

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



1 Número de publicación: 2 594 331

51 Int. Cl.: F24J 2/48 (2006.01) G02B 1/113 (2015.01) G02B 1/14 (2015.01) G02B 5/20 (2006.01) H01L 31/0216 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/16 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	nal: <b>18.09.2</b>	2013 PCT/EP201	3/069386
87 Fecha y número de publicación internacional:	27.03.2014	WO14044712	
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	18.09.2013	E 13765355 (6)	
97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:	13.07.2016	EP 2898109	

54 Título: Procedimiento para la producción de un revestimiento ópticamente selectivo de un sustrato para dispositivos solares receptores de alta temperatura y material relativo obtenido

<sup>30</sup> Prioridad:	Titular/es:
<ul> <li>21.09.2012 IT MI20121572</li> <li>Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.12.2016</li> </ul>	ENI S.P.A. (100.0%) Piazzale E. Mattei 1 00144 Rome, IT (72) Inventor/es: SPANO', GUIDO; LAZZARI, CARLA y MARELLA, MARCELLO (74) Agente/Representante: DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Procedimiento para la producción de un revestimiento ópticamente selectivo de un sustrato para dispositivos solares receptores de alta temperatura y material relativo obtenido

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un revestimiento ópticamente selectivo de un sustrato para dispositivos receptores que operan a altas temperaturas adecuado para absorber radiación solar en plantas de producción de energía eléctrica.

En las plantas de energía termo-solar concentrada, la radiación solar se concentra en el dispositivo receptor que la convierte en energía térmica almacenada por un fluido termovector. Con el fin de optimizar el procedimiento de conversión de energía, este dispositivo debe ser capaz de soportar altas temperaturas, maximizar la absorción de la radiación solar y al mismo tiempo reducir al mínimo la pérdida de energía de la emisión radiante debido a la alta temperatura.

10

25

30

35

40

Para este fin, el receptor se puede cubrir con un revestimiento fino con una formulación adecuada que tenga características ópticas particulares y proporcione una alta absorbancia al receptor dentro del intervalo del espectro electromagnético que incluye a la radiación solar, y una baja emisividad dentro del intervalo de la radiación térmica

- 15 infrarroja. Las características ópticas de este material deben tender hacia el modelo ideal y están representadas por una absorbancia del 100 % ( $\alpha$  = 1, reflectancia 0 %) dentro del intervalo de la irradiancia solar y una emisividad del 0 % ( $\epsilon$  = 0, reflectancia 100 %) dentro del intervalo de la emitancia térmica. La posición ideal, con el intervalo espectral considerado, de esta marcada discontinuidad de estas propiedades depende de la temperatura de funcionamiento y se posiciona convenientemente a una longitud de onda de aproximadamente 2 micrómetros (2.000 nanómetros).
- 20 Las plantas solares que operan actualmente en el mundo funcionan a temperaturas de hasta aproximadamente 400°C, pero para garantizar la eficiencia global de la planta, las temperaturas tienden a aumentarse hasta 550°C o más.

El aumento en la temperatura choca con una serie de problemas tecnológicos, de los cuales uno está sin duda representado por la resistencia térmica, química y mecánica del revestimiento del dispositivo receptor y también por su eficiencia óptica que, como se ha dicho anteriormente, requiere de una alta absorbancia solar y una mínima emisividad térmica.

C. E. Kennedy, en "Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials", (Informe Técnico de NREL 520-31267, de Julio de 2002) proporciona un amplio análisis de soluciones técnicas para la producción de revestimientos selectivos, concentrándose también en las temperaturas a las que estos dispositivos pueden funcionar.

Entre las soluciones más interesantes, se mencionan revestimientos multicapa a base de "CERMET": Cermet es un material compuesto nano-estructurado de un metal disperso en una matriz cerámica. Las capas del revestimiento tienen espesores de decenas/cientos de nanómetros y, a través de la interferencia de los componentes refractados y reflejados de la radiación incidente, causan la discontinuidad de las propiedades ópticas mencionadas anteriormente.

La arquitectura del sistema multicapa se compone generalmente de una primera capa reflectante metálica, una serie de dos o más capas de CERMET con un índice de refracción variable y una capa final anti-reflexión que generalmente consiste, por ejemplo, en SiO<sub>2</sub> o el mismo material cerámico ya usado en el material compuesto. Hay numerosos métodos para depositar este sistema multicapa en el dispositivo receptor, en la práctica industrial el método más conveniente y eficiente consiste en la evaporación de plasma (pulverización catódica).

En el Documento de Patente de Número WO-2009/051595, si bien en una fase puramente de planificación, se sugieren una enorme cantidad de óxidos y materiales cerámicos tales como TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZrO<sub>2</sub> Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y también sus correspondientes boruros, nitruros y oxi-nitruros combinados con Au, Ag, Ta, W, Mo para la preparación del CERMET, explotando la respectivas propiedades químicas, térmicas y reflectantes. En algunos casos, la investigación va más lejos de modelizar teóricamente una combinación posible de estos materiales. En particular, el cálculo de la combinación W/ZrO<sub>2</sub> se presenta y considera prometedora, que, sin embargo, se modela como un sistema multicapa de cerámica-metal y no como un CERMET (metal disperso en una matriz cerámica). Al mismo tiempo, se afirma que el interés despertado para ciertas combinaciones basadas en las características físico-químicas de los componentes no se confirma en el modelizado teórico (como es el caso del Pt/ZrO<sub>2</sub>). El documento,

- 50 de hecho, reivindica un material compuesto (multicapa o cermet) en donde la capa reflectante de IR es de al menos un siliciuro de titanio, opcionalmente un metal noble y las capas absorbentes consistentes en óxidos u oxi-nitruros de metales y semimetales. Los óxidos metálicos pueden ser óxidos de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo o W. El siliciuro de metal refractario consiste en al menos un siliciuro de titanio con la fórmula Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>, en donde x = 1, 3, 5 e y = 1, 2, 4.
- El mismo nivel especulativo está presente en la ya citada revisión del Informe Técnico NREL 520-31267, de Julio de 2002. En la Tabla 2, se enumeran materiales de alta temperatura, proporcionando una clasificación sobre la base de su estabilidad. Cermet W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre un sustrato de acero, W-AIN sobre un sustrato de Cu, ZrO<sub>x</sub>/ZrC<sub>x</sub>/Zr sobre acero inoxidable están entre los materiales con la clasificación más alta.

Se sabe, por otra parte, que el ZrO<sub>2</sub> es extremadamente resistente mecánicamente y es un compuesto ampliamente usado a altas temperaturas como revestimiento para barreras térmicas (Revestimiento de Barrera Térmica). En el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.670.248 y en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.776.556 de P. Lazarov y I. V. Mayer, se reivindica, entre otras cosas, un revestimiento a base de ZrNxOv depositado por pulverización catódica sobre un acero térmicamente estable hasta 600°C.

Martin et al. ["Spectrally Selective PbS Films produced by Ion Beam Sputtering", Thin Solid Films 87 (1982) 203] han preparado películas delgadas de PbS con un revestimiento anti-reflexión de ZrO2 con diversas técnicas, "pulverización por haz de iones", "evaporación por haz de electrones" y "evaporación térmica", y compara las propiedades ópticas de estas películas para bajas temperaturas de operación. Con respecto a los materiales preparados sin la adición de la capa anti-reflexión, se incrementan la dureza y la absorbancia, y se alcanzan valores de absorbancia que varían del 66 % al 80 %.

