientemente aprisionada nos filmes analisado. Quando depositados nos substratos de aço, a rugosidade dos filmes é maior,

em virtude da influência da rugosidade dos substratos, porém ainda muito distante da magnitude de 250 nm, de acordo com os resultados da perfilometria óptica.

5.5.2 Avaliação da Espessura

A técnica de AFM também permitiu a determinação da espessura dos filmes, a partir de medidas realizadas na fronteira que delimita as áreas depositadas e não depositadas dos filmes (região de transição). O perfil em 3D contendo a região de fronteira dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ estão apresentados nas Figura 60 e 61, na área avaliada de 30 μm x 30 μm .

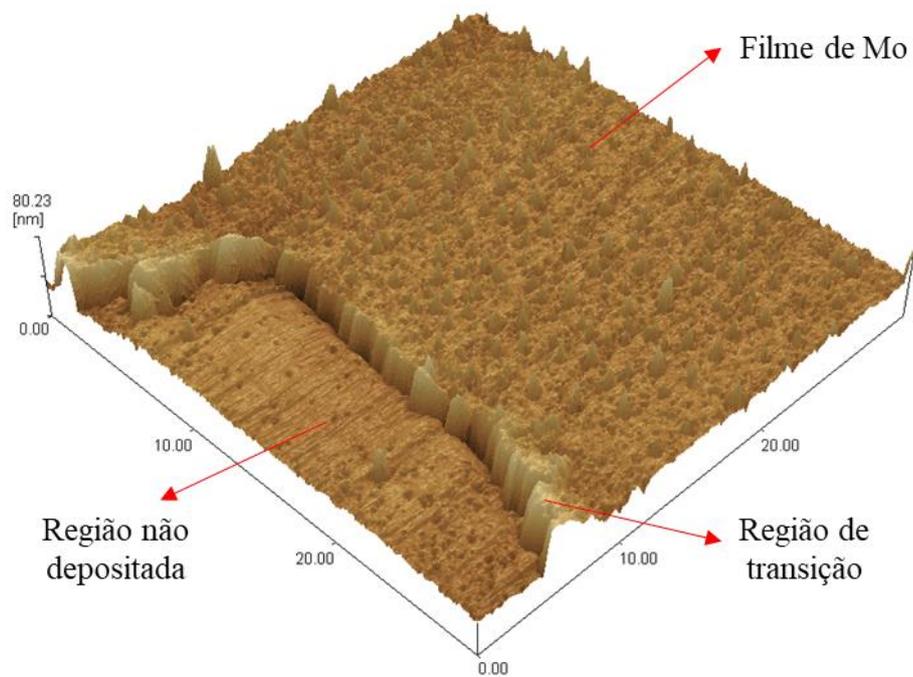


Figura 60 – Perfil morfológico em 3D na região de fronteira entre a parte depositada e não depositada do filme de Mo puro, na área de 30 μm x 30 μm .

