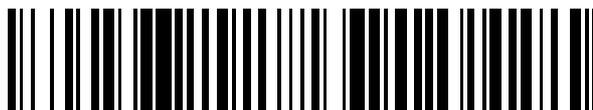


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 711**

51 Int. Cl.:

F24J 2/48 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2007 E 07720303 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1992716**

54 Título: **Capas con absorción selectiva de la luz y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

03.03.2006 CN 200610058732

03.03.2006 CN 200610058731

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.07.2013

73 Titular/es:

SHENZHEN COMMONPRAISE SOLAR CO., LTD

(100.0%)

Quanshunting Industrial Park Shunda Road

Pingshan Street Longgang District

Shenzhen, Guangdong 518118 , CN

72 Inventor/es:

YIN, ZHIQUIANG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 411 711 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Capas con absorción selectiva de la luz y procedimiento de fabricación.

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un recubrimiento de absorción selectiva de la luz y a un procedimiento de fabricación del mismo. El recubrimiento de absorción selectiva de la luz comprende una película de material compuesto depositada por reacción de una aleación de cromo y hierro, y un gas no metálico, mediante tecnología de depósito en vacío. La presente invención se refiere también a un elemento captador de energía térmica solar o sistema de recubrimiento de absorción selectiva de energía solar, que comprende dicho recubrimiento de absorción selectiva de la luz y un procedimiento de fabricación del mismo. La presente invención se refiere, además, a la utilización de dichas películas de material compuesto como recubrimiento de absorción selectiva de la luz de un elemento captador de energía solar térmica o de un sistema de recubrimiento con absorción selectiva de la energía solar.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los recubrimientos absorbentes selectivos de la luz son elementos funcionales de núcleo de los sistemas de absorción de la luz para absorber la energía de la luz. Usualmente, se aplican en elementos captadores de energía térmica solar o sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de la energía solar.

Un elemento captador de energía térmica solar consiste en un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de la energía solar. Un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de la energía solar es un grupo de sistemas de películas que tienen estructuras multicapa, tal como se muestra en la figura 1, comprendiendo una capa de base 1 reflectante de infrarrojos, fijada sobre la superficie del sustrato 5, una capa opcional amortiguadora 2, una capa absorbente selectiva de la luz 3 (de manera abreviada, capa absorbente, en la presente descripción), y una capa laminar antireflexión 4 (capa antireflexión, de forma abreviada, en la presente descripción).

Los sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar convierten la energía de la luz solar en energía térmica y, por lo tanto, la temperatura de los sistemas de recubrimiento y de los sustratos, aumentan. Los sistemas de recubrimiento radian energía al ambiente en forma de ondas caloríficas de infrarrojos debido a su propia temperatura, perdiendo energía por esta razón. Por lo tanto, se requiere que los sistemas de recubrimiento con absorción selectiva de energía puedan absorber la parte de concentración de energía en el espectro de energía solar que se recibe en el suelo y radiar una cantidad menor de ondas caloríficas de infrarrojos al ambiente.

El término "selectivo" en "sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar" y "recubrimientos absorbentes selectivos de luz" significan que las características absorbentes de luz del sistema de recubrimiento tienen selectividad con respecto al espectro, es decir, tienen un elevado valor α de absorbancia solar en la longitud de onda del espectro de energía solar de 0,3-3,0 μm , teniendo una emitancia reducida de infrarrojos ε en el rango del espectro de infrarrojos.

La absorbancia solar α y la emitancia de infrarrojos ε son dos importantes índices de las propiedades térmicas de la luz de los sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar, en los que la absorbancia solar α depende de la selección de una capa de recubrimiento absorbente y una capa antireflexión, dependiendo principalmente la emitancia de infrarrojos de la selección del material de la capa base altamente reflectante de los infrarrojos, y está afectada por el recubrimiento absorbente. En general, los sustratos o sus superficies utilizan los materiales que satisfacen las exigencias de capas-base altamente reflectantes a los infrarrojos para pasar a ser una parte de los sistemas de recubrimiento con absorción selectiva de la energía solar.

El término "metal", significa metal elemental, aleación o fase intermetálica, excepto si se indica de modo específico en la presente descripción.

El término "medio" significa un dieléctrico, particularmente relativo a compuestos metálicos depositados por tecnología de depósito en vacío que han reaccionado de manera relativamente completa, excepto si se indica específicamente en la presente descripción.

El término "película de material compuesto metal-medio", que también se llama película cerámica (fase), significa un material compuesto homogéneo, formado por micropartículas metálicas y micropartículas del medio. Los elementos metálicos de material compuesto metal-medio se encuentran presentes, tanto en forma de fase metálica como también en el medio. Tomando un óxido metálico como ejemplo, ajustando el flujo de oxígeno de bajo a alto en el proceso de depósito en vacío, la película obtenida es un compuesto formado por un metal de transición a su medio óxido. Este estado de transición intermedio es lo que se llama película de material compuesto metal-medio.

Hasta el momento, los elementos captadores de la energía térmica solar, o recubrimientos de absorción selectiva de energía solar fabricados por tecnologías de depósito en vacío en longitudes de onda del espectro de energía solar

de 0,3 – 3,0 μm , han conseguido de manera general una absorbancia solar satisfactoria α_p de aproximadamente 0,93, y una emitancia de infrarrojos ε de menos de 0,10. En la práctica, cuando la absorbancia solar real α_p de los sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de la energía solar se encuentran entre 0,92 y el valor teórico de absorbancia solar más elevada α_T de aproximadamente 0,96, el efecto de absorción es difícil que tenga realmente cambios significativos.

El procedimiento para la producción de elementos captadores de energía térmica solar o sistemas de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar por la tecnología de depósito en vacío, comprende las siguientes etapas:

- (1) utilizar como sustrato un metal altamente reflectante de los rayos infrarrojos o un material que tenga una superficie metálica altamente reflectante de los rayos infrarrojos, o depositar el metal altamente reflectante de los rayos infrarrojos, película de material metálico sobre el sustrato, tal como acero inoxidable, para formar una capa base altamente reflectante de los rayos infrarrojos;
- (2) depositar opcionalmente una capa amortiguadora sobre la capa base altamente reflectante de los infrarrojos;
- (3) depositar una capa absorbente sobre la capa base altamente reflectante a los infrarrojos o bien en la capa amortiguadora opcionalmente existente, generando opcionalmente diferentes subcapas de capa absorbente al cambiar el caudal de inyección de los gases reactivos;
- (4) depositar la capa antireflexión sobre la capa absorbente.

La tecnología de depósito al vacío comprende tecnologías de descarga por arco, evaporación en vacío y de bombardeo iónico con magnetrón. Las tecnologías de evaporación en vacío y de bombardeo iónico con magnetrón son utilizadas, preferentemente, para fabricar elementos captadores de energía térmica solar o sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar. Las propiedades de densidad de la película preparada por bombardeo iónico por magnetrón y la adherencia entre la película y el sustrato, así como entre película, y película quedan mejoradas en comparación con la evaporación en vacío.

La evaporación en vacío es llevada a cabo en una cámara de vacío. Los metales en un recipiente o crisol de evaporación son vaporizados y depositados sobre los sustratos de calentamiento por la resistencia eléctrica o bombardeo por haz de electrones. Si se introducen gases reactivos no metálicos, tales como oxígeno, para formar evaporación de reacción en vacío, entonces se pueden obtener películas de medio o películas de material compuesto de fase metálica y sus óxidos.

La tecnología de bombardeo iónico por magnetrón se lleva a cabo en una cámara de vacío, por ejemplo, tal como se ha mostrado en la figura 2 en la que el campo magnético está dirigido verticalmente cruzando el campo eléctrico, de manera que los electrones se desplazan en una cicloide helicoidal hacia un ánodo (es decir, el sustrato 5). En teoría típica, el electrón choca con el átomo de Ar para dividir el átomo de Ar en un ión positivo de Ar y otro electrón libre. Los iones positivos de Ar bombardean un captador bajo la acción de campo eléctrico y magnético (es decir, objetivo de material metálico). Las partículas de metal de cátodo proyectadas son depositadas sobre el sustrato del ánodo 5; el electrón secundario proyectado toma parte en el movimiento electrónico para formar una descarga luminiscente autosostenida. La fuente eléctrica para el bombardeo iónico del magnetrón puede ser una fuente de corriente eléctrica CC, una fuente eléctrica pulsante, fuente eléctrica CA de frecuencia media, fuente eléctrica de frecuencia de radio o combinación de las mismas.

Se pueden obtener diferentes películas de material metálico por tecnología de evaporación en vacío no reactivo o tecnología de bombardeo iónico no reactiva en magnetrón. La tecnología de gas no reactivo en el bombardeo iónico con magnetrón se designa Ar. Diferentes películas de medio o películas de material compuesto metal-medio pueden ser obtenidas por evaporación reactiva en vacío y bombardeo iónico reactivo en magnetrón. Este medio está formado por dichos elementos de gas reactivo de metales y no metales seleccionados. El gas no reactivo y/o gas reactivo puede ser inyectado en la cámara de vacío separadamente o de forma mezclada, por ejemplo con intermedio de la conducción de entrada de gas 3, y el vacío es mantenido por medio de una bomba de vacío. Se utiliza la unidad sccm para el caudal de inyección de gases, a saber, la proporción de inyección por minuto se calcula por volumen de gas basado en cm^3 en condiciones normales. Las condiciones normales significan una atmósfera de presión a 25°C.

En la práctica de la tecnología de depósito en vacío, los parámetros tecnológicos son ajustados basándose en el volumen y forma de la cámara de vacío de equipos específicos y también en la eficiencia del bombeo en vacío y potencia de depósito en vacío que se pueden conseguir a efectos de conseguir materiales laminares que cumplan las exigencias. Dichos parámetros tecnológicos significan volumen de inyección de diferentes gases, grado de vacío, potencia de depósito en vacío, y tiempo de bombardeo iónico. Cuanto mayor es la potencia de depósito en vacío más rápido es el depósito de iones metálicos. El tiempo de bombardeo iónico se relaciona sustancialmente solo con el grosor del depósito. Cuando se depositan películas de materiales compuestos metal-medio o películas de material de medio, si se aumenta la potencia de depósito en vacío, el caudal de inyección de los gases reactivos se debe aumentar de manera correspondiente para obtener una proporción específica de partículas metálicas con respecto al medio. No obstante, potencias demasiado grandes provocan la inestabilidad del reactivo, de manera que no se puede obtener materiales en forma de película homogénea. Dado que se utilizan los mismos aparatos de depósito e iguales especificaciones de materias primas, entonces, se requiere que las películas depositadas según los mismos

parámetros tecnológicos tengan iguales propiedades físico-químicas. Los ajustes de parámetros tecnológicos corresponden a técnicas convencionales de la tecnología, por lo que los sistemas de recubrimientos absorbentes selectivos de energía solar de tipo comercial, fabricados por depósito en vacío, pueden conseguir una absorbancia solar real, α_p de 0,93, y una emitancia de infrarrojos ε de menos de 0,10. Se incluyen entre los documentos relevantes: YIN Zhiqiang y G.L. Harding, y otros, "Sputtered aluminum-nitrogen solar absorbing selective surfaces for all-glass evacuated collectors", Third International Symposium on Optical and Optoelectronic Applied Sciences and Engineering, Innsbruck, Austria (1986), pp. 248; YIN Zhiqiang, "Single Cathode Sputtered Selective Solar Absorbing Surfaces", Paper Number 1148 Presentado en ISES 2005 Solar World Congress in Orlando, USA. La presente solicitud hace referencia a la totalidad del contenido de estos documentos como parte de la presente solicitud.