- El Documento de Patente de Número WO-2009/107157 reivindica un método para la preparación de un revestimiento a base de un CERMET compuesto de W disperso en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una concentración variable, en el que la capa metálica reflectante de infrarrojo consiste en el mismo W y la capa anti-reflexión consiste en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub>. La técnica usada es co-pulverización catódica de CC-RF (Corriente Continua-Radio Frecuencia) con fuentes de W y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, o, alternativamente, una pulverización catódica reactiva de CC a partir de blancos metálicos de W y Al. Una característica importante de la invención es la deposición de W en fase α, necesaria para maximizar la reflexión de la radiación infrarroja. Esto es posible y, se reivindica específicamente a través de una deposición
- 20 Las capas de adaptación se usan ampliamente en la técnica de deposición de película delgada para compensar de forma gradual cualquier irregularidad de red en la interfaz, lo que favorece el crecimiento epitaxial lo que mejora las características, incluyendo las propiedades mecánicas. Estas capas representan, sin embargo, una complicación adicional en el procedimiento en las deposiciones secuenciales. La posibilidad de prescindir de ellas es sin duda una ventaja a condición de que cuando se aplique la capa depositada, ésta tenga las características diseñadas y 25 permanezca firmemente unida al sustrato.

preliminar de una capa de adaptación capaz de orientar el crecimiento de la fase de α-W reflectante.

El estado industrial de la técnica para la producción y comercialización de revestimientos para receptores se ha revisado en un estudio reciente [Solar Energy Materials & Solar Cells 98 (2012) 1-23]. Los revestimientos selectivos actualmente disponibles en el mercado y compatibles con las altas temperaturas en la actualidad pueden reivindicar absorbancias que tienden a 1 ( $\alpha$  = 0,96), sin embargo, las emisividades siguen siendo mayores del 10 % y para temperaturas particularmente altas (550°C)  $\varepsilon$  = 0,14.

A este respecto, cabe señalar, como también se indica en "Progress to Develop an Advanced Solar Selective Coating" [14<sup>th</sup> Biennal CSP Solar PACES Symposium, 4-7 de Marzo de 2008, Las Vegas, Nevada, EE.UU. (NRELLACD-550-42709)] que en la operación real de una planta solar y especialmente para plantas que operan a temperaturas finales mayores de 500°C, las pérdidas de calor por irradiación tienen un efecto considerable en la eficiencia global del procedimiento de conversión de energía. De hecho, se ha calculado que en las condiciones de operación promedio y para los fines del equilibrio entálpico, un punto porcentual de emisividad se corresponde con al menos 1,2 puntos porcentuales de absorbancia. En otras palabras, la obtención de un punto de ε y la pérdida de 1,2 puntos de  $\alpha$  no influye en la eficiencia de la planta.

Además, en ausencia de irradiación solar, la oportunidad de minimizar el enfriamiento del fluido convector debido a 40 la emisión de calor se aprecia particularmente cuando se opera a altas temperaturas.

El estado de la técnica, por lo tanto todavía muestra altos valores de emisividad y, por otra parte, la conveniencia, sobre todo a altas temperaturas, de limitar la emisividad, incluso posiblemente en detrimento de la absorbancia.

Un material de revestimiento ópticamente selectivo para sustratos o tubos receptores de cilindros parabólicos lineales como el que ahora se ha obtenido por medio de un nuevo procedimiento, permite que se obtengan valores de una alta absorbancia junto con valores óptimos de emisividad.

Bajo este aspecto, una característica particular de la presente invención es tener junto con una absorbancia ( $\alpha$  = 0,893), ligeramente inferior a la del estado de la técnica, una emisividad muy inferior a la antes citada, igual a  $\varepsilon$  = 0,087 (a 550°C), adquiriendo así una ganancia en la emisividad que compensa la pérdida de la absorbancia con respecto a la técnica conocida.

Un segundo aspecto de la presente invención es que sorprendentemente se ha encontrado que los revestimientos 50 de W en una fase se pueden obtener sin el uso de capas de adaptación.

Un objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un revestimiento ópticamente selectivo de un sustrato receptor de material adecuado para dispositivos receptores solares particularmente adecuados para operar a altas temperaturas, más específicamente para tubos receptores de cilindros parabólicos lineales, que comprende:

55

5

10

15

30

35

45

- deposición de una capa reflectante de radiación infrarroja que consiste en un metal de alto punto de fusión, preferiblemente W, sobre dicho sustrato receptor caliente;
- recocido bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que la deposición de la capa reflectante;
- deposición sobre el metal de alto punto de fusión de una o más capas de materiales compuestos de cerámica metal (CERMET), en donde el metal es W y la matriz cerámica es YPSZ (por sus siglas en inglés), "Zirconia Parcialmente Estabilizada con Itria");
  - deposición sobre el cermet de una capa anti-reflexión, que consiste preferiblemente en YPSZ;
  - recocido bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que las deposiciones de la capa de cermet y antirreflectante.
- 10 El sustrato de un material adecuado, que puede ser, en particular, un tubo receptor de cilindros parabólicos lineales para altas temperaturas, consiste preferiblemente en acero inoxidable, más preferiblemente de grado AISI 316L, AISI 316H, AISI 316Ti o AISI 321.

Las deposiciones de la capa reflectante, de la capa de cermet y de la capa anti-reflexión se llevan a cabo preferiblemente por pulverización catódica combinada de CC/RF en una sola cámara con movimiento del sustrato por encima de las dos fuentes individuales o por encima de ambas. El blanco de la fuente del magnetrón de CC consiste preferiblemente en W, mientras que el blanco de la fuente del magnetrón de RF consiste preferiblemente en YPSZ.

Un aspecto de la presente invención es la obtención de la fase  $\alpha$  sin la ayuda de la deposición preliminar de capa alguna de adaptación.

20 También se ha observado sorprendentemente que el crecimiento de la fase α del W también puede tener lugar sobre un sustrato pulido y dicho pulido también optimiza las propiedades reflectantes de la radiación infrarroja sin poner en peligro las propiedades mecánicas de la capa. El pulido del sustrato se puede llevar a cabo con métodos conocidos por los expertos en la técnica, con un abrasivo con dimensiones no mayores de 0,20 micras.

El procedimiento, objeto de la presente invención se describe ahora en mayor detalle. La capa reflectante de W se prepara por medio de las siguientes etapas en secuencia:

- nivel de vacío inicial en la cámara suficiente para prevenir contaminaciones por oxígeno;
- pre-pulverización catódica del blanco de W;
- calentamiento del sustrato;
- pulverización catódica y oscilación de baja velocidad del porta-muestras alrededor de la fuente de W;
- 30 recocido a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

El calentamiento del sustrato es una de las características más importantes del procedimiento desarrollado. Las fases que conducen a una estructura columnar compacta son: adsorción desde la fase vapor de los átomos de W sobre el sustrato, formación de pequeños grupos que todavía tienen movilidad, crecimiento de los grupos en los núcleos con menor movilidad o estacionarios, transformación de los núcleos en islas estables que crecen hacia arriba y por los lados, posteriormente coalescencia con las islas cercanas para formar una película continua. Después de la adsorción de los átomos sobre la superficie, la estructura de la película en la fase de crecimiento está determinada principalmente por la facilidad con que estos átomos se mueven en la propia superficie. La temperatura

del sustrato influye directamente en esta velocidad de difusión sobre la superficie, también llamada movilidad.
 La oscilación a una velocidad baja (<1 cm/s) es otra característica importante para asegurar una homogeneidad del crecimiento de la película. Para muestras con áreas extensas, se obtiene una mayor homogeneidad por esta oscilación, con respecto a una rotación simple de la muestra sobre su eje. La velocidad de deposición sobre el sustrato, de hecho, depende de la velocidad a la que los átomos alcanzan el sustrato y su coeficiente de adherencia.</li>

La velocidad de llegada depende de la presión de vapor del material que condensa sobre el sustrato, que se puede

correlacionar con la presión de vapor en la fuente y con la distancia fuente-sustrato por medio de la siguiente 45 ecuación:

35

15

 $P_{sustrato} = P_{evap} A \cos \phi \cos \Theta / \pi R^2$ 

en donde:

P<sub>sustrato</sub> = presión de vapor sobre el sustrato

P<sub>evap</sub> = presión de vapor de la sustancia que se evapora a la temperatura de la fuente

- A = área de la sustancia que se evapora en la fuente
- $\varphi$  = ángulo de emisión del vapor de la fuente (perpendicular = 0°)
- $\Theta$  = ángulo de incidencia sobre el sustrato (perpendicular = 0°)
- R = distancia fuente-sustrato.
- 5 A partir de esta ecuación, se constata que, una vez que se han pre-establecido todas las demás condiciones, la oscilación del sustrato permite que el cosO se promedie en los diferentes ángulos de incidencia en las diversas áreas de la muestra, permitiendo así que el espesor sea homogéneo en toda la superficie.