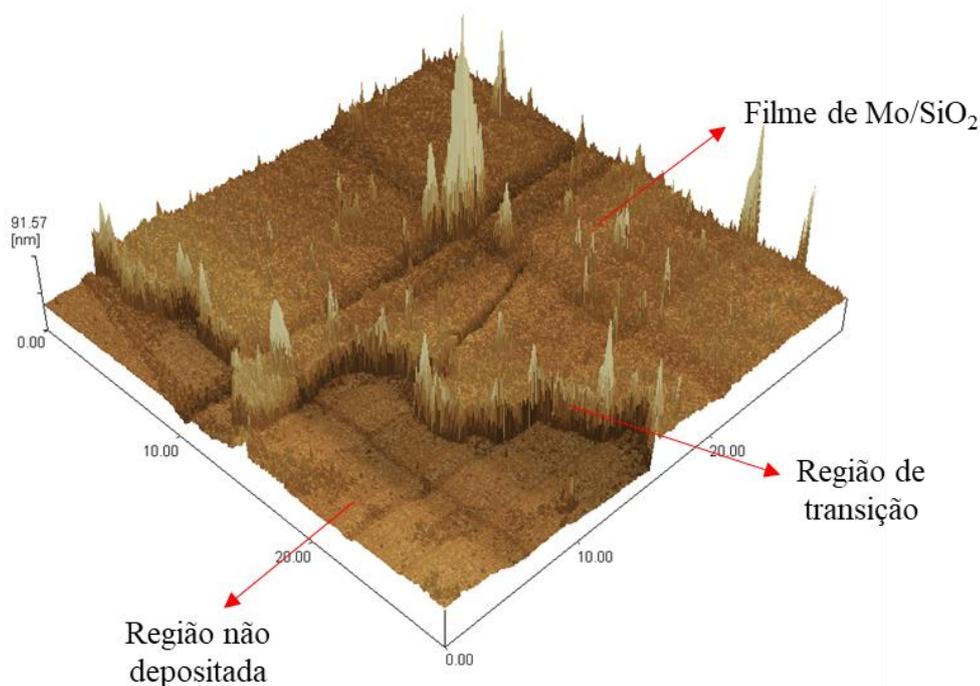


Figura 61 - Perfil morfológico em 3D na região de fronteira entre a parte depositada e não depositada do filme de Mo/SiO₂, na área de 30 μm x 30 μm.

As espessuras determinadas para o filmes de Mo, depositado em 60 W por 10 minutos, e para o filme na configuração Mo/SiO₂ cuja camada de SiO₂ foi obtida na potência de 60 W por 120 minutos, permitiram estimar a taxa de posição dos filmes. Os resultados estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Espessuras dos filmes de Mo e Mo/SiO₂ obtidas por AFM.

Filme	Potência	Tempo	Espessura média	Taxa de deposição
	(W)	(min)		
Deposição de Mo				
Mo	60	10	31,948	3,195
Deposição de SiO₂				
Mo/SiO ₂	60	120	45,023	-
SiO ₂	60	120	13,075	0,109

A espessura da camada de SiO₂ de 13,075 nm foi estimada a partir da diferença entre as espessuras dos filmes de Mo/SiO₂ e Mo. Percebe-se que a taxa de deposição de SiO₂ é muito inferior à taxa de deposição de Mo, como é esperado para óxidos em comparação à metais. Através dos valores de espessuras determinados é possível afirmar que foram produzidos filmes nanométricos, portanto, extremamente finos. Quanto aos filmes de Mo

depositados em potências e tempos inferiores aos apresentados na Tabela 9, estima-se que os mesmos apresentam espessuras ainda menores, visto que a deposição ocorreu em menores taxas de deposição devido aos menores tempos e menores potências aplicados.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a absorvância das amostras são influenciadas pelos tratamentos superficiais dos substratos de aço. O tratamento de eletropolimento resultou em valores de absorvância média superior aos tratamentos com ácido e com hexano tanto para os filmes de uma única camada de Mo quanto nos filmes na configuração Mo/SiO₂, além de ter apresentado um comportamento mais estável ao longo do espectro de absorção analisado.

Além disso, os parâmetros de menor tempo e menor potência de deposição para os substratos eletropolidos no filme de Mo resultou no filme de maior absorvância, evidenciando uma menor demanda de energia para obtenção de uma superfície de elevada absorção. Quando na configuração Mo/SiO₂, o filme de maior absorvância entre todas as amostra produzidas foi nas condições de deposição de maior tempo e maior potência.

O tratamento com ácido pode ter otimizado a formação de uma fina camada de Cr₂O₃ como resultado da passivação química, que na configuração em multicamadas foi mais eficiente do que o tratamento com hexano com relação à propriedade de absorvância. A formação dessa camada também pode ter ocorrido nos demais tratamentos pela passivação natural que ocorre no aço.

Há um aumento de absorvância com o aumento do tempo e da potência de deposição dos filmes de Mo puro e de Mo/SiO₂ nos tratamentos com ácido e com hexano, não sendo observado o mesmo padrão no eletropolimento. As amostras produzidas apresentaram baixo desvio padrão em relação às absorvâncias, indicando a alta capacidade de reprodutibilidade da técnica de deposição (*Sputtering*).

