

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 474**

51 Int. Cl.:

F24S 70/25 (2008.01)

F24S 70/30 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2017 E 17151036 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3190354**

54 Título: **Secuencia de materiales multicapa para la obtención de energía a partir de la luz solar, su fabricación, así como su uso**

30 Prioridad:

11.01.2016 DE 102016100355

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

14.02.2020

73 Titular/es:

**INSTITUT FÜR SOLARENERGIEFORSCHUNG
GMBH (100.0%)
Am Ohrberg 1
31860 Emmerthal, DE**

72 Inventor/es:

PAZIDIS, ALEXANDRA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 742 474 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

Secuencia de materiales multicapa para la obtención de energía a partir de la luz solar, su fabricación, así como su uso

- 5 La invención se refiere a una secuencia de materiales multicapa para la obtención de energía a partir de la luz solar según el preámbulo de la reivindicación de patente 1, a su uso, así como a un procedimiento para la fabricación de la secuencia de materiales multicapa.

Por el estado de la técnica se conocen diferentes posibilidades para la obtención de energía a partir de la luz solar. Por ejemplo, existen plantas fotovoltaicas que convierten la luz solar en energía eléctrica. Si, por el contrario, se pretende calentar el agua de calefacción de una casa unifamiliar, se pueden utilizar colectores solares térmicos. Los colectores solares térmicos están diseñados de manera que absorban la energía solar incidente y transfieran la energía térmica resultante, por ejemplo, al agua de calefacción. Por consiguiente, se puede prescindir completamente del calor eléctrico para calentar el agua de calefacción, lo que da lugar a un importante ahorro de costes. Un colector solar de este tipo se conoce, por ejemplo, por el documento DE 10 2013 110 118 A1. Este colector solar conocido presenta una capa absorbente multicapa en la que al menos una de las capas de absorción se fabrica de óxido de titanio con coeficientes estequiométricos variables.

Debido a su configuración física, en los colectores solares convencionales del estado de la técnica suele ocurrir a menudo que, si la radiación solar es demasiado fuerte y, al mismo tiempo, la temperatura exterior es alta, el calor generado por los colectores solares ya no puede disiparse lo suficiente a través del elemento calefactor a calentar. Como consecuencia, los colectores solares conocidos siguen absorbiendo la energía calorífica de la radiación solar y, al mismo tiempo, calientan de forma considerable. Este calentamiento causa una sobrecarga física de los materiales utilizados en los colectores solares, de manera que el proceso de envejecimiento o degradación avance mucho más rápido, siendo necesario a menudo cambiar o sustituir los colectores solares antes de su amortización. Los procesos de envejecimiento conocidos son, por ejemplo, el desprendimiento de los recubrimientos internos que están sujetos a tensiones provocadas por la exposición a altas temperaturas y, por lo tanto, a la rotura y al desprendimiento. Esto da lugar a una eficacia reducida.

Por consiguiente, la presente invención se basa en la tarea de poner a disposición una secuencia de materiales multicapa para los colectores solares que sea más resistente al envejecimiento y menos costosa que en los colectores solares conocidos. Además, la presente invención también se basa en la tarea de poner a disposición un procedimiento de fabricación que proporcione unas propiedades de producto mejoradas con respecto a la resistencia de envejecimiento con unos pasos de proceso más simples y reducidos.

Esta tarea se resuelve según las características de la reivindicación de patente 1, así como de la reivindicación de procedimiento 11.

Un punto fundamental de la invención consiste en el hecho de que la secuencia de materiales multicapa para la obtención de energía a partir de la luz solar presenta ventajosamente una estructura de tipo sándwich. La secuencia de materiales multicapa según la invención presenta al menos tres capas de material. La base es un sustrato portador con propiedades reflectantes al menos en el rango de longitudes de onda infrarroja. A este sustrato portador se le aplica una capa espaciadora.