La fase  $\alpha$  del W con propiedades de alta reflectancia dentro del intervalo de infrarrojos se puede preparar asegurando las siguientes condiciones:

- 10 pulido del sustrato con un abrasivo, preferiblemente con dimensiones no mavores de 0.20 micras;
  - el nivel de vacío inicial en la cámara ajustado a una presión que varía de 1 x 10<sup>-6</sup> mbar a 5 x 10<sup>-6</sup> mbar, preferiblemente de 3 x  $10^{-6}$  mbar a 4 x  $10^{-6}$  mbar;
  - pre-pulverización catódica del blanco de W a una potencia baja, que varía preferiblemente de 15 W a 25 W, más preferiblemente a 20 W, y durante un breve periodo de tiempo, que varía preferiblemente de 8' a 12', más preferiblemente de 9' a 10';
  - calentamiento del sustrato o tubo receptor de 400°C a 600°C, preferiblemente de 485°C a 515°C;
  - pulverización catódica a una presión residual Ar 6N que varía de 2,7 x 10<sup>-2</sup> mbar a 3,2 x 10<sup>-2</sup> mbar, preferiblemente 3 x 10<sup>-2</sup> mbar, haciendo que el sustrato oscile simultáneamente por encima de la fuente de CC a una velocidad que varía de 0,1 cm/s a 1 cm/s, más preferiblemente de 0,4 cm/s a 0,6 cm/s;
- 20 recocido para un tiempo que varía de 0,5 h a 2 h, preferiblemente de 0,8 a 1,2 h, a la misma temperatura y presión que la pulverización catódica, a fin de obtener la capa de W, prevalentemente en fase α, con un espesor que varía de 200 nm a 900 nm, preferiblemente de 750 a 850 nm.

Es aconsejable llevar a cabo el recocido a la misma temperatura que la deposición, ya que, si se usan temperaturas inferiores, se tendrían que prologar de forma inaceptable los tiempos de tratamiento para el procedimiento, y viceversa, con un aumento de la temperatura, habría un riesgo grave de acelerar los fenómenos de sinterización de la estructura de la película con el consiguiente desprendimiento del sustrato. Los mejores resultados se obtienen con tiempos de aproximadamente 1 hora.

En lo que se refiere a la deposición del cermet, se ha encontrado que se pueden obtener revestimientos con buenas características de emisividad sin necesidad de preparar capas con un gradiente de concentración de metal/cerámica.

30

15

25

Las principales ventajas del procedimiento consisten en el hecho de que se usa una única cámara de deposición y que todas las capas del revestimiento selectivo se depositan a la misma temperatura, con una evidente reducción de los costes de procedimiento.

La capa de cermet se prepara por medio de las siguientes etapas en secuencia:

- pre-pulverización catódica del blanco de YPSZ; 35 \_
  - calentamiento del sustrato:
  - co-pulverización catódica y oscilación del porta-muestras por encima de las fuentes de W y YPSZ;
  - recocido a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.
- Debido a que la deposición del cermet viene después de la del W. no es necesario llevar a cabo una pre-40 pulverización catódica de W y, también con respecto al calentamiento del sustrato, este simplemente se debe mantener a la misma temperatura que la temperatura de deposición de la capa anterior.

La capa de cermet consiste en W, preferiblemente disperso en una escala nanométrica, más preferiblemente en una cantidad que varía del 30 al 70 % en volumen, en una matriz de YPSZ, en una cantidad que varía del 70 al 30 % en volumen.

45 Una segunda capa de cermet, preferiblemente consistente en W disperso en una escala nanométrica, se puede depositar posiblemente, más preferiblemente preparado en una cantidad que varía del 20 al 60 % en volumen de W. en una matriz de YPSZ, en una cantidad que varía del 80 al 40 % en volumen, siendo el porcentaje en volumen del W en dicha segunda capa más bajo que con respecto a la capa de cermet previamente depositada.

La segunda capa de cermet se puede preparar por medio de las siguientes etapas en secuencia:

- mantenimiento de la calefacción del sustrato o tubo receptor;
- pulverización y oscilación del sustrato alrededor de las fuentes de W y YPSZ cuya potencia se ha variado en relación con la nueva relación volumétrica del cermet;
- 5 recocido a la temperatura de la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

La pre-pulverización catódica del blanco de YPSZ se puede llevar a cabo a una potencia baja, que preferiblemente varía de 40 W a 45 W, durante un tiempo reducido, que preferiblemente varía de 8' a 12'.

En particular, las capas de cermet, simples o dobles, se preparan asegurando las siguientes condiciones:

- calentamiento del sustrato o tubo receptor de 400°C a 600°C, preferiblemente de 485°C a 515°C;
- co-pulverización catódica a una presión residual de Ar 6N que varía de 2,7 a 3,2 x 10<sup>-2</sup> mbar, preferiblemente 3 x 10<sup>-2</sup> mbar, haciendo que el sustrato de acero inoxidable oscile simultáneamente entre las fuentes de CC y de RF a una velocidad que varía de 5 cm/s a 15 cm/s, preferiblemente de 8 cm/s a 12 cm/s;
  - recocido durante un tiempo que varía de 0,5 h a 1 h, preferiblemente 0,5 h, a la misma temperatura que la deposición y la misma presión que la pulverización catódica, con el fin de obtener una capa de cermet con un espesor que varía de 50 nm a 150 nm, preferiblemente de 80 a 120 nm.

Cuando se depositan dos capas de cermet en secuencia, simplemente se cambian las potencias relativas de las dos fuentes de CC y de RF y no se lleva a cabo un recocido intermedio, sino sólo el recocido final.

La capa anti-reflexión (ARL por sus siglas en inglés) se puede preparar por medio de las siguientes etapas en secuencia:

20 - mantenimiento del calentamiento del sustrato;

15

30

- pulverización catódica y oscilación del porta-muestras a baja velocidad por encima solo de la fuente de YPSZ;
- recocido a la temperatura de la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

En particular, la ARL se puede preparar asegurando las siguientes condiciones:

- calentamiento del sustrato o tubo receptor dentro del intervalo de 400°C-600°C, preferiblemente de 485°C a 515°C;
  - pulverización catódica a una presión residual de Ar 6N que varía de 2,7 x 10<sup>-2</sup> mbar a 3,2 x 10<sup>-2</sup> mbar, preferiblemente 3 x 10<sup>-2</sup> mbar, haciendo que el sustrato oscile simultáneamente por encima de la fuente de RF a una velocidad baja que varía de 0,1 cm/s a 1 cm/s, preferiblemente de 0,4 cm/s a 0,6 cm/s;
  - recocido durante un tiempo que varía de 0,2 h a 1 h, preferiblemente de 0,4 h a 0,6 h, a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

También en este caso, es simplemente una cuestión de mantener el calentamiento a la misma temperatura que las capas anteriores y no es necesaria una pre-pulverización catódica del blanco de YPSZ. Además, el recocido intermedio de las capas de cermet se puede eliminar opcionalmente en favor del recocido final después de la deposición de la ARL.

35 Un segundo objeto de la presente invención se refiere al material de revestimiento ópticamente selectivo de un sustrato receptor, que puede ser, en particular, un tubo receptor de alta temperatura de cilindros parabólicos lineales, obtenido por medio del procedimiento descrito anteriormente.

Dicho material se compone de una estructura de múltiples capas que comprende:

- una capa superior de material anti-reflexión;
- 40 una capa inferior de material reflectante en el infrarrojo que consiste en un metal de alto punto de fusión;
  - al menos una capa intermedia de material compuesto de cerámica-metal (CERMET), en donde el metal es W y la matriz cerámica es YPSZ ("Zirconia Parcialmente Estabilizada con Itria").