A estimativa de *Band Gaps* foi mais bem definida para os tratamentos com ácido e com hexano, onde picos de absorção em determinados comprimentos de onda devem estar associados às transições eletrônicas. Esses picos não são evidentes no tratamento com eletropolimento, que apresenta alta absorção e estabilidade ao longo de todo o espectro. Todavia, a possibilidade de existência de mais de um *gap* de energia nas amostras eletropolidas pode estar relacionada à maior absorvância dessas amostras em relação aos

outros tratamentos. Estima-se que os maiores valores de *Band Gap* estejam associados à presença de Cr_2O_3 nos substratos, e ao SiO_2 para a configuração em multicamadas. O aumento do *Band Gap* ocasionou o aumento da absorvância, que tem relação com aumento da espessura dos filmes.

A espectroscopia no infravermelho para os filmes de Mo apresentou bandas pouco acentuadas características de materiais residuais dos tratamentos superficiais empregados no substrato que podem comprometer a aderência do filme no substrato, e indícios da presença de Cr_2O_3 como resultado da passivação química no tratamento. Após a deposição de SiO_2 , identificou-se uma banda pronunciada típica de vibrações da sílica depositada.

Na difração de raios X, observou-se picos característicos da fase austenita presente no substrato e um padrão que indica que o molibdênio depositado esteja presente na fase metálica com deslocamentos dos picos em decorrência de tensões residuais. Após a deposição de SiO_2 , nota-se o aparecimento da fase cristalina quartzo e a sílica na fase amorfa, sendo no filme de maior absorvância identificada apenas a fase amorfa.

Foi possível perceber a influência da rugosidade das superfícies na sua capacidade de absorção. No eletropolimento, a baixa rugosidade dos substratos como tratados proporcionou a obtenção de filmes mais homogêneos e pouco rugosos, refletindo as altas absorvâncias médias obtidas para todos os filmes depositados em nestes substratos. Observa-se que os filmes finos produzem a rugosidade do substrato, o que reflete nos valores das absorvâncias. Em geral, as amostras de filmes de Mo apresentaram maior rugosidade do que os filmes de Mo/SiO_2 e os substratos antes da deposição apresentavam rugosidade menor do que após a deposição. Uma vez que os filmes finos acompanham o perfil morfológico dos substratos, não foi possível estabelecer uma correlação entre os parâmetros de deposição e as rugosidade obtidas.

A avaliação da rugosidade do filme de Mo depositado em substrato de vidro através da AFM mostrou algumas regiões de aglomeração de material quando é avaliada uma área maior, sendo o restante da área de análise de morfologia pouco rugosa. Na configuração Mo/SiO_2 também foram observadas algumas regiões de maior aglomeração de material, e as demais regiões de menor aglomeração apresentaram maior rugosidade do que no filme de Mo puro, apresentando portanto menos contraste de rugosidade. A deposição de SiO_2 conferiu ao filme uma maior rugosidade em comparação ao filme de Mo para todas as áreas analisadas. Também foi possível determinar as espessuras, onde foi verificado que foram

produzidos filmes definidos como finos, e a taxa de deposição, que foi maior para o Mo do que para o SiO₂.

A perfilometria e AFM determinaram rugosidades de magnitudes ainda muito inferiores ao comprimento de onda da radiação solar, que seria necessária para a formação de armadilhas ópticas mais eficientes. Entretanto, pode ser verificado que a configuração em multicamadas otimizou o aprisionamento de radiação.

A deposição da camada de SiO₂ também se justifica pela possível redução das perdas térmicas, onde deve haver um aumento da seletividade por meio da redução da emissividade das superfícies com a aplicação da camada dielétrica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns aspectos importantes abordados neste trabalho abrem espaço para novos estudos e discussões mais assertivas acerca dos resultados obtidos, a saber:

- Realização do mapeamento químico da superfície, com a determinação dos compostos formados;
- Estudo sistemático da composição das fases em camadas mais finas empregando o eletropolimento como tratamento do substrato;
- Avaliação da emissividade das superfícies, para determinação da seletividade;
- Investigação da aderência dos filmes aos substratos;
- Considerando a existência de materiais residuais dos tratamentos realizados, estudar novos métodos de limpeza mais eficientes;
- Avaliação do comportamento das superfícies produzidas quanto às suas propriedades ópticas e morfológicas quando submetidas à diferentes temperaturas, tendo em vista a finalidade de sua aplicação;
- Modelagem computacional de determinação dos *Band Gaps* das superfícies para comparação com as estimativas realizadas;
- Avaliar o desempenho das superfícies absorvedoras em outras configurações e quantidades de camadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; MCKENZIE, J. K. GLIDLE, A. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 8, n. 36, p. 4214-4221, 2006.

ABDULLAH, M. M.; RAJAB, F. M.; AL-ABBAS, S. M. Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties. *Aip Advances*, v. 4, n. 2, p. 027121, 2014.

ALMONTASSER, A.; PARVEEN, A.; AZAM, A. Synthesis, Characterization and antibacterial activity of Magnesium Oxide (MgO) nanoparticles. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. p. 012051, 2019.

AMARAL, T. N.; JUNQUEIRA, L. A.; ALVES, C. C. D. Extraction of hydrocolloids from *Pereskia Aculeata* Miller: Reuse of process residue as activated carbon for the pigment-removal phase. *Food Science and Technology*, v. 38, p. 77–85, 2018.

ANTUNES, R. A. Caracterização do Comportamento Frente à Corrosão de um Aço Inoxidável Austenítico para Aplicações Biomédicas Com Revestimento PVD de TiN, TiCN, e DLC. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; TORQUARTO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 23, n. 1, 2018.

ARAÚJO, T. B. Caracterização de Propriedades de Excesso em Blendas Binárias e Ternárias de Misturas Combustíveis no Sistema: Diesel / Etanol Anidro / Óleo de Palma. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 4287: Especificações Geométricas de Produtos (GPS) – Rugosidade: Método do Perfil – Termos, Definições e Parâmetros de Rugosidade. 2002.

ASTM B364-06: Standard terminology relating to electroplating. ASTM International, 2011.

ASTM. A 967-05: Standard Spec for Chemical Passivation Treatment for Stainless Steel Parts. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017

BARROS, H. W. S. Crescimento de Subóxidos de Ti por Grid-Assisted Magnetron Sputtering Reativo: Modificações das Propriedades Elétricas e Ópticas Através da Inserção de Oxigênio. 2018. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2018.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S. Thermal stability of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 25, n. 2, p. 383-390, 2007.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. *Polymers*, v. 10, n. 4, 2018.

BHARATHY, G.; RAJI, P. Pseudocapacitance of Co doped NiO nanoparticles and its room temperature ferromagnetic behavior. *Physica B: Condensed Matter*, v. 530, p. 75–81, 2018.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.

BONTEMPO, L. Caracterização elétrica de filmes finos de telureto com nanopartículas de ouro depositados pela técnica sputtering. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BRAGA, P. F. A. Caracterização e Beneficiamento da Molibdenita da Região de Campo Formoso – BA. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 9ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CELESTINO, V. R. B. Análise Comparativa do Uso de Ferramentas de Metal Duro sem Revestimento e Revestidas com Diboreto de Titânio Na Usinagem da Madeira. 2015.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. Transferência de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática, 4ª Edição. São Paulo, 2012.

CHAPMAN, B. N. Glow discharge processes: sputtering and plasma etching. Wiley, 1980.

CHELVANATHAN, P.; SHAHAHMADI, S. A.; ARITH, F.; SOBAYEL, K.; AKTHARUZZAMAN, M.; SOPIAN, K.; ALHARBI, F. H.; TABET, N.; AMIN, N. Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films. *Thin Solid Films*, v. 638, p. 213-219, 2017.

CHITHAMBARARAJ, A.; SANJINI, M. S.; BOSE, A. C.; VELMATHI, S. Flower-like hierarchical h-MoO₃: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catalysis Science & Technology*, v. 3, n. 5, p. 1405-1414, 2013.

