

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 556**

21 Número de solicitud: 201631654

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.12.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.11.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070842

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**PRIETO DE CASTRO, Carlos Andrés;
CÉSPEDES MONTOYA, Eva María;
RODRÍGUEZ PALOMO, Adrián;
HERNÁNDEZ PINILLA, David;
ÁLVAREZ FRAGA, Leopoldo;
JIMÉNEZ VILLACORTA, Félix y
CLIMENT PASCUAL, Esteban**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **RECUBRIMIENTO SOLAR SELECTIVO**

57 Resumen:

Recubrimiento solar selectivo.

La invención se refiere a un recubrimiento solar selectivo depositado sobre un sustrato, siendo dicho recubrimiento estable en un intervalo de temperaturas de entre temperatura ambiente y 700°C que comprende una estructura absorbente en el UV-Vis que cubre el sustrato compuesto por un material híbrido de siliciuro-nitruro (denominado cermet) y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis que cubre la capa absorbente en el UV-Vis hecha con un óxido. Además, la invención se refiere a su procedimiento de obtención por deposición física de vapor y a su uso como parte de un colector de energía solar térmica.

ES 2 689 556 A1

RECUBRIMIENTO SOLAR SELECTIVO

DESCRIPCIÓN

5 La invención se refiere a un recubrimiento solar selectivo depositado sobre un sustrato, siendo dicho recubrimiento estable en un intervalo de temperaturas de entre temperatura ambiente y 700 °C que comprende una estructura absorbente en el ultravioleta-visible (UV-Vis) que cubre el sustrato hecho de un material híbrido siliciuro-nitruro (denominado cermet) y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis que
10 cubre la capa absorbente en el UV-Vis hecha con un óxido. Además, la invención se refiere a su procedimiento de obtención por deposición física de vapor y a su uso como parte un colector de energía solar térmica.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 Los recubrimientos solares selectivos (SSC), típicamente preparados mediante técnicas de deposición física de vapor (PVD) [N. Selvakumar, H.C. Barshilia, "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- to high-temperature solar thermal applications", Solar Energy Materials and Solar Cells 98 (2012) 1–23], son un
20 componente importante de los receptores en la tecnología de energía solar concentrada (CSP). Sus propiedades ópticas deberían mantenerse a temperaturas tan altas como sea posible dado que la eficiencia aumenta con la temperatura de trabajo. Se precisan temperaturas en un intervalo de 600 – 700 °C para mejorar la eficiencia de los sistemas de colectores cilindro-parabólicos (PTC) convencionales. Además de la alta temperatura, los
25 absorbedores basados en cermets son suficientemente eficientes gracias a la interferencia conseguida en una estructura con doble cermet. El recubrimiento selectivo de doble cermet está compuesto por dos capas con una elevada fracción metálica en volumen (denominadas HMFV y una baja fracción metálica en volumen (LMVF). Éste forma una estructura multicapa metálica graduada junto con una capa dieléctrica antireflectante (AR) en la parte superior y
30 un reflector enterrado metálico infrarrojo (IR-espejo) que produce una disminución gradual del índice de refracción (n) y del coeficiente de extinción (k).

Hay varias combinaciones de compuestos metálicos y cerámicos que pueden ser posibles candidatos para formar parte como cermet en la multicapa de SSC. Se seleccionan metales de transición y óxidos o nitruros para formar la capa cermet elegida, como por
35 ejemplo: Mo–SiO₂ [A. Antonaia, S. Esposito, "Method for producing a cermet-based spectrally selective coating for the receiver tube of a solar concentrator, and material thus

obtained”, World Intellectual Property Organization, WO2009/107157 A2, 2009.] y Mo–Si₃N₄ [E. Céspedes, C. Prieto, R. Escobar, J. A. Sánchez-García, “Covering that selectively absorbs visible and infrared radiation, and method for the production thereof”, World Intellectual Property Organization, WO2012172148 A1 (2013); E. Céspedes, M. Wirz, J.A. Sánchez-García, L. Alvarez-Fraga, R. Escobar-Galindo, C. Prieto, “Novel Mo–Si₃N₄ based selective coating for high temperature concentrating solar power applications”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 122 (2014) 217–225]. La principal ventaja de los cermetes para formar un SSC consiste en que se pueden obtener excelentes propiedades ópticas del recubrimiento, ajustando el grosor de la capa o la fracción metálica en volumen del cermet. No obstante, debido a una posible oxidación progresiva del componente metálico del cermet, no se ha abordado adecuadamente el funcionamiento en aire a temperatura elevada.

La industria solar demanda recubrimientos fiables capaces de mantener sus propiedades durante una larga vida útil operativa. Hoy en día no hay recubrimientos disponibles para su uso en aire a temperaturas elevadas debido a la reducida durabilidad dado el comportamiento activo que experimenta en contacto con el oxígeno atmosférico. El Piromark-2500 (con absorbancia solar $\alpha = 0,96$ y emisividad térmica $\varepsilon = 0,90$) es la referencia usada comercialmente para torres receptoras de alta temperatura [C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert, “Characterization of pyromark 2500 paint for high temperature solar receivers”, J. Sol. Energy. Eng. 136 (2014) 014502]. Esta pintura negra absorbente tiene una baja relación de selectividad, con elevados valores de emisividad que tienen como resultado elevadas pérdidas de calor radiativo. En esta línea, los productos comercialmente disponibles no tienen suficiente selectividad para hacer frente al problema de las pérdidas térmicas.

En recubrimientos solares selectivos preparados por PVD, basados en cermetes, se han publicado varios estudios en los que la temperatura más alta de estabilidad es inferior a 550 °C. Se ha publicado que la mejor estabilidad al aire corresponde al cermet multicapa de MoSi₂-Al₂O₃ que muestra una ligera degradación a 550 °C [J.H. Schön, G. Binder y E. Bucher, “Performance and stability of some new high-temperature selective absorber systems based on metal / dielectric multilayers”, Solar Energy Materials and Solar Cells 33 (1994) 403–416]. Otro ejemplo es el cermet de Ni-Al₂O₃ cubierto con SiO₂, que conserva sus propiedades ópticas hasta 500 °C, sin embargo, un ligero aumento de temperatura hasta 550 °C conlleva una drástica degradación del recubrimiento [T.S. Santhiaraj, R. Thangaraj, A. Sharabaty, M. Bhatnagar, O.P. Agnihotri, “Ni-Al₂O₃ selective cermet coatings for photothermal conversión up to 500°C”, thin solid films 190 (1990) 241-254.].

Se han ensayado otras combinaciones en aire a mayores temperaturas; por ejemplo, se ha publicado la estabilidad de TiAl/TiAlN/TiAlON/TiAlO a 500 °C solo durante una hora [H.

Lei, W. ShuMao, J. Lijun, L. XiaoPeng, L. HuaLing, L. ZhiNiam, "Preparation and thermal stability on non-vacuum high temperature solar selective absorbing coatings", Chin. Sci. Bull. 54 (2009) 1451-1454.] y $\text{TiAlN}/\text{TiAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ a 600 °C durante dos horas [H. Lei, W. ShuMao, J. Lijun, L. XiaoPeng, L. HuaLing, L. ZhiNiam, "Preparation and thermal stability on non-vacuum high temperature solar selective absorbing coatings", Chin. Sci. Bull. 54 (2009) 1451-1454.]. $\text{SS}/\text{Mo}/\text{AlCrON}/\text{AlCrO}_x$ después de 168 horas a 600 °C registran pequeños cambios en microestructura y propiedades ópticas [H.D. Liu, T.R. Fu, M.H. Duan, Q. Wan, C. Luo, Y.M. Chen, D.J. Fu, F. Ren, Q.Y. Li, X.D. Cheng, B. Yang, X.J. Hu, "Structure and thermal stability of spectrally selective absorber based on AlCrON coating for solar-thermal conversion applications", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 157 (2016) 108-116.].

En trabajos anteriores se ha publicado una estabilidad en vacío de recubrimientos $\text{SS}/\text{Ag}/\text{Mo}-\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ a 600 °C (con valores $\alpha = 0,93$ y $\epsilon_{\text{RT}} = 0,02$ y $\epsilon_{600^\circ\text{C}} = 0,11$) [E. Céspedes, M. Wirz, J.A. Sánchez-García, L. Alvarez-Fraga, R. Escobar-Galindo, C. Prieto, "Novel Mo-Si₃N₄ based selective coating for high temperature concentrating solar power applications", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 122 (2014) 217-225, WO2012172148 A1], que mejora cuando el absorbedor se sustituye por el compuesto híbrido $\text{MoSi}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$ (con valores $\alpha = 0,88$ y $\epsilon_{\text{RT}} = 0,02$ y $\epsilon_{600^\circ\text{C}} = 0,11$) [D. Hernández-Pinilla, A. Rodríguez-Palomo, L. Álvarez-Fraga, E. Céspedes, J.E. Prieto, A. Muñoz-Martín, C. Prieto, "MoSi₂-Si₃N₄ absorber for high temperature solar selective coating", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 152 (2016) 141-146]. Se han registrado propiedades ópticas bajo recocido en vacío a 600 °C durante más de 200 horas para esta arquitectura de apilado de $\text{SS}/\text{Ag}/\text{MoSi}_2-\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$. No obstante, la estabilidad al aire sigue suponiendo un reto.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención divulga un recubrimiento solar selectivo para alta temperatura depositado sobre un sustrato basado en una estructura estable absorbente en el UV-Vis hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro (denominado cermet) y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis hecha con un óxido. Dicho recubrimiento solar selectivo presenta una excelente estabilidad en aire a altas temperaturas después de periodos de tiempo indefiniblemente largos. Tal estabilidad se basa en la pasivación que se produce cuando una película compuesta por un nitruro de un elemento está recubierta por una capa compuesta por un óxido de otro elemento diferente al del nitruro. En el recubrimiento de la presente invención, la capa dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis se deposita encima de una estructura absorbente en el UV-Vis y tiene una doble función: actúa como una capa antireflectante en el intervalo Vis y también inhibe el

paso del oxígeno a su través, impidiendo la oxidación de la estructura absorbente en el UV-Vis.

Las principales ventajas del recubrimiento solar selectivo de la presente invención son:

- 5 • su estabilidad al aire de hasta 700 °C
- Su elevada absorbencia solar y baja emisividad térmica.
- Y su capacidad sintonizable: la transición selectiva entre la absorbancia visible y la reflectancia de infrarrojos puede sintonizarse fácilmente en longitudes de onda, cambiando el grosor de las capas o la concentración del compuesto.

10 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un recubrimiento solar selectivo depositado sobre un sustrato, dicho sustrato es estable a una temperatura de hasta 700 °C, caracterizado por que dicho recubrimiento solar selectivo es estable en un intervalo de temperaturas de entre temperatura ambiente y 700 °C y comprende las siguientes capas:

- 15 • una estructura absorbente en el UV-Vis que recubre el sustrato y comprende al menos una película principal de absorción y una película secundaria de absorción,
 - en el que cada película está hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro o cermet,
 - 20 ○ en el que la película principal de absorción tiene una fracción de siliciuro metálico más alta en volumen que la película secundaria de absorción, y
 - en el que la película principal de absorción recubre el sustrato,
- y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis que recubre la capa absorbente en el UV-Vis y está hecha con Al_xO_y , Si_xO_y o $Al_xSi_{1-x}O_y$, en el
 - 25 que la relación y/x varía entre 1 y 2.

La expresión “recubrimiento solar selectivo” de la presente invención se refiere a un recubrimiento depositado sobre un sustrato que presenta una transición gradual de índice de refracción del aire al sustrato. Como se ha mencionado anteriormente, el recubrimiento solar selectivo de la presente invención presenta una excelente estabilidad al aire hasta 700 °C después de periodos de tiempo indefiniblemente largos y presenta una elevada absorbencia solar y una baja emisividad térmica.

El sustrato sobre el que el recubrimiento solar selectivo de la presente invención se deposita debería ser estable a una temperatura de hasta 700 °C y debería ser capaz de reflejar la radiación IR, esto es, debería ser un espejo IR, o debería soportar un espejo IR sobre el mismo para mejorar su reflectancia en el intervalo IR.

En la presente invención, la estructura absorbente en el UV-Vis que recubre el sustrato

comprende al menos una película principal de absorción y una película secundaria de absorción,

- en el que cada película está hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro,
- 5 ○ en el que la película principal de absorción tiene una fracción de siliciuro metálico más alta en volumen que la película secundaria de absorción, y
- en el que la película principal de absorción recubre el sustrato.

La estructura absorbente en el UV-Vis de la presente invención preferentemente está hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro que comprende

- 10 • al menos un siliciuro metálico seleccionado de un grupo que consiste en MoSi_x , WSi_x , ZrSi_x , TiSi_x , CrSi_x o cualquier aleación del mismo, en el que x varía entre 1 y 2, y
- una cerámica que comprende un nitruro de un metal seleccionado de entre Si, Al, Cr o una mezcla de los mismos,

15 La estructura absorbente en el UV-Vis preferentemente está formada por un híbrido de siliciuro-nitruro de $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Ambas películas de absorción, la principal y la secundaria, pueden prepararse de dos maneras diferentes.

En una de esas maneras, el cermet se deposita en múltiples capas, como resultado de la pulverización secuencial

- 20 ○ del siliciuro (MoSi_x , WSi_x , ZrSi_x , TiSi_x , CrSi_x o cualquier aleación del mismo) por medio de una pulverización catódica con argón y
- del nitruro (un nitruro de un metal seleccionado de entre Si, Al, Cr o una mezcla de los mismos) por pulverización catódica, que reacciona con argón y nitrógeno
- 25 para formar el nitruro correspondiente.

Preferentemente, cada una de las capas de siliciuro debería tener un grosor promedio de 0,1 nm y 10 nm y las capas de nitruro deberían tener un grosor promedio de entre 1 nm y 50 nm.

El otro método de preparación se realiza depositando simultáneamente el siliciuro y el nitruro por medio de una pulverización catódica reactiva conjunta con nitrógeno.

La composición y la fracción metálica del cermet de cada película que forma la estructura absorbente en el UV-Vis se controla por medio de los grosores medios relativos de las múltiples capas o por medio de la potencia relativa aplicada a los cátodos en el caso del método de pulverización catódica conjunta. En una realización preferida, la estructura absorbente en el UV-Vis tiene un grosor de entre 40 nm y 200 nm. Preferentemente, la película principal de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene un grosor de

entre 20 nm y 70 nm. Preferentemente, la película secundaria de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene un grosor de entre 10 nm y 70 nm.

Se obtienen unos valores de buena absorbancia cuando la película principal de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis, que recubre el sustrato, tiene una
5 fracción de siliciuro metálico de entre 20 % y 70 % en volumen.

En otra realización preferida de la presente invención, la película secundaria de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene una fracción de siliciuro metálico de entre 5 % y 50 % en volumen.

El recubrimiento solar selectivo de la presente invención comprende una capa
10 principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis que recubre la estructura absorbente en el UV-Vis y está hecha con Al_xO_y , Si_xO_y o $Al_xSi_{1-x}O_y$, en el que la relación y/x varía entre 1 y 2. Preferentemente, la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis está hecha con Al_xO_y , en el que la relación y/x varía entre 1 y 2; más preferentemente de Al_2O_3 o SiO_2 .

15 Esta capa se deposita por pulverización catódica de aluminio o silicio o sus óxidos usando una mezcla gaseosa de argón-oxígeno. En una realización preferida, la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis tiene un grosor de entre 30 nm y 70 nm.

En otra realización preferida, el recubrimiento solar selectivo de la presente invención
20 está caracterizado porque además comprende una capa secundaria dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis, situada entre la estructura absorbente en el UV-Vis y la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis y hecha con Al_xN_y , Si_xN_y o Cr_xN_y , en el que la relación y/x varía entre 1 y 2. Preferentemente, la capa secundaria dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis está hecha con Si_xN_y , en la que la relación y/x varía entre 1
25 y 2; preferentemente entre 1,2 y 1,4. Esta formulación preferida permite una barrera mejorada contra la oxidación de la estructura absorbente en el UV.

En otra realización preferida, la capa dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis, formada por las capas principal y secundaria, dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis, tiene un grosor de entre 10 nm y 50 nm.

30 Otro aspecto de la presente invención se refiere al proceso para obtener el recubrimiento solar selectivo anteriormente mencionado, que está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) depositar la estructura absorbente en el UV-Vis sobre el sustrato por pulverización catódica secuencial de siliciuro metálico con argón y de las capas de nitruro con
35 argón y nitrógeno, y
- b) depositar la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis sobre la

estructura absorbente en el UV-Vis obtenida en la etapa (a) por pulverización catódica de aluminio o silicio o sus óxidos usando una mezcla gaseosa de argón-oxígeno.

Preferentemente, cada una de las capas de siliciuro debería tener un grosor de 0,1 nm y 10 nm y las capas de nitruro deberían tener un grosor de entre 1 nm y 50 nm.

Otro aspecto de la presente invención, se refiere a otro proceso para obtener el recubrimiento solar selectivo anteriormente mencionado, que está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) depositar la estructura absorbente en el UV-Vis sobre el sustrato por pulverización catódica reactiva conjunta de las capas de siliciuro y nitruro metálico con nitrógeno, y b) depositar la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis sobre la estructura absorbente en el UV-Vis obtenida en la etapa (a) por pulverización catódica de aluminio, silicio o sus óxidos usando una mezcla gaseosa de argón-oxígeno.

Además, según la naturaleza de las capas y del grosor del recubrimiento solar de la invención, la transición entre las regiones UV-Vis e IR, puede moverse convenientemente para su uso desde temperatura ambiente hasta 700 °C, con el fin de mejorar la relación de selectividad.

El siguiente aspecto de la presente invención se refiere al proceso para obtener el recubrimiento solar anteriormente mencionado que además comprende una capa secundaria dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis, situada entre la estructura absorbente en el UV-Vis y la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis y hecha con Al_xN_y , Si_xN_y o Cr_xN_y , en el que la relación y/x varía entre 1 y 2. Dicho proceso está caracterizado por que comprende: una etapa adicional (a'), entre la etapa (a) y la etapa (b), de deposición de la capa secundaria dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis sobre la estructura absorbente en el UV-Vis.

El último aspecto de la presente invención se refiere al colector de energía solar térmica tal como un colector cilindro-parabólico convencional o un sistema de torre solar para tecnología de energía solar térmica de concentración (CSP) caracterizado por que comprende el recubrimiento solar selectivo de la presente invención depositado sobre el sustrato, dicho sustrato es un tubo de vidrio, un tubo cerámico, un tubo metálico o un tubo hecho con una aleación metálica a través del cual circula un fluido a una temperatura de entre temperatura ambiente y 700 °C.

El tubo se introduce entonces en una cámara de vacío con el fin de depositar el recubrimiento solar de la presente invención, esto es, y las capas subsecuentes que forman el recubrimiento, por medio de una técnica de deposición en fase de vapor. Un vacío

residual adecuado preferentemente debería tener una presión inferior a 1×10^{-4} mbar.

En una realización preferida, el sustrato es un tubo de vidrio, un tubo metálico o un tubo hecho con una aleación metálica con una rugosidad Ra de entre 100 nm y 500 nm.

En otra realización preferida, el sustrato está hecho con aceros inoxidable recocidos en aire o está hecho con aleaciones de Ni-Cr.

A no ser que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que habitualmente entendería un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento, se pueden usar para poner en práctica la presente invención. "A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, el término "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características, aditivos, componentes o etapas técnicas. Otros objetos, ventajas y características adicionales de la invención se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia tras examinar la descripción o podrán aprenderse poniendo en práctica la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una síntesis de la sección transversal de un recubrimiento como el descrito en la presente invención sobre un sustrato. Las referencias numéricas corresponden a las siguientes partes y elementos:

- (1) Sustrato.
- (2) Espejo IR.
- (3) Película principal de absorción en el intervalo UV-Vis.
- (4) Película secundaria de absorción en el intervalo UV-Vis.
- (5) Capa secundaria dieléctrica antireflectante en el intervalo UV-Vis.
- (6) Capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo UV-Vis.

La Fig. 2 muestra el espectro de reflectancia obtenido con el recubrimiento mostrado en el ejemplo 1, junto con un espectro referencia de irradiancia solar AM1.5 en la superficie de la Tierra.

La Fig. 3 muestra el espectro de reflectancia obtenido con el recubrimiento mostrado en el ejemplo 2, junto con un espectro referencia de irradiancia solar AM1.5 en la superficie de la Tierra.

La Fig. 4 muestra el espectro de reflectancia obtenido con el recubrimiento mostrado en el ejemplo 3, junto con un espectro referencia de irradiancia solar AM1.5 en la superficie de la Tierra.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 La aleación Inconel®-625, tomada como sustrato (1) se introduce en una cámara con vacío mejor que 2×10^{-6} mbar, con el fin de depositar capas por medio de técnicas de deposición en fase vapor.

Una vez que las condiciones de vacío son adecuadas, es posible proceder a depositar la capa absorbente de radiación visible. En este ejemplo, se ha depositado un
10 híbrido doble de absorción; la película principal de absorción (3) depositada en este ejemplo tiene una fracción metálica del 50 % en volumen y la película secundaria de absorción (4) tiene una fracción metálica del 10 % en volumen.

En la película principal de absorción (3), se han depositado cinco bicapas sucesivamente, cada una de ellas formada por 5 nm de nitruro de silicio y 5 nm de disiliciuro
15 de molibdeno. La capa de nitruro de silicio se depositó primero mediante pulverización catódica de silicio en atmósfera de nitrógeno, para conseguir la reacción, entonces se efectuó la pulverización catódica simultánea del disiliciuro de molibdeno por medio de dianas de silicio y molibdeno, mediante gas inerte de argón.

En la película secundaria de absorción (4) se depositaron cinco bicapas
20 sucesivamente, cada una de las cuales está formada por 9 nm de nitruro de silicio y 1 nm de disiliciuro de molibdeno. La capa de nitruro de silicio se depositó mediante pulverización catódica de silicio en atmósfera de nitrógeno, para conseguir la reacción, seguido de la pulverización catódica simultánea del disiliciuro de molibdeno por medio de dianas de silicio y molibdeno, mediante gas inerte de argón.

25 Posteriormente, se depositó una capa dieléctrica antireflectante en el intervalo UV-Vis (6) de 66 nm de grosor hecha con óxido de aluminio mediante pulverización catódica de óxido de aluminio en atmósfera de argón.

Este recubrimiento se ha caracterizado ópticamente con el objetivo de determinar la absorbancia y la emisividad térmica. Para reproducir las condiciones de trabajo, se han
30 efectuado ciclos de recocido en aire de 100 horas a 600 °C. En la Fig. 2, se ha representado la reflectancia obtenida después de cuatro ciclos de recocido en aire para un recubrimiento como el que se ha descrito anteriormente, en el que en comparación, también se ha representado el espectro de irradiancia solar en la superficie terrestre.

El valor de absorbancia solar obtenido cuando el cálculo se realiza entre 250 nm y
35 2500 nm es de 0,93. Además, el valor de emisividad térmica a temperatura ambiente es de 0,15 (evaluada entre 1 μm y 30 μm), lo que da un factor de selectividad de 6,2. El valor de

emisividad calculado a 600 °C es de 0,34, lo que tiene como resultado un factor de selectividad de 2,74.

Ejemplo 2

5

La aleación Inconel[®]-625, tomada como sustrato (1) que se introduce en una cámara con vacío mejor que 2×10^{-6} mbar, con el fin de depositar capas mediante técnicas de deposición en fase vapor.

Una vez que las condiciones de vacío son adecuadas, es posible proceder a depositar la capa absorbente de radiación visible. En este ejemplo, se ha depositado un híbrido doble de absorción; la película principal de absorción (3) depositada en este ejemplo tiene una fracción metálica del 60 % en volumen y la película secundaria de absorción (4) tiene una fracción metálica del 10 % en volumen.

En las películas principal y secundaria de absorción (3 y 4), se depositó nitruro de silicio y disiliciuro de molibdeno por pulverización catódica simultánea a partir de dianas de silicio y disiliciuro de molibdeno, mediante una mezcla gaseosa de argón y nitrógeno con un contenido respectivo del 80 % - 20 %.

Posteriormente, se depositó una doble capa dieléctrica antireflectante en el intervalo UV-VIS. La capa secundaria dieléctrica antireflectante (5) que tiene 20 nm de grosor hecha con nitruro de silicio se depositó por medio de una pulverización catódica de silicio en atmósfera de nitrógeno y la segunda capa dieléctrica antireflectante (6) que tiene 40 nm de grosor hecha con óxido de aluminio se depositó por medio de una pulverización catódica de óxido de aluminio en atmósfera de argón.

Este recubrimiento se ha caracterizado ópticamente con el objetivo de determinar la absorbancia y la emisividad térmica. Para demostrar la estabilidad a altas temperaturas, se ha efectuado un recocido en aire a 700 °C durante 15 horas. En la Fig. 3, se representa la reflectancia obtenida después del recocido en aire a 700 °C para un recubrimiento tal como el descrito anteriormente, en el que en comparación, también se ha representado el espectro de irradiancia solar en la superficie terrestre.

El valor de absorbancia obtenido cuando el cálculo se realiza entre 250 nm y 2500 nm es de 0,92. Además, el valor de emisividad es de 0,13 (evaluada entre 1 μ m y 30 μ m), lo que da un factor de selectividad de 7,1. El valor de emisividad calculado a 700 °C es de 0,30, lo que tiene como resultado un factor de selectividad de 3,1.

35

Ejemplo 3

El acero AISI-321, tomado como un sustrato (1) que se ha pulido hasta una rugosidad Ra de 200 nm, se lleva a una temperatura de 600 °C en aire abierto durante un periodo de media hora para desarrollar una capa de barrera antidifusora, hecha con un óxido mixto de hierro y cromo, que actúa como una capa barrera entre el acero y la película principal de absorción (3).

Posteriormente, una vez enfriado, se introduce en una cámara con vacío mejor que 2×10^{-6} mbar, con el fin de depositar capas mediante técnicas de deposición en fase vapor.

Una vez que las condiciones de vacío son adecuadas, es posible proceder a depositar la capa absorbente de radiación visible. En este ejemplo, se ha depositado un único híbrido de absorción; la película híbrida de absorción (3) depositada en este ejemplo, tiene una fracción metálica del 68 % en volumen. Se han depositado cinco bicapas sucesivamente, cada una de ellas formada por 6 nm, de nitruro de silicio y 12,6 nm de disiliciuro de molibdeno. Las capas de nitruro de silicio se depositaron por pulverización catódica de silicio en atmósfera de nitrógeno para conseguir la reacción, a continuación se efectuó la pulverización catódica simultánea del disiliciuro de molibdeno por medio de dianas de silicio y molibdeno, mediante gas inerte de argón.

Posteriormente, se depositó una doble capa dieléctrica antireflectante en el intervalo UV-Vis. La capa secundaria dieléctrica antireflectante (5) que tiene 30 nm de grosor de nitruro de silicio se depositó por medio de la pulverización catódica de silicio en atmósfera de nitrógeno y la segunda capa dieléctrica antireflectante (6) que tiene 40 nm de grosor de óxido de aluminio se depositó por medio de una pulverización catódica de óxido de aluminio en atmósfera de argón.

Este recubrimiento se ha caracterizado ópticamente con el objetivo de determinar la absorbancia y la emisividad térmica. Por lo tanto, se efectuó un estudio espectroscópico en el intervalo UV-VIS-IR, que recubre el intervalo completo del espectro solar y el intervalo de longitud de onda emitido por cuerpos a temperaturas operativas típicas en colectores solares. En la Fig. 4, se representa la reflectancia obtenida después del recocido en aire a 500 °C para un recubrimiento como el descrito anteriormente, en el que en comparación, también se ha representado el espectro de irradiancia solar en la superficie terrestre.

El valor de absorbancia solar obtenido cuando el cálculo se realiza entre 250 nm y 2500 nm es de 0,90. Además, el valor de emisividad térmica es de 0,18 (evaluada entre 1 μm y 30 μm), lo que da un factor de selectividad de 5,0. El valor de emisividad calculado a 500 °C es de 0,38, lo que tiene como resultado un factor de selectividad de 2,4.

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento solar selectivo depositado sobre un sustrato, siendo dicho sustrato estable a una temperatura de hasta 700 °C, caracterizado por que dicho recubrimiento solar selectivo es estable a un intervalo de temperaturas de entre temperatura ambiente y 700 °C y comprende las siguientes capas:
 - una estructura absorbente en el UV-Vis que recubre el sustrato y comprende al menos una película principal de absorción y una película secundaria de absorción,
 - en el que cada película está hecha con un compuesto híbrido de siliciuro-nitruro,
 - en el que la película principal de absorción tiene una fracción de siliciuro metálico más alta en volumen que la película secundaria de absorción, y
 - en el que la película principal de absorción está recubriendo el sustrato,
 - y una capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis que recubre la capa absorbente en el UV-Vis y está formada por Al_xO_y , Si_xO_y o $Al_xSi_{1-x}O_y$, en la que la relación y/x varía entre 1 y 2.
2. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la estructura absorbente en el UV-Vis está compuesta por un material híbrido siliciuro-nitruro que comprende
 - al menos un siliciuro metálico seleccionado de un grupo que consiste en $MoSi_x$, WSi_x , $ZrSi_x$, $TiSi_x$, $CrSi_x$ o cualquier aleación del mismo, en el que x varía entre 1 y 2; y
 - una cerámica que comprende un nitruro de un metal seleccionado de entre Si, Al, Cr o una mezcla de los mismos,
3. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la estructura absorbente en el UV-Vis está hecho con un híbrido de siliciuro-nitruro de $MoSi_2-Si_3N_4$.
4. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la estructura absorbente en el UV-Vis tiene un grosor de entre 40 nm y 200 nm.
5. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a

4, caracterizado por que la película principal de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene un grosor de entre 20 nm y 70 nm.

6. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la película secundaria de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene un grosor de entre 10 nm y 70 nm.

7. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la película principal de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene una fracción de siliciuro metálico de entre 20 % y 70 % en volumen.

8. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la película secundaria de absorción de la estructura absorbente en el UV-Vis tiene una fracción de siliciuro metálico de entre 5 % y 50 % en volumen.

9. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis tiene un grosor de entre 30 nm y 70 nm.

10. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la capa dieléctrica principal antireflectante en el intervalo Vis está hecha con Al_xO_y , Si_xO_y o $Al_xSi_{1-x}O_y$, en la que la relación y/x varía entre 1 y 2; preferentemente hecha con Al_2O_3 o SiO_2 .

11. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que además comprende una capa dieléctrica secundaria antireflectante en el intervalo Vis, situada entre la estructura absorbente en el UV-Vis y la capa dieléctrica principal antireflectante en el intervalo Vis y hecha con Al_xN_y , Si_xN_y o Cr_xN_y , en la que la relación y/x varía entre 1 y 2.

12. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la capa dieléctrica secundaria antireflectante en el intervalo Vis está hecha con Si_xN_y , en la que la relación y/x varía entre 1 y 2; preferentemente entre 1,2 y 1,4.

13. El recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a

12, caracterizado por que la capa dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis formado por la capa principal y secundaria, dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis, tiene un grosor de entre 10 nm y 50 nm.

- 5 14. Un proceso para obtener el recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a) depositar la estructura absorbente en el UV-Vis sobre el sustrato por pulverización catódica secuencial de un siliciuro metálico con argón y de las capas de nitruro con argón y nitrógeno, y
 - 10 b) depositar la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis sobre la estructura absorbente en el UV-Vis obtenida en la etapa (a) por pulverización catódica de aluminio, silicio o sus óxidos usando una mezcla gaseosa de argón-oxígeno.
- 15 15. Un proceso para obtener el recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - a) depositar la estructura absorbente en el UV-Vis sobre el sustrato por pulverización catódica reactiva conjunta de las capas de siliciuro y nitruro metálicos con nitrógeno, y
 - 20 b) depositar la capa principal dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis sobre la estructura absorbente en el UV-Vis obtenida en la etapa (a) por pulverización catódica de aluminio u óxido de aluminio usando una mezcla gaseosa de argón-oxígeno.
- 25 16. Un proceso para obtener el recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que comprende una etapa adicional (a'), entre la etapa (a) y la etapa (b), de deposición de una capa secundaria dieléctrica antireflectante en el intervalo Vis sobre la estructura absorbente en el UV-Vis.
- 30 17. Un colector de energía solar térmica tal como un colector cilindro-parabólico convencional o un sistema de torre solar para tecnología de energía solar térmica de concentración caracterizado por que comprende el recubrimiento solar selectivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 depositado sobre un sustrato, dicho sustrato es un tubo de vidrio, un tubo cerámico, un tubo metálico o un tubo hecho con una aleación metálica a través del cual circula un fluido a una temperatura de entre una temperatura
- 35 ambiente y 700 °C.

18. El colector de energía solar térmica de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que el sustrato es un tubo de vidrio, un tubo metálico o un tubo hecho con una aleación metálica con una rugosidad Ra de entre 100 nm y 500 nm.

5 19. El colector de energía solar térmica de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que el sustrato está hecho con aceros inoxidable o está hecho con aleaciones Ni-Cr.

FIG. 1

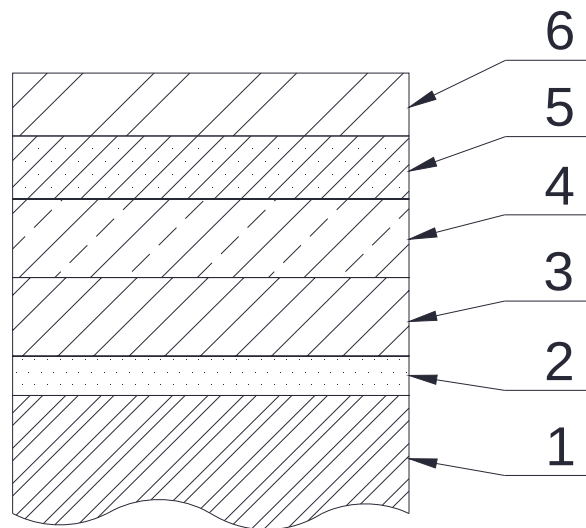


FIG. 2

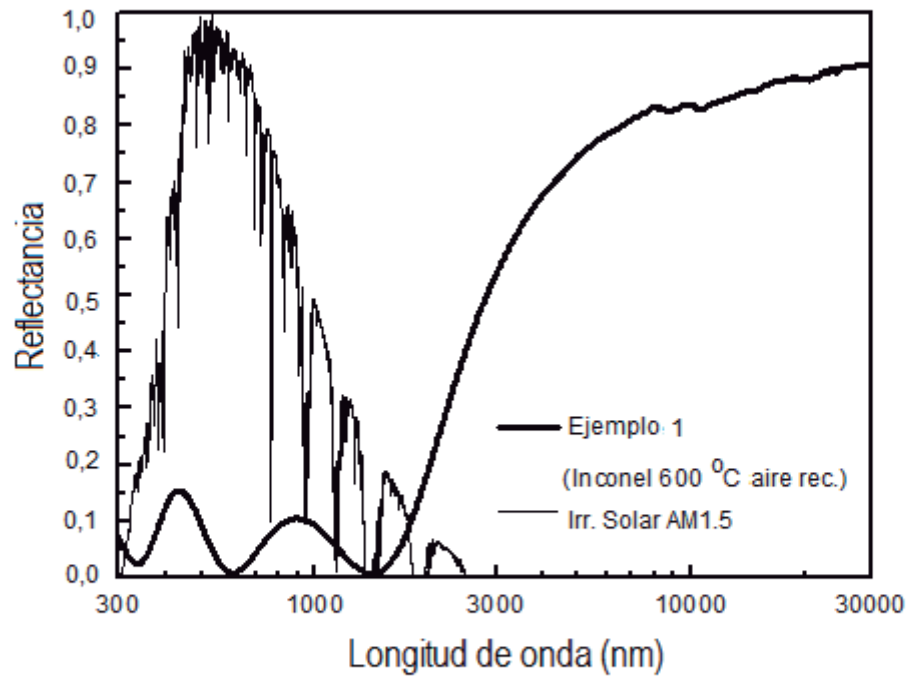


FIG. 3

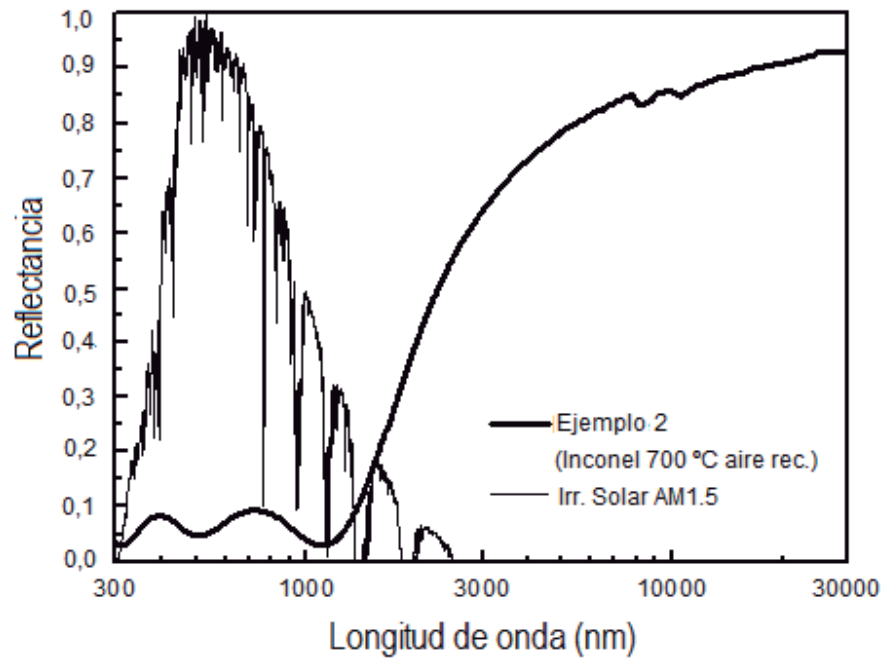


FIG. 4