El material anti-reflexión es preferiblemente YPSZ, el material reflectante en el infrarrojo es W, variando el W en el cermet del 30 % al 70 % y el material cerámico del 70 % al 30 % en volumen.

Dicho material tiene valores de absorbancia  $\alpha$  y valores de emisividad hemisférica  $\epsilon_{H}$ , a una temperatura de 550°C, de 0,893 y 0,087, respectivamente.

El material obtenido con el procedimiento según la invención también se puede usar como un revestimiento selectivo en absorbedores convertidores termoeléctricos y en general en todos los casos de dispositivos absorbedores en los que, junto con una alta absorción de la radiación solar, también es necesario minimizar la emisión radiante derivada del calentamiento del propio dispositivo a altas temperaturas.

Se proporcionan algunos ejemplos, que describen la invención y que no se deben considerar de manera alguna como limitantes de la propia invención.

#### Ejemplos

5

45

50

10 Los ejemplos se llevaron a cabo usando la realización preferida que se describe a continuación, y no se deben considerar como limitantes del alcance de la invención.

El sistema multicapa producido se representa esquemáticamente en la figura 1 en la que hay:

- un sustrato: tubo de acero inoxidable 316 L;
- una capa reflectante en el infrarrojo: W;
- una capa absorbente de la radiación solar concentrada: W-YPSZ ("Zirconia Parcialmente Estabilizada con Itria") cermet;
  - una capa anti reflectante (ARL): YPSZ.

Este es un revestimiento selectivo diseñado para altas temperaturas de funcionamiento, dentro de un intervalo de funcionamiento de 450°C a 600°C.

- 20 La técnica de deposición es co-pulverización catódica de CC/RF, a partir de un blanco de W y de YPSZ. Todas las capas de la figura 1 se depositan en secuencia sobre el sustrato de AISI 316L calentado a una temperatura adecuada. El interior de la cámara de depósito se muestra en la figura 2, que muestra el porta-muestras caliente y girando en la parte superior izquierda y las fuentes de magnetrón con un blanco de W (gris) y de YPSZ (blanco), en el centro.
- El sustrato plano se coloca en la parte inferior del calentador por medio de un sistema de bayoneta y se puede ver a través del espejo colocado en la parte inferior de la cámara. Se fija un termopar en el lado opuesto, en contacto con el sustrato, para el control de la temperatura de deposición. La muestra puede oscilar por encima de una sola fuente o de ambas fuentes, por medio de un brazo conectado a un motor externo, con velocidades de oscilación y amplitudes programables.
- 30 La extensión de la experimentación con sustratos tubulares es posible usando fuentes de magnetrón con un cabezal de plegado orientado hacia el sustrato tubular que se hace girar y trasladar a una velocidad controlada. Este tipo de configuración se puede implementar fácilmente por un experto en el campo dentro de nuestra cámara de deposición y, por consiguiente no debería ser considerada en modo alguno como una limitación de la propia invención.
- La alimentación de las dos fuentes del magnetrón se efectúa por medio de dos fuentes de alimentación de "Materials Science, Inc." (San Diego, CA). La fuente de alimentación de CC es el modelo ION 1500<sup>™</sup>, capaz de suministrar una potencia máxima de 1.500 W. La fuente de alimentación de RF es el modelo de la serie PB-3 de Manitou Systems Inc., que integra la fuente de alimentación actual y la red de adaptación de impedancia en una sola unidad. Este generador suministra una potencia de salida máxima de RF de 300 W a la frecuencia de funcionamiento fija de 13,56 MHz. Las dos fuentes de pulverización catódica Polaris Gen II permiten blancos estándar para ser montados con un diámetro de 5,08 cm (2") y un espesor que varía de 3,1 a 4,8 mm. Los blancos se pegan sobre la placa
- 40 con un diámetro de 5,08 cm (2") y un espesor que varía de 3,1 a 4,8 mm. Los blancos se pegan sobre la placa soporte de cobre por medio de una pasta de plata. Las fuentes de magnetrón se enfrían por medio de un criostato HAAKE.

Otro equipo accesorio consiste en: una bomba turbomolecular de alto vacío, 2 bombas de paletas rotatorias, indicadores de nivel de vacío en la cámara y una masa cuadrupolo. La muestra se calienta por medio de una potencia Variac conectada a un programador.

Los blancos son cruciales para la obtención de un sistema multicapa de alta calidad.

El blanco de W es un producto de Plansee a niveles de pureza de 4 N. La impureza principal consiste en 100 ppm de Mo, que, en este caso, no se puede considerar como un contaminante. Los blancos de YPSZ se prepararon partiendo de polvos de Zirconia TZ-3Y de Tosoh, conformados por prensado unidireccional y sinterizados a 1.600°C en aire en un horno de alta temperatura HT1800MVAC de Linn. Un procedimiento de pulido de la superficie completa el acabado antes del sellado sobre la fuente de magnetrón. La composición química del blanco, zirconia estabilizada parcialmente con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 3 % en moles, es esencial por las siguientes razones:

- estabiliza la fase tetragonal;

10

25

40

- permite que se obtenga una fase cristalina con una mayor resistencia mecánica;
- reduce la tendencia a tener gradientes de índice de refracción no homogéneos, mostrados por el ZrO<sub>2</sub> puro.
- La segunda razón es tecnológicamente útil para soportar la significativa tensión termo-mecánica a la que se somete el blanco durante la pulverización catódica en radiofrecuencia. La tercera es esencial para obtener capas de cermet y de ARL de alta calidad.

El sustrato usado, AISI 316L, es un acero austenítico que tiene 0,021 % de C, 16,93 % de Cr, 10,48 % de Ni, 2,09% de Mo, 0,564 % de Si, y 1,121 % de Mn. La presencia de Mo hace que sea más resistente a la corrosión con respecto al AISI 304. El Grado 316L, la versión con un bajo contenido de carbono del 316, es inmune a la precipitación del carburo en los límites de grano. Se puede usar de manera continuada dentro del intervalo de temperaturas de 425°C-860°C.

Alternativamente, se podría usar el grado 316H, con un contenido mayor de carbono, que tiene una mayor resistencia mecánica a temperaturas >500°C.

Los sustratos se someten a un pulido de la superficie usando una pasta abrasiva a base de alúmina, antes de instalarlos en la cámara de deposición.

Después de la inserción del sustrato en el porta-muestras, se ha encontrado sorprendentemente que los revestimientos de W en fase  $\alpha$  se pueden obtener sin el uso de capas de adaptación. Con el fin de obtener una capa de este tipo, son necesarias las siguientes condiciones: 1) un nivel de vacío inicial en la cámara que sea suficiente para evitar contaminaciones de oxígeno; 2) una pre-pulverización catódica del blanco de W durante un tiempo reducido, en el orden de 10'; 3) calentamiento del sustrato, preferiblemente a una temperatura de 500°C; 4)

20 reducido, en el orden de 10'; 3) calentamiento del sustrato, preferiblemente a una temperatura de 500°C; 4) oscilación de baja velocidad, 0,5 cm/s, del porta-muestras por encima de la fuente de W; 5) un recocido suficiente, preferiblemente durante 1 hora, a la temperatura de la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

Con el fin de obtener la posterior dispersión nanométrica del W en una matriz de YPSZ (capa(s) de CERMET), el porta-muestras caliente de la figura 2 se hace oscilar a una velocidad elevada, en el orden de 10 cm/s, entre un blanco y otro.