La misma crea una separación entre el sustrato portador y otras capas posteriores aplicadas a la capa espaciadora.

40 La capa espaciadora se configura de manera que no merme en gran medida la propiedad reflectante del sustrato portador, al menos en el rango de ondas infrarrojas, ventajosamente de manera que no le afecte en absoluto. Por lo tanto, la capa espaciadora se configura transparente al menos en el rango de ondas infrarrojas. Otra propiedad ventajosa de la capa espaciadora consiste en que ésta se configura de manera que también absorba la luz solar. Así se garantiza que la capa espaciadora contribuya lo más posible a la generación de calor y/o de agua caliente.

45 Al menos parcialmente se aplica otra capa de material a la capa espaciadora, en adelante denominada capa posterior.

Esta capa posterior presenta propiedades de absorción ventajosas y, por consiguiente, resulta adecuada para convertir la radiación incidente en energía térmica y/o para disiparla como energía térmica de la secuencia de materiales multicapa. Naturalmente, esto no debe entenderse como una limitación, por lo que también es posible imaginar que al menos una capa posterior no absorba la luz solar y que la absorción sólo pueda tener lugar a través de la capa espaciadora. Además, también sería posible imaginar que tanto la capa espaciadora, como también al menos una capa posterior se configuren para absorber la luz solar.

Además, la capa posterior presenta la propiedad material ventajosa de que comprende al menos un material cuya conductividad eléctrica se configura variable mediante la aplicación de calor y/o de radiación.

55 La modificación de la conductividad eléctrica de la capa posterior también provoca un cambio en el grado de emisión. Además, también se influye en el comportamiento de interferencia de la capa posterior y, por lo tanto, de toda la secuencia de materiales multicapa. Mediante la modificación de la conductividad de al menos un material en la capa posterior también varía el índice de refracción y el coeficiente de extinción, especialmente en el rango

espectral infrarrojo. Un desplazamiento de fase y/o una correspondencia de amplitud de la radiación reflejada por el sustrato portador producen una interferencia destructiva, con lo que se reduce la reflexión. Como consecuencia, la modificación en la conductividad influye en el comportamiento de reflexión de la secuencia de materiales multicapa.

5 En el caso de los colectores solares, el grado de emisión también juega un papel importante además de la absorción y la reflexión. El grado de emisión de una capa de material indica cuánta radiación emite la capa de material en comparación con un radiador térmico, es decir, un radiador negro. Debido a su relación con la reflexión, el grado de emisión también se puede controlar cambiando la conductividad eléctrica. Si, por ejemplo, se determina un grado de emisión reducido, esto significa una radiación baja, por ejemplo, una radiación térmica, y una reflexión alta. Si, por otra parte, se determina un alto grado de emisión, esto significa una radiación alta y una reflexión baja.

10 Al menos una parte del material de la capa posterior se configura con una conductividad eléctrica variable. Sólo la configuración de la capa posterior con una conductividad eléctrica variable permite la conmutación óptica.

En la secuencia de capas de la secuencia de materiales multicapa, la capa posterior y/o la capa espaciadora presentan al menos una parte de material subestequiométrica.

15 Por consiguiente, es posible imaginar que ambas capas presenten por sí mismas sendas partes de material subestequiométricas. Por subestequiométrico se entienden ventajosamente los compuestos de óxidos y/o los compuestos de nitruro que se produjeron con un déficit de oxígeno y/o de nitrógeno. Debido a la ausencia total y/o reducción de oxígeno y/o de nitrógeno durante el proceso de fabricación, en la capa posterior y/o en la capa espaciadora sólo se produce una configuración incompleta de óxido y/o de nitruro. Como consecuencia, la capa posterior y/o la capa espaciadora presentan un déficit de oxígeno y/o de nitrógeno.