La composición y el grosor del recubrimiento óptico preparado por depósito en vacío son determinados de forma experimental. El valor espectral T de proporción de transmisión normal y el valor espectral R de la proporción de reflexión normal aproximadamente de un material laminar monocapa depositado por bombardeo iónico sobre un sustrato transparente, por ejemplo, el vidrio o CaF_2 , en el rango del espectro de energía solar son medidos por medio de un espectrofotómetro de rayos ultravioletas visibles próximos a infrarrojos, y el grosor T_h de la película se mide, por ejemplo, mediante un instrumento " α -step". El índice de refracción n y el coeficiente de extinción k son determinados por optimización por inversión por ordenador, por medio de los parámetros medidos T, R y T_h basándose en la ecuación de Hadley. El índice de refracción n y el coeficiente de extinción k son características ópticas intrínsecas de las películas ópticas que tienen una proporción específica de componentes, llamándose constantes ópticas. Se llama a $n-ik$ índice complejo de refracción (i es un número imaginario). Los valores de n y k determinados por optimización de inversión son de soluciones múltiples. La ecuación de Hadley se describe en la publicación de L. N. Hadley y D. M. Dennison, J. Opt. Soc. Am., 37(1947) 451. La medición y cálculo de las constantes ópticas se describen en detalle en el trabajo YIN Zhiqiang y G. L. Harding, "Optical properties of D. C. Reactively sputtered thin films", Thin solid Films, 120 (1984) 81-108. La presente solicitud hace referencia al contenido completo de estos documentos como parte de la presente solicitud. Los valores n y k de las constantes ópticas de las películas de material compuesto metal-medio se encuentran entre las constantes ópticas del metal y el medio.

Después de que las constantes ópticas n y k de diferentes capas de películas homogéneas en los sistemas de recubrimiento se obtiene, dentro de diferentes longitudes de onda por cálculo, los valores espectrales teóricos de la reflectancia de varias subcapas en la capa absorbente y la capa antireflexión de los sistemas de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar se calculan por ordenador y ecuación electromagnética. La reflectancia promedio R_{TA} en el rango espectral de energía solar se calcula basándose en la norma ISO9845-1 con un peso específico del aire de 1,5, su valor mínimo es el valor espectral teórico óptimo R_T de la reflectancia en el rango espectral de energía solar capaz de ser conseguido por sistemas de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, y obteniendo, por lo tanto, el valor teórico óptimo α_T de absorbancia de los sistemas de recubrimiento $\alpha=1 - R_T$. La absorbancia solar α y su ecuación de cálculo se describen en detalle en la norma ISO9845-1. La presente solicitud cita el contenido relevante de la norma ISO9845-1 como parte de la presente solicitud.

Los sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar son fabricados basándose en el grosor de varias subcapas de la capa absorbente y de la capa antireflexión cuando se obtiene el valor teórico óptimo de reflectancia, el valor espectral de reflectancia real R_p de los sistemas de recubrimiento se mide por medio de un espectrofotómetro de rayos ultravioleta visibles próximos a infrarrojos, y entonces, la absorbancia solar real α_p puede ser obtenida por cálculo basándose en la norma ISO9845-1. Dado que α_p es menor que α_T , ello muestra que cambiando el grosor de depósito de la capa absorbente y de la capa antireflexión en los sistemas de recubrimiento en un rango reducido y/o el caudal de los gases radioactivos en la producción provoca que α_p sea más próximo a α_T . Dicho ajuste corresponde a un ajuste de proceso convencional dirigido a los equipos utilizados específicamente.

Un recubrimiento absorbente selectivo de la luz puede estar formado por materiales laminares compuestos metal-medio, en los que la cantidad total de metales representa, en general, 40-75 % molar de las películas de material compuesto metal-medio. La capa absorbente consiste en películas de material compuesto monocapa o multicapa metal-medio, teniendo respectivamente, constantes ópticas uniformes. Con el aumento del grosor total de la capa absorbente o del número de subcapas, la cantidad de metal en las películas de material compuesto metal-medio se reducen, preferentemente, en la dirección de alejamiento del sustrato, y las constantes ópticas varían gradualmente de modo correspondiente. La propiedad de absorción de la monocapa es poco satisfactoria. Preferentemente, la capa absorbente consiste en dos o tres subcapas de capa absorbente que tienen constantes ópticas uniformes, respectivamente. El grosor de varias subcapas de la capa absorbente es necesario para tener una proporción de transmisión más elevada con respecto a los rayos infrarrojos, los interiores de los mismos absorben energía en el rango espectral de la energía solar y hacen que las interfaces entre varias subcapas de la capa absorbente tengan efecto de interferencia de cancelación. La patente US005523132A describe el análisis y cálculo de la relación entre el número de capas de la capa absorbente y el índice de refracción y la interferencia de cancelación. La presente solicitud cita el contenido referente al número de capas de la capa absorbente de la descripción de la patente forma parte de la presente solicitud. Preferentemente, el grosor de cada subcapa es de 20-100 nm, siendo el grosor total de la capa absorbente de 50-200 nm, preferentemente 60-150 nm.

Basándose en el cambio deseado del número de capas de las subcapas de la capa absorbente, la proporción de elementos metálicos en las películas de material compuesto metal-medio puede variar ampliamente. Considerando las subcapas de absorción de dos capas como un ejemplo, la cantidad total de elementos metálicos próximos a la primera subcapa absorbente de la capa reflectante de infrarrojos es preferentemente de 60-70% molar de las películas de material compuesto de la primera capa absorbente, la cantidad total de elementos metálicos de la segunda subcapa absorbente es, preferentemente, de 46-53% molar de las películas de material compuesto de la segunda subcapa absorbente. La proporción de cantidad de los elementos metálicos a elementos no metálicos en las películas de material compuesto metal-medio se ajusta a través del caudal de gases reactivos no metálicos inyectados en los equipos.

Debido a las exigencias de la tecnología de producción, el cambio de constantes ópticas n y k de la capa absorbente, tiene que se suave con respecto al cambio significativo del caudal de gases reactivos en la producción, de manera que se puede preparar una capa absorbente que tiene constantes ópticas uniformes, de manera precisa, ajustando el cambio de caudal de gases reactivos en los equipos de producción. Recientemente, los humanos han intentado de manera continuada combinar diferentes metales o aleaciones con diferentes gases reactivos para descubrir materiales laminares absorbentes que tienen buenas características físicas y químicas de estabilidad, que se ajustan fácilmente en el proceso de producción y en el funcionamiento. Los gases reactivos son, en general, oxígeno gaseoso, nitrógeno gaseoso, amoníaco, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrocarburos gaseosos, o su combinación. Hay numerosas posibilidades para diferentes metales de combinar diferentes gases reactivos, dado otra composición de materiales de capa absorbente obtenidos satisfactoriamente en la práctica y sus principios relevantes, carecen de explicación teórica, realizándose en la técnica cribados al azar en la búsqueda de nuevos materiales de capas absorbentes.

En la técnica anterior, los metales elementales, tales como titanio, cromo, o aleaciones tales como aleación de níquel y cromo, que se pueden utilizar para producir capas absorbentes, requieren su especialización, o individualización por lo que el coste de las materias primas es elevado.

El documento CN 85100142A describe un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar de aluminio-nitrógeno/aluminio, fabricado por bombardeo electrónico con magnetrón. El procedimiento comprende el depósito por bombardeo electrónico de una película de aluminio utilizando un cátodo de aluminio de diana única en Ar como capa de base de elevado índice de reflexión de infrarrojos, depósito reactivo por bombardeo iónico en magnetrón de una película de material compuesto de aluminio y nitruro de aluminio como capa absorbente, cuyo contenido varía gradualmente en un gas mezcla de Ar y nitrógeno gaseoso activo, y el depósito de nitruro de aluminio como capa antirreflexión. El sistema de recubrimiento es adecuado solamente para su utilización en un ambiente de vacío.

El documento DE 3522427 A1 da a conocer un material de película de óxido de nitrógeno y titanio $TiNO$ como capa absorbente de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar preparado por bombardeo iónico con magnetrón. En la producción, las propiedades eléctricas y las propiedades físico-químicas incluyendo la adherencia, resistencia a la corrosión, resistencia térmica y dureza de los materiales de la película son controladas por ajuste del caudal de nitrógeno y oxígeno. Por lo tanto, el procedimiento es adecuado para diferentes utilizaciones.

El documento WO9517533 da a conocer además un recubrimiento para convertir energía óptica utilizando el depósito por evaporación en vacío. El recubrimiento está representado por una fórmula MN_xO_y , en la que M es un metal del grupo IVA, preferentemente, titanio o zirconio, $x, y=0,1$ hasta 1,7. No obstante, las micropartículas de metal del grupo IVA son poco satisfactorias en cuanto resistencia a la corrosión y propiedades antioxidación.

Los autores Huang Yanbin, Yin Zhiqiang y Shi Yueyan, "Optical Property Calculation of Solar Energy Selective Absorbing Surfaces", "Journal of Solar Energy", China, vol. 16, No. 2, Apr. 1995, (Cálculo de Propiedades Ópticas de Superficies Absorbentes Selectivas de Energía Solar) describen los resultados de cálculo y datos de mediciones reales de superficies absorbentes selectivas de $SiO_2/Mo-N-O/Mo$, en la que Mo-N-O preparado por bombardeo iónico con magnetrón es utilizado como capa absorbente de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar.

Los autores Cao Yunzhen y Hu Xingfan, "Magnetron Sputtering Ni-Cr selective absorptive film", "Journal of Solar Energy", China, vol. 20, No. 3, Jul. 1999, describen la utilización de $NiCrNO$ preparado por bombardeo iónico con magnetrón, como capa absorbente de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar.

El documento WO01/10552 da a conocer una película de Ti-O-N formada sobre un sustrato por descarga por arco, que es utilizada como material catalítico ligero en luz visible, en el que dicha película de Ti-O-N es considerada como fase intermedia, los átomos de nitrógeno son dispersados en el intersticio de la estructura cristalina de óxido de titanio.

A efectos de aislamiento térmico, se conocer recubrimientos multicapa de cristal aislante, incluyendo capas de oxinitruro, obtenidas por bombardeo iónico de dianas de acero inoxidable en una atmósfera que contiene nitrógeno y

oxígeno gaseosos, por el documento US 5 501 780 A (IIDA YASUNOBU [JP] Y OTROS) 26 Marzo 1996 (1996-03-26).

RESUMEN DE LA INVENCION

5 El objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un recubrimiento absorbente selectivo de la luz y un procedimiento de producción para el mismo. Este objetivo es conseguido por las reivindicaciones independientes 1 y 14. Se indican realizaciones preferentes en las reivindicaciones dependientes. El recubrimiento absorbente es controlado fácilmente en el procedimiento de producción. Preferentemente, el recubrimiento absorbente es
10 adecuado para su utilización a elevada temperatura en el vacío o en el aire. Además, la capa absorbente selectiva de la luz tiene una absorbancia solar α superior a 0,92.

Es sorprendente que el objetivo de la presente invención se consiga una película de un material compuesto de metal-medio con el depósito por tecnología de depósito en vacío de una aleación de hierro-cromo, preferentemente
15 evaporación en vacío o bombardeo iónico con magnetrón y los elementos nitrógeno y oxígeno.

En el sector de la producción de películas de material compuesto metal-medio por tecnología de depósito en vacío, dicha lámina de material compuesto se expresa habitualmente por sub-estequiometría, por ejemplo, por la fórmula $MeNO$ o MeN_xO_y , en la que x e y son proporciones estequiométricas de N y O con respecto al elemento metálico
20 único Me. Dado que la presente solicitud se refiere a aleaciones, materiales compuestos metal-medio formados con una aleación de hierro y cromo y los elementos nitrógeno y oxígeno se expresa por la fórmula $FeCrM-N-O$; el medio de nitrógeno metálico se expresa por la fórmula $SnMN$, y el medio de oxinitruro metálico de estaño se expresa por la fórmula $SnMNO$, en la que M está ausente o es uno o más elementos de aleación.

Por lo tanto, la presente invención da a conocer un nuevo recubrimiento absorbente selectivo de la luz que consiste en un material compuesto en forma de lámina, depositado por reacción de la aleación de cromo y hierro $FeCrM$ y gases no metálicos con tecnología de depósito en vacío, de manera que dicha tecnología de depósito en vacío es, preferentemente, evaporación en vacío, o tecnología de bombardeo iónico con magnetrón, de manera particularmente preferente, tecnología de bombardeo iónico con magnetrón. Basándose en el peso total de la
30 aleación, el hierro representa aproximadamente 60-87% en peso, el cromo aproximadamente 13-25% en peso, M se encuentra ausente o es uno o más elementos de la aleación, la cantidad total de dichos metales es de 40-75% molar, de la película de material compuesto metal-medio. Dicho recubrimiento absorbente tiene un grosor de 50-200 nm, preferentemente 60-150 nm.

En la presente invención, dicho gas de elemento no metálico es un gas mixto que comprende oxígeno gaseoso y un gas que contiene nitrógeno. Dicho gas que contiene nitrógeno es nitrógeno gaseoso y/o amoníaco, preferentemente nitrógeno gaseoso. Dado que el nitrógeno gaseoso es un gas relativamente inerte, su tasa de inyección es preferentemente 5-20 veces la del oxígeno gaseoso. El hidrógeno elemental en el amoníaco puede formar un enlace de hidrógeno en un material compuesto, la película preparada de esta manera puede liberar gas hidrógeno
40 lentamente cuando funciona en una atmósfera en vacío, reduciendo de esta manera el grado de vacío. Cuando se utiliza solamente la mezcla gaseosa de oxígeno gaseoso y nitrógeno gaseoso como gas reactivo, el producto es una película de $FeCrM-N-O$.

En la presente invención, dicha aleación de hierro y cromo es preferentemente una aleación de hierro, cromo y níquel, una aleación de hierro, cromo, níquel y molibdeno, una aleación de hierro, cromo, y aluminio, o una aleación de hierro, cromo, aluminio, e itrio, particularmente, preferente es un acero inoxidable austenítico, por ejemplo, AISI 304 ($O_{Cr}18Ni9$) y AISI 316L ($O_{Cr}17Ni14Mo2$).

El término "Aleación de hierro y cromo", si no se indica específicamente en la presente descripción, significa "acero inoxidable" que es expresado por $FeCrM$, en el que, basándose en el peso total de aleación, el hierro representa 60-87% en peso, el cromo representa 13-25% en peso, M está ausente o es uno o más elementos de aleación.

Todos los aceros inoxidables son, aleaciones de hierro y cromo, y se pueden clasificar basándose en la estructura a temperatura ambiente, incluyendo los tipos martensítico, austenítico, férreo y acero inoxidable de fase dual. Dado que el acero inoxidable tiene diferentes características de resistencia a la corrosión, mecanibilidad, compatibilidad y elevada tenacidad en un amplio rango de temperaturas, se ha aplicado ampliamente en la industria pesada, industria ligera, artículos de la vida cotidiana y construcción y decoración.

En la presente solicitud, el material formado por una aleación de hierro y cromo es expresado utilizando los números de acero inoxidable de la AISI y de la Norma Nacional China (GB1220-92, GB3280-92), por ejemplo, AISI 304 ($O_{Cr}18Ni9$), AISI 316L ($O_{Cr}17Ni14Mo2$). AISI 304 ($O_{Cr}18Ni9$) tiene una composición química de $C \leq 0,07\%$ en peso, Cr 17,0-19,0% en peso, Ni 8,00-11,00% en peso, $Mn \leq 2,00\%$ en peso; AISI 316L ($O_{Cr}17Ni14Mo2$) tiene una composición química de $C \leq 0, \%$ en peso, Cr 16,0-18,0% en peso, Ni 12,00-15,00% en peso, $Mn \leq 2, \%$ en peso, Mo 2,00 - 3,00% en peso.

65

- Las características inoxidable y la resistencia a la corrosión de los materiales formados por aleaciones de hierro y cromo se atribuyen a películas de óxido ricas en cromo (películas pasivas) formadas sobre su superficie. El óxido de cromo, de estructura compacta, impide la difusión del oxígeno, impidiendo por lo tanto la oxidación del hierro en la celda cristalina de la aleación y aumentando notablemente la capacidad de resistencia a la alta temperatura y de resistencia a la oxidación de la aleación de hierro. Los elementos de aleación aportan otras ventajas del recubrimiento absorbente preparado, por ejemplo, el níquel y el aluminio tienen también acciones similares para reducir la difusión del ión hierro y el ión oxígeno, níquel con contenido relativamente alto y hierro y cromo constituyen acero inoxidable austenítico. El acero inoxidable austenítico, que no tiene características magnéticas, es adecuado para su aplicación en la tecnología de bombardeo iónico con magnetrón. Micropartículas de pequeñas cantidades de óxidos de metales de tierras raras, tales como Y_2O_3 pueden reforzar adicionalmente las aleaciones e impedir de manera efectiva el crecimiento de partículas cristalinas a alta temperatura a efectos de impedir la fragilidad de la película. Estos elementos de aleación son seleccionados preferentemente de uno o varios de níquel, aluminio, molibdeno e itrio.
- Es sorprendente que el procedimiento de producción de las películas de materiales compuestos metal-medio con tecnología de depósito en vacío funciona y se controlan fácilmente cuando se utiliza una aleación de hierro y cromo material prima metálica, un gas mixto de oxígeno y nitrógeno como gas reactivo. Por lo tanto, se puede obtener una película de material compuesto con constantes ópticas uniformes, en el cual las constantes ópticas varían con una ligera regulación del caudal de gas reactivo. Además, dicho material compuesto laminar no solamente tiene excelentes características de resistencia a alta temperatura y características de resistencia a la oxidación, sino que, asimismo, cuando se utiliza como recubrimiento absorbente selectivo de la luz, el sistema de capa de recubrimiento absorbente selectivo de la luz que se ha constituido tiene una absorbancia solar real α_p superior a 0,93. Por lo tanto, una lámina de material compuesto metal-medio de aleación de hierro y cromo puede resultar una selección de material de recubrimiento absorbente selectivo de la luz. No obstante, otras características más destacadas residen en el hecho de que la película puede funcionar a elevada temperatura en vacío o bajo una atmósfera de aire. Además, se utilizan ampliamente en el mercado, materiales de acero inoxidable como materia prima industrial, por lo que se puede disponer comercialmente de diferentes tipos de placas, tubos, y similares, de acero inoxidable, sin necesidad de una fabricación especial. En comparación con otras material primas metálicas para la producción de recubrimientos absorbentes selectivos de la luz de las técnicas anteriores, la presente invención reduce notablemente el coste de las materiales primas de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de la energía solar. Por ejemplo, el precio de materiales de acero inoxidable es solamente 1/10 a 1/20 del precio de la aleación de cromo y níquel utilizada en general en los sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de la energía solar en forma de placas planas.
- En una realización de la presente invención, el gas reactivo es un gas mixto que comprende nitrógeno y oxígeno gaseosos. En condiciones de tasa de inyección de nitrógeno gaseoso constante, al incrementar la tasa de inyección de oxígeno gaseoso, los componentes metálicos de la película de material compuesto metal-medio del recubrimiento absorbente disminuyen en la dirección de alejamiento desde un sustrato, al aumentar el grosor o el número de capas del recubrimiento absorbente. El recubrimiento absorbente de la presente invención puede estar formado por una capa única o múltiples capas que absorben subcapas, consistiendo preferentemente en dos o tres capas de subcapas absorbentes de constantes ópticas uniformes.
- En las realizaciones preferentes de la presente invención, dicha capa absorbente consiste en dos subcapas, preferentemente, una película de 30-90 nm de FeCrM-N-O se deposita como primera subcapa de absorción más próxima al sustrato, se deposita como segunda subcapa absorbente alejada del sustrato una película de 20-60 nm de FeCrM-N-O, siendo el contenido de metal de la segunda subcapa absorbente, menor que el de la primera subcapa absorbente.
- La presente invención da a conocer también un procedimiento de producción del recubrimiento absorbente selectivo de la luz, de acuerdo con la presente invención, en el que el recubrimiento absorbente selectivo de de la luz es depositado por recubrimiento en vacío con una aleación de hierro y cromo FeCrM como material metálico para preparar el recubrimiento absorbente y un gas no metálico como gas reactivo. Dicha tecnología de depósito en vacío es preferentemente evaporación en vacío, o tecnología de bombardeo iónico con magnetrón, siendo particularmente preferente, la tecnología de bombardeo iónico con magnetrón. Basándose en el peso total de la aleación, el hierro representa aproximadamente 60-87% en peso, el cromo, representa aproximadamente 13-25% en peso, M se encuentra ausente o es uno o varios elementos de aleación. Dicho gas no metálico comprende un gas mixto de oxígeno gaseoso y un gas que contiene nitrógeno, siendo dicho gas que contiene nitrógeno, nitrógeno gaseoso y/o amoníaco, preferentemente, nitrógeno gaseoso.
- En la presente invención, los aceros inoxidable convencionales se utilizan preferentemente como materias primas de metal para producir recubrimientos absorbentes selectivos de la luz, según la presente invención, mediante tecnología de depósito en vacío. Dichos aceros inoxidable son, preferentemente, aceros inoxidable austeníticos, por ejemplo, AISI 304 (OCr18Ni9) y AISI 316L (OOCr17Ni14Mo2).
- La presente invención da a conocer también la utilización de una lámina de un material compuesto depositada por la reacción de una aleación de hierro y cromo FeCrM y un gas no metálico con tecnología de depósito en vacío, para

producir elementos colectores de energía solar con recubrimientos absorbentes selectivos de la luz para sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar.