En este caso, las dos fuentes, después de una corta fase de pre-pulverización catódica del blanco de YPSZ, permanecen encendidas simultáneamente a la misma presión de deposición. Una barrera móvil (no mostrada en la Figura 2) impide que el vapor de W se deposite en el blanco de YPSZ y viceversa, pero no interfiere con la mezcla de los dos flujos de vapor hacia la muestra, que típicamente se calienta a la misma temperatura de deposición como

- 30 la primera capa (500°C). Debido a las diferencias considerables en los rendimientos de pulverización catódica entre el W y la YPSZ, a la misma distancia desde el porta-muestras, una fuente (la de W) se hace funcionar sustancialmente a la mínima potencia (10 a 20 W), mientras que la otra (la de YPSZ) funciona a aproximadamente 55-60 W. Aunque la YPSZ es el material a base de zirconia con la más alta resistencia mecánica, no es aconsejable superar estos valores de potencia debido al estrés termo-mecánico que pone en peligro la integridad del blanco. La
- 35 duración de la deposición se optimizó en 15÷20'. También en este caso, cuando se completa la deposición, entonces se lleva a cabo una fase de recocido por una duración de 30' a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

Alternativamente, se puede producir una doble capa de cermet con una relación volumétrica de W-YPSZ diferente. En este caso, después de la deposición de la capa de W (reflector soporte) y de la pre-pulverización catódica de YPSZ, haciendo que el porta-muestras oscile por encima de los dos blancos, la potencia de la pulverización catódica de la fuente YPSZ se mantiene constante (típicamente 55 W) y se obtiene una primera capa de cermet, aplicando una potencia de 25 W a la fuente de W para un período relativamente corto (5÷10'). La potencia de la fuente de W

una potencia de 25 W a la fuente de W para un período relativamente corto (5÷10'). La potencia de la fuente de W solo entonces se baja instantáneamente a 15 W y se lleva a cabo la deposición durante 15-20'. También en este caso, a continuación se lleva a cabo una fase de recocido por una duración de 30' a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica. El espesor de la doble capa es de menos de 100 nm.

Como capa final, se deposita una capa de ARL, que consiste en YPSZ pura y con un espesor de aproximadamente de 100 nm, haciendo que el sustrato de acero inoxidable oscile por encima de la fuente de RF a una velocidad que varía preferiblemente de 0,4 e 0,6 cm/s, depositando a la misma temperatura y presión de pulverización catódica que las capas anteriores, y llevando a cabo un recocido final de 30' a la misma presión que la deposición.

- 50 La caracterización morfológica, estructural y funcional de las películas obtenidas se llevó a cabo con diversas técnicas. En particular, la caracterización morfológica se lleva a cabo con observaciones usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), tanto en la superficie y también en la sección transversal. Las observaciones se integran con un programa de análisis de imágenes. El mapeado de la composición o las exploraciones en línea también se llevan a cabo por medio de EDS (por sus siglas en inglés) ("Sistema de Disportión de Encréa") La caracterización activatural de alleva e cabo por medio de diferención de de rayor X tento en la superficience de diferención de de rayor X tento en la superficience de diferención de de rayor X tento en la superficience de diferención de la composición de l
- 55 Dispersión de Energía"). La caracterización estructural se lleva a cabo por medio de difracción de rayos X, tanto en configuración Θ-2Θ, y en a configuración de GID (por sus siglas en inglés ("Difracción de Índice Rasante"). La

composición y el espesor de las películas se determinan predominantemente por medio de fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), con un programa MLQUANT. Los espesores se comparan con los obtenidos a partir de las observaciones de SEM y por un perfilómetro Tencor. La caracterización funcional de la infrarrojo cercanomedio se lleva a cabo por medio de un emisómetro portátil de nueva generación, emisómetro ET 100. El instrumento, un reflectómetro adecuado para calcular la emisividad térmica de superficies, fue desarrollado por

Surface Optics (San Diego, CA, EE.UU.), en colaboración con "Naval Air Systems Command", American NREL (por sus siglas en inglés) y NIST (por sus siglas en inglés). El instrumento mide la reflectancia integrada de una superficie con dos ángulos de incidencia diferentes, 20° y 60° y

El instrumento mide la reflectancia integrada de una superficie con dos ángulos de incidencia diferentes, 20° y 60° y en 6 bandas de longitud de onda dentro del intervalo espectral de 1,5 μm a 21 μm. Las bandas son las siguientes: 1,5-2,0 μm, 2,0-3,5 μm, 3,0-4,0 μm, 4,0-5,0 μm, 5,0-10,5 μm, 10,5-21,0 μm.

La esfera de integración capta la radiación reflejada por el material (la cabeza del instrumento también se puede adaptar a superficies curvas) y da la integral de las reflexiones en todas las direcciones. Los detectores, filtrados con respecto a las longitudes de onda, miden la radiación total reflejada en cada banda de medición y la convierten en una señal analógica. Esta se convierte entonces en una señal digital y se procesa para determinar la reflectancia de

- 15 la muestra para cada ángulo de incidencia y banda de longitud de onda. Estas reflectancias se usan para calcular los valores de emisividad térmica direccional para ambos ángulos de incidencia, 20° y 60°. Los resultados se expresan en:
  - emisividad direccional próxima a la normal, cuando la reflectancia se ha medido con una incidencia a 20°;
  - emisividad direccional de alto ángulo, cuando la reflectancia se ha medido a 60°;
- 20 emisividad hemisférica total, cuando la reflectancia se ha medido dentro de un intervalo de ángulos de incidencia, que es suficientemente amplio para permitir la integración en el hemisferio y calcularlo como  $\epsilon_{H-}=2$  $\int_{0}^{\pi/2} \epsilon$  ( $\Theta$ ) sin $\Theta$  cos $\Theta$  d $\Theta$ .

En los ejemplos, se indica la emisividad calculada con respecto a las temperaturas de un cuerpo negro de 25 a 600°C.

- 25 Las mediciones de la reflectancia, dentro del intervalo de 200 nm a 15, 000 nm, se realizan con un espectrofotómetro Lambda 950 UV-Vis-NIR (200-2.500 nm) de Perkin Elmer equipado con una esfera de integración de 150 mm con un ángulo de incidencia de 8° y un espectrómetro Nexus 670 FT-IR (5000-600 cm<sup>-1</sup>) de Thermo Nicolet equipado con una esfera de integración de 80 mm revestida con oro.
- Las evaluaciones de las relaciones atómicas de los elementos del cermet se efectúan por medio de XPS (por sus siglas en inglés ("Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X").

Ejemplo 1 (comparativo)

5

10

El blanco es un disco de W 4 N con un diámetro de  $50.8 \pm 0.3$  mm y un espesor de  $3.18 \pm 0.2$  mm, producido por Plansee. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0.2 mm.

Las condiciones de deposición fueron las siguientes:

- 35 nivel de vacío inicial en la cámara  $4 \times 10^{-6}$  mbar;
  - calentamiento del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. inicial = 1,3 x 10<sup>-5</sup> mbar;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
- 40 velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;
  - pulverización catódica: 30';
  - V = 370 V; I = 300 mA; P = 111 W.

Las mediciones del espesor de esta muestra, muestra 3, se muestran en la Tabla 1 y las mediciones de la emisividad en la Tabla 2. La Tabla 1 también muestra las mediciones del espesor de las muestras preparadas con menores tiempos de deposición, muestras 1 y 2.

Ejemplo 2

45

El blanco es un disco de W 4 N con un diámetro de 50,8  $\pm$  0,3 mm y un espesor de 3,18  $\pm$  0,2 mm, producido por Plansee. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0,2 mm.

Pre-pulverización catódica:

- P inicial =  $4 \times 10^{-6}$  mbar;
- P. deposición =  $8,5 \times 10^{-3}$  mbar (Ar 6N);
- V = 320 V; I = 60 mA;
- 5 duración: 10'.

Pulverización catódica:

- temperatura del sustrato: 500°C;
- distancia blanco-sustrato: 6 cm;
- P. inicial =  $1 \times 10^{-5}$  mbar;
- 10 P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;
  - V = 360 V; I = 440 mA; P = 158,4 W;
  - duración de la pulverización catódica: 30'.

Recocido:

- 15 temperatura del sustrato: 500°C;
  - $P = 3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$
  - Duración: 1 h.

Las mediciones del espesor de la muestra 4 se muestran en la Tabla 1 y las mediciones de la emisividad en la Tabla 2.

20 Al comparar estos datos con los del ejemplo 1, se puede observar que, con el mismo espesor, los valores de emisividad son casi la mitad.

Ejemplo 3

El blanco es un disco de W 4 N con un diámetro de 50,8  $\pm$  0,3 mm y un espesor de 3,18  $\pm$  0,2 mm, producido por Plansee. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0,2 mm.

- 25 Pre-pulverización catódica:
  - P inicial =  $4 \times 10^{-6}$  mbar;
  - P. deposición =  $8,5 \times 10^{-3}$  mbar (Ar 6N);
  - V = 320 V; I = 60 mA;
  - duración: 10'.
- 30 Pulverización catódica:
  - temperatura del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. inicial =  $1 \times 10^{-5}$  mbar;
  - P. deposición = 3 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;

V = 350 V; I = 370 mA; P = 129,5 W;

- duración de la pulverización catódica: 30'.

Recocido:

35

- temperatura del sustrato: 500°C;
- $P = 3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$
- Duración: 1 h.

Las mediciones del espesor de la muestra 5 se muestran en la Tabla 1 y las mediciones de emisividad en la Tabla 2.

- 5 La Figura 3 muestra la morfología de la película de W obtenida con estas condiciones: a la izquierda, la morfología de la superficie (80.000 X); a la derecha, la morfología de la sección transversal obtenida por corte (80.000 X). La topografía es claramente visible, también con aumentos medianos-pequeños (no mostrados): las partículas se vuelven agudas, presumiblemente, a medida que avanza el crecimiento, ordenadas según elementos de simetría cristalográfica. En la sección, la morfología de la película es extremadamente compacta y se revela una estructura 10 columnar.

La figura 4 muestra la difractometría de Rayos-X de la película en una configuración GID (por sus siglas en inglés). La fase deseada es α-W (archivo JCPDS 00-004-0806), con una estructura cúbica centrada en el cuerpo y con la reflectancia máxima en la región IR del espectro.

Hay otra fase metaestable, llamada β-W con una estructura A15, que puede ser W<sub>3</sub>W (archivo JCPDS 03-065-6453) 15 o W<sub>3</sub>O (archivo JCPDS 01-073-2526), con picos a ángulos 2-Θ: 35,7°, 44,1°, 66,9° y 69,7. Una estimación semicuantitativa de la abundancia relativa de las fases, obtenida usando el método de la relación l/lc dio una relación de 88:12 entre las fases "alfa" y "beta".

Ejemplo 4

Los blancos son: un disco de W 4 N con diámetro de 50,8 ± 0,3 mm y un espesor de 3,18 ± 0,2 mm, producido por Plansee; b) un disco de YPSZ obtenido por presión monodireccional de polvos de Tosoh, con un diámetro de 49 mm 20 y un espesor de 3,5 mm. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0,2 mm.

Deposición de la 1ª capa de W

Pre-pulverización catódica:

- P inicial =  $4 \times 10^{-6}$  mbar:
- 25 P. deposición =  $8,5 \times 10^{-3}$  mbar (Ar 6N);
  - V = 320 V; I = 60 mA;
  - duración: 10'.

Pulverización catódica:

- temperatura del sustrato: 500°C;
- distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. inicial =  $1 \times 10^{-5}$  mbar; \_
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;
  - V = 350 V; I = 370 mA; P = 129,5 W;
- 35 duración de la pulverización catódica: 30'.

Recocido:

30

- temperatura del sustrato: 500°C;
- $P = 3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$
- Duración: 1 h.
- 40 Deposición del cermet

Pre-pulverización catódica de YPSZ:

P. deposición =  $3,3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);

- duración: 10'.
- RF: Potencia hacia delante 40 W;

- temperatura del sustrato: 500°C;
- 5 distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato entre las dos fuentes: 10 cm/s;
  - RF: Potencia hacia delante 55 W constante;
  - CC: V = 290 V; I = 90 mA; P = 26,1 W;
- 10 duración total: 11'.
  - "recocido" a 500°C x 0,5 h a 3 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N).

Las mediciones de emisividad de la muestra 6 se muestran en la Tabla 2. Una comparación con la emisividad de la muestra 5 (ejemplo 4) revela una marcada disminución de la emisividad debido a la deposición de la capa de cermet.

15 Ejemplo 5

Los blancos son: un disco de W 4 N con un diámetro de  $50.8 \pm 0.3$  mm y un espesor de  $3.18 \pm 0.2$  mm, producido por Plansee; b) un disco de YPSZ obtenido por presión monodireccional de polvos de Tosoh, con un diámetro de 49 mm y un espesor de 3,5 mm. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0,2 mm.

#### 20 Deposición de la 1<sup>a</sup> capa de W

Pre-pulverización catódica:

- P inicial =  $4 \times 10^{-6}$  mbar;
- P. deposición =  $8,5 \times 10^{-3}$  mbar (Ar 6N);
- V = 320 V; I = 60 mA;
- 25 duración: 10'.

Pulverización catódica:

- temperatura del sustrato: 500°C;
- distancia blanco-sustrato: 6 cm;
- P. inicial =  $1 \times 10^{-5}$  mbar;
- 30 P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;
  - V = 350 V; I = 370 mA; P = 129,5 W;
  - duración de la pulverización catódica: 30'.

Recocido:

- 35 temperatura del sustrato: 500°C;
  - $P = 3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$
  - Duración: 1 h.

Deposición del cermet

Pre-pulverización catódica de YPSZ:

- P. deposición =  $3,3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
- duración: 10'.
- RF: Potencia hacia delante 40 W;

- 5 temperatura del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato entre las dos fuentes: 10 cm/s;
  - RF: Potencia hacia delante 55 W constante;
- 10 CC: V = 270 V; I = 50 mA; P = 13,5 W;
  - duración total: 11'.
  - recocido a 500°C x 0,5 h a 3 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N).

Las mediciones de emisividad de la muestra 7 se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

Los blancos son: un disco de W 4 N con un diámetro de 50,8 ± 0,3 mm y un espesor de 3,18 ± 0,2 mm, producido por Plansee; b) un disco de YPSZ obtenido por presión monodireccional de polvos de Tosoh, con un diámetro de 49 mm y un espesor de 3,5 mm. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0,2 mm.

Deposición de la 1<sup>ª</sup> capa de W

- 20 Pre-pulverización catódica:
  - P inicial =  $4 \times 10^{-6}$  mbar;
  - P. deposición =  $8,5 \times 10^{-3}$  mbar (Ar 6N);
  - V = 320 V; I = 125 mA;
  - duración: 10'.
- 25 Pulverización catódica:
  - temperatura del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. inicial =  $1 \times 10^{-5}$  mbar;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
- 30 velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;
  - V = 314 V; I = 415 mA; P = 130,3 W;
  - duración de la pulverización catódica: 30'.

Recocido:

- temperatura del sustrato: 500°C;

35 -  $P = 3 \times 10^{-2}$  mbar

Duración: 0,5 h.

Deposición del cermet

Pre-pulverización catódica de YPSZ:

- P. deposición = 3,0 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N);
- duración: 10'.
- RF: Potencia hacia delante 45 W;

- 5 temperatura del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato entre las dos fuentes: 10 cm/s;
  - RF: Potencia hacia delante 55 W constante;
- 10 CC: V = 248 V; I = 61 mA; P = 15,1 W;
  - duración total: 18' 45".
  - recocido a  $500^{\circ}$ C x 0,5 h a 3 x  $10^{-2}$  mbar (Ar 6N).

Las mediciones de emisividad de la muestra 8 se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7

Los blancos son: un disco de W 4 N con un diámetro de 50,8 ± 0,3 mm y un espesor de 3,18 ± 0,2 mm, producido por Plansee; b) un disco de YPSZ obtenido por presión monodireccional de polvos de Tosoh, con un diámetro de 49 mm y un espesor de 3,5 mm. El sustrato es un disco de AISI 316L con un diámetro de 70 mm y un espesor de 0,2 mm.

Deposición de la 1<sup>ª</sup> capa de W

- 20 Pre-pulverización catódica:
  - P inicial =  $4 \times 10^{-6}$  mbar;
  - P. deposición =  $8,5 \times 10^{-3}$  mbar (Ar 6N);
  - V = 320 V; I = 125 mA;
  - duración: 10'.
- 25 Pulverización catódica:
  - temperatura del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. inicial =  $1 \times 10^{-5}$  mbar;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
- 30 velocidad de traslación del sustrato: 0,5 cm/s;
  - V = 391 V; I = 333 mA; P = 130,2 W;
  - duración de la pulverización catódica: 30'.

Recocido:

- temperatura del sustrato: 500°C;

35 -  $P = 3 \times 10^{-2}$  mbar

Duración: 0,5 h.

Deposición del cermet 1

Pre-pulverización catódica de YPSZ:

- P. deposición =  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
- duración: 10'.
- RF: Potencia hacia delante 45 W;

- 5 temperatura del sustrato: 500°C;
  - distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato entre las dos fuentes: 10 cm/s;
  - RF: Potencia hacia delante 55 W constante;
- 10 CC: V = 303 V; I = 85 mA; P = 25,81 W;
  - duración total: 7' 30".

Deposición del cermet 2

Pulverización catódica de CC/RF combinada:

- temperatura del sustrato: 500°C;
- 15 distancia blanco-sustrato: 6 cm;
  - P. deposición =  $3 \times 10^{-2}$  mbar (Ar 6N);
  - velocidad de traslación del sustrato entre las dos fuentes: 10 cm/s;
  - RF: Potencia hacia delante 55 W constante;
  - CC: V = 242 V; I = 52 mA; P = 12,5 W;
- 20 duración total: 20".

#### Recocido:

- temperatura del sustrato: 500°C;
- $P = 3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$
- Duración: 0,5 h.
- Las mediciones de emisividad de la muestra 9 se muestran en la Tabla 2.

Las siguientes observaciones se refieren a dos o más de los ejemplos anteriores.

La Tabla 1 indica los datos del espesor de las películas de tungsteno sólo obtenidos por medio de un perfilómetro Tencor, análisis de fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés) y observaciones de SEM (por sus siglas en inglés). Las mediciones están sustancialmente en una buena conformidad entre sí, excepto para la muestra 2. La

- 30 Tabla 2 muestra los datos de emisividad hemisférica (ε<sub>H</sub>), medidos con un emisómetro ET 100 a varias temperaturas dentro del intervalo de 25°C-600°C. La tabla muestra también, con fines comparativos, los datos de emisividad del sustrato AISI 316L y del W en bruto (W blanco). Las muestras 3, 4, 5 son tres películas de W con un espesor comparable (ver Tabla 1), pero obtenidas bajo diferentes condiciones de operación (ver Ejemplos 1 ÷ 3). Los valores de emisividad de una buena capa de W que refleja en el infrarrojo deben ser lo más cercanos posible a los de un
- 35 sustrato masivo de W. Algunas de las películas obtenidas, de hecho, en particular, la muestra 4, están cerca de estas características funcionales. Una comparación entre las mediciones de las muestras 4 y 3, con espesores análogos y cuyos procedimientos de preparación se describen en los Ejemplos 2 y 1, respectivamente, demuestran lo que se pretende, es decir, que los revestimientos de W en fase α se pueden obtener sin el uso de capas de adaptación.
- 40 La muestra 5, obtenida en condiciones similares a la muestra 4, a excepción de una fuente de pulverización catódica ligeramente menor, representa una prueba de la repetibilidad de los datos obtenidos de la prueba anterior.

Las muestras 6, 7, 8 son sistemas bicapa con el reflector soporte y una sola capa de cermet (ver Ejemplos 4 ÷ 6). La muestra 9 es un sistema tri-capa con el reflector atrás y una doble capa de cermet (ver el Ejemplo 7). Todas las

muestras 6, 7, 8 y 9, muestran mediciones de emisividad más bajas que las del W en bruto. En particular, la muestra 9 con dos capas de cermet muestra características particularmente interesantes hasta 600°C. Las observaciones morfológicas usando SEM (no mostrada, en la sección transversal, muestra un sistema multicapa compacto con una estructura columnar, en la que se no puede encontrar discontinuidad entre las diferentes capas.

5 La figura 5 muestra la difractometría de Rayos-X de un sistema bicapa en configuración GID (primera capa: W; segunda capa: cermet W-YPSZ) (Muestras 6-7-8). Se pueden observar en exclusiva los picos del W en fase alfa, lo que podría implicar que la capa de cermet es amorfa.

La medición espectrofotométrica de la reflectancia de la muestra 9 (Ejemplo 7) se muestra en la figura 6 (curva continua en el centro), junto con los perfiles de irradiancia solar global de inclinación AM 1,5 (curva de trazos de la izquierda) y los perfiles de emitancia de un cuerpo negro a 550°C (curva de puntos a la derecha). A partir del espectro de reflectancia se calculan un valor de absorbancia α igual a 0,893 y un valor de emisividad igual a 0,087.

10

Tabla 1 - Mediciones del espesor de la capa W por medio de un perfilómetro, análisis de fluorescencia de rayos-X y observaciones de SEM

Muestras	Perfilómetro Tencor (nm)	XRF (nm)	SEM (nm)
1	141 ± 6	180 ± 15	200
2	348 ± 21	515 ± 25	640
3	850 ± 26	850 ± 50	890
4	850 ± 82	790 ± 50	920
5	844 ± 16	900 ± 50	900

15	Tabla 2 Mediciones de emisividad	hemisférica (ε <sub>H</sub> ) medidas a	a diferentes temperaturas con i	un emisómetro ET 100
----	----------------------------------	---	---------------------------------	----------------------

Muestra	25°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
AISI 316 L	0,120 ±	0,132 ±	0,143 ±	0,157 ±	0,167 ±	0,177 ±	0,185 ±
	0,004	0,003	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003
W en bruto	0,062 ±	0,066 ±	0,068 ±	0,080 ±	0,088 ±	0,103 ±	0,109 ±
	0,002	0,003	0,004	0,002	0,002	0,005	0,003
3 (SS + W)	0,168 ±	0,175 ±	0,187 ±	0,198 ±	0,211 ±	0,215 ±	0,227 ±
	0,005	0,008	0,002	0,003	0,004	0,008	0,011
4 (SS + W)	0,088 ±	0,092 ±	0,095 ±	0,104 ±	0,110 ±	0,115 ±	0,122 ±
	0,005	0,004	0,002	0,006	0,006	0,004	0,007
5 (SS + W)	0,086 ±	0,097 ±	0,099 ±	0,113 ±	0,118 ±	0,136 ±	0,140 ±
	0,005	0,004	0,005	0,006	0,004	0,005	0,007
6 (SS + W + Cer)	0,043 ±	0,050 ±	0,054 ±	0,061 ±	0,071 ±	0,081 ±	0,092 ±
	0,002	0,003	0,003	0,001	0,005	0,002	0,004
7 (SS +W + Cer)	0,053 ±	0,059 ±	0,064 ±	0,070 ±	0,080 ±	0,092 ±	0,103 ±
	0,003	0,004	0,006	0,005	0,006	0,005	0,002
8 (SS +W + Cer)	0,050 ±	0,057 ±	0,060 ±	0,068 ±	0,077 ±	0,089 ±	0,097 ±
	0,004	0,003	0,003	0,005	0,007	0,005	0,006
9 (SS +W + Cer1 + Cer2)	0,053 ±	0,054 ±	0,057 ±	0,063 ±	0,068 ±	0,084 ±	0,091 ±
	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001

#### REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de un revestimiento ópticamente selectivo de un sustrato receptor de material adecuado para receptores solares particularmente adecuados para funcionar a altas temperaturas que comprende:

- 5 deposición de una capa reflectante de radiación infrarroja que consiste en un metal de alto punto de fusión sobre dicho sustrato receptor caliente;
  - recocido bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que en la deposición de la capa reflectante;
  - deposición sobre el metal de alto punto de fusión de una o más capas de materiales compuestos de cerámicametal (CERMET), en donde el metal es W y la matriz cerámica es YPSZ ("Zirconia Parcialmente Estabilizada con Itria");
  - deposición sobre el cermet de una capa anti-reflexión;

10

20

- recocido bajo las mismas condiciones de temperatura y presión que en las deposiciones de las capas de cermet y anti-reflexión.

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dichos receptores solares se componen de tubos receptores
 de cilindros parabólicos lineales.

3.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el metal de alto punto de fusión es W y la capa anti-reflexión consiste en YPSZ.

4.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde las deposiciones de la capa reflectante, la capa de cermet y la capa anti-reflexión se llevan a cabo por medio de pulverización catódica de CC/RF simultánea en una sola cámara con movimiento del sustrato o tubo receptor.

5.- El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el sustrato o tubo receptor consiste en acero inoxidable, preferiblemente grado AISI 316L o AISI 316H.

6.- El procedimiento según la reivindicación 5, en donde el sustrato o tubo receptor se pule por una pasta abrasiva adecuada con dimensiones no mayores de 0,20 micras.

25 7.- El procedimiento según la reivindicación 3, en donde el W de la capa reflectante de infrarrojos está predominantemente en la fase alfa.

8.- El procedimiento según la reivindicación 7, en donde la capa reflectante de W predominantemente en fase alfa se prepara sin depositar previamente capas de adaptación capaces de orientar el crecimiento hacia esta fase.

- 9.- El procedimiento según la reivindicación 3 y 4, en donde la capa reflectante de infrarrojos de W se prepara por
  medio de las siguientes etapas en secuencia:
  - nivel de vacío inicial en la cámara suficiente para prevenir contaminaciones de oxígeno;
  - pre-pulverización catódica del blanco de W;
  - calentamiento del sustrato;
  - pulverización catódica y oscilación de baja velocidad del sustrato por encima de la fuente de W;
- 35 recocido a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

10.- El procedimiento según las reivindicaciones 7 y 9, en donde la capa de W se prepara asegurando las siguientes condiciones:

- el nivel de vacío inicial en la cámara a una presión que varía de 1 x 10<sup>-6</sup> mbar a 5 x 10<sup>-6</sup> mbar, preferiblemente de 3 x 10<sup>-6</sup> mbar a 4 x 10<sup>-6</sup> mbar;
- 40 calentamiento del sustrato o tubo receptor de 400°C a 600°C, preferiblemente de 485°C a 515°C;
  - pulverización catódica a una presión que varía de 2,7 x 10<sup>-2</sup> mbar a 3,2 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6 N), preferiblemente 3 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N), haciendo que el sustrato oscile simultáneamente por encima de la fuente de CC a una baja velocidad que varía de 0,1 cm/s a 1 cm/s, más preferiblemente de 0,4 cm/s a 0,6 cm/s.
- recocido durante un tiempo que varía de 0,5 h a 2 h, preferiblemente de 0,8 a 1,2 h, a la misma temperatura y
   presión que la pulverización catódica,

a fin de obtener la capa de W, predominantemente en la fase alfa, con un espesor que varía de 200 nm a 900 nm, preferiblemente de 750 a 850 nm.

11.- El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la capa de cermet depositada consiste en W disperso en una escala nanométrica, en una cantidad que varía del 30 al 70 % en volumen, en una matriz de YPSZ, en una cantidad que varía del 70 % al 30 % en volumen.

12.- El procedimiento según la reivindicación 11, en donde la capa de cermet se prepara por medio de las siguientes etapas en secuencia:

- pre-pulverización catódica del blanco de YPSZ;
- calentamiento del sustrato o tubo receptor;

5

15

45

pulverización catódica y oscilación del sustrato de manera que se expone alternativamente a las fuentes de W y YPSZ;

13.- El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde se deposita una segunda capa de cermet que consiste en W disperso en una escala nanométrica, en una cantidad que varía del 20 al 60 % en volumen, en una matriz de YPSZ, en una cantidad que varía del 80 al 40 % en volumen, siendo el porcentaje en volumen de W en dicha segunda capa más bajo con respecto a la capa de cermet previamente depositada.

14.- El procedimiento según la reivindicación 13, en donde la segunda capa de cermet se prepara por medio de las siguientes etapas en secuencia:

- calentamiento del sustrato o tubo receptor;
- pulverización y oscilación del sustrato de manera que se expone alternativamente a las fuentes de W y YPSZ.
- 20 15.- El procedimiento según la reivindicación 12, en donde la capa de cermet se prepara llevando a cabo la prepulverización catódica del blanco de YPSZ a una potencia baja, y durante un tiempo reducido, que varía preferiblemente de 8' a 12'.

16.- El procedimiento según la reivindicación 12 y 15 o según la reivindicación 14, en donde la capa de cermet o la segunda capa de cermet se prepara asegurando las siguientes condiciones:

- calentamiento del sustrato o tubo receptor de 400°C a 600°C, preferiblemente de 485°C a 515°C;
  - pulverización catódica a una presión que varía de 2,7 x 10<sup>-2</sup> mbar a 3,2 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6 N), preferiblemente 3 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N), haciendo que el sustrato oscile simultáneamente de manera que se exponga alternativamente a la fuentes de CC y RF y a una alta velocidad que varía de 5 cm/s a 15 cm/s, preferiblemente de 8 cm/s a 12 cm/s.
- 30 17.- El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones de 1 a 16, en donde una capa anti-reflexión (ARL) que consiste en YPSZ se deposita sobre la capa de cermet o sobre la segunda capa de cermet.

18.- El procedimiento según la reivindicación 17, en donde la ARL se prepara por medio de las siguientes etapas en secuencia:

- calentamiento del sustrato o tubo receptor;
- 35 pulverización catódica y oscilación del sustrato a una velocidad baja por encima de la fuente de RF de YPSZ;
  - recocido a la temperatura de la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica durante un tiempo que varía de 0,2 h a la LH, preferiblemente 0,5 h.

19.- El procedimiento según la reivindicación 18, en donde la ARL se prepara asegurando las siguientes condiciones:

- calentamiento del sustrato o tubo receptor dentro del intervalo de 400°C-600°C, preferiblemente de 485°C a 515°C;
  - pulverización catódica a una presión que varía de 2,7 x 10<sup>-2</sup> mbar a 3,2 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6 N), preferiblemente 3 x 10<sup>-2</sup> mbar (Ar 6N), haciendo que el sustrato oscile simultáneamente por encima de la fuente de RF a una velocidad baja que varía de 0,1 cm/s a 1 cm/s, preferiblemente de 0,4 cm/s a 0,6 cm/s, o haciendo que gire y se traslade simultáneamente el tubo de acero inoxidable, manteniendo la fuente de YPSZ fija;
  - recocido durante un tiempo que varía de 0,2 h a 1 h, preferiblemente de 0,4 h a 0,6 h, a la misma temperatura que la deposición y a la misma presión que la pulverización catódica.

20.- Un material de revestimiento ópticamente selectivo de sustratos de receptores, caracterizado porque consiste en una estructura de múltiples capas que comprende:

- una capa superior de material anti-reflexión;
- una capa inferior de material reflectante en el infrarrojo que consiste en un metal de alto punto de fusión;
- 5 al menos una capa intermedia de material compuesto de cerámica-metal (CERMET), en donde el metal es W y la matriz cerámica es YPSZ ("Zirconia Parcialmente Estabilizada con Itria").

21.- El material según la reivindicación 20, en donde el material anti-reflexión es YPSZ, el material reflectante de infrarrojos es W, variando el W en el cermet del 20 % al 70 % en volumen, y la matriz cerámica de YPSZ del 80 % al 30 % en volumen.

10 22.- El material según la reivindicación 20, caracterizado porque tiene valores de absorbancia  $\alpha$  y de emisividad hemisférica  $\epsilon_{H_1}$  a una temperatura de 550°C, de 0,893 y 0,087, respectivamente.

ARL (YPSZ) CERMET W-YPSZ	Μ	Tubo Acero Inoxidable 316 L
-----------------------------	---	-----------------------------