COELHO, J. C. M. Energia e fluidos: transferência de calor. Editora Blucher, 2016.

COSTA, Z. S. Influência do SiO₂ nas Propriedades Mecânicas da DGEBA. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

DALLANORA, A. O. Filmes Finos de SiO₂ Nanoporosos Produzidos por Irradiação Iônica: Dependência com a Energia de Irradiação e Propriedades Refletoras. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

DAVID, D. G. F.; SILVA, A. F. da; PEPE, I. M.; ROMAN, L. S. Desenvolvimento de Superfícies Opticamente Seletivas para Energia Solar Térmica. In: Primeiro Congresso Brasileiro de Energia Solar. 2007.

DE MADRID, ESA BIC Comunidad; INSTRUMENTO, P. Y. M. E. Hacia una nueva generación de Centrales Solares Termoeléctricas, 2009.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. Solar Engineering of Thermal Processes. New York: Wiley, 2013.

ELEUTERIO FILHO, S. Magnetron sputtering planar: construção e aplicação. 1991. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

ESCOBEDO-MORALES, A.; RUIZ-LOPEZ, I. I.; RUIZ-PERALTA, M. de L.; TEPECH-CARRILLO, L.; SÁNCHEZ-CATÚ, M.; MORENO-OREA, J. E. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon*, v. 5, n. 4, p. e01505, 2019.

FANG, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; SHAN, C.; SHEN, W.; JIA, X. Preparation of “natural” diamonds by HPHT annealing of synthetic diamonds. *CrystEngComm*, v. 20, n. 4: p. 505-511, 2013.

FEIFEL, S. C.; LISDAT, F. Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. *Journal of nanobiotechnology*, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2011.

FERNANDES, J. A. Sensibilização de nanotubos de TiO₂ com CdSe pela técnica de RF magnetron sputtering para aplicação em células fotoeletroquímicas. 2014. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the changing the band gap of Al₂O₃ depending on its crystalline form: connection with different local symmetries. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 35, p. 20755-20761, 2015.

FREITAS, D. L. A. Caracterização numérica e experimental de um coletor solar de placa plana. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

GAO, X.-H.; GUO, Z.-M.; GENG, Q.-F.; MA, P.-J.; LIU, G. Microstructure and optical properties of SS/Mo/Al₂O₃ spectrally selective solar absorber coating. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 26, n. 1, p. 161-167, 2017.

GAO, X.-H.; GUO, Z.-M.; GENG, Q.-F.; MA, P.-J.; LIU, G. Enhanced absorptance of surface-textured tungsten thin film for solar absorber. *Surface Engineering*, v. 32, n. 11, p. 840-845, 2016.

GARCIA, J. C.; SCOLFARO, L. M. R.; LINO, A. T.; FREIRE, V. N.; FARIAS, G. A.; SILVA, C. C.; ALVES, H. W. L.; RODRIGUES, S. C. P.; SILVA, E. F. Structural, electronic, and optical properties of ZrO₂ from ab initio calculations. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 10, p. 104103, 2006.

GAYDOS, S. P. Passivation of aerospace stainless steel parts with citric acid solutions. St Louis Missouri. USA: The Boeing Company, 2003.

GAZOLI, J. R.; VILLALVA, M. G. Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações. São Paulo: Érica, 2012.

GONÇALVES, R. P. N. Avaliação dos Efeitos do Envelhecimento em Superfícies Seletivas Solares de Cr_xO_y Obtidas a Partir de Processo de Eletrodeposição. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2011.

GOMES, C. A. S. Estudo Comparativo de Superfícies Seletivas para Coletores Solares. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.

GONÇALVES, R. P. N.; MEDEIROS, I. D. M.; GOMES, K. C.; OLIVEIRA, A. S. GALVÃO, G. O. Efeitos do Pós-Tratamento Térmico em Superfícies Seletivas à Base de Óxidos de Cromo Obtidas pelo Processo de Eletrodeposição. Enciclopédia Biosfera, v. 16, n. 29, 2019.

GRANQVIST, C. G. Solar-energy materials-overview and some examples. Applied Physics A, v. 52, n. 2, p. 83-93, 1991.

GUIVAR, J. A.; SANCHES, E. A.; BRUNS, F. Vacancy ordered $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles functionalized with nanohydroxyapatite: XRD, FTIR, TEM, XPS and Mössbauer studies. Applied Surface Science, v. 389, p.

HART, J. N.; CUTINI, M.; ALLAN, N. L. Band gap modification of ZnO and ZnS through solid solution formation for applications in photocatalysis. Energy Procedia, v. 60, p. 32-36, 2014.

HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES FILHO, R.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. Polímeros, v. 7, n. 4, p. 51-61, 1997.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. dos. Energia e meio ambiente. Cengage Learning Editores, 2014.

IBRAHIM, K.; RAHMAN, M. M.; TAHA, H.; MOHAMMADPOUR, E.; ZHOU, Z.; YIN, C. Y.; NIKOLOSKI, A.; JIANG, Z. T. Structural, morphological, and optical characterizations of Mo, CrN and Mo: CrN sputtered coatings for potential solar selective applications. *Applied Surface Science*, v. 440, p. 1001-1010, 2018.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. 6ª edição. Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008.

JAZMATI, A. K.; ABDALLAH, B. Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: a comparison with single crystal. *Materials Research*, v. 21, n. 3, p. e20170821, 2018.

JUBU, P. R. YAM, F. K.; IGBA, V. M.; BEH, K. P. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV-vis-NIR data—a case study of β -Ga₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 290, p. 121576, 2020.

KENNEDY, C. E. *Review of Mid-High Temperature Solar Selective Absorber Materials*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2002.

KILIÇ, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄. *Applied Surface Science*, v. 261, p. 247–254, 2012.

KLINBUMRUNG, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Characterization of orthorhombic α -MoO₃ microplates produced by a microwave plasma process. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 2012.

KREITH, F.; BOHN, M. S.; MANGLIK, R. M. *Princípios de transferência de calor*. Cengage Learning Editores, 2014.

KURODA, P. A. B. *Efeito do Molibdênio Substitucional na Estrutura, Microestrutura e Algumas Propriedades Mecânicas de Ligas do Sistema Ti-20Zr-Mo*. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.

LANDI, G. T. *Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

LIN, C. C.; HU, C. C. Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 8, p. 3356–3363, 2008.

MA, X.; CHANG, P. R.; YU, J. Preparation and properties of biodegradable poly (propylene carbonate)/thermoplastic dried starch composites. *Carb. Polymers*, v. 71, n. 2, p. 229–234, 2008.

MADHUKESHWARA, N.; PRAKASH, E. S. An investigation on the performance characteristics of solar flat plate collector with different selective surface coatings. *International Journal of Energy & Environment*, v. 3, n. 1, 2012.

MAHLAMBI, M. M.; NGILA, C. J.; MAMBA, B. B. Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles - A Review. *Journal of Nanomaterials*, v. 2015, 2015.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. 2018.

MANEA, T. F.; ROSA, F. N. da; PERIN, A. L.; KRENZINGER, A. Determinação de parâmetros de desempenho para coletores solares tubulares a vácuo. *Labsol/PROMEC/UFRGS*, p. 1-10, 2010.

MARIANO, W. C. Obtenção de Filmes Finos Isolantes de SiO₂ e Si₃N₄ por Deposição Química a Fase Vapor Auxiliada por Plasma Remoto. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

MARTINS, M. Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MEDEIROS, M. S. Estudo das Propriedades Eletro Ópticas de Filmes Finos de Nitreto de Índio Nanoestruturado e de Sua Aplicação em Dispositivos Fotônicos e Opto Eletrônicos. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MEI, J. Q.; ZHOU, D. N.; JIN, Z. Y. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. *Food Chemistry*, v. 187, p. 378–384, 2015.

MODEST, M. F. *Radiative Heat Transfer*. Academic Press. 3rd Edition, 2013.

MOHAMED, A. E. R.; BARGHI, S.; ROHANI, S. N- and C-modified TiO₂ nanotube arrays: enhanced photoelectrochemical properties and effect of nanotubes length on photoconversion efficiency. *Nanomaterials*, v. 8, n. 4, p. 198, 2018.

MUSIĆ, S.; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, N.; SEKOVANIĆ, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian journal of chemical engineering*, v. 28, n. 1, p. 89-94, 2011.

NASCENTE, P. A. Caracterização de materiais por espectroscopia de Fotoelétrons. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS–CBECIMat. Anais, Campos do Jordão, SP, Brasil. 2010.

NING, Y.; WANG, J.; SUN, C.; HAO, Z.; XIONG, B.; WANG, L.; HAN, Y.; LI, H.; LUO, Y. NiCrAlO/Al₂O₃ solar selective coating prepared by direct current magnetron sputtering and water boiling. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 219, p. 110807, 2021.

NOUROZI, B.; AMINIAN, A.; FILI, N.; ZANGENEH, Y.; BOOCHANI, A. The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGA-mBJ. *Results in Physics*, v. 12, p. 2038-2043, 2019.

NUNES, R. A. X.; COSTA, V. C.; SADE, W.; ARAÚJO, F. R.; SILVA, G. M. Selective Surfaces of Black Chromium for Use in Solar Absorbers. *Materials Research*. São Carlos, v.21, n.1, 2018.

O'LAOIRE, C.; TIMMINS, B.; KREMER, L.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. Analysis of the acid passivation of stainless steel. *Analytical letters*, v. 39, n. 11, p. 2255-2271, 2006.

PALERMO, V.; CELESTE, M.; MERINO, G. Estudio de las propiedades, estructurales, morfológicas y ópticas de nanopartículas de Cr₂O₃ sintetizadas por procesos de combustión de un solo paso y diferentes combustibles. *Revista Materia*, 2019.

PEREIRA, E. B. et al. *Atlas Brasileiro de Energia Solar*. 2ª ed. São José dos Campos: Inpe, 2017.

RAHMAN, M. M.; JIANG, Z.-T.; ZHOU, Z.-F.; XIE, Z.; YIN, C. Y.; KABIR, H.; HAQUE, M. M.; AMRI, A.; MONDINOS, N.; ALTARAWNEH, M. Effects of annealing temperatures on the morphological, mechanical, surface chemical bonding, and solar selectivity properties of sputtered TiAlSiN thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 671, p. 254-266, 2016.

REBOUTA, L.; SOUSA, A.; ANDRITSCHKY, M.; CERQUEIRA, F.; TAVARES, C. J.; SANTILLI, P.; PISCHOW, K. Solar selective absorbing coatings based on AlSiN/AlSiON/AlSiO_y layers. *Applied surface science*, v. 356, p. 203-212, 2015.

SADE, W. Produção de Superfícies Seletivas de Ni/NiO para Aplicações em Coletores solares. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2011.

SADE, W.; MIRANDA, D. O.; SANTANA, R. J.; GUIMARÃES, G. R.; BRANCO, J. R. T. Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicações Fototérmicas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 27, n. 3, p. 125-131, 2008.

SANTOS, C. Z. Estudo da Tensão Residual Através de Difração de Raios X em Aço Inoxidável Duplex Submetido a Diferentes Tratamentos Térmicos. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

SCHÄDLE, T.; PEJCIC, B.; MIZAIKOFF, B. Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy. *Analytical Methods*, v. 8, n. 4, p. 756-762, 2016.

SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H. C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid-and high-temperature solar thermal applications. *Solar energy materials and solar cells*, v. 98, p. 1-23, 2012.

SEN, S. K.; AL MORTUZA, A.; MANIR, M. S.; PERVEZ, M. F.; HOSSAIN, S. M. A. I.; ALAM Md, S.; HAQUE, M. A. S.; MATIN, M. A.; HAKIM, M. A. HUDA, A. Structural and optical properties of sol-gel synthesized h-MoO₃ nanorods treated by gamma radiation. *Nano Express*, v. 1, n. 2, p. 020026, 2020.

SERAPHIN, B. O. *Solar Energy Conversion: Solid-state Physics Aspects*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979.

SIEMIENIEC, R.; PETERS, D.; ESTEVE, R.; BERGNER, W.; KÜCK, D. AICHINGER, T.; BASLER, T.; ZIPPELIUS, B. A SiC Trench MOSFET concept offering improved channel mobility and high reliability. In: 2017 19th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'17 ECCE Europe). IEEE, 2017.

SILVA, E. S.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; KUGELMEIER, C. L.; OLIVEIRA, C. R.; ALVES, H. J. Tratamento de SiO₂ Proveniente de Diferentes Fontes com KF para a Obtenção de Catalisadores Básicos com Atividade na Reação de Transesterificação. Revista Tecnológica, p. 23-32, 2014.

SILVA NETO, J. F. da. Desenvolvimento de Superfície Seletiva para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO₂. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SILVA, A. O. da. Estudo da Obtenção de Filmes de Anatásio Utilizando RF-Magnetron Sputtering. 2000. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

SILVA, T. G. Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SOUZA, A. C. de. Produção de molibdênio metálico a partir da molibdenita de Carnaíba (Bahia). 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

STANFORD ADVANCED MATERIALS. Disponível em: <<https://www.samaterials.com/content/115-what-is-sputtering>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2019.

STRAPASSON, G. Estudo da influência do lubrificante sólido MoS₂ nas propriedades de revestimentos protetores de TiN. 2010. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

Tabor, H. Selective radiation. I. Wavelength discrimination. II. Wavefront discrimination. The Bulletin of the Research Council of Israel, vol. 5A, n.2, p. 119-134. 1955.

TATSCH, P. J. Deposição de Filmes Finos. Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS, Cap. 11, Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, 2006. Disponível em: < <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf> >. Acesso em: 10 jan. de 2020.

TEIXEIRA, R. L. P. Recobrimento Seletivo Nanoestruturado para Coletores Solares de Base Níquel Obtido Sobre Substrato de Cobre Por Técnicas Eletroquímicas. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

TWIDELL, J.; WEIR, T. Renewable Energy Resources. Routledge, 2015.

VIEIRA, F. G. Síntese de Sílica Amorfa Precipitada a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

VILELA, M. F. Obtenção de uma superfície seletiva de cromo negro depositado em um substrato de aço inoxidável (AISI 304), para conversão térmica de energia solar. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 1985.

WANG, J.; WEI, B.; WEI, Q.; LI, D. Optical property and thermal stability of Mo/Mo–SiO₂/SiO₂ solar-selective coating prepared by magnetron sputtering. *Physica Status Solidi (a)*, v. 208, n. 3, p. 664-667, 2011.

WU, Y.; WANG, C.; SUN, Y.; NING, Y.; LIU, Y.; XUE, Y.; WANG, W.; ZHAO, S.; TOMASELLA, E.; BOUSQUET, A. Study on the thermal stability of Al/NbTiSiN/NbTiSiON/SiO₂ solar selective absorbing coating. *Solar Energy*, v. 119, p. 18-28, 2015.

XIAO, W.; GENG, W. T. Substantial band-gap narrowing of α -Si₃N₄ induced by heavy Al doping. *Physics Letters A*, v. 375, n. 30-31, p. 2874-2877, 2011.

YASEEN, M.; SHAH, Z.; VESES, R. C.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C.; REIS, G. S.; VAGHETTI, J. C. P.; ALENCAR, W. S. D.; MEHMOOD, K. Photocatalytic studies of TiO₂/SiO₂ Nanocomposite Xerogels. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*. Los Angeles. Vol. 8, no. 1 (Feb. 2017), 1000348, 2017.

ZHENG, L.; ZHOU, F.; ZHOU, Z.; SONG, X.; DONG, G.; WANG, M., DIAO, X. Angular solar absorptance and thermal stability of Mo–SiO₂ double cermet solar selective absorber coating. *Solar Energy*, v. 115, p. 341-346, 2015.