20 Se ha demostrado que esto resulta ventajoso, dado que, mediante la configuración subestequiométrica de al menos una parte del material de la capa posterior y/o de la capa espaciadora, se puede ajustar o es ajustable una alta absorción solar del material absorbente. Esto provoca a su vez una alta absorción en el rango de trabajo deseado, es decir, por debajo de la temperatura de conmutación del material. El material absorbente presenta ventajosamente por debajo de la temperatura de conmutación fundamentalmente las características ópticas de las capas no conmutables, de manera que el material absorbente y/o la capa absorbente y la capa no conmutable presenten la misma cobertura solar.

Por cobertura solar se entiende ventajosamente un sinónimo del término grado de absorción solar.

30 Para caracterizar cuantitativamente una capa de material absorbente, de forma ventajosa también llamada simplemente absorbedor, se determina su absorción A en dependencia de la longitud de onda λ y del ángulo de incidencia θ , ponderada con el espectro de intensidad solar $S(\lambda)$ e integrada en todo el rango espectral. El valor resultante se denomina grado de absorción solar α .

$$\alpha(\theta) = \frac{\int_0^{\infty} A(\lambda, \theta) S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

35 Dado que el espectro solar a nivel del mar es fundamentalmente diferente de cero sólo en el rango de entre 300 y 2500 nm, la integración puede restringirse a este rango. Dado que en el caso de un absorbedor se sigue tratando de un sustrato intransparente sin transmisión, la absorción puede sustituirse por la reflectividad que es más fácilmente accesible para las mediciones.

40 Esto se lleva a cabo a través de $A(\lambda, \theta) = 1 - R(\lambda, \theta)$. Normalmente sólo se considera la reflectividad en caso de una incidencia de luz prácticamente perpendicular, ya que los colectores se orientan hacia la mejor posición del sol, es decir, en momentos con una alta potencia de radiación incidente se trata de una buena aproximación y en momentos con grandes ángulos de incidencia la potencia de radiación incidente y, por lo tanto, también la contribución a la obtención de energía solar son sólo reducidas.

En resumen resulta:

$$\alpha = \frac{\int_{300 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} (1 - R(\lambda)) S(\lambda) d\lambda}{\int_{300 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} S(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

45 Además, se ha demostrado que resulta ventajoso que la configuración subestequiométrica de al menos una parte de material en la capa espaciadora se distribuya uniformemente en la misma. De este modo se consigue un comportamiento de reflexión uniforme. Sin embargo, esto no debe entenderse como restrictivo, de manera que en otra forma de realización también ha resultado ventajoso prever la configuración subestequiométrica de al menos una parte de material en una zona predeterminada de la capa espaciadora. En este caso resulta especialmente ventajoso prever la parte de material subestequiométrica en las proximidades del sustrato portador, es decir, frente a la capa posterior. Aquí, la parte subestequiométrica de la parte de material se puede prever como una capa continua en el proceso de fabricación o también puede presentar un gradiente. También se ha demostrado que resulta ventajoso que la parte de material subestequiométrica en la capa espaciadora aumente en la dirección del sustrato portador y disminuya simultáneamente en la dirección de la capa posterior. Esta configuración de gradiente especial de la parte de material subestequiométrica resulta especialmente ventajosa para el comportamiento de reflexión de

la capa espaciadora. Así, la zona superior de la capa espaciadora, orientada hacia la capa posterior, permanece en gran medida transparente a la radiación infrarroja incidente. Esta radiación infrarroja tiene ventajosamente una longitud de onda del orden de 5 - 10 μm .

5 Para el ajuste de la conductividad óptica y/o eléctrica de la capa posterior resulta ventajoso que la capa posterior presente además una parte de material subestequiométrica.

Para mejorar la capacidad de conmutación en función de la temperatura de la capa posterior y/o la conductividad eléctrica, ha resultado ventajoso proporcionar la parte de material subestequiométrica de la capa posterior de forma uniforme, es decir, sin gradientes.