5 La presente invención da a conocer, además, elementos colectores térmicos de energía solar o sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar que comprenden los recubrimientos absorbentes selectivos de luz de la presente invención, particularmente, de modo preferente, se utiliza película FeCrM-N-O como recubrimiento de absorción.

10 Dado que el recubrimiento selectivo de luz de la presente invención está constituido por materiales compuestos de tipo metal-medio de características físico-químicas estables, opcionalmente se pueden combinar con otras capas funcionales de los sistemas de recubrimiento absorbentes selectivos de energía solar de la técnica anterior.

15 En la presente invención, se puede utilizar cualquier forma de capas de sustrato reflectante de infrarrojos de la parte alta, que consisten en películas metálicas que tienen gran capacidad reflectante de las ondas de calor de infrarrojos. Las elevadas propiedades reflectantes corresponden a poseer baja emitancia ϵ de infrarrojos. Dichos metales pueden ser seleccionados entre oro, plata, cobre, aluminio, molibdeno, níquel, o una aleación de los mismos. La capa de sustrato reflectante de infrarrojos de la parte alta de la escala tienen un grosor que no es transparente a la luz, es decir, en general, más de 100 nm, preferentemente, un grosor de depósito de 100-500 nm, particularmente del preferente de 150-300 nm.

20 En la presente invención, se utiliza opcionalmente una capa tampón, que consiste en materiales metálicos, preferentemente, basado en cobre o aleaciones basadas en molibdeno. La capa tampón está destinada a impedir la interdifusión de átomos de metal, y la migración de partículas entre la capa de sustrato reflectante de infrarrojos de la parte alta de la escala y la capa absorbente. La capa tampón tiene el grosor aproximado de 20 nm.

25 En la presente invención, se puede utilizar cualquier forma de capa antirreflectante. La capa antirreflectante está dispuesta de manera general sobre la capa superficial del sistema absorbente de luz, lo que reduce la reflexión de la luz de la capa recubierta por el efecto de cancelación de interferencia para aumentar la proporción de absorción de la luz del sistema de absorción de la luz. La capa antirreflexión consiste, en general, en una lamina de material de medio transparente, con un índice de refracción óptica $n \leq 2,1$, y un grosor en el rango de $m\lambda/4n$ (m es un número impar), de manera que A es una longitud de onda del espectro óptico, n es el índice de refracción, el grosor está comprendido en general entre 30 y 100 nm. De esta manera, la reflexión de la luz en el interfaz en la capa antirreflexión y su reflexión en el interfaz de la capa recubierta, tiene lugar el efecto de interferencia por cancelación próximo a $\lambda/2n$, cancelándose la reflexión entre sí, de manera que la energía de la reflexión cancelada entra en la capa dotada de recubrimiento. Una capa típica antirreflexión es seleccionada entre sílice, óxido de estaño, alúmina (AIO), oxinitruro de aluminio (AINO), nitruro de aluminio (AIN) o MF, MCF, en los que M es Mg, Al o una aleación de níquel y cromo, siendo C carbono, F es flúor. En la práctica, el contenido de metal en la capa externa del recubrimiento absorbente se puede reducir adicionalmente para formar una película que consiste sustancialmente en una capa antirreflectante del medio, sin necesidad de una película de medio especial antirreflexión formando la capa. En la presente invención, la capa antirreflexión es, preferentemente, una película basada preferentemente en estaño, SnMN, SnMNO, o AIO, AIN, AINO y una lámina de material mixto a base de estos. Tiene ventajas de los constes económicos de material y proceso de producción.

45 El sustrato, es un soporte de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, que puede ser una tira, placa, o tubo de forma circular de cualquier material sólido, incluyendo sustancias de elementos metálicos, aleaciones, materiales inorgánicos, materiales polímeros, y similares, en los que la aleación es tal como, acero bajo en carbono galvanizado, acero bajo en carbono al aluminio galvanizado, acero inoxidable o acero resistente al calor, y similares; el material es orgánico, es tal como, vidrio, y similares. El sustrato es preferentemente cobre, aluminio o acero inoxidable. Cuando el propio sustrato 5 es dicho metal reflectante de infrarrojos de la parte alta o tiene una superficie realizada en un metal reflectante de infrarrojos de la parte alta, la propia superficie puede ser utilizada como capa de sustrato reflectante de infrarrojos de parte alta del sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar. El sustrato está constituido preferentemente por cobre o una capa de acero inoxidable, sobre la que se ha depositado una película de cobre. Cuando el sustrato es un soporte de vidrio transparente, puede ser utilizado para comprobación de características ópticas de la película depositada sobre el mismo.

55 En una realización de la presente invención, se da a conocer un nuevo sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, que es preparado por depósito sobre un sustrato por tecnología de bombardeo iónico por magnetron o tecnología por evaporación en vacío, que comprende:

- 60 1) una capa de sustrato metálico reflectante de los infrarrojos de la parte alta;
 2) opcionalmente, una capa tampón;
 3) una capa absorbente, que comprende de una a tres capas de una lamina de FeCrM-N-O, con aumento del grosor o del número de capas de recubrimiento absorbente, disminuyendo los componentes metálicos de la película de material compuesto metal-medio del recubrimiento de absorción en la dirección de alejamiento con respecto al sustrato, de manera que la cantidad total de metales es de 40-75% molar de la película de material compuesto metal-medio, el grosor de depósito es de 50 nm-200 nm, preferentemente de 60 nm-150 nm;

4) una capa antireflexión.

En realizaciones preferentes de la presente invención, se depositan una capa absorbente y una capa antireflexión sobre el sustrato, teniendo superficie metálica reflectante de infrarrojos de parte alta, por tecnología de bombardeo iónico con magnetrón, siendo el sustrato, preferentemente, cobre.

En una realización de la presente invención, se produce un elemento colector término de energía solar, en el que el sustrato tiene una superficie metálica reflectante de los infrarrojos de parte alta, tal como oro, plata, cobre, aluminio, molibdeno, o níquel, siendo utilizada la superficie como capa de sustrato reflectante de infrarrojos de parte alta o como sustituto de la misma de dicho sistema de recubrimiento absorbente selectivo solar, a efectos de pasar a ser una parte del sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar.

En las realizaciones preferentes de la presente invención, se deposita cobre metálico sobre el sustrato como capa de sustrato reflectante a los infrarrojos de parte alta por tecnología de bombardeo iónico con magnetrón en un gas no reactivo Ar con cobre metálico como cátodo (objetivo); se deposita una lámina de FeCrM-N-O sobre la superficie de cobre como primera subcapa absorbente por inyección de gases reactivos de nitrógeno y oxígeno con acero inoxidable austenítico comercial convencional, tal como AISI 304 (OCr18Ni9) ó AISI 316L (00Cr17Ni14Mo2) como cátodo (objetivo), y a continuación se deposita una lámina de FeCrM-N-O como segunda subcapa absorbente al aumentar la tasa de inyección de oxígeno, de manera que, la segunda subcapa absorbente tiene un contenido de aleación de hierro y cromo más bajo que la primera subcapa absorbente; se depositan una lámina de nitruro de estaño SnN, oxinitruro de estaño SnNO, y un material mixto del mismo sobre la capa absorbente con estaño metálico como cátodo (objetivo), regulando las tasas de inyección de nitrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso, o una película de AlO, AlN, AlNO y un material mezcla de los mismos se deposita con aluminio metálico como cátodo (objetivo), con un grosor de depósito de 30-100 nm.

En realizaciones especiales preferentes de la presente invención, se deposita una película de FeCrM-N-O (1) con un grosor de 30-90 nm como primera subcapa absorbente sobre el sustrato que tiene una superficie de cobre depositada por tecnología de bombardeo iónico con magnetrón, inyectando directamente nitrógeno y oxígeno gaseosos reactivos con AISI 304 (OCr18Ni9) ó AISI 316L (00Cr17Ni14Mo2) como cátodo (objetivo), y a continuación una película de FeCrM-N-O (2) con un grosor de 20-60 nm es depositada como segunda subcapa absorbente, y se deposita finalmente una película de SnNO o SnN con un grosor de 30-100 nm como capa antireflexión con estaño metálico como cátodo (objetivo).

ANÁLISIS DE LOS COMPONENTES

La relación atómica de cada elemento en la capa única de material laminar se puede determinar por análisis espectroscópico electrónico Auger (AES)

El análisis AES es una tecnología analítica de una superficie de microárea, ampliamente aplicada en muchos campos científicos de física superficial, química, metalurgia, y semiconductores, con respecto a la superficie y al interfaz. El principio simple de este procedimiento es el siguiente: una muestra a analizar es colocada en una cámara de vacío ultra-elevado de 10^{-9} Torr, bombardeada con un haz de electrones que tiene una energía comprendida entre centenas hasta miles de electrón-voltios para electroionizar los átomos sobre la capa superficial. Durante el equilibrado de rebaje, los átomos excitados pueden radiar rayos X con longitudes de onda características de elementos y pueden emitir electrones Auger con la energía característica de los elementos. La distribución de los números de electrones relativos emitidos desde la superficie de la muestra con el cambio de la energía es registrado, es decir, en una curva $N(E)$ -E, o bien se registra la distribución de la derivada del número de electrones relativo a la energía con el cambio de energía, es decir, la curva $dN(E)/dE$ -E, y a continuación, se analizan las posiciones, formas y intensidades de los picos de energía característicos de electrones Auger en dichas curvas, para obtener los componentes de átomos en la capa superficial y sus cantidades. En la presente aplicación, se utiliza un PH1 700 de escaneado de una nanosonda Auger.

Los componentes de los materiales de aleación son expresados en porcentajes en peso. Su porcentaje molar (número atómico) es proporcionado directamente por el análisis AES.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra un sistema de recubrimiento de absorción selectivo solar, que es una estructura de capas múltiples, sobre el sustrato 5 constituido, por ejemplo, por una tira o tubo circular, existiendo de modo sucesivo una capa base efectiva para infrarrojos de parte alta 1, una capa tampón 2, una capa absorbente 3, y una capa antirreflectante 4.

La figura 2 es un diagrama esquemático de una cámara de vacío de un aparato de recubrimiento por bombardeo iónico con magnetrón de tipo plano.

La figura 3a muestra valores espectrales de constantes ópticas, n , k de un material de la primera subcapa absorbente FeCr17Ni14Mo2-N-O (1), grosor de depósito de 20 nm, y representando en abscisas la longitud de onda espectral.

5 La figura 3b muestra valores espectrales de constantes ópticas n , k de un segundo material de subcapa absorbente FeCr17Ni14Mo2-N-O (2), con un grosor de depósito de 72 nm, en el que la cantidad de metales es menor que la de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1), y representando en abscisas la longitud de onda espectral.

La figura 4a muestra el espectro completo de análisis Auger de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1).

10

La figura 4b muestra el espectro completo de análisis Auger de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1).

La figura 5 muestra una comparación entre el valor teórico R_T del valor espectral de la reflectancia del recubrimiento absorbente selectivo de luz del sistema de recubrimiento de Cu/FeCr17Ni14Mo2-N-O (1)/FeCr17Ni14Mo2-N-O (2)/SnNO y el valor de medición real R_p (R_T se expresa por una línea curva continua, y R_p se expresa por una línea de trazos), y representando en abscisas la longitud de onda espectral.

15

La figura 6a muestra valores espectrales de constantes ópticas n , k de la primera subcapa absorbente de material FeCr18Ni9-N-O (1), con un grosor de depósito de 21 nm, y longitud de onda espectral representada en abscisas.

20

La figura 6b muestra valores espectrales de las constantes ópticas n , k de un segundo material de subcapa absorbente FeCr18Ni9-N-O (2), con un grosor de depósito de 66 nm, en el que la cantidad de metales es menor que la de FeCr18Ni9-N-O (1), y representando en abscisas la longitud de onda espectral.

25 La figura 7a muestra el aspecto completo de análisis Auger de FeCr18Ni9-N-O (1).

La figura 7b muestra el aspecto completo de análisis Auger de FeCr18Ni9-N-O (2).

La figura 8 muestra el valor de medición real R_p del valor espectral de la reflectancia de un recubrimiento absorbente selectivo de la luz de un sistema de recubrimiento Cu/FeCr18Ni9-N-O (1)/FeCr18Ni9-N-O (2)/SnNO, representando en abscisas la longitud de onda espectral.

30

REALIZACIONES

35 Ejemplo 1: Depósito por bombardeo iónico con magnetrón de una película de material compuesto de oxinitruro de AISI 316L (00Cr17Ni14Mo2) a baja potencia, con medición y cálculo de sus constantes ópticas

En un aparato de recubrimiento por bombardeo iónico con magnetrón plano en cámara de vacío, tal como se ha mostrado en la figura 2, la cámara de bombardeo iónico del magnetrón tenía un volumen aproximado de $0,1 \text{ m}^3$, en el que se dispuso una diana 1 de aleación de hierro y cromo AISI 316L (00Cr17Ni14Mo2) en la parte superior de la cámara, con la diana dirigida hacia abajo; se montó, en el armazón 4 del sustrato, un sustrato de vidrio 5 con dimensiones de 25 mm x 38 mm x 1 mm, la distancia entre la diana y el sustrato era de 70 mm; se montó un conducto 3 de entrada de gas alrededor de la diana, se inyectó un gas o una mezcla de gases, respectivamente; la pared de la cámara de bombardeo iónico y el sustrato fueron utilizados como potencial isoeléctrico de ánodo y fueron conectados a tierra; se utilizó un circuito magnético permanente para dos dianas planas, se generó un campo magnético vertical al campo eléctrico sobre la superficie de un cátodo diana para constituir condiciones eléctricas y magnéticas para el bombardeo iónico con magnetrón en el circuito magnético se disponía de líquido de refrigeración, preferentemente agua desionizada. La cámara de bombardeo del magnetrón fue sometida a vacío con depresión reducida y, a continuación, alto vacío a 10^{-3} Pa utilizando una bomba mecánica. Se reguló mediante una válvula de mariposa la conductancia entre la cámara de bombardeo iónico y la bomba de alto vacío.

40

45

50

Se inyectó un caudal de 10 sccm de Ar a través del tubo de entrada de gas 3 hacia dentro de la cámara de bombardeo iónico para llevar la presión de la cámara de bombardeo iónico a 0,4 Pa, y se inyectaron 10 sccm de nitrógeno gaseoso y 1,0 sccm de oxígeno gaseoso en la cámara. La potencia de bombardeo iónico en corriente continua era de 100 W. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante 2 minutos. El grosor de la película fue medido mediante un instrumento α -Step. Se obtuvo una película de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1) con un grosor del depósito de 20 nm.

55

60

En las condiciones de los equipos mencionados, solamente se reguló la tasa de inyección de oxígeno gaseoso a 2,0 sccm. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante 12 minutos. El grosor de la película fue medido por medio de un instrumento α -Step. Se obtuvo una película de FeCr17Ni14Mo2-N-O (2) con un grosor de 72 nm.

65

El valor espectral R (incidente a 15°) de la proporción de transmisión normal y proporción de reflexión de la película obtenida en el rango de $0,35\text{-}2,5 \mu\text{m}$ fue medido mediante un espectrofotómetro PE Lambda 9. Las constantes ópticas n y k de las películas FeCr17Ni14Mo2-N-O (1) y FeCr17Ni14Mo2-N-O (2) fueron determinadas por

optimización por inversión de ordenador, basada en la ecuación de Hadley. Los resultados se muestran en las figuras 3a y 3b.

5 Ejemplo 2: Depósito por bombardeo iónico con magnetrón de una película de material compuesto de oxinitruro de AISI 316L (OOCr17Ni14Mo2) con gran potencia y medición y cálculo de sus constantes ópticas

10 En las condiciones de los equipos mostradas en la figura 2 idénticas a las del ejemplo 1, la potencia de bombardeo iónico en corriente continua se ajustó aproximadamente a 5 kW. La proporción de inyección de gases fue sometida a pruebas para su incremento. Después de ajustes convencionales, se obtuvo una película de material compuesto con constantes ópticas muy próximas a las del ejemplo 1, según los siguientes parámetros tecnológicos.

15 Se inyectó un caudal de 35 sccm de Ar a través del conducto de entrada de gas 3 hacia dentro de la cámara de bombardeo iónico para llevar la presión de la cámara de bombardeo iónico hacia el 0,4 Pa, y se inyectaron en la cámara 150 sccm de nitrógeno gaseoso y 15 sccm de oxígeno gaseoso. La potencia de bombardeo iónico en corriente continua fue de 5,17 kW. El bombardeo iónico fue llevado durante un tiempo de 40 segundos. El grosor de la película fue medido por medio de un instrumento α -Step. Se obtuvo una película de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1) con un grosor de depósito de 20 nm

20 En las condiciones de los equipos anteriormente indicados, solamente se reguló a 19 sccm la proporción de inyección de oxígeno gaseoso. La potencia de bombardeo iónico en corriente continua fue de 5,09 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante un tiempo de 3 minutos. El grosor de la película fue medido mediante un instrumento α -Step. Se obtuvo una película de FeCr17Ni14Mo2-N-O (2) con un grosor de depósito de 72 nm.

25 Se midió el valor espectral R (incidente a 15°) de la proporción de transmisión normal y proporción de reflexión de la película obtenida en un rango de 0,35-2,5 μ m mediante un espectrofotómetro PE Lambda 9. Las constantes ópticas n y k de las películas FeCr17Ni14Mo2-N-O (1) y FeCr17Ni14Mo2-N-O (2) fueron determinadas por optimización por inversión por ordenador basada en la ecuación de Hadley. Los resultados no mostraban diferencia sustantiva con respecto a los del ejemplo 1.

30 Los componentes de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1) y FeCr17Ni14Mo2-N-O (2) preparados en el ejemplo 2, fueron analizados mediante una nanosonda Auger.

Tabla 1: Porcentaje molar atómico de la capa de absorción (figura 4a y figura 4b)

Elementos componentes (mol%)	Fe	Cr	Ni	Mo	N	O
FeCr17Ni14Mo2-N-O (1)	52,7	8,6	10,7	1,0	18,7	11,5
FeCr17Ni14Mo2-N-O (2)	49,8	8,6	8,7	0,5	11,6	24,3

35 Ejemplo 3: Depósito de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de la energía solar de FeCr17Ni14Mo2-N-O/SnNO sobre el sustrato para preparar un elemento captador térmico de energía solar

40 Se montó una capa de cobre como sustrato 5 sobre el armazón del sustrato de un aparato de recubrimiento por bombardeo iónico con magnetrón de tipo plano, tal como se ha mostrado en la figura 2. La cámara de bombardeo iónico con magnetrón tenía un volumen aproximado de 0,1 m³, en el que se instalaron en la parte superior una diana 1 de aleación AISI 316L (OOCr17Ni14Mo2) y una diana 2 de Sn, estando dirigidas las dianas hacia abajo. La distancia entre las dianas y el sustrato era de 70 mm. La cámara de bombardeo iónico del magnetrón fue sometida a un vacío bajo y, a continuación, a alto vacío a 10⁻³ Pa utilizando una bomba mecánica. La conductancia entre la cámara de bombardeo iónico y la bomba de alto vacío fue regulada mediante una válvula de mariposa.

45 Se inyectó un caudal de 35 sccm de Ar a través del conducto de entrada de gas 3 hacia dentro de una cámara de bombardeo iónico para llevar la cámara de bombardeo iónico a una presión de 0,4 Pa, y se inyectaron 150 sccm de nitrógeno gaseoso y 15 sccm de oxígeno gaseoso dentro de la cámara. La potencia de bombardeo iónico en corriente continua era de 5,17 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante un tiempo de 1 minuto 40 segundos. Se preparó como primera subcapa absorbente, una película de FeCr17Ni14Mo2-N-O (1) con un grosor de depósito de 50 nm.

50 La proporción de inyección de oxígeno gaseoso se reguló a 19 sccm. La potencia de bombardeo iónico en corriente continua era de 5,09 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante un tiempo de 1 minuto 20 segundos. Se preparó como segunda subcapa absorbente una película de FeCr17Ni14Mo2-N-O (2) con un grosor de depósito de 32 nm.

55 El caudal de nitrógeno gaseoso fue regulado a 66 sccm y el caudal de oxígeno gaseoso fue regulado a 34 sccm (libre de Ar). La potencia de bombardeo iónico en corriente continua fue de 1,26 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo sobre la diana de Sn durante 3 minutos. Se preparó una película de medio SnNO con un grosor de depósito de 45 nm.

El valor espectral R (incidente a 15°) de la proporción de reflexión del sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar preparado en el rango de espectral de energía solar de 0,35-2,5 μm fue medido mediante un espectrofotómetro Beckman ACTA MVII con una esfera de integración. Los resultados son los mostrados en la figura 5. La proporción de absorción de energía solar α_p del sistema de recubrimiento fue de 0,93, mediante cálculo. El valor espectral R de la proporción de reflexión del sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar preparado en el rango espectral de energía solar de 2,5-25 μm fue medido mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 580B. La emitancia de infrarrojos ε del sistema de recubrimiento fue de 0,07, mediante cálculo.

La muestra de recubrimiento absorbente selectiva de energía solar del sustrato de SnNO/FeCr17Ni14Mo2-N-O/cobre fue calentado en el aire a 250°C, manteniéndolo durante 50 horas, con lo que la proporción de absorción de energía solar y la emitancia de infrarrojos del recubrimiento no tuvo cambios evidentes.

Ejemplo 4: Depósito por bombardeo iónico con magnetrón con una película de material compuesto de oxinitruro de AISI 304 (0Cr18Ni9) y medición y cálculo de sus constantes ópticas

Se montó un sustrato de vidrio 5 con dimensiones de 25 mm x 38 mm x 1 mm en el armazón 4 del sustrato del aparato de recubrimiento por bombardeo iónico con magnetrón de tipo plano, mostrado en la anterior figura 2. La cámara de bombardeo iónico del magnetrón tenía un volumen aproximado de 0,1 m³, en el que se instaló en su parte superior la diana 1 de aleación de hierro y cromo AISI 304 (0Cr18Ni9) con la cara diana dirigida hacia abajo; la distancia entre la diana y el sustrato era de 70 mm. La cámara de bombardeo iónico fue sometida a bajo vacío, y a continuación, a alto vacío a 10⁻³ Pa utilizando una bomba mecánica. La conductancia entre la cámara de bombardeo iónico y la bomba de alto vacío fue regulada mediante una válvula de mariposa.

Se inyectó un caudal de 35 sccm de Ar mediante el tubo de entrada de gas 3 hacia dentro de la cámara de bombardeo iónico para llevar la presión de la cámara de bombardeo iónico a 0,4 Pa, y se inyectaron 120 sccm de nitrógeno gaseoso y 8 sccm de oxígeno gaseoso en la cámara. La potencia de bombardeo iónico en corriente continua fue de 5,15 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante 45 segundos. El grosor de la película fue medido por medio de un instrumento α-Step. Se obtuvo una película de FeCr18Ni9-N-O (1) con un grosor de depósito de 21 nm.

En las condiciones de los equipos antes mencionadas, solamente se reguló la proporción de inyección de oxígeno gaseoso a 12 sccm. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante 3 minutos. El grosor de la película fue medido por medio de un instrumento α-Step. Se obtuvo una película de FeCr18Ni9-N-O (2) con un grosor de depósito de 66 nm.

El valor espectral R (incidente a 15°) de la proporción de transmisión normal y proporción de reflexión de la película obtenida en el rango de 0,35-2,5μm fue medido mediante un espectrofotómetro PE Lambda 9. Las constantes ópticas n y k de las películas de FeCr18Ni9-N-O (1) y FeCr18Ni9-N-O (2) fueron determinadas por optimización por inversión por ordenador basándose en la ecuación de Hadley. Los resultados eran muy próximos a los de las películas preparadas en el ejemplo 1, tal como se ha mostrado en las figuras 6a y 6b.

Los componentes de FeCr18Ni9-N-O (1) y FeCr18Ni9-N-O (2) fueron analizados por medio de una nanosonda Auger.

Tabla 2: Porcentaje molar atómico de la capa de absorción (figura 7a y figura 7b)

Elementos componentes (mol%)	Fe	Cr	Ni	N	O
FeCr18Ni9-N-O (1)	42,7	7,4	5,5	13,5	30,9
FeCr18Ni9-N-O (2)	35,0	6,3	3,4	4,8	50,5

Ejemplo 5: Depósito de un sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar de FeCr18Ni9-N-O/SnNO sobre el sustrato para preparar elementos de captación de calor de energía solar

La chapa de cobre como sustrato 5 fue montada sobre el armazón del sustrato sobre un aparato de recubrimiento por bombardeo iónico con magnetrón de tipo plano, tal como se ha mostrado en la figura 2. La cámara de bombardeo iónico con magnetrón tenía un volumen aproximado de 0,1 m³, en el que se instalaron en su parte superior la diana 1 de aleación de FeCr18Ni9 (AISI 304 (0Cr18Ni9)) y la diana 2 de Sn, estando dirigidas las dianas hacia abajo. La distancia entre las dianas y el sustrato era de 70 mm. La cámara de bombardeo iónico del magnetrón fue sometida a un vacío bajo y, a continuación, a alto vacío a 10⁻³ Pa utilizando una bomba mecánica. La conductancia entre la cámara de bombardeo iónico y la bomba de alto vacío fue regulada mediante una válvula de mariposa.

Se inyectó un flujo de 35 sccm de Ar a través de la conducción de entrada de gas 3 hacia dentro de la cámara de bombardeo iónico para llevar la presión de la cámara de bombardeo iónico a 0,4 Pa, y se inyectaron 120 sccm de nitrógeno gaseoso y 8 sccm de oxígeno gaseoso dentro de la cámara. La potencia de bombardeo iónico en corriente

ES 2 411 711 T3

continua era de 5,15 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante 2 minutos. Se preparó como primera subcapa absorbente una película de FeCr18Ni9-N-O (1) con un grosor de depósito de 56 nm.

5 La proporción de inyección de oxígeno gaseoso se reguló a 12 sccm. El bombardeo iónico fue llevado a cabo durante 1 minuto 45 segundos. Se preparó como segunda subcapa absorbente una película de FeCr18Ni9-N-O (2) con un grosor de depósito de 39 nm.

10 El caudal de nitrógeno gaseoso fue regulado a 66 sccm y el caudal de oxígeno gaseoso fue regulado a 34 sccm (libre de Ar). La potencia de bombardeo iónico en corriente continua fue de 1,26 kW. El bombardeo iónico fue llevado a cabo sobre la diana de Sn durante 3 minutos. Se preparó una película de medio SnNO con un grosor de depósito de 45 nm.

15 El valor espectral R (incidente a 15°) de la proporción de reflexión del sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar preparado en el rango espectral de energía solar de 0,35-2,5 μm fue medido por un espectrofotómetro Beckman ACTA MVII con una esfera de integración. Los resultados fueron los mostrados en la figura 8. La proporción de absorción de energía solar α_p del sistema de recubrimiento fue de 0,93, mediante cálculo. El valor espectral R de la proporción de reflexión del sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar preparado en el rango espectral de energía solar de 2,5-25 μm fue medido mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 580B. La emitancia de infrarrojos ϵ del sistema de recubrimiento fue de 0,06, mediante cálculo.

20 La muestra del sustrato de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar de SnNO/FeCr18Ni9-N-O/cobre fue calentado en el aire a 250°C, manteniéndolo durante 50 horas, con lo que la proporción de absorción de energía solar y la emitancia de infrarrojos del recubrimiento no tuvo cambios evidentes.

25 Conclusión: el sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, que consiste en una película de material compuesto de FeCrM-N-O como capa absorbente puede conseguir una proporción α de absorción de energía solar de alta calidad de la misma clase de productos. Por lo tanto, se da a conocer un nuevo elemento colector de calor de energía solar selectivo.

REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, que consiste en una película de material compuesto formada mediante tecnología de depósito en vacío sobre un sustrato por una reacción de una aleación de hierro y cromo y un gas no metálico, que comprende oxígeno y nitrógeno gaseosos, de manera que en la aleación, basándose en el peso total de la aleación, el hierro representa 60-87% en peso, el cromo representa el 13-25% en peso, M no existe o es uno o varios elementos de aleación, siendo la cantidad total de dichos metales de 40-65% molar, caracterizado porque la cantidad de metal en la película de material compuesto metal-medio del recubrimiento absorbente expresado como FeCrM-N-O disminuye en la dirección de alejamiento del sustrato.
2. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación de hierro y cromo es acero inoxidable austenítico.
3. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 2, caracterizado porque la aleación de hierro y cromo es AISI 304 (0Cr18Ni9) ó AISI 316L (00Cr17Ni14Mo2).
4. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos elementos de aleación son seleccionados a partir de uno o varios de: níquel, aluminio, molibdeno e itrio.
5. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 1, caracterizado porque el grosor total del recubrimiento absorbente es de 50-200 nm.
6. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 5, caracterizado porque el grosor total del recubrimiento absorbente es de 60-150 nm.
7. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 5, caracterizado porque la capa absorbente consiste en dos subcapas.
8. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según la reivindicación 5, caracterizado porque 30-90 nm de una película de FeCrM-N-O son depositados como primera subcapa absorbente próxima al sustrato, 20-60 nm de película de FeCrM-N-O son depositados como segunda subcapa absorbente alejada del sustrato, siendo el contenido de metal de la segunda subcapa absorbente menor que de la primera subcapa absorbente.
9. Recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha tecnología de depósito en vacío es tecnología de bombardeo iónico con magnetrón.
10. Elemento colector térmico de energía solar o sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, que comprenden un recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Elemento colector térmico de energía solar o sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, según la reivindicación 10, que comprende además una capa de base altamente reflectante a los rayos infrarrojos (1), depositada sobre la superficie de un sustrato (5), opcionalmente una capa tampón (2) y una capa antirreflectante (4).
12. Elemento colector térmico de energía solar o sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, según la reivindicación 11, caracterizados porque la superficie del sustrato (5) o la capa altamente reflectante de los rayos infrarrojos consiste en cobre, aluminio, molibdeno, níquel o una aleación de los mismos, la capa antirreflectante consiste en 40-60 nm de un nitruro basado en estaño, una película de SnMN, SnMNO o de AlO, AlN, AlNO y una película de un material mixto de los mismos, en el que M no existe o es uno o varios elementos de aleación.
13. Elemento colector térmico de energía solar o sistema de recubrimiento absorbente selectivo de energía solar, según la reivindicación 12, caracterizados porque el sustrato (5) es un material de cobre o un material de acero inoxidable con depósito de una película de cobre.
14. Procedimiento para la producción de un recubrimiento absorbente selectivo de la luz, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, con un material de aleación de hierro y cromo como materia prima, caracterizado porque el recubrimiento absorbente selectivo de la luz es depositado por tecnología de depósito en vacío con un gas no metálico como gas reactivo, expresándose dicha aleación de hierro y cromo como FeCrM, basándose en el peso total de la aleación, el hierro representa 60-87% en peso, el cromo representa 13-25% en peso, M no existe o es uno o varios elementos de aleación, dicho gas no metálico comprende una mezcla de gases de oxígeno gaseoso y un gas que contiene nitrógeno, dicho gas que contiene nitrógeno siendo nitrógeno gaseosos y/o amoníaco.
15. Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho gas que contiene nitrógeno es nitrógeno gaseoso.

16. Procedimiento, según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque en las circunstancias en las que la proporción de inyección de nitrógeno gaseoso es constante, se prepara una película de un material compuesto que tiene constantes ópticas específicas, por ajuste de la presión parcial del oxígeno gaseoso.

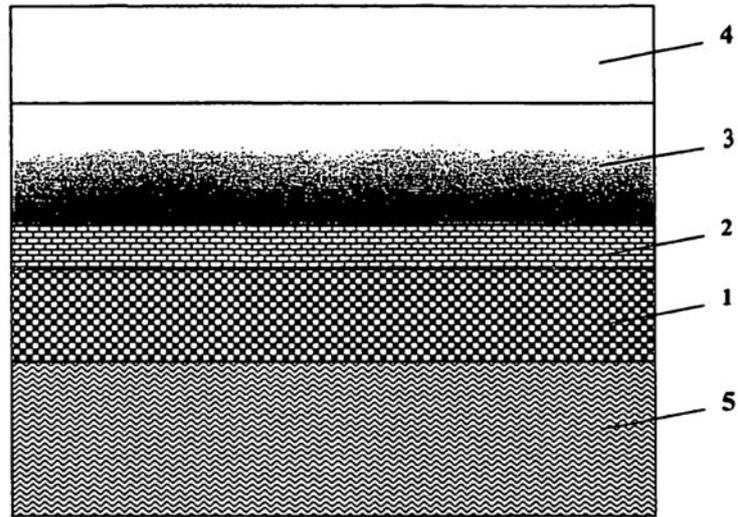


Fig. 1

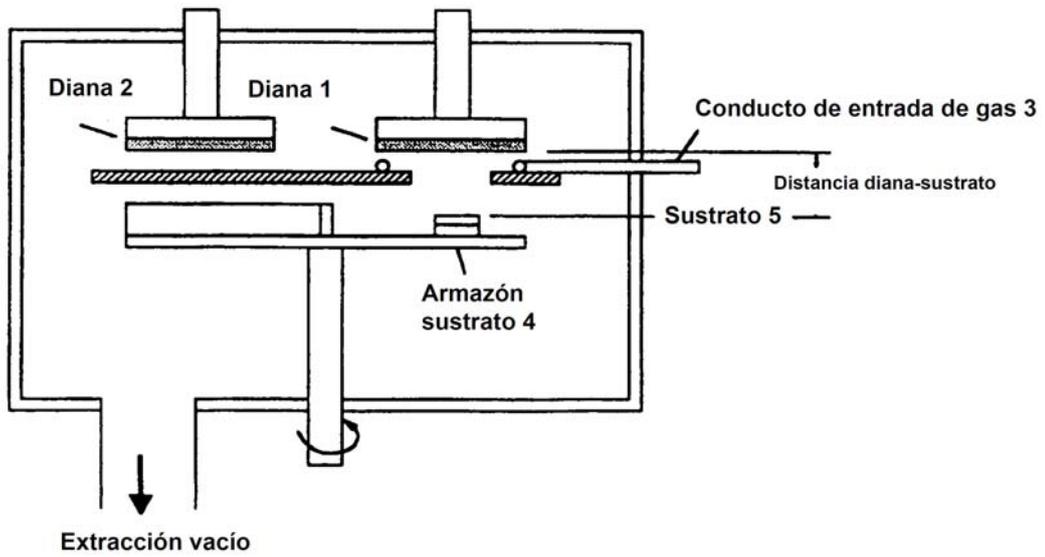


Fig. 2

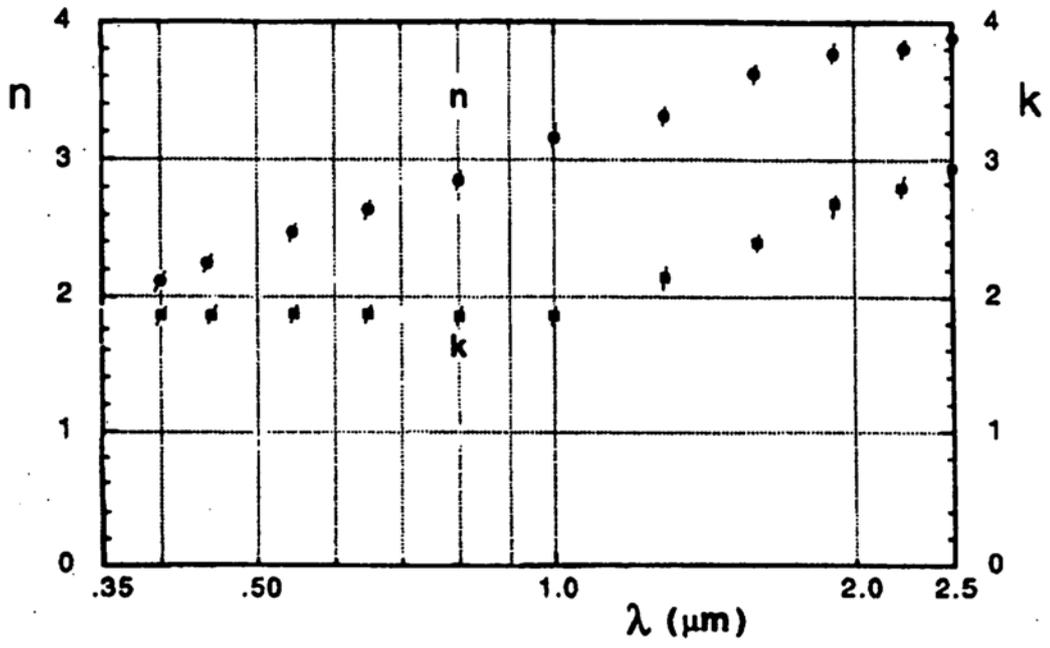


Fig. 3a

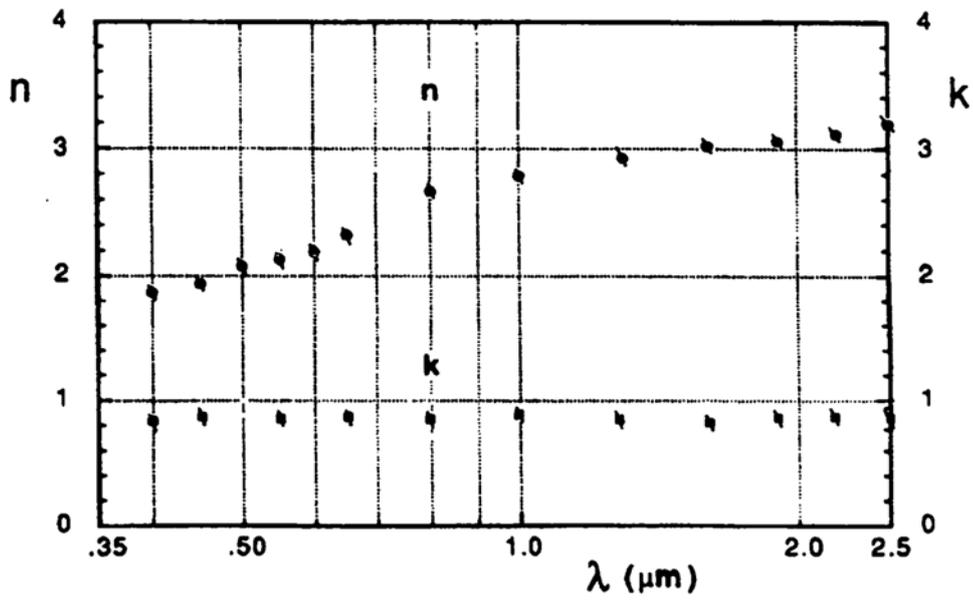


Fig. 3b

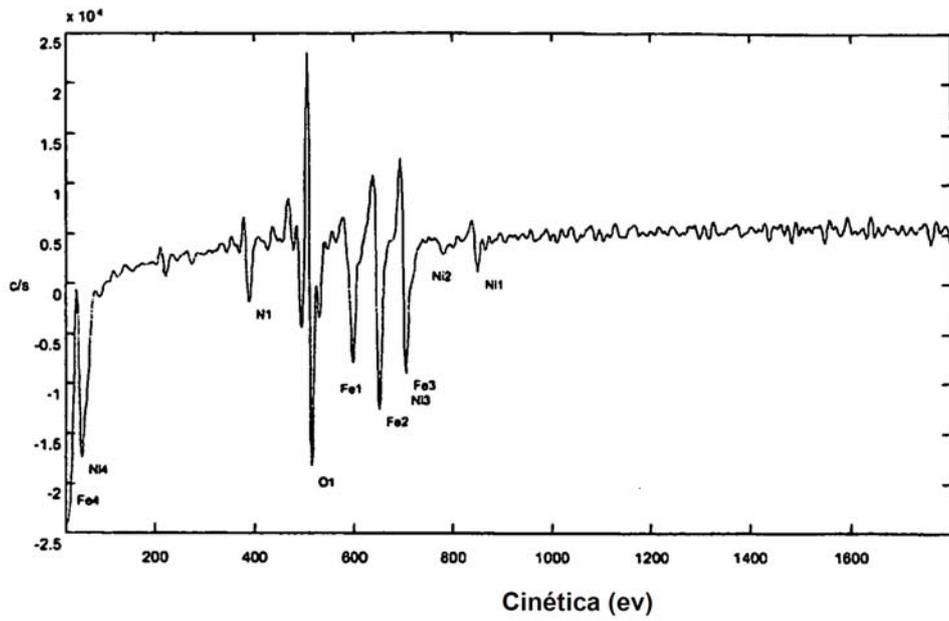


Fig. 4a

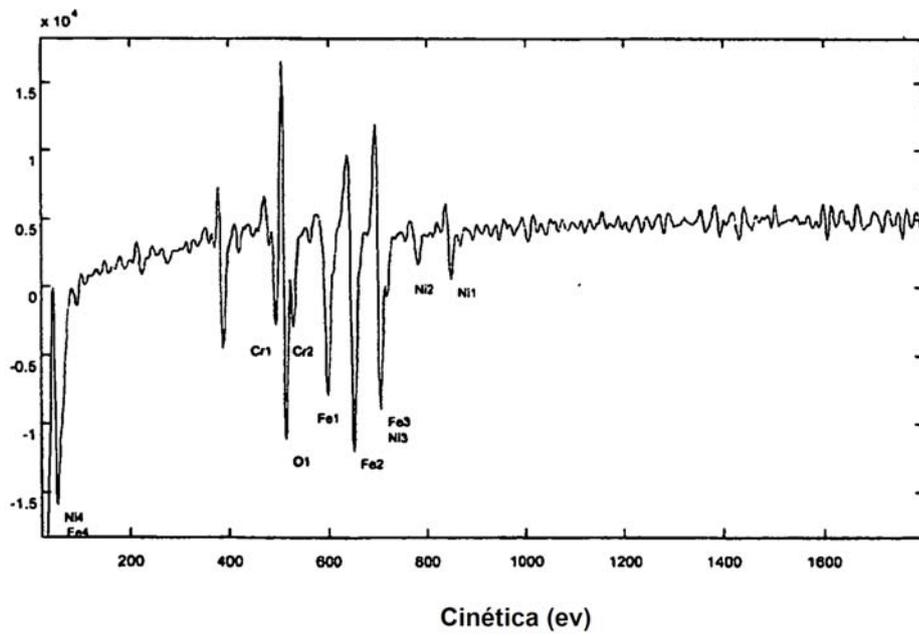


Fig. 4b

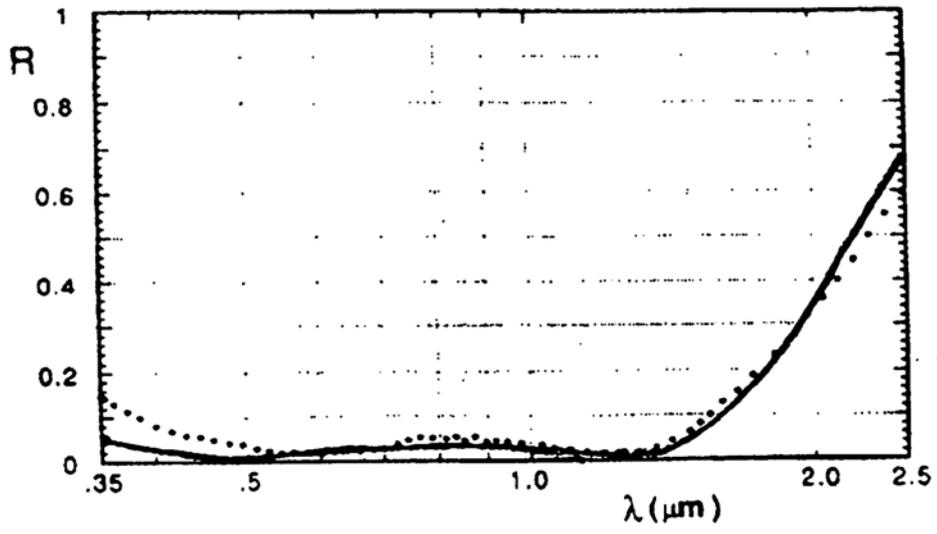


Fig. 5

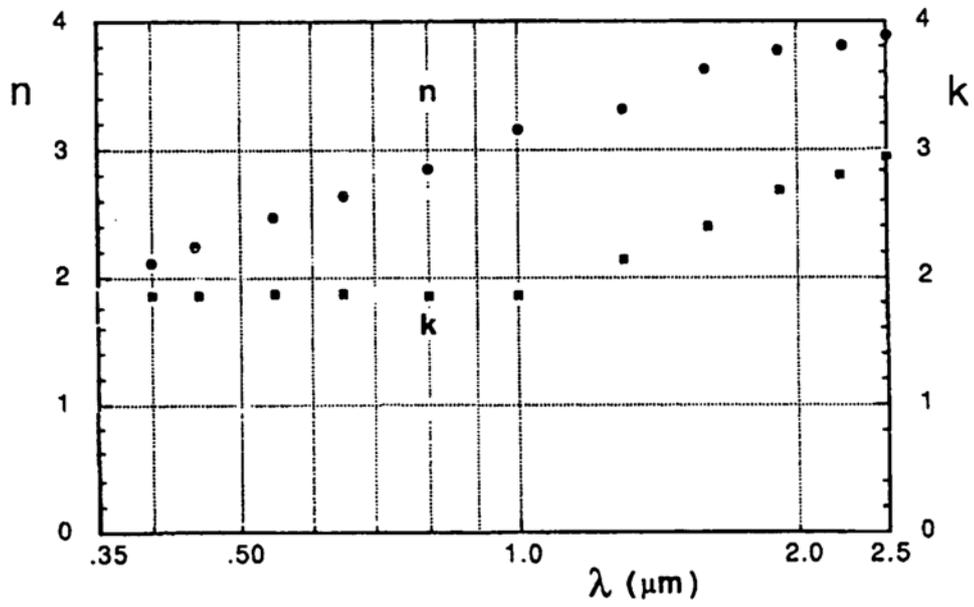


Fig. 6a

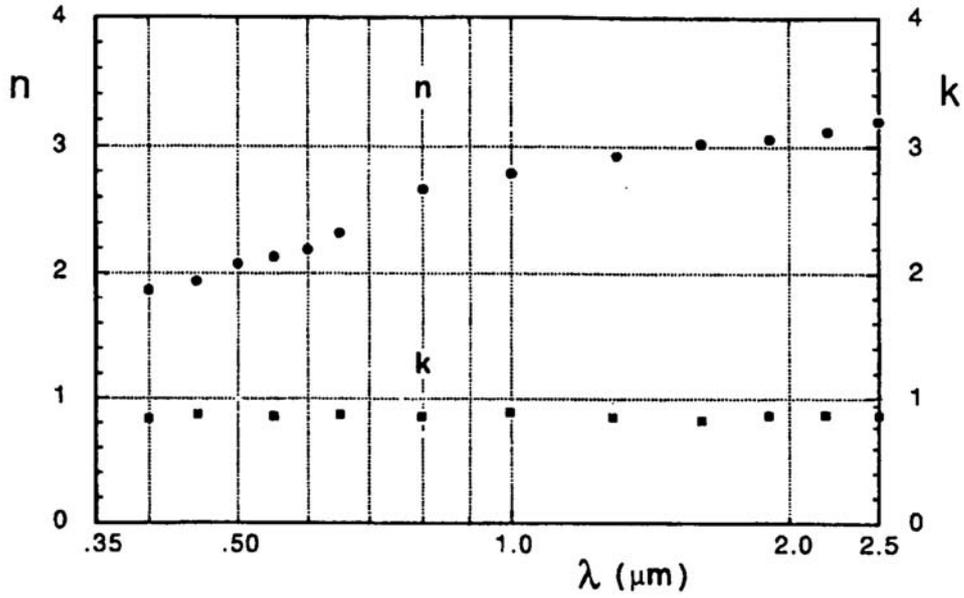


Fig. 6b

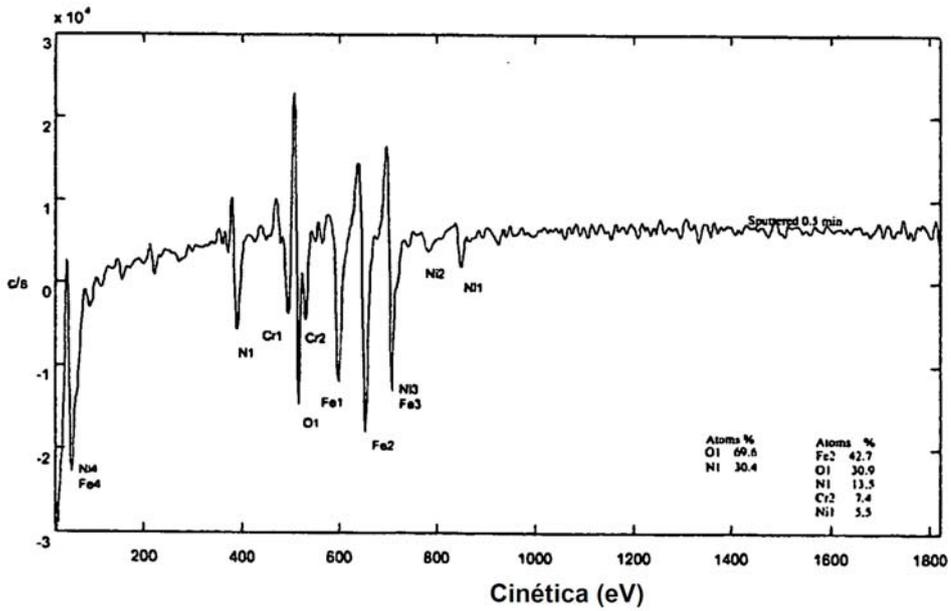


Fig. 7a

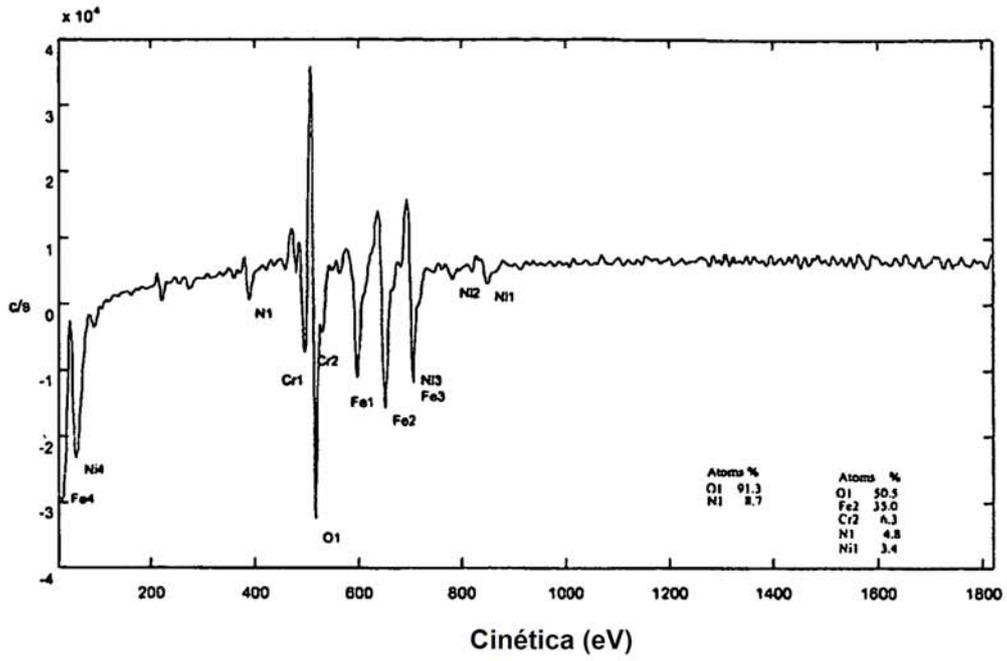


Fig. 7b

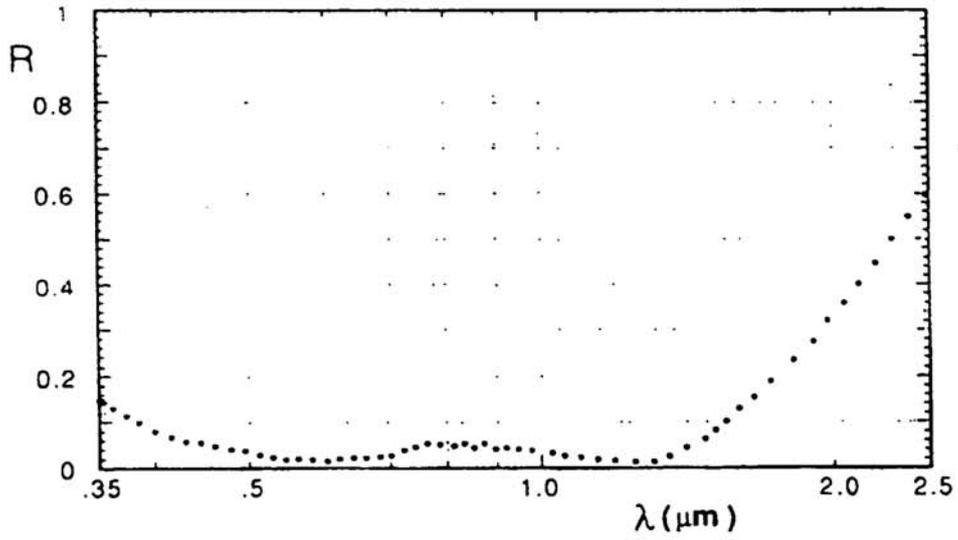


Fig. 8