

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 288**

51 Int. Cl.:

F24J 2/48 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2012 PCT/IB2012/053008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12172505**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2012 E 12740677 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2721353**

54 Título: **Absorbente solar selectivo basado en un material compuesto de nitruro doble y proceso para su preparación**

30 Prioridad:

15.06.2011 IT RM20110308

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

08.08.2017

73 Titular/es:

**AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE
TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO
ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA) (100.0%)
Lungotevere G.A. Thaon di Revel 76
00196 Roma (RM), IT**

72 Inventor/es:

**ANTONAIA, ALESSANDRO;
ESPOSITO, SALVATORE;
ADDONIZIO, MARIA LUISA y
GUGLIELMO, ANTONIO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 629 288 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

Absorbente solar selectivo basado en un material compuesto de nitruro doble y proceso para su preparación

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a:

- 10 – un material compuesto de nitruro doble ópticamente selectivo que consiste en una matriz cerámica y un componente que tiene un comportamiento metálico nanodisperso en la misma;
- 15 – un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, principalmente de tipo termodinámico y, preferentemente, del tipo que tiene espejos parabólicos lineales, apto para funcionar a alta temperatura;
- un proceso de preparación del material compuesto y del material multicapa; y
- un elemento receptor para instalaciones solares termodinámicas, fabricado con dicho material de recubrimiento y un proceso de recubrimiento de dicho elemento receptor.

20

Antecedentes de la invención

25 En el campo de las instalaciones solares termodinámicas, con referencia por ejemplo a la tecnología de espejo parabólico, el elemento receptor, que en este caso es un tubo receptor colocado a lo largo de la línea focal de los espejos, tiene que actuar como absorbente. En particular, debe absorber la mayor cantidad posible de la radiación solar concentrada en el mismo y, al mismo tiempo, debe perder hacia el medio ambiente externo la menor cantidad posible de calor almacenado.

30 Materiales más adecuados para actuar como recubrimiento de la superficie del tubo receptor son aquellos que se comportan de una manera ópticamente selectiva, es decir, aquellos materiales cuyas propiedades ópticas de reflectancia, absorbanza y emisividad hemisférica se modifican apreciablemente con la longitud de onda de radiación, que pasa desde la zona de irradiancia del espectro solar a la zona de infrarrojo térmico.

35 En particular, se sabe que con el fin de alcanzar una eficiencia cada vez mayor de las instalaciones solares termodinámicas, el material de recubrimiento debe tener un comportamiento lo más cercano posible al ideal, es decir:

- 40 i) reflectancia nula (absorbanza unitaria) en la región espectral de la radiación solar (0,3-2,0 μm); y
- ii) reflectancia unitaria (absorbanza y emisividad nulas) en la región del infrarrojo térmico (2,0 a 40 μm),

con un paso escalonado entre las dos regiones.

45 Para obtener un comportamiento óptico similar, los materiales de recubrimiento generalmente tienen estructuras complejas que proporcionan capas delgadas plurales de diferentes materiales convenientemente seleccionados, cada uno con diferentes propiedades ópticas.

50 En particular, los materiales utilizados normalmente en el campo de los absorbentes solares son estructuras complejas de película fina o de capa fina, que comprenden fundamentalmente un material del denominado tipo cermet.

55 En general, los materiales de tipo cermet son materiales compuestos de cerámica-metal formados de una matriz cerámica y un elemento metálico, o un elemento que tiene un comportamiento metálico, disperso en la matriz cerámica.

En particular, un material de cermet para su uso como absorbente selectivo solar consiste en un tipo específico de material compuesto en el que está presente una matriz de material cerámico altamente transparente, dentro de la cual se dispersa, en general, en forma de nanopartículas, un material que tiene características metálicas.

60 En general, en los cermets las partículas metálicas, o las partículas que tienen un comportamiento metálico, normalmente son de tamaños muy pequeños, del orden de 10-50 Angstrom (1-5 nm).

65 Gracias a su particular estructura, los cermets son materiales que presentan un comportamiento próximo a dicho comportamiento ideal y, gracias a sus propiedades ópticas características, es decir:

- a) una alta absorción óptica en el intervalo de radiación solar (0,3 a 2,0 μm) y

b) una buena transparencia óptica en el intervalo de radiación infrarroja (4-25 μm), son muy adecuados para su empleo en capas de película delgada o de capa fina a las que se hace referencia como "recubrimientos solares espectralmente selectivos". Además, los materiales de tipo cermet producidos actualmente para recubrimientos solares presentan una buena estabilidad química estructural cuando se utilizan bajo vacío a temperaturas medias (inferior a 450 °C) y bajo aire a bajas temperaturas (inferiores a 300 °C).

Debido a las razones descritas anteriormente, los materiales de cermet son objeto de un interés renovado en el grado de absorción solar, y en particular como materiales de recubrimiento para elementos receptores de recogida de calor (tubo receptor) en instalaciones solares termodinámicas, en particular de tipo "cilindro parabólico".

Se describen materiales de cermet, por ejemplo, en los siguientes documentos de la técnica anterior. El documento WO2005/121389 desvela materiales compuestos ópticamente selectivos descritos como "cermet" en los que la fase de tipo metálica es un nitruro de Ti, Hf o Zr y la matriz cerámica es nitrato de aluminio. El documento WO2005/010225 desvela un recubrimiento multicapa y un método para su producción, en el que los recubrimientos comprenden una matriz cerámica y material a base de nitruro que muestra propiedades metálicas y se pulverizan de forma reactiva a partir de dos objetivos metálicos. El documento WO97/00335 desvela la producción de recubrimientos de cermet con una matriz cerámica, tales como nitruro de aluminio y una fase metálica tal como wolframio, por pulverización catódica reactiva de dos objetivos metálicos en una atmósfera de nitrógeno.

Como se ha dicho antes, una estructura apropiada de un material de recubrimiento espectralmente selectivo que opera como absorbente óptico selectivo permite absorber la radiación solar, manteniendo un valor bajo de emitancia térmica a alta temperatura. Este efecto se obtiene normalmente utilizando una estructura multicapa que comprende:

i) una capa metálica que tiene una alta reflectividad en la región infrarroja, apta para asegurar un bajo valor de emitancia;

ii) una capa de cermet que tiene un perfil variable, es decir con un contenido metálico que disminuye con el aumento de espesor, para absorber mejor la radiación solar incidente sobre el tubo receptor; y

iii) una capa antirreflectante para reducir al mínimo las pérdidas causadas por la reflexión de la radiación solar.

Esta tipología de material de recubrimiento ha resultado eficaz en términos de altas prestaciones, es decir, alta absorbancia solar junto con una baja emisividad.

Sin embargo, los cermets comercializados actualmente y utilizados como absorbentes para elementos receptores en instalaciones solares tienen limitaciones, como se ilustra mejor a continuación, en cuanto a su estabilidad química estructural cuando se someten a altas temperaturas (temperaturas comprendidas entre 450 °C y 550 °C) y reproducibilidad del material, con la consecuencia de una baja fiabilidad en términos de características físicas y químicas del propio material.

Tales problemas son típicos de cermets comerciales, y son atribuibles en parte a los materiales y a los procesos utilizados para producirlos.

Sumario de la invención

El objetivo en la base de la presente invención es el de superar los inconvenientes mencionados anteriormente con referencia a la técnica conocida, desventajas que, como ya se ha dicho, también se entenderán mejor a partir de la descripción detallada presentada de aquí en adelante.

La solución del problema técnico anteriormente mencionado y otros objetivos se alcanzan mediante un material compuesto, un material multicapa, un elemento receptor y sus procesos de preparación de acuerdo con las reivindicaciones presentadas de aquí en adelante.

Las características preferidas de la invención son el objeto de las reivindicaciones dependientes.

En particular, la presente invención proporciona un material compuesto ópticamente selectivo de tipo cermet de nitruro doble, un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, un elemento receptor para instalaciones solares termodinámicas fabricado con el material de recubrimiento de la invención, y sus procesos de preparación.

Un objeto de la invención es un material de recubrimiento para tubos colectores provistos de una buena estabilidad química, estructural y mecánica en todo el intervalo de temperaturas operativas, que está muy por encima de las temperaturas de uso de los recubrimientos actuales; en particular, con referencia a las instalaciones solares termodinámicas con fluido de intercambio de tipo sal fundida, el intervalo de interés se encuentra entre 300 y 550 °C.

Otro objeto de la invención es un material de recubrimiento del tipo mencionado anteriormente, apto para proporcionar una alta absorbanza en la región de la radiación solar.

5 Un objeto adicional de la invención es un material de recubrimiento del tipo mencionado anteriormente, apto para proporcionar una baja emisividad térmica incluso a la temperatura máxima de funcionamiento, preferentemente igual a 550 °C, en una instalación solar para la producción de energía con la tecnología de espejo parabólico lineal.

10 Otro objeto de la invención es un material de recubrimiento del tipo mencionado anteriormente, apto para proporcionar excelentes rendimientos en términos de alta absorbanza y baja emisividad en todo el intervalo de variación de la temperatura de funcionamiento (300-550 °C) a lo largo de un colector lineal.

15 Un objeto adicional y muy importante de la invención consiste en procesos de preparación de los materiales de la invención llevados a cabo a una alta velocidad de deposición, tales como son los procesos de pulverización catódica reactiva y no reactiva, en ambos casos a partir de objetivos metálicos. La alta velocidad de deposición influye notablemente en la productividad y, en última instancia, disminuye el coste del producto.

20 La presente invención responde perfectamente a las necesidades de fabricar un material innovador cuyas propiedades, longitud de onda selectiva con respecto a la radiación solar, permitan su uso como recubrimiento de los colectores del sistema de concentración lineal de una instalación solar termoelectrica que funciona a temperatura media-alta. De hecho, la invención proporciona un material de película fina en capas con excelentes rendimientos foto-térmicos y una alta estabilidad en vacío a alta temperatura (hasta 570 °C). Al mismo tiempo, la presente invención satisface la necesidad de proponer procesos de preparación que tienen una alta velocidad de deposición y, por consiguiente, un bajo coste del producto.

25 Breve descripción de las figuras

Se hará referencia a las figuras de los dibujos adjuntos, en los que:

30 ▪ La Figura 1 muestra una vista en sección de una realización de un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo que tiene tres capas: capa de material metálico reflectante en la región infrarroja del espectro; capa absorbente de material de tipo cermet; y capa de material de antirreflectante a la radiación solar;

35 ▪ La Figura 2 muestra una vista en sección de una segunda realización de un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo de cuatro capas, en el que se añade una segunda capa de material antirreflectante a la radiación solar a las tres capas de la realización de la Figura 1;

40 ▪ La Figura 3 muestra una vista en sección de una tercera realización de un material de recubrimiento multicapa de cinco capas espectralmente selectivo, en la que se añade una capa de adaptación de adhesivo adicional subyacente a la capa de material metálico de las cuatro capas de la realización de la Figura 2;

45 ▪ La Figura 4 muestra una vista en sección de una cuarta realización de un material de recubrimiento multicapa de seis capas espectralmente selectivo, en la que se añade una capa de barrera adicional de interposición entre la capa de material metálico y la capa absorbente de material de tipo cermet a las cinco capas de la realización de la Figura 3; y

50 ▪ La Figura 5 es un diagrama que muestra la reflectancia espectral experimental de un material de recubrimiento multicapa fabricado en un laboratorio de acuerdo con la realización de la Figura 2; en la misma figura se presentan los datos experimentales relacionados con los parámetros foto-térmicos de interés, en particular la absorbanza solar α y la emisividad hemisférica ϵ evaluadas a dos temperaturas operativas diferentes (400 y 550 °C).

Descripción detallada de realizaciones preferidas

En lo sucesivo, se presentan algunas definiciones útiles a fin de comprender la invención.

55 – Cermet: material compuesto caracterizado por una dispersión de nanopartículas metálicas, o de nanopartículas que tienen un comportamiento metálico, en una matriz cerámica.

60 – Cermet gradual: capa de material de cermet caracterizada por un contenido del componente metálico, o del componente que tiene un comportamiento metálico, disperso en la matriz cerámica, que disminuye de manera casi continua de las capas más internas a las más externas del cermet.

65 – Cermet multicapa: capa de material de cermet caracterizada por un contenido del componente metálico, o del componente que tiene un comportamiento metálico, disperso en la matriz cerámica, que disminuye de forma escalonada de las capas más internas a las capas más externas del cermet.

- Cermet de nitruro doble: material de tipo cermet donde tanto el componente cerámico como el componente metálico, o el componente que tiene un comportamiento metálico, es un nitruro.
- Comportamiento metálico: buena conductividad y alto índice de absorción óptica.
- Compuesto en una relación estequiométrica en el presente campo técnico: los componentes en la fórmula química se pueden representar en términos de relaciones entre los números naturales.
- Compuesto sub-estequiométrico: uno de los elementos químicos del compuesto es escaso con respecto al valor estequiométrico del compuesto en sí.
- Temperaturas medias: temperaturas inferiores a 450 °C.
- Altas temperaturas: temperaturas comprendidas entre 450 °C y 570 °C.

En la presente solicitud de patente, cuando se hace referencia a un elemento o componente metálico, o a un elemento o componente que tiene un comportamiento metálico, está previsto que estén englobados todos los metales.

Antes de pasar a la descripción detallada de algunas realizaciones preferidas de la invención, a continuación se ilustran algunas consideraciones y pruebas experimentales llevadas a cabo por los inventores y en la base de la consecución de la invención, así como algunos elementos de la propia invención.

Material multicapa

Como se ha dicho anteriormente, un objeto de la invención es un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, que comprende al menos una capa de material compuesto de tipo cermet. Dicho material multicapa comprende también una capa adicional de material metálico reflectante en la región infrarroja del espectro, situada por debajo de dicha capa de material compuesto y también una capa antirreflectante de material antirreflectante a la radiación solar, situada por encima de la capa de material compuesto.

En algunas realizaciones, ventajosamente se puede proporcionar una capa de adaptación de adhesivo situada por debajo de dicha capa de material metálico.

En algunas realizaciones adicionales ventajosamente se puede proporcionar una capa de barrera, interpuesta entre la capa de material metálico y la capa de material compuesto, apta para impedir fenómenos de difusión y/o reacción química entre las dos últimas capas.

A continuación se ilustran consideraciones llevadas a cabo por los inventores para la selección y la fabricación de cada una de dichas capas.

Material compuesto de la capa absorbente

Estado de la técnica

Como se ha indicado anteriormente, los cermets que se utilizan generalmente como capa absorbente de radiación solar son dispersiones de nanopartículas de algunos metales específicos en matrices de materiales cerámicos con características adecuadas. En particular, los metales dispersos a tamaños de nanométricos en general son: Cu, Ni, Co, Pt, Cr, Mo, W, Al, Ag o de otro tipo. Por otra parte, también se pueden definir como materiales que tienen un comportamiento metálico y útiles en la preparación de capas de cermet algunos nitruros y carburos de metales de transición, tales como: Ti_xN_y , Zr_xN_y , Cr_xN_y , W_xN_y , Mo_xN_y , Mo_xC_y , W_xC_y o de otro tipo. Los materiales utilizados normalmente como matrices de cerámica de la capa de cermet generalmente son: SiO, SiO₂, Al₂O₃, AlN, Si_xN_y, MgO, ZrO₂ o de otro tipo.

La técnica más utilizada para la fabricación de esta tipología de capas de cermet es la co-pulverización catódica, es decir, la pulverización simultánea a partir de dos objetivos de material diferente, uno capaz de producir el material metálico (o el material que tiene un comportamiento metálico) y el otro un material cerámico.

Consideraciones preliminares

Con el fin de decidir acerca de la utilidad de un cermet dado como capa ópticamente activa del material de recubrimiento multicapa, en particular para instalaciones de energía solar, así como en el proceso para su producción, es aconsejable tener en cuenta las siguientes consideraciones:

a) la capa de cermet debe proporcionar una preparación adecuada, entendida como la posibilidad de fabricar una capa de cermet dada por medio de una técnica de deposición dando resultados repetibles sobre una amplia área con una excelente uniformidad, alta productividad y bajo coste;

5 b) la capa de cermet seleccionada se debe poder preparar con una técnica que permita un control preciso del contenido metálico, o del contenido que tiene un comportamiento metálico, y su variación precisa continua o escalonada durante el proceso de obtención de un cermet gradual o un cermet multicapa;

10 c) el mejor cermet como absorbente selectivo solar es aquel en el que la dispersión del componente metálico, o del componente que tiene un comportamiento metálico, en la matriz cerámica es de tipo granular que tiene un tamaño nanométrico, por lo tanto es importante que entre el componente metálico, o el componente que tiene un comportamiento metálico, y el componente cerámico haya escasa humectabilidad, es decir, que las dos estructuras reticulares sean suficientemente discordantes como para que el metal tienda inmediatamente, durante el proceso de preparación de cermet, a esferoidizar en la matriz cerámica;

15 d) la capa de cermet seleccionada debe exhibir un coeficiente de absorción bastante alto en el intervalo del espectro solar y que disminuye rápidamente hacia el infrarrojo cercano, convirtiéndose prácticamente transparente en el infrarrojo medio y lejano;

20 e) el material que tiene un comportamiento metálico contenido en el cermet debe tener una temperatura de fusión elevada y un coeficiente de difusión muy bajo a altas temperaturas;

25 f) el material cerámico contenido en el cermet debe exhibir una gran estabilidad física y estructural a alta temperatura y, al mismo tiempo, un coeficiente de expansión térmica no excesivamente bajo, con el fin de dar buenos acoplamientos termomecánicos con los diversos materiales subyacentes y situados por encima de la capa de cermet.

Identificación de los problemas de la técnica conocida para la preparación de la capa absorbente

30 Como ya se ha observado anteriormente, un material de cermet para su uso como absorbente selectivo solar consiste en un tipo particular de material compuesto en el que está presente una matriz de material cerámico altamente transparente, dentro de la cual se dispersa, en forma de nanopartículas, un material que tiene características metálicas.

35 Por lo tanto, además de lo que se ha observado hasta ahora, en referencia al proceso de preparación de un cermet como se define anteriormente, es recomendable tener en cuenta que el material cerámico, cuando se deposita a partir de un objetivo cerámico (pulverización catódica de tipo RF), constituiría un elemento retardante de los tiempos asociados a la preparación de todo el material de recubrimiento multicapa (también denominado recubrimiento solar), teniendo en cuenta la baja velocidad de deposición en los procesos de pulverización catódica de RF.

40 Con el fin de superar el problema indicado anteriormente y proporcionar un proceso de preparación del componente cerámico que tenga una alta velocidad de deposición, es aconsejable recurrir a procesos de pulverización catódica de tipo reactiva a partir de objetivos metálicos.

45 Con este fin, los procesos de pulverización catódica reactiva más utilizados hoy día para la fabricación de recubrimientos solares son los que hacen uso de oxígeno como gas reactivo y, en consecuencia, la producción de matrices cerámicas (de cermet) de tipo óxido metálico. En el procesamiento de un objetivo metálico en un entorno reactivo que contiene oxígeno, el objetivo se encuentra con el fenómeno de envenenamiento (oxidación de la superficie objetivo) con la presencia añadida del fenómeno de histéresis, dando inestabilidad y escasa reproducibilidad del proceso. Este fenómeno se controla generalmente con sistemas de retroalimentación de tipo PEM (Monitorización de emisión de plasma) o CVM (Monitorización de tensión del cátodo), capaces de gestionar con precisión la cantidad de gas reactivo en la cámara de proceso y prevenir el envenenamiento y la histéresis.

55 Para la preparación de un material compuesto de tipo cermet obtenido por pulverización catódica concomitante de dos objetivos metálicos en un entorno reactivo (oxidante), a fin de garantizar la estabilidad y la reproducibilidad del proceso y del material producido, sería necesario prevenir el envenenamiento y la histéresis en ambos objetivos metálicos. Sin embargo, un sistema de retroalimentación es capaz de controlar el estado de uno solo de los dos objetivos; por lo tanto, el estado de uno de los dos objetivos queda fuera de control, con evidentes problemas de reproducibilidad del proceso y por tanto de las características químico-físicas del cermet producido.

60 Para comprender mejor los problemas anteriormente mencionados relacionados con cermets en uso actualmente, en lo sucesivo, se informa de un ejemplo relacionado con cermet de Mo-Al₂O₃, ampliamente empleado en recubrimientos solares de funcionamiento a alta temperatura.

65 En el caso del material compuesto de Mo-Al₂O₃ (obtenido por el proceso de co-pulverización catódica a partir de dos objetivos metálicos –Al y Mo– utilizando una mezcla de Ar+O₂ como gas de pulverización catódica), los dos objetivos

metálicos tienden a "envenenarse" y aumentar la histéresis y la inestabilidad del proceso. En este caso, el objetivo de Al se puede controlar con un sistema de retroalimentación, a fin de limitar tanto como sea posible una alta concentración de oxígeno cerca del Mo objetivo, explotando también la menor reactividad de este metal en un ambiente oxidante.

Sin embargo, no importa cuántas precauciones se puedan adoptar a nivel tecnológico en la planta de pulverización catódica y en el proceso de co-pulverización catódica reactiva, inevitablemente en la preparación de Mo-Al₂O₃ de tipo cermet también se forma una cierta cantidad de óxido de molibdeno MoO₃, tanto de fase α como de fase β . Por lo tanto, el cermet obtenido realmente en este tipo de proceso es más probable que sea un compuesto de tipo Mo-MoO₃-Al₂O₃, que no tiene la misma estabilidad química de un cermet de Mo-Al₂O₃ "puro" a alta temperatura.

Superación de los problemas de la técnica conocida

A la luz de dichos problemas reportados anteriormente con referencia a las especificaciones técnicas del material (preparación, alta productividad, bajo coste, obtención de cermet en una forma multicapa gradual o, patrón apropiado del espectro de absorción óptica, alta estabilidad térmica, CTE no demasiado baja), y después de haber ilustrado las razones debido a las que es conveniente operar bajo régimen de pulverización catódica reactiva, así como la presencia de una serie de limitaciones en el funcionamiento con oxígeno, los inventores han ideado y probado nuevos materiales de tipo cermet.

En particular, se han ideado y preparado cermets de nitruro doble de tipo M_yN_z-AlN, en la que M_yN_z es el componente metálico/componente que tiene un comportamiento metálico y AlN es la matriz cerámica del material compuesto. Por "M", se representan los metales de transición, en particular los metales de transición cuyos nitruros tienen un comportamiento principalmente metálico. Los metales preferidos son, en particular, W y Mo y, en menor medida, Ti y Zr.

Como se ilustra mejor en lo sucesivo, de acuerdo con una realización de la invención, la preparación del material compuesto ópticamente absorbente (cermet) de tipo M_yN_z-AlN se lleva a cabo con un proceso de co-pulverización catódica reactiva a partir de dos objetivos metálicos (M y Al) y mediante el uso de un gas de pulverización catódica que comprende nitrógeno (N₂), y preferentemente un gas que comprende una mezcla de Ar + N₂.

En la preparación de cermet M_yN_z-AlN (por ejemplo de tipo gradual), el material de AlN (matriz de cermet) se produce a una potencia de cátodo constante y bajo condiciones de flujo de nitrógeno haciendo que la velocidad de deposición máxima sea compatible con un AlN sub-estequiométrico muy transparente. Este flujo de nitrógeno no es un parámetro predefinido del proceso, sino que más bien su valor se determina y se gestiona con un sistema de retroalimentación, que puede ser, por ejemplo, de tipo PEM (Monitorización de emisión de plasma) o de tipo CVM (Monitorización de tensión del cátodo), capaces de gestionar con precisión la cantidad de gas reactivo en la cámara de proceso.

A través de estas tecnologías es posible mantener escasez de suministro de nitrógeno de forma continua al objetivo de aluminio, evitando así cualquier fenómeno de envenenamiento o histéresis en el objetivo metálico.

Al mismo tiempo, se produce el material de M_yN_z disperso en el cermet variando la potencia del cátodo (con el valor de potencia que disminuye de una manera gradual o escalonada) con el fin de obtener un material de cermet de tipo multicapa o gradual con un alto contenido metálico al inicio, y un bajo contenido metálico al final del proceso.

Al hacer esto, si no se adoptan artificios específicos relacionados con el proceso de formación de cermet, se podría tener un componente metálico de M_yN_z depositado del cermet, componente que al comienzo del proceso apenas estará nitrurado con respecto al depositado al final del proceso.

Problema de la inestabilidad de la capa absorbente asociado al proceso de conformación

Una condición correspondiente del proceso de formación de cermet de tipo gradual o multicapa es que no se puede variar el flujo de N₂ a fin de no afectar al grado de AlN. Esto conlleva el inconveniente de que, como se lleva a cabo la deposición de capa de cermet, mediante la reducción de la potencia del cátodo del material M y su velocidad de pulverización catódica, se insertará en la matriz de AlN de las partículas de nitruro de metal de cermet, en la que el metal será gradualmente más escaso con respecto al nitrógeno (metal cada vez más nitrurado).

Dicho fenómeno es particularmente relevante, ya que el nivel de nitruración del material metálico determina notablemente las propiedades de estabilidad química y estructural del componente de cermet que tiene un comportamiento metálico.

De hecho, materiales M_yN_z inestables a altas temperaturas causan la formación de cermets de M_yN_z-AlN, también térmicamente inestables. Por lo tanto, los recubrimientos solares que comprenden cermets de M_yN_z-AlN también serán inestables a altas temperaturas.

En realidad, materiales M_yN_z suficientemente nitrurados, por ejemplo, con una estructura de tipo M_2N , son muy estables incluso a alta temperatura, mientras que materiales M_yN_z apenas nitrurados, después del recocido por encima de 500 °C, dan lugar por dismutación a un material mezclado de tipo nitruro + metal (M_2N+M). Al mismo tiempo, materiales M_yN_z excesivamente nitrurados, después del recocido por encima de 500 °C, dan lugar a reajustes en la estructura cristalina con liberación de nitrógeno.

En última instancia, solo para valores de nitruración bastante pero no excesivamente pesados, el material M_yN_z obtenido por pulverización catódica reactiva se puede considerar suficientemente fiable desde el punto de vista de la estabilidad térmica y, en consecuencia, introducido en la matriz de AlN puede dar lugar a materiales de cermet estables a altas temperaturas.

Solución del problema de inestabilidad de la capa absorbente

A la luz de dicho problema de inestabilidad, la invención proporciona una entrada localizada de N_2 , además, cerca del objetivo de Al, y también cerca del objetivo del material M. Dicha entrada localizada de N_2 cerca del objetivo M debe calcularse correctamente a fin de no obtener nitruraciones excesivamente pesadas del material M_yN_z , es decir nitruraciones tan cerca como sea posible del valor estequiométrico, para todas las potencias necesarias para la preparación de un cermet multicapa gradual o tales como para incluir (en el cermet producido) nanopartículas de M_2N estequiométrico y estable.

Como se ilustra adicionalmente más adelante, tales entradas de N_2 localizado cerca del objetivo del material M no altera el curso del proceso de pulverización catódica del material de AlN realizado en un "régimen de transición" y gestionado con un sistema de retroalimentación.

Capa reflectora metálica de IR

Identificación de las características necesarias para facilitar el uso de metal como capa reflectora de IR de un material multicapa en instalaciones solares

Los metales generalmente utilizados como reflectores infrarrojos son: Mo, W, Ag, Cu, Au, o de otro tipo. Para cada uno de los metales mencionados anteriormente, con el fin de decidir acerca de la facilidad de uso del mismo como capa de material metálico reflectante en la región infrarroja del espectro de un material de recubrimiento multicapa para su uso en instalaciones solares, es conveniente analizar con precisión algunas características tales como:

- a. reflectancia espectral en el intervalo de 1-25 μm ;
- b. estabilidad estructural bajo vacío a la temperatura de funcionamiento de un elemento receptor, tal como, por ejemplo, un tubo receptor;
- c. estabilidad físico-química, a la temperatura de funcionamiento del tubo receptor, en un entorno que contiene un gas oxidante y el control de la formación de óxido volátil a altas temperaturas;
- d. propiedades de adhesión, sobre todo sobre el acero o, de forma alternativa, sobre otro tipo de material que constituye el elemento receptor en el que el material de recubrimiento se va a aplicar;
- e. coeficiente de difusión elemental a alta temperatura del material metálico que se refleja dentro de dichos materiales cerámicos, típico de la matriz de cermets;
- f. capacidad de comportarse como capa de barrera para los fenómenos de difusión de los elementos que migran del acero o de otro tipo de material que constituye el elemento receptor sobre el que se va a aplicar el material de recubrimiento.

Análisis realizado sobre Mo, W, Ag, Cu y Au

En particular sobre Mo, W, Ag, Cu y Au, se encontró que:

- a. Reflectancia infrarroja: Au, Ag y el mismo Cu son los metales que ofrecen mejores rendimientos espectrales, ya que tienen valores de reflectancia muy altos incluso en el infrarrojo cercano (intervalo de 1-4 μm); esto permite un corte óptico con un aumento muy acusado en el tránsito de la zona de absorbancia solar a la zona de emitancia térmica; dicho comportamiento influye en el material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo, manteniendo valores bajos de emisividad, incluso en presencia de altas temperaturas;
- b. estabilidad estructural bajo vacío a alta temperatura: todos los metales enumerados presentan una buena fiabilidad, con una preferencia por W y Mo;

c. estabilidad físico-química en el entorno oxidante: Au y Ag son los más estables, mientras que Mo forma óxidos volátiles a $T > 350\text{ °C}$ y W forma óxidos volátiles a $T > 470\text{ °C}$.

d. propiedades de adhesión del acero: Mo tiene muy buenas propiedades de adhesión y W bastante buenas, mientras que Au, Ag y Cu tienen propiedades de adhesión muy pobre (adhesión que se puede mejorar mediante la interposición entre el acero y el metal de una capa adecuada que tenga fuertes características adhesivas);

e. propiedades de difusión a alta temperatura: Ag, Cu y Au exhiben altos coeficientes de difusión, mientras que Mo, y sobre todo W, tienen coeficientes de difusión muy bajos, dando estabilidad, a la temperatura de funcionamiento y durante tiempos largos, a la capa de tipo cermet que está por encima de compuesto;

f. efecto barrera sobre el acero: Mo, y sobre todo W, son materiales extremadamente eficaces y adaptados para comportarse como capa de barrera para los fenómenos de difusión de los elementos que migran del acero.

15 Selección del material metálico

Del análisis llevado a cabo hasta ahora, es evidente que en la selección del material metálico que se refleja en la región infrarroja del espectro (en adelante también referido como reflector IR metálico), es aconsejable encontrar un compromiso entre todas las propiedades y por lo tanto entre los diferentes comportamientos mencionados anteriormente. En particular, se determinará la selección del material a utilizar como reflector, entre otras cosas, por la temperatura a la que se somete al material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo durante su uso.

Para su uso en instalaciones solares que funcionan a alta temperatura (es decir, hasta 550 °C), W, y en menor medida Mo, demuestran ser el material más fiable. En este caso, de acuerdo con una realización de la invención, la capa de material metálico reflectante se forma con una estructura cristalina (de W y de Mo) que tiene la mejor reflectancia en el infrarrojo, es decir, con una estructura cristalina en fase α . Dicha estructura, como se ilustra mejor en lo sucesivo, se ve favorecida por un proceso de preparación que proporciona preferentemente: i) vacío básico muy pesado ($< 5 \times 10^{-7}$ mbar) en la cámara de pulverización catódica, con un residuo muy bajo de CO_2 y H_2O ; ii) sustrato muy limpio (por ejemplo, tubo de acero), precalentado antes del proceso de pulverización catódica; iii) deposición preliminar sobre el sustrato (por ejemplo de acero) de una capa de material compuesto de cerámica o de tipo cermet (en realizaciones alternativas, esta etapa no está presente); iv) proceso de pulverización catódica que tiene un alto impacto energético (alta potencia del cátodo, presión en la cámara suficientemente baja, BIAS aplicado en el sustrato) para la deposición del material reflector IR metálico.

Para su uso en instalaciones solares que funcionan a temperatura medio-baja ($<450\text{ °C}$) y en la hipótesis de perseguir rendimientos más altos (emisividad muy baja a alta temperatura), vale la pena considerar el uso de Ag, y también de Cu. Estos dos metales se pueden utilizar, mejorando preferentemente su adherencia sobre el acero (o de otro tipo material que constituye el sustrato) con interposición de una capa de adaptación de adhesivo que tiene un efecto de barrera, que también es objeto de una realización preferida del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo de acuerdo con la invención.

Capa de adaptación de adhesivo

Dicha capa puede ser del tipo seleccionado de un grupo que comprende: W, Mo, Ti, Zr, AlN, W + AlN, Mo + AlN, Ti + AlN, Zr + AlN, cermet de $\text{W}_x\text{N-AlN}$, cermet de $\text{Mo}_x\text{N-AlN}$, TiN_x , ZrN_x , Al_2O_3 , W + Al_2O_3 y Mo + Al_2O_3 .

En caso de uso de Ag o Cu como reflector IR metálico, la capa adhesiva es preferentemente de tipo W o de tipo Mo, con un crecimiento preferencial a lo largo del eje c, tal como para fomentar el crecimiento de Ag o Cu sobre la misma con una orientación preferencial (111). En particular, con el fin de obtener el mejor acoplamiento de la red y maximizar las propiedades de adhesión del reflector metálico de Ag o Cu, es aconsejable depositar una primera capa de la forma cristalina α de W (o de Mo) y una segunda capa de la forma cristalina β de W (o de Mo).

En resumen, en referencia al reflector IR y de acuerdo con una realización preferida de la invención, el material más adecuado para su uso en un material de recubrimiento solar multicapa que funciona a alta temperatura (hasta 550 °C) es W, y, en menor medida, Mo, con la posibilidad, como se ilustra mejor en lo sucesivo, de tratar adecuadamente el sustrato del elemento receptor (calentamiento, grabado con plasma, capa de material compuesto "preliminar" de tipo cerámica o de cermet) y operando para la realización del reflector IR con un proceso de pulverización catódica que tiene un alto impacto energético.

Viceversa, en referencia al reflector IR y de acuerdo con una realización preferida de la invención, el material más adecuado para su uso en un material de recubrimiento solar multicapa que funciona a una temperatura medio-baja ($<450\text{ °C}$, preferentemente a 400 °C) es Ag y, en menor medida, Cu, al depositar una capa de adaptación de adhesivo adecuada subyacente, y, como se ilustra mejor en lo sucesivo, situada por encima de la capa de reflector IR.

Interfaz W(Mo)/CERMET

Pruebas experimentales y detección de criticidad

5 El control experimental realizado durante la realización de la invención muestra la presencia de reactividad química a alta temperatura entre la capa metálica reflectante, fabricada por ejemplo con W o Mo, y la matriz cerámica de AlN del material compuesto de tipo cermet.

10 En particular, materiales tales como W y Mo, que tienen estructuras de simetría cuádruple más bien abiertas, pueden dar lugar a una alta reactividad hacia el nitrógeno (presente en la matriz cerámica compuesta de nitruro de aluminio AlN y fabricado de acuerdo con la invención con un proceso de co-pulverización catódica reactiva bajo una atmósfera que contiene nitrógeno) mientras que las estructuras de simetría triple bastante empaquetadas dan lugar a una baja reactividad.

15 Un factor adicional pertinente que influye en el nivel de reactividad entre W o Mo y AlN está representado por el tipo de proceso por el cual se produce la matriz cerámica de AlN. En general, la reactividad de AlN es particularmente alta cuando se produce por pulverización reactiva bajo un gas particularmente rico en nitrógeno (en condiciones de envenenamiento del objetivo de Al, con la formación de AlN de tipo súper-estequiométrico). Por lo tanto, en el caso de una realización del material de recubrimiento multicapa de la presente invención en el que la capa de cermet (M_yN_z-AlN, en la que M es, por ejemplo, W o Mo) se deposita directamente en el reflector IR metálico (de W o Mo), en presencia de altas temperaturas pueden ocurrir reacciones químicas que causan una degradación de la interfaz AlN-W (o Mo). En otras palabras, la deposición de una capa de cermet de acuerdo con la invención (W_yN-AlN o Mo_yN-AlN) directamente en el reflector IR metálico (de W o Mo) puede implicar una interfaz en la que AlN y W (Mo) estarían en contacto íntimo, con una posible reacción química a alta temperatura (degradación de la interfaz).

25 De los ensayos, parecía que para temperaturas inferiores a 450 °C la reacción, en la interfaz, es tan lenta que es difícil de observar, por lo que un uso de una estructura de capa de cermet-reflector IR metálico (cermet/M donde M es metal) como se describe anteriormente, a temperaturas no demasiado altas, no implica problemas de inestabilidad. Este es el caso de materiales de recubrimiento multicapa espectralmente selectivos para su uso en tubos receptores que operan con fluidos de intercambio (aceite diatérmico) a temperatura media-baja (400 °C).

30 Por el contrario, se ha verificado que a temperatura medio-alta (> 450 °C) la reacción entre AlN y W o Mo en la interfaz cermet/M, en la que el metal tiene una estructura bastante abierta y AlN se ha producido bajo un gas particularmente rico en nitrógeno, puede ser apreciable y es de tipo:



40 Al mismo tiempo, se comprobó que, al mantener el material de recubrimiento multicapa a una alta temperatura (570 °C), la reacción descrita anteriormente no se satura, pero puede producir una degradación gradual de la interfaz de cermet/M, degradación que se manifiesta en sí en un empeoramiento gradual de la reflectividad del reflector IR metálico y, en consecuencia, de la emisividad del material de recubrimiento multicapa. Esto significa que, para un uso en tubos receptores que operan con fluidos de intercambio (sales fundidas) a una alta temperatura (550 °C), puede ser conveniente excluir la interfaz entre una capa de cermet (W_yN-AlN o Mo_yN-AlN) producida por saturación de N₂ en el objetivo de Al y el reflector IR metálico de W o Mo (con una estructura de simetría cuádruple) con el fin de evitar riesgos de inestabilidad y degradación de las prestaciones del material de recubrimiento multicapa.

Solución a los problemas señalados por los ensayos experimentales

50 Debido a las razones expuestas anteriormente, para la fabricación del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo capaz de funcionar a alta temperatura (550 °C) de acuerdo con una realización de la invención se prevé depositar y usar capas metálicas reflectantes, por ejemplo de W o Mo que tienen una estructura bastante empaquetada (simetría triple), por procesos de pulverización catódica de alta energía (alta potencia del cátodo, baja presión, BIAS) compatible con la estabilidad termo-mecánica de dicha capa con el sustrato de acero (o de otros materiales). De hecho, las capas de materiales metálicos reflectantes (W o Mo) que tienen una estructura excesivamente empaquetada exhiben una tensión inherente del tipo de alta compresión, con graves problemas de adhesión y estabilidad termo-mecánica bajo ciclos de temperatura. Lo que se ha dicho hasta ahora implica la búsqueda de un compromiso entre la necesidad de obtener estructuras que tienen un alto factor de empaquetamiento (disminución de la reactividad del metal) y la necesidad de no alcanzar valores de empaquetamiento excesivos, con la creación implícita de tensión de compresión que compromete la adherencia sobre el sustrato.

60 Siempre por las razones expuestas anteriormente, para la fabricación del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo capaz de funcionar a alta temperatura (550 °C) de acuerdo con una realización de la invención, se prevé la deposición directamente sobre el metal (W o Mo) de la capa de cermet gradual (W_yN-AlN o Mo_yN-AlN) bajo un entorno de gas de proceso tal que el objetivo de Al es trabajar bajo un régimen de transición

(control de PEM o CVM) con el fin de producir un cermet con la matriz de AlN sub-estequiométrica, puesto que se ha verificado que la matriz de AlN sub-estequiométrica tiene una baja reactividad hacia la capa metálica (W o Mo).

Capa de barrera

5 Según una variante de la invención, el material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo prevé una capa de barrera interpuesta entre la capa de material reflectante metálico y la capa del material compuesto ópticamente absorbente de tipo cermet.

10 Esta capa de barrera ha sido objeto de pruebas por los inventores. Las propiedades deseadas para tales capas son que sea:

– estable y químicamente inerte con respecto a W (o Mo) incluso a temperaturas muy altas (hasta 600 °C);

15 – transparente en la región espectral IR y suficientemente delgada (5-50 nm), con el fin de no comprometer el comportamiento óptico global de todo el material de recubrimiento multicapa;

– suficientemente compacta, con una conformación de cubierta a la superficie del material metálico reflectante (por ejemplo, de W o Mo), con el fin de eliminar por completo el contacto íntimo entre el material metálico reflectante y la capa de cermet (que se deposita después de la capa de barrera durante el proceso de preparación del material multicapa);

20 – que tenga buenas propiedades de bloqueo del proceso de difusión;

25 – termomecánicamente adaptable a la capa inferior (metálica, preferentemente de W o Mo) y a la capa superior (cermet).

Sobre la base de las especificaciones descritas anteriormente, de acuerdo con una realización de la presente invención la capa de barrera también se fabrica con un material de cermet de tipo $W_xN-AIN_yO_z$ o de tipo $Mo_xN-AIN_yO_z$, que tiene un alto contenido metálico. Como será evidente en lo sucesivo, la capa de barrera se produce con una técnica de co-pulverización catódica, usando un objetivo metálico, preferentemente de W (o Mo), y un objetivo de Al, con entrada de nitrógeno cerca de ambos objetivos y entrada de oxígeno cerca del objetivo de Al solo. Dicha capa debe caracterizarse por una matriz cerámica (AIN_yO_z), en promedio con una baja relación de z/y, que varía entre 0,1 y 0,4, tal como para asegurar una baja reactividad a la capa de $W_xN-AIN_yO_z$ (o $Mo_xN-AIN_yO_z$) hacia el metal subyacente (W o Mo).

Para resumir, de acuerdo con una realización de la invención, con el fin de producir materiales de recubrimiento multicapa espectralmente selectivos basados en cermet gradual de tipo M_yN_z-AIN (preferentemente W_yN_z-AIN o Mo_yN_z-AIN) químicamente estables en el tiempo a una alta temperatura, es posible interponer entre esta capa de cermet y el material metálico reflectante (preferentemente de W o Mo) una capa delgada que tiene un efecto de barrera, de tipo cermet $W_xN-AIN_yO_z$ o $Mo_xN-AIN_yO_z$.

Las realizaciones actualmente preferidas de la invención se describirán con referencia a las figuras introducidas anteriormente.

45 Haciendo referencia inicialmente a la Figura 1, un material compuesto ópticamente selectivo 1 de tipo cermet de nitruro doble se representa a modo de ejemplo insertado en un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo.

50 Como ya se ha descrito anteriormente, el material compuesto ópticamente absorbente de tipo cermet de nitruro doble consiste esencialmente en una matriz cerámica y un componente que tiene un comportamiento metálico nanodisperso en la misma. Según la invención, la matriz cerámica es un nitruro de aluminio o de silicio (preferentemente AIN_x) en el que la relación entre el aluminio (Al) o silicio (Si) y nitrógeno (N) es sub-estequiométrica y el componente que tiene un comportamiento metálico es un nitruro de tipo M_yN_z en la que M es un metal de transición y la relación entre M y N es estequiométrica. En particular, dicha relación entre M y N es tal que esencialmente esté presente la fase M_2N .

Según una realización, la matriz cerámica se compone de:

60 – un nitruro de aluminio AIN_x con x comprendido en un intervalo de $0,90 \leq x < 1,00$ y en particular es igual a 0,95; o

– un nitruro de silicio de Si_3N_{4-k} en la que $k > 0$.

65 Por lo dicho en lo que antecede con referencia a las consideraciones originales y pruebas de los inventores en relación con la capa absorbente, el metal de transición M que forma el componente que tiene un comportamiento

metálico del material de tipo cermet se selecciona de un grupo que comprende: W, Mo, Ti, Zr, y, en particular, es preferentemente W o Mo.

5 En particular, preferentemente en el material compuesto de tipo cermet multicapa o gradual ópticamente absorbente el componente que tiene un comportamiento metálico se distribuye en la matriz cerámica, respectivamente de acuerdo con un gradiente o de acuerdo a un patrón en forma de escalonado.

10 Haciendo referencia a la Figura 1, la invención se refiere además a un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, en particular instalaciones solares termodinámicas que operan preferentemente a temperatura medio-alta (hasta 550 °C).

El material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo comprende al menos una capa 1 del material compuesto ópticamente absorbente de tipo cermet descrito anteriormente.

15 En particular, de acuerdo con la realización representada en la Figura 1 el material de recubrimiento multicapa comprende una capa adicional de material metálico 2 que refleja en la región infrarroja del espectro, situada por debajo de dicha capa de material de cermet 1, y una capa adicional de material antirreflectante 3 antirreflectante a la radiación solar, situada por encima de dicha capa de material compuesto de tipo cermet 1.

20 En particular, la capa de material compuesto de tipo cermet tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,05-0,15 μm .

25 Por lo que se ha ilustrado anteriormente con referencia al reflector IR metálico, la capa de material metálico 2 se selecciona de un grupo que comprende W, Mo, Ag, Cu, Au; en particular, por sus características se prefieren W o Mo cuando están en fase α .

El material metálico 2, en particular cuando comprende W o Mo, tiene una estructura cristalina en fase α de alta compacidad de tipo triple (alta reflectividad).

30 La capa de material metálico 2 tiene preferentemente un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,06 a 0,60 μm .

35 Siempre en referencia a la Figura 1, el material antirreflectante 3 es nitruro de aluminio (AlN) o Al_2O_3 , o SiO_2 y/o, preferentemente, tiene un espesor comprendido en el intervalo de 0,02-0,15 μm .

40 Haciendo referencia a la Figura 3, de acuerdo con una realización alternativa, el material de recubrimiento multicapa comprende una capa de adaptación de adhesivo adicional 4 situada por debajo de dicha capa de material metálico 2, que tiene la finalidad de aumentar la adherencia de la capa metálica 2 sobre un sustrato al que se aplica el material de recubrimiento, y además tiene la finalidad de promover el crecimiento de una capa reflectante metálica de fase α de tipo triple y alta compacidad de W o Mo que tiene una alta reflectividad IR.

45 La capa de adaptación de adhesivo 4 tiene un espesor preferentemente comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02-0,12 μm y/o comprende uno o más elementos del grupo compuesto de: W, Mo, Ti, Zr, W + AlN, Mo + AlN, Ti + AlN, Zr + AlN, TiN_x , ZrN_x , AlN, Al_2O_3 , W + Al_2O_3 , Mo + Al_2O_3 , W_xN -AlN, Mo_xN -AlN. Preferentemente, es de tipo Mo, W, Ti, Al_2O_3 o Mo + Al_2O_3 cuando sirve como capa adhesiva para el reflector IR metálico de tipo Ag o Cu; preferentemente de tipo W o Mo con una primera capa de la forma cristalina α de W (o de Mo) y una segunda capa de forma cristalina β de W (o de Mo); considerando que es preferentemente de tipo WN_x -AlN, MoN_x -AlN, Al_2O_3 , W + Al_2O_3 o Mo + Al_2O_3 cuando sirve como capa de adaptación que fomenta el crecimiento de la fase α para el reflector IR metálico de tipo de W o Mo.

50 Haciendo referencia a la Figura 4, de acuerdo con una realización alternativa adicional, el material de recubrimiento multicapa comprende una capa de barrera 5 adicional de interposición entre la capa 2 de material metálico reflectante y la capa 1 de material de cermet, apta para impedir fenómenos de difusión y/o reacción química entre las dos últimas capas.

55 La capa de barrera 5 tiene un espesor preferentemente comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,005-0,05 μm , y que es un material de cermet de tipo: W_xN - AlN_yO_z o Mo_xN - Al_yNO_z . Como se ha dicho en lo que antecede cuando se habla de la capa de barrera, esta última es un material de tipo cermet que tiene un alto contenido metálico, con un 30 %-50 % del componente que tiene un comportamiento metálico (W_xN o Mo_xN) con respecto al componente cerámico AlN_yO_z . Además, tiene una relación z/y entre W_xN - AlN_yO_z o Mo_xN - Al_yNO_z preferentemente comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,1-0,4.

60 Siempre de acuerdo con una realización de la invención, la capa de material de tipo cermet 1 es gradual o multicapa y el componente metálico de la capa de material de cermet 1 disminuye desde la interfaz más interior, entre la capa de cermet y la capa metálica o entre la capa de cermet y capa de barrera, a la más externa entre la capa de cermet y capa de material antirreflectante, de acuerdo respectivamente con un patrón en forma de gradiente o escalonado.

Haciendo referencia a las Figuras 2, 3 y 4, el material de recubrimiento multicapa comprende una segunda capa de material antirreflectante adicional 6 situada por encima de la primera capa de material antirreflectante 3.

5 La segunda capa de material antirreflectante 6 tiene preferentemente un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02-0,15 μm (como la capa subyacente) y es, siempre preferentemente, SiO_2 o Al_2O_3 .

10 A partir de la presente descripción detallada de algunas realizaciones de ejemplo de los materiales objeto de la presente invención, es evidente que las capas adicionales mencionadas anteriormente, la capa de adaptación de adhesivo 4, la capa de barrera 5 y la segunda capa de material antirreflectante 6, que constituyen el material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo, pueden estar las tres presentes para formar un material multicapa de seis capas; o pueden estar presentes solo dos de ellas, según una combinación cualquiera (capa de adaptación de adhesivo 4 y capa de barrera 5; capa de barrera 5 y segunda capa de material antirreflectante 6; capa de adaptación de adhesivo 4 y segunda capa de material antirreflectante 6) para formar un material multicapa de 5 capas; o pueden estar presentes cada una individualmente para formar un material multicapa de cuatro capas.

15 En la configuración que prevé una única capa antirreflectante, la capa de AIN también puede ser de forma alternativa, como se ha dicho, SiO_2 o Al_2O_3 . Viceversa, en la configuración con dos capas antirreflectantes, la secuencia debe ser AIN (primera capa) + SiO_2 o Al_2O_3 (segunda capa).

20 Haciendo referencia a la Figura 5, el material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la realización de cuatro capas comprende una capa de W como reflector IR metálico, una capa de material de cermet de tipo gradual de $\text{W}_2\text{N-AIN}_x$, una capa de AIN como primera capa antirreflectante y una capa de SiO_2 como segunda capa antirreflectante, y tiene, a temperaturas operativas de aproximadamente 550 $^\circ\text{C}$, una absorbancia α superior a 0,95 y una emisividad ϵ_h inferior a 0,14.

25 En lo sucesivo, en primer lugar se ilustrará el proceso de preparación del material compuesto de tipo cermet ópticamente absorbente, y a continuación el proceso de preparación del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, en particular las termodinámicas.

30 El proceso de preparación del material compuesto de tipo cermet de nitruro doble ópticamente selectivo se basa, como se ilustra en lo que antecede (en relación a la capa de cermet absorbente), en la tecnología de co-pulverización catódica reactiva en una atmósfera que contiene nitrógeno con un objetivo metálico doble, (i) M y (ii) Al o Si. Según la invención, se proporciona un flujo de nitrógeno independiente para cada objetivo metálico (i) y (ii) (M, Al o Si) y el proceso comprende las etapas sustancialmente concomitantes de:

35 – depositar nitruro de aluminio o de silicio AlN_x o $\text{Si}_3\text{N}_{4-k}$ en una relación sub-estequiométrica;

– depositar M_yN_z producido por el objetivo M en una relación estequiométrica y, en concreto, de tal manera que esencialmente esté presente la fase M_2N .

40 En particular, de acuerdo con un proceso de la invención, dichas etapas sustancialmente concomitantes prevén:

45 – depositar nitruro de aluminio o de silicio producido por el objetivo de Al o Si, que opera bajo tensión constante del cátodo y un flujo de nitrógeno que se mantiene escaso, tal como para obtener AlN_x o $\text{Si}_3\text{N}_{4-k}$ en una relación sub-estequiométrica;

50 – depositar M_yN_z producido por el objetivo M que opera a potencia del cátodo y flujo de nitrógeno decrecientes y en una relación tal que se obtenga M_yN_z en una relación estequiométrica, es decir, tal como para obtener preferentemente la fase M_2N .

De acuerdo con la invención, dicho flujo de nitrógeno al objetivo de Al se controla y se modifica a través de un sistema de retroalimentación con el fin de mantener la relación de Al/N sub-estequiométrica durante todo el proceso.

55 En particular, el sistema de retroalimentación es preferentemente de tipo de PEM (Monitorización de emisión de plasma) o CVM ("Monitorización de tensión del cátodo").

La atmósfera que contiene nitrógeno en la que se produce el proceso de pulverización catódica comprende preferentemente una mezcla de $\text{Ar}+\text{N}_2$.

60 El proceso proporciona la fabricación de un material compuesto de tipo cermet como se define anteriormente; por lo tanto, el objetivo metálico M es un metal de transición M preferentemente seleccionado de un grupo que comprende W, Mo, Ti y Zr, y aún más preferentemente es W o Mo.

65 De acuerdo con realizaciones del proceso de la invención, la etapa de deposición del nitruro de aluminio o de silicio producido por el objetivo de Al o Si, que se lleva a cabo operando bajo tensión constante del cátodo y un flujo de nitrógeno que se mantiene escaso, es tal como para obtener AlN_x o $\text{Si}_3\text{N}_{4-k}$ en una relación sub-estequiométrica, con

x de AlN_x comprendido en un intervalo $0,90 \leq x < 1,00$ y k de $\text{Si}_3\text{N}_{4-k}$ mayor que cero ($K > 0$). En particular, x de AlN_x es preferentemente igual a 0,95.

5 En lo sucesivo, se describe el proceso de preparación del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, en particular las termodinámicas.

En particular, se contemplan todas las etapas indicadas hasta ahora con referencia a la fabricación del material compuesto de tipo cermet ópticamente absorbente.

10 Haciendo referencia a la realización de la Figura 1, el proceso comprende, además, en una secuencia de tiempo:

– una primera etapa de deposición de una capa de material metálico 2 que refleja en la región infrarroja del espectro;

15 – una segunda etapa de deposición de un cermet de nitruro doble 1 a través de dicho proceso de preparación del material compuesto descrito anteriormente ópticamente absorbente de tipo cermet de nitruro doble; y

– una tercera etapa de deposición de un primer material antirreflectante 3 antirreflectante a la radiación solar.

20 De acuerdo con una realización de la invención, la etapa de deposición de una capa de material metálico 2 se lleva a cabo a fin de obtener una fase α cristalina del material metálico que, como se ha descrito anteriormente, permite obtener mayor reflectividad de la capa.

25 En particular, el proceso se lleva a cabo a fin de obtener preferentemente una capa de material de cermet 1 con un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,05-0,15 μm ; y/o una capa de material metálico 2 seleccionada de un grupo que comprende W, Mo, Ag, Cu, Au y/o un material metálico 2 que tiene una estructura cristalina en fase α ; y/o una capa de material metálico 2 con un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,06 hasta 0,60 μm ; y/o una capa de material antirreflectante 3 que comprende AlN ; y/o una capa de material antirreflectante 3 que tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02-0,15 μm .

30 Haciendo referencia a una realización adicional, el proceso comprende una etapa preliminar, que precede a la primera etapa de deposición de una capa de material metálico 2, de deposición, llevada a cabo mediante la técnica de pulverización catódica, de una capa de adaptación de adhesivo adicional 4.

35 Como se ha dicho en lo que antecede, la capa de adaptación de adhesivo 4 se fabrica preferentemente con un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02 a 0,12 μm ; y/o comprende uno o más elementos del grupo compuesto por: W, Mo, Ti, Zr, W + AlN , Mo + AlN , Ti + AlN , Zr + AlN , TiN_x , ZrN_x AlN , Al_2O_3 , W + Al_2O_3 , Mo + Al_2O_3 , W_xN - AlN , Mo_xN - AlN .

40 Haciendo referencia a una realización adicional, el proceso comprende una etapa adicional de deposición, llevada a cabo mediante la técnica de co-pulverización catódica reactiva, de una capa de barrera 5 interpuesta entre la capa de material metálico 2 y la capa de material de cermet 1, apta para impedir fenómenos de difusión y/o reacción química entre las dos últimas capas.

45 Siempre como se ha dicho anteriormente, la capa de barrera 5 se fabrica preferentemente con un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,005-0,05 μm ; y/o se selecciona de un grupo que comprende cermet: W_xN - AlN_yO_z y Mo_xN - Al_yNO_z ; y/o la relación de z/y está comprendida en el intervalo de 0,1-0,4; y/o el cermet es de alto contenido metálico de W_xN o Mo_xN , y comprendido en un intervalo de porcentaje del 30 %-50 % con respecto al componente cerámico AlN_yO_z .

50 Con referencia a una realización adicional, el proceso comprende una etapa de deposición, llevada a cabo mediante la técnica de pulverización catódica reactiva, de una segunda capa adicional de material antirreflectante 6 situada por encima del primer material antirreflectante 3.

55 Una vez más, como se ha dicho anteriormente, la segunda capa de material antirreflectante 6 es SiO_2 o Al_2O_3 ; y/o está fabricada preferentemente con un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02-0,15 μm .

60 Refiriéndose a la primera etapa de deposición de la capa de material metálico 2, se lleva a cabo a través de la tecnología de pulverización catódica, que funciona a alta densidad de potencia del cátodo y a baja presión, mientras que la tercera etapa de deposición del primer material antirreflectante 3 se lleva a cabo a través de la tecnología de pulverización catódica reactiva.

65 En particular, en referencia a la etapa de deposición de la capa de material metálico 2, la densidad de potencia del cátodo está comprendida entre aproximadamente 8 y 18 W/cm^2 y/o dicha baja presión está comprendida entre aproximadamente 0,6 y 6,0 μbar .

Siempre en referencia a la etapa de deposición de la capa de material metálico 2 o la capa de adaptación de adhesivo adicional 4, el proceso comprende las etapas preliminares adicionales de:

- formar un estado de vacío pesado (aproximadamente $< 5 \times 10^{-7}$ mbar) en una cámara de operación de pulverización catódica;
- minimizar los residuos de CO₂ y/o H₂O sobre la superficie de un sustrato a recubrir;
- limpiar y precalentar un sustrato de deposición.

En particular, las etapas preliminares enumeradas anteriormente prevén:

- un tratamiento con plasma de argón de la superficie del sustrato por medio de la técnica de haz de iones a una tensión del cátodo comprendida en el intervalo de aproximadamente 2-5 kV y a una presión comprendida en el intervalo de aproximadamente de 5-30 μ bar; y/o
- un calentamiento del sustrato a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100 y 300 °C a vacío con un valor de presión comprendido en el intervalo de aproximadamente 5×10^{-7} a 1×10^{-5} mbar.

La invención se refiere además a los elementos receptores de instalaciones solares, que comprende un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo de acuerdo con la invención. En particular, el elemento receptor es preferentemente un tubo receptor apto para contener un fluido portador de calor, fabricado de acero o de otro material adecuado para ese efecto. Por supuesto, los procesos descritos anteriormente se utilizan para aplicar el material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo al elemento receptor.

Por lo tanto, la invención se refiere además a un proceso de recubrimiento para dicho elemento receptor que comprende una o más etapas del proceso descrito anteriormente de preparación del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares.

Por último, se apreciará el hecho de que el material de recubrimiento de acuerdo con la invención es apto para funcionar tanto a vacío (hasta una temperatura de 570 °C) como bajo aire (hasta una temperatura de 450 °C). Dichos límites altos de temperatura máxima de funcionamiento son una peculiaridad exclusiva del recubrimiento de acuerdo con la invención, muy por encima de los relacionados con recubrimientos solares comerciales, y son atribuibles a la alta estabilidad química estructural de los materiales utilizados, a su secuencia en la estratificación de las capas que constituyen el recubrimiento y a los procesos utilizados para su preparación.

Ejemplos

Ejemplos de formas de realización del material multicapa de la invención, dados a modo de ejemplo no limitante.

Ejemplo 1: Se preparó el material ilustrado en la Figura 1.

Capa	Material	Espesor
1- cermet	nitruro de wolframio-nitruro de aluminio	aproximadamente 0,10 μ m
2- metálica reflectante	wolframio (fase α)	aproximadamente 0,13 μ m
3- antirreflectante	nitruro de aluminio	aproximadamente 0,08 μ m

Ejemplo 2: Se preparó el material ilustrado en la Figura 2.

Capa	Material	Espesor
1- cermet	nitruro de wolframio-nitruro de aluminio	aproximadamente 0,10 μ m
2- metálica reflectante	wolframio (fase α)	aproximadamente 0,13 μ m
3- antirreflectante	nitruro de aluminio	aproximadamente 0,08 μ m
6- 2ª capa antirreflectante	SiO ₂	aproximadamente 0,08 μ m

Ejemplo 3: Se preparó el material ilustrado en la Figura 3.

Capa	Material	Espesor
1- cermet	nitruro de wolframio-nitruro de aluminio	aproximadamente 0,10 μ m
2- metálica reflectante	wolframio (fase α)	aproximadamente 0,13 μ m
3- antirreflectante	nitruro de aluminio	aproximadamente 0,08 μ m
6- 2ª capa antirreflectante	SiO ₂	aproximadamente 0,08 μ m
4- adaptativa de adhesivo	Al ₂ O ₃	aproximadamente 0,06 μ m

Ejemplo 4: Se preparó el material ilustrado en la Figura 3.

Capa	Material	Espesor
1- cermet	nitruro de wolframio-nitruro de aluminio	aproximadamente 0,10 μm
2- metálica reflectante	wolframio (fase α)	aproximadamente 0,13 μm
3- antirreflectante	nitruro de aluminio	aproximadamente 0,08 μm
6- 2ª capa antirreflectante	SiO_2	aproximadamente 0,08 μm
4- adaptativa de adhesivo	Al_2O_3	aproximadamente 0,06 μm
5- barrera	$\text{W}_x\text{N-AIN}_y\text{O}_z$ ($0,1 \leq z/y \leq 0,4$)	aproximadamente 0,02 μm

En general, en la Figura 4 se muestra una realización de la invención con una estructura compuesta de seis capas delgadas, proporcionando la siguiente secuencia a partir de un sustrato de acero o de otro material (por ejemplo, tubo receptor para instalaciones termodinámicas) no representado en la figura, en la que se aplica el material multicapa:

- 5
 - 10
 - 15
 - 20
 - 25
 - 30
- capa de adaptación de adhesivo 4 (espesor comprendido entre 0,02 y 0,12 μm) para fomentar el crecimiento de una capa metálica reflectante, por ejemplo, fase α de W (o Mo) que tiene una reflectividad IR alta, dicha capa que es de tipo $\text{WN}_x\text{-AlN}$ o $\text{MoN}_x\text{ AlN}$ o Al_2O_3 o $\text{W} + \text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$;
 - capa metálica reflectante 2, preferentemente de W o Mo (espesor de 0,06 a 0,60 μm) como reflector IR;
 - capa de barrera 5 (espesor de 0,005 a 0,05 μm) de tipo cermet, preferentemente $\text{W}_x\text{N-AIN}_y\text{O}_z$ o $\text{Mo}_x\text{N-Al}_y\text{NO}_z$;
 - capa de material de cermet 1 como absorbente selectivo, preferentemente de tipo $\text{W}_y\text{N-AIN}$ o $\text{Mo}_y\text{N-AIN}$ (espesor de 0,05 a 0,15 μm), en la que el contenido del componente metálico disminuye desde el sustrato hacia la capa antirreflectante;
 - primera capa antirreflectante 3 (espesor de 0,02 a 0,15 μm), preferentemente de tipo AlN;
 - segunda capa antirreflectante (espesor de 0,02 a 0,15 μm) de tipo SiO_2 o Al_2O_3 .

La presente invención se ha descrito hasta ahora con referencia a realizaciones preferidas de la misma. Se entiende que podrían existir otras realizaciones, todas ellas dentro del concepto de la misma invención, tal como se define por el alcance de protección de las reivindicaciones que siguen.

Cualquier combinación expuesta de elementos y/o parámetros y/o condiciones descritas en la presente solicitud tiene un significado puramente ejemplar, ya que, de acuerdo con la presente invención, cada elemento, parámetro o condición individual se entiende totalmente de forma individual e independiente de cualquier otro elemento, parámetro o condición de dicha combinación, por lo tanto extraíble de dicha combinación y reemplazable en cualquier otra combinación.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto de nitruro doble ópticamente selectivo, que consiste esencialmente en una matriz cerámica y un componente que tiene un comportamiento metálico nanodisperso en la misma, caracterizado por que
5 dicha matriz cerámica es un nitruro de aluminio o de silicio en el que la relación entre Al o Si y N es subestequiométrica y dicho componente que tiene un comportamiento metálico es un nitruro de tipo M_yN_z , en el que M es un metal de transición y la relación entre M y N es estequiométrica y de tal manera que esencialmente esté presente la fase M_2N .
- 10 2. El material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la matriz cerámica es un nitruro de aluminio AlN_x con x comprendido en un intervalo de $0,90 \leq x < 1,00$ o x es igual a 0,95 o en el que la matriz cerámica es un nitruro de silicio Si_3N_{4-k} con $k > 0$.
- 15 3. El material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal de transición M se selecciona de un grupo que comprende: W, Mo, Ti, Zr.
4. El material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho componente que tiene un comportamiento metálico se distribuye en la matriz cerámica de acuerdo con un gradiente o de acuerdo a un patrón en forma escalonada y tal como para formar respectivamente un material compuesto gradual o multicapa.
- 20 5. Un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares, que comprende al menos una capa de material compuesto (1) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende una capa adicional de material metálico (2), que refleja en la región infrarroja del espectro, situada por debajo de dicha capa de material compuesto (1), y una capa adicional de material antirreflectante (3) antirreflectante a la radiación solar, situada por encima de dicha capa de material compuesto (1).
- 30 7. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha capa de material metálico (2) se selecciona de un grupo que comprende W, Mo, Ag, Cu, Au, y preferentemente es W o Mo en fase α .
8. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 7, en el que dicho material metálico (2) tiene una estructura cristalina en fase α de alta compacidad de tipo triple.
- 35 9. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicha capa de material antirreflectante (3) es AlN o Al_2O_3 o SiO_2 .
- 40 10. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende una capa de adaptación de adhesivo adicional (4) situada por debajo de dicha capa de material metálico (2).
- 45 11. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha capa de adaptación de adhesivo (4) de dicha capa de material metálico (2) comprende uno o más elementos del grupo compuesto por: W, Mo, Ti, Zr, W + AlN , Mo + AlN , Ti + AlN , Zr + AlN , TiN_x , ZrN_x , AlN , Al_2O_3 , W + Al_2O_3 , Mo + Al_2O_3 , W_xN - AlN , Mo_xN - AlN , a condición de que sea Mo, W, Ti, Al_2O_3 , Mo + Al_2O_3 en caso de que la capa de material metálico (2) sea Ag o Cu o Au, o sea W_xN - AlN , Mo_xN - AlN , Al_2O_3 , W + Al_2O_3 , Mo + Al_2O_3 , en caso de que la capa de material metálico (2) sea W o Mo en fase α .
- 50 12. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la capa de material metálico (2) es Ag o Cu o Au y dicha capa de adaptación de adhesivo (4) es W o Mo con una primera capa de la forma cristalina α de W (o Mo) y una segunda capa de la forma cristalina β de W (o Mo).
- 55 13. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, que comprende una capa de barrera adicional (5) de interposición entre dicha capa de material metálico (2) y dicha capa de material compuesto (1) apta para impedir fenómenos de difusión y/o reacción química entre las dos últimas capas.
- 60 14. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que la capa de material compuesto es gradual o multicapa (1), y en el que el componente que tiene un comportamiento metálico disminuye desde la interfaz más interior, entre la capa de material compuesto y la capa metálica o entre capa de material compuesto y la capa de barrera, a la más externa entre la capa de compuesto y la capa de material antirreflectante, de acuerdo con un patrón en forma de gradiente o escalonado.
- 65 15. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14, en el que dicha capa de barrera (5) tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,005-0,05 μm .

16. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que dicha capa de barrera (5) es un material compuesto que consta esencialmente de una matriz cerámica y un componente que tiene un comportamiento metálico, de tipo: $W_xN-AIN_yO_z$ o $Mo_xN-Al_yNO_z$, nanodisperso en la misma.
- 5 17. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la relación de z/y de $W_xN-AIN_yO_z$ o $Mo_xN-Al_yNO_z$ está comprendida en el intervalo de aproximadamente 0,1-0,4 y/o el material compuesto comprende un 30 %-50 % del componente que tiene un comportamiento metálico, W_xN o Mo_xN , con respecto al componente cerámico AIN_yO_z .
- 10 18. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 17, que comprende una segunda capa adicional de material antirreflectante (6) que se encuentra por encima de la primera capa de material antirreflectante (3).
- 15 19. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha segunda capa de material antirreflectante (6) es SiO_2 o Al_2O_3 y dicha primera capa de material antirreflectante (3) es AIN .
- 20 20. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 o 19, en el que dicha capa de material compuesto (1) tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,05-0,15 μm , dicha capa de material metálico (2) tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,06-0,60 μm , dicha capa de material antirreflectante (3) tiene un espesor comprendido en el intervalo de 0,02-0,15 μm , dicha capa de adaptación de adhesivo (4) tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02 a 0,12 μm , dicha capa de barrera (5) tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,005-0,05 μm , dicha segunda capa de material antirreflectante (6) es SiO_2 o Al_2O_3 y tiene un espesor comprendido en el intervalo de aproximadamente 0,02-0,15 μm .
- 25 21. El material de recubrimiento multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 20, caracterizado por que, a temperaturas operativas de aproximadamente 550 °C, la absorbancia α es mayor que 0,95 y la emisividad ϵ_n es menor que 0,14 y por que es estable hasta una temperatura de funcionamiento de 550 °C.
- 30 22. Proceso de preparación del material compuesto de nitruro doble ópticamente selectivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, basado en la tecnología de co-pulverización catódica reactiva en una atmósfera que contiene nitrógeno con un objetivo metálico doble, (i) M y (ii) Al o Si, caracterizado por que se proporciona un flujo independiente de nitrógeno para cada objetivo (i) y (ii) y por que comprende las operaciones sustancialmente concomitantes de:
- 35
- depositar nitruro de aluminio o de silicio AIN_x o Si_3N_{4-k} en una relación sub-estequiométrica;
 - depositar M_yN_z producido por el objetivo M en una relación estequiométrica y, en concreto, de tal manera que esencialmente esté presente la fase M_2N .
- 40 23. El proceso de preparación del material compuesto de nitruro doble ópticamente selectivo de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que:
- 45
- dicha deposición de nitruro de aluminio o de silicio AIN_x o Si_3N_{4-k} en una relación sub-estequiométrica se produce por dicho Al o Si objetivo metálico que opera bajo tensión constante del cátodo y a un flujo de nitrógeno que se mantiene escaso con respecto al flujo requerido para obtener el material en una relación estequiométrica;
 - dicha deposición de M_yN_z se produce por dicho objetivo M que opera a potencia del cátodo y flujo de nitrógeno decrecientes y en una relación tal como para obtener dicha M_yN_z en una relación estequiométrica y de tal manera que esencialmente esté presente la fase M_2N ;
- 50 en el que dicho flujo de nitrógeno al objetivo de Al o Si se controla y se modifica a través de un sistema de retroalimentación con el fin de mantener la relación de Al/N en AIN_x , o la relación Si/N en Si_3N_{4-k} sub-estequiométrica durante todo el proceso.
- 55 24. El proceso de acuerdo con la reivindicación 22 o 23, en el que dicho sistema de retroalimentación es de tipo PEM (Monitorización de emisión de plasma) o CVM (Monitorización de tensión del cátodo).
25. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en el que dicha atmósfera que contiene nitrógeno comprende una mezcla de $Ar+N_2$.
- 60 26. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en el que dicho objetivo metálico M es un metal de transición M.
27. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que dicho metal de transición M se selecciona de un grupo que comprende W, Mo, Ti y Zr, preferentemente W o Mo.
- 65

28. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, en el que x está comprendido entre 0,90 y menos de 1,00, o es igual a 0,95 y k es mayor que cero.
- 5 29. Un proceso de preparación de un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 21, caracterizado por que comprende el proceso de preparación del material compuesto de nitruro doble ópticamente selectivo de acuerdo con las reivindicaciones 22 a 28.
- 10 30. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende, en una secuencia temporal:
- una primera etapa de deposición de una capa de material metálico (2), que refleja en la región infrarroja del espectro;
 - una segunda etapa de deposición de un material compuesto de nitruro doble (1);
 - una tercera etapa de deposición de un primer material antirreflectante (3) antirreflectante a la radiación solar.
- 15 31. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que dicha etapa de deposición de dicha capa de material metálico (2) se lleva a cabo a fin de obtener una fase cristalina α de dicho material de alta compacidad metálico de tipo triple.
- 20 32. El proceso de acuerdo con la reivindicación 30 o 31, que comprende una etapa preliminar, que precede a dicha primera etapa de deposición de una capa de material metálico (2), de deposición a través de la técnica de pulverización catódica de una capa de adaptación de adhesivo adicional (4).
- 25 33. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, que comprende la etapa adicional de deposición, mediante la técnica de co-pulverización catódica reactiva, de una capa de barrera (5) interpuesta entre dicha capa de material metálico (2) y dicha capa de material compuesto (1), apta para impedir fenómenos de difusión y/o reacción química entre las dos últimas capas.
- 30 34. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 33, que comprende la etapa adicional de deposición, mediante la técnica de pulverización catódica reactiva, de una segunda capa de material antirreflectante adicional (6) que se encuentra por encima del primer material antirreflectante (3).
- 35 35. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 30 a 34, en el que dicha etapa de deposición de dicho primer material antirreflectante (3) se lleva a cabo mediante la técnica de pulverización catódica reactiva.
- 40 36. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 35, en el que dicha etapa de deposición de dicha capa de material metálico (2) se lleva a cabo a través de la tecnología de pulverización catódica, que funciona a una alta densidad de potencia del cátodo comprendida entre 8 y 18 W/cm² y/o a baja presión comprendida entre 0,6 y 6,0 μ bar.
- 45 37. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 36, en el que dicha etapa de deposición de dicha capa de material metálico (2) o capa adicional de adaptación de adhesivo (4) comprende las etapas preliminares adicionales de:
- formar un estado de vacío a aproximadamente $< 5 \times 10^{-7}$ mbar en una cámara de operación de pulverización catódica;
 - minimizar los residuos de CO₂ y/o H₂O en la superficie de un sustrato a recubrir;
 - limpiar y precalentar un sustrato de deposición.
- 50 38. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que dichas etapas preliminares prevén:
- un tratamiento de plasma de argón de la superficie del sustrato por medio de la técnica de haces de iones a una tensión del cátodo comprendida en el intervalo de aproximadamente 2-5 kV y a una presión comprendida en el intervalo de aproximadamente 5-30 μ bar; y/o
 - un calentamiento del sustrato a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100 y 300 °C a vacío con un valor de presión comprendido en el intervalo de aproximadamente 5×10^{-7} a 1×10^{-5} mbar.
- 55 39. Un elemento receptor de instalaciones solares, caracterizado por que comprende un material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 27.
- 60 40. El elemento receptor de acuerdo con la reivindicación anterior, que comprende un tubo receptor apto para contener un fluido portador de calor.
- 65 41. El elemento receptor de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que dicho tubo es de acero.

42. Un proceso de recubrimiento de un elemento receptor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 39 a 41, caracterizado por que comprende el proceso de preparación del material de recubrimiento multicapa espectralmente selectivo para su uso en instalaciones solares de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 38.

5

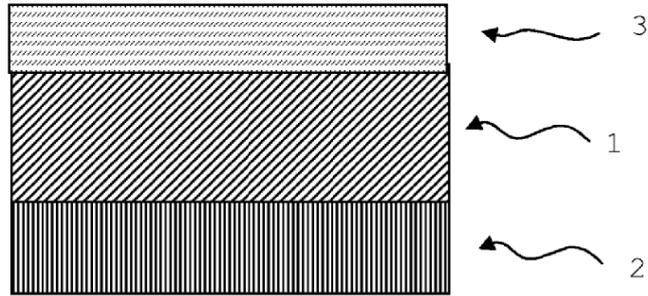


FIG. 1

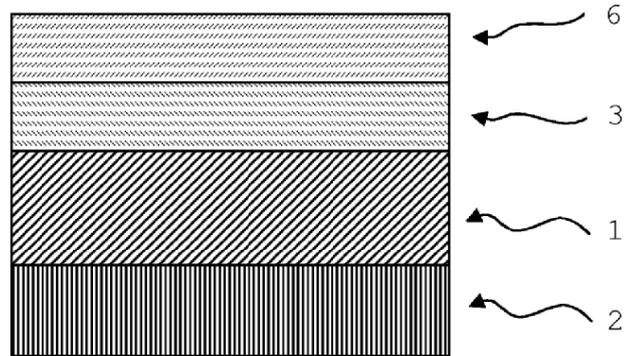


FIG. 2

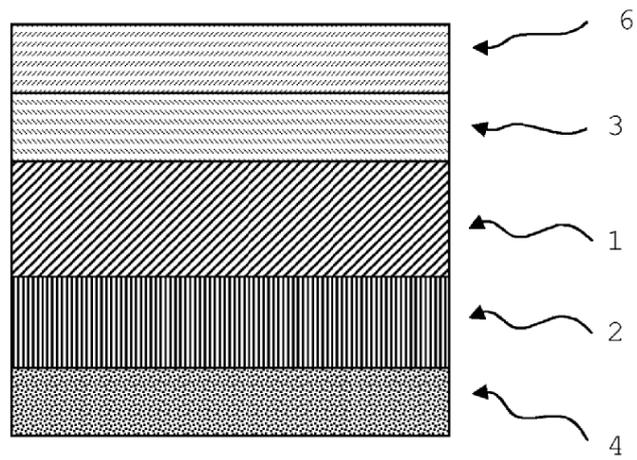


FIG. 3

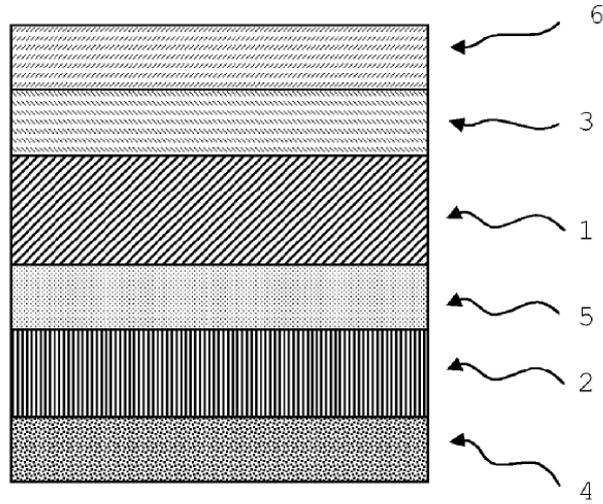


FIG. 4

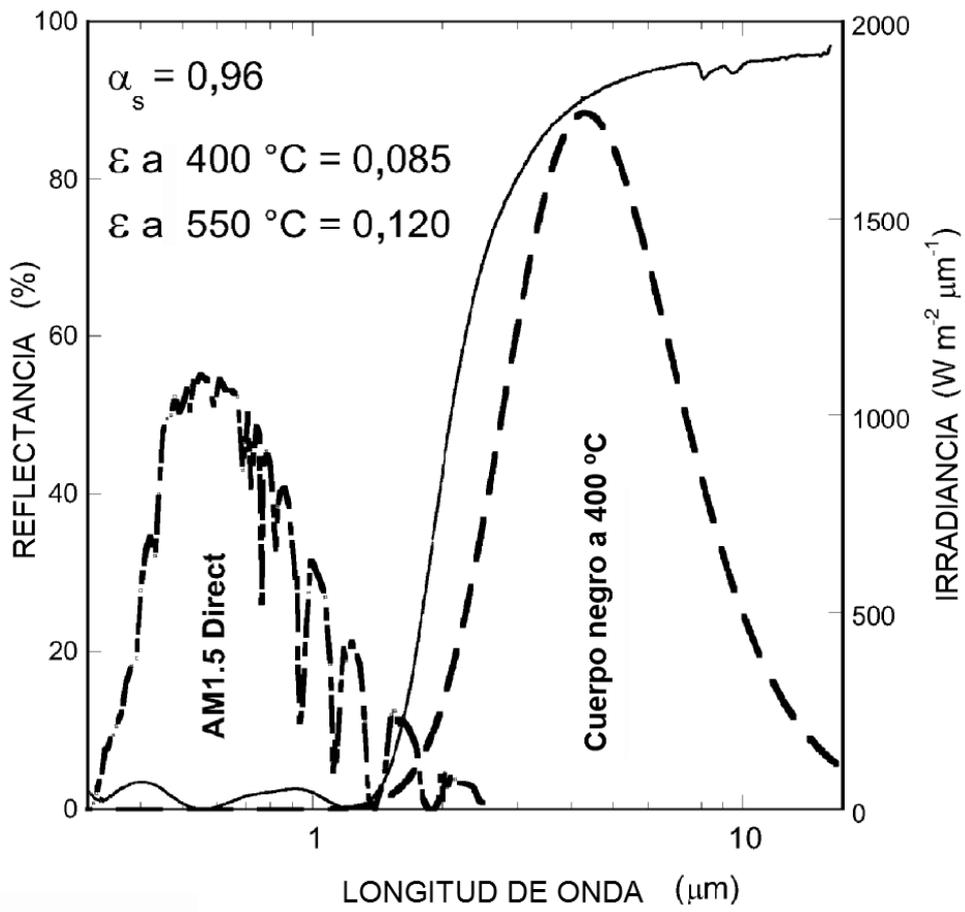


FIG. 5