10 La invención aquí descrita permite por primera vez la conmutación controlada y predeterminable de la absorción. Esto significa que ahora es posible ajustar el grado de absorción de la capa espaciadora y/o de la capa posterior, poniendo a disposición materiales adecuados en secuencias de capas determinadas.

15 Sorprendentemente se ha demostrado que esto se logra mediante el ajuste inicialmente alto del grado de absorción solar de una secuencia de materiales multicapa en estado frío y sin irradiar. El alto grado de absorción solar ajustado resulta de la composición del material subestequiométrica de la capa espaciadora y/o de la capa posterior y/o de la mezcla de al menos un metal y/o de al menos un material metálico y/o de al menos un material eléctricamente conductor, especialmente en la capa posterior. Mediante un aumento adicional de la conductividad de la capa posterior, ésta presenta propiedades especulares casi puramente reflectantes durante la conmutación, es decir, de forma ventajosa en un rango de temperatura crítico predeterminable, lo que a su vez da lugar a una reducción de la absorción y del grado de absorción solar. Como consecuencia, se ha demostrado sorprendentemente que el grado de absorción solar puede ajustarse a través de la modificación de la conductividad eléctrica.

20 De este modo es posible la conmutación de un grado de absorción solar. Por longitudes de onda solares se entienden longitudes de onda ventajosamente del orden de 300 - 2500 nm.

De las reivindicaciones dependientes resultan otras formas de realización ventajosas.

25 En otra forma de realización ventajosa, la capa espaciadora y/o la capa posterior presentan al menos un óxido metálico y/o al menos un nitruro metálico y/o al menos un oxinitruro metálico. Esto resulta ventajoso para las propiedades de absorción de la capa espaciadora y/o de la capa posterior. Éstas se mejoran significativamente mediante al menos un óxido metálico y/o al menos un nitruro metálico y/o al menos un oxinitruro metálico.

30 En relación con su comportamiento de reflexión en el rango de longitudes de onda infrarroja resulta ventajoso que la capa espaciadora presente al menos un óxido metálico y/o un nitruro metálico. Los óxidos y/o nitruros de este tipo presentan la propiedad de material ventajosa de configurarse (en gran medida) transparentes en el rango de longitudes de onda infrarroja, pudiendo, por lo tanto, la radiación incidente atravesar estas capas sin absorción. Para los óxidos metálicos y/o nitruros metálicos y/o oxinitruros metálicos se seleccionan ventajosamente metales del grupo de lantano, itrio, cerio, hafnio, magnesio, silicio, aluminio, cromo, titanio, zinc, estaño, circonio, plomo, tántalo, níquel, cobre, al menos una aleación con al menos uno de estos metales y/o una combinación de estos metales. Por ejemplo, pueden utilizarse de forma subestequiométrica compuestos como el dióxido de silicio, el óxido de aluminio (III), el dióxido de titanio, el oxinitruro de cromo y el nitruro de silicio.

35 En este caso, estados de oxidación posibles son $\text{metal}_y\text{-O}_{2-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 2$, $\text{metal}_y\text{-O}_{3-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 3$, $\text{metal}_y\text{-O}_{4-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 4,6$, $\text{metal}_y\text{-O}_{5-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 5$, $\text{metal}_y\text{-O}_{6-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 6,7$, $\text{metal}_y\text{-O}_{7-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 7,9$. Además ventajosamente y es un número natural. Naturalmente, aquí el óxido se puede sustituir sin problemas por un nitruro, de manera que resulte, por ejemplo, un nitruro metálico $\text{metal}_y\text{-N}_{3-x}$, siendo ventajosamente $0 < x < 3,5$. Para el contenido de metal ha resultado ventajoso $0 < y < 250$.

Además, también se ha demostrado que los oxinitruros metálicos son componentes ventajosos de la capa espaciadora y/o de la capa posterior. Resultan especialmente ventajosos los compuestos $\text{Cr}_2\text{O}_a\text{N}_b$ con $3 \cdot b + 2 \cdot a < 6$.

45 Naturalmente esto no ha de entenderse de un modo restrictivo, pudiéndose utilizar, además de óxidos metálicos y/o nitruros metálicos, también fluoruros y/o sulfuros.

Además, también es posible imaginar configurar la capa espaciadora de silicio puro, carburo de silicio, distintos silanos con $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ o germanio. Estos materiales también presentan un comportamiento de reflexión ventajoso y son en gran medida transparentes para rangos de longitud de onda infrarroja.

50 La capa espaciadora también ha demostrado resultar ventajosa, ya que esta capa espaciadora entre la capa posterior y el sustrato portador permite ajustar mejor la sensibilidad de toda la secuencia de la capa de material al modificar la conductividad. El ajuste se lleva a cabo especialmente de un modo más sencillo y ventajoso si la capa espaciadora presenta un grosor de capa de $\frac{1}{4} \lambda$. La longitud de onda λ es ventajosamente inferior a 10 μm . En este grosor de capa de $\frac{1}{4} \lambda$, la capa espaciadora se configura en gran medida transparente en el rango de longitudes de onda infrarroja. El máximo del campo eléctrico se encuentra en la superficie límite superior entre la capa espaciadora y la capa posterior y/o ya dentro de la capa posterior, de manera que la secuencia de la capa de material reaccione con especial intensidad a una variación de la extinción y, por consiguiente, de la conductividad. Adicionalmente se crea ventajosamente un mayor grado de libertad. Si la capa posterior ya presenta una alta conductividad, es

suficiente un grosor de capa reducido de unos pocos nanómetros. Si, por el contrario, la capa posterior tiene una baja conductividad, se requiere un grosor de capa mayor para obtener las mismas propiedades de absorción que en el caso de la capa más delgada con una alta conductividad. Naturalmente también es posible imaginar formar la capa espaciadora en varias capas, por ejemplo, a partir de los óxidos y nitruros antes citados.

5 En otra forma de realización ventajosa, el sustrato portador se configura de metal y/o al menos parcialmente de óxido de metal. Esto resulta ventajoso, dado que los sustratos metálicos de este tipo presentan propiedades reflectantes para la radiación infrarroja que incide sobre el sustrato. Además de los metales clásicos, también es posible imaginar que los sustratos portadores se configuren a partir de un metal de transición. En este caso han demostrado ser especialmente ventajosos los sustratos de aluminio, los sustratos de cobre, los sustratos de acero o también los sustratos de plástico.

10 En especial los sustratos de aluminio sólidos, en cuya superficie límite de aire material siempre se dispone una capa de pasivación de óxido de aluminio de unos pocos nanómetros, presentan unas excelentes propiedades reflectantes. Además, el aluminio es un material muy ligero, por lo que la secuencia de capas de material presenta un peso propio reducido. Esto resulta especialmente ventajoso para el uso de la secuencia de capas de material como colector solar, dado que de este modo se reduce considerablemente la carga del techo y al mismo tiempo se proporciona una estabilidad suficiente y resistencia a la corrosión.

15 Además de los sustratos de metal o de acero puros, también resultan ventajosos naturalmente los sustratos de plástico debido a su reducido peso propio. En caso de uso de sustratos de plástico, éstos presentan al menos un recubrimiento metálico de los metales y/o óxidos metálicos antes mencionados para proporcionar al sustrato de plástico las propiedades de reflexión necesarias en el rango de longitudes de onda infrarroja. Dependiendo de la forma de realización, estos recubrimientos pueden configurarse en el rango de 0,005 μm a 20 μm . En relación con unas buenas propiedades reflectantes resulta especialmente ventajoso un grosor de capa en un rango de 0,01 μm a 1 μm y aún más ventajosamente en un rango de 0,06 a 0,12 μm .

20 En otra forma de realización ventajosa, la capa posterior presenta al menos un material termocrómico. Por termocrómico se entiende ventajosamente que el material cambia su propiedad de absorción en dependencia de la temperatura. Por consiguiente, el material termocrómico debe entenderse como un interruptor óptico. Esto es una ventaja, dado que en función de la temperatura aplicada, la absorción o la reflexión prevalecen y, por lo tanto, la temperatura de la secuencia de materiales multicapa también puede controlarse de forma específica, a fin de reducir significativamente el sobrecalentamiento y el envejecimiento del material.

25 En otra forma de realización ventajosa, el material termocrómico presenta, al menos parcialmente, vanadio y/o al menos un óxido de vanadio. Especialmente el óxido de vanadio (IV) resulta ser un material termocrómico ventajoso, ya que este óxido presenta dos modificaciones diferentes, dependientes de la temperatura en la red cristalina, que, sin embargo, se transforman reversiblemente la una en la otra. Si la temperatura es inferior a 70°C, el óxido de vanadio (IV) está presente en una de las estructuras de rutilo distorsionado y presenta unas propiedades semiconductoras. Si la temperatura aumenta a más de 70°C, la red cristalina se alinea con una estructura de rutilo no distorsionada que presenta unas propiedades metálicas y, al mismo tiempo, una conductividad eléctrica considerablemente mayor.

30 Gracias a esta transformación ventajosa es posible que, en un rango de temperaturas más bajo, ventajosamente inferior a 70°C, la capa posterior presente un grado de emisión más reducido que a temperaturas superiores a 70°C. Esto resulta ventajoso para evitar el sobrecalentamiento de un colector solar con la secuencia de materiales multicapa. Por lo tanto, en caso de temperaturas superiores a 70°C se produce un alto grado de emisión que a su vez provoca una alta radiación. Como consecuencia, la secuencia de materiales multicapa es capaz de irradiar energía térmica incluso a temperaturas superiores a 70°C, con lo que se reduce notablemente el riesgo de sobrecalentamiento de la propia secuencia de materiales multicapa. Al mismo tiempo, se evita también un calentamiento adicional de la secuencia de materiales multicapa.

35 En otra forma de realización ventajosa, el material termocrómico se configura separado de forma subestequiométrica. Ventajosamente, toda la capa posterior se configura completamente del material termocrómico. Si éste se aísla de forma subestequiométrica, esto significa que existen defectos en la red cristalina del material, especialmente en el óxido de vanadio (IV) y/o en el exceso de carga, con lo que la conductividad eléctrica y/u óptica puede mejorarse significativamente. En este caso se había demostrado que resultaba especialmente ventajoso seleccionar el material termocrómico como VO_{2-x} con $0 < x < 0,5$, más ventajosamente $0 < x < 0,2$.

40 En otra forma de realización ventajosa se aplica a la capa posterior, al menos en parte y ventajosamente por completo, una capa antirreflectante. Esta capa antirreflectante se configura ventajosamente de dióxido de silicio, óxido de aluminio, nitruro de silicio u óxido de estaño. Todos estos materiales son en gran medida transparentes en la gama de longitudes de onda infrarroja y, por lo tanto, no afectan en gran medida a la reflexión a temperaturas inferiores a 70°C. Además se mejoran las propiedades de absorción.

45 Según la invención, al menos una capa óptica se dispone por encima y/o por debajo y/o al menos parcialmente dentro de la capa posterior. La capa óptica también puede configurarse ventajosamente como una capa de barrera de difusión y utilizarse para impedir una difusión atómica dentro de la capa posterior y/o entre la capa posterior y la capa espaciadora y/o entre la capa posterior y la capa antirreflectante. Por consiguiente, se pueden proporcionar

capas duraderas y estables. La al menos una capa óptica se configura de vanadio metálico y/o de una fase de óxido de vanadio metálico VO_x con $x \leq 1,5$.

5 La al menos una capa óptica presenta ventajosamente un grosor de capa de 1 - 20 nm. Ha resultado especialmente ventajoso un grosor de capa de 3 - 5 nm. Este grosor de capa se puede aplicar uniformemente y ya es suficiente como barrera de difusión. Además, la capa óptica se configura de manera que apoye y mejore la conmutación solar de la absorción y/o de la emisión.

Ha resultado especialmente ventajoso disponer la capa óptica, al menos en parte, ventajosamente por completo, en la capa espaciadora. Aquí se puede conseguir la máxima eficiencia para la conmutación solar.

10 En otra forma de realización ventajosa, la capa posterior presenta al menos otro componente metálico. Si, por ejemplo, la configuración subestequiométrica de la capa posterior debe reforzarse adicionalmente como consecuencia de los defectos en la red cristalina para, por ejemplo, modificar/aumentar aún más la conductividad eléctrica, la capa posterior se puede dopar con al menos un componente metálico. En este caso se ha comprobado que el cobre, por ejemplo, resulta muy adecuado para el dopaje, dado que es difícil de integrar en la red cristalina del óxido de vanadio (IV). Además de los defectos en la red cristalina, también se producen otros dominios metálicos de cobre. Puesto que los dominios que se producen son más pequeños que la longitud de onda incidente, la luz se promedia por las zonas con diferente expedición o conductividad óptica, obteniéndose una conductividad óptica efectiva cuyo valor es mayor que la conductividad óptica del óxido de vanadio (IV).

15 El mismo aumento de la conductividad óptica efectiva resulta de la adición de metales que pueden integrarse fácilmente en la estructura de la red cristalina. Sin embargo, en este caso hay que tener en cuenta que estos metales como, por ejemplo, el aluminio, siempre deben añadirse en exceso, de manera que aquí también se formen los dominios correspondientes con el óxido de vanadio metálico (IV) con el metal disuelto.

20 Además también es posible imaginar componentes metálicos como el titanio, el hierro, el wolframio, el litio, el manganeso, el potasio, el sodio, el calcio, el itrio o el cromo y/o sus combinaciones. Además de aumentar la conductividad óptica efectiva, los componentes metálicos también tienen la característica de provocar un aumento o una disminución de la temperatura de conmutación del óxido de vanadio (IV) dependiendo de la concentración de aportación. En este caso han resultado ventajosas las fracciones atómicas de los componentes metálicos titanio, hierro, wolframio, litio, manganeso, potasio, sodio, calcio, itrio o cromo y/o sus combinaciones, que se incorporan adicionalmente a la capa de dióxido de vanadio, del 0,5 al 20% atómico, aún más ventajosamente del 3 al 15% atómico.

25 Por consiguiente, con este dopaje la temperatura de conmutación también puede modificarse específicamente para, por ejemplo, mejorar el comportamiento de la radiación, también conocida como emisividad, y para dar lugar a que el calor radiante incidente vuelva a irradiarse, evitando así un calentamiento no deseado de la secuencia de materiales multicapa.

30 La radiación incidente presenta de forma especialmente ventajosa longitudes de onda en el rango infrarrojo de 800 - 80.000 nm.

Otra ventaja consiste en que el grosor de la capa espaciadora es del orden de 10 - 1500 nm. Los grosores de capa del orden de 10 - 100 nm han demostrado resultar ventajosos para la conmutación de la absorción solar, mientras que los grosores de capa del orden de 150 - 800 nm resultan ventajosos en caso de conmutación de la emisión.

35 El grosor de capa de la capa posterior puede adaptarse ventajosamente a la conductividad en el estado conmutado, es decir, a temperaturas superiores a 70°C. Si, por ejemplo, la conductividad del material a granel se aproxima a 0,0003 Ωcm , resultan ventajosos grosores de capa de la capa posterior del orden de 4 - 40 nm. Además resulta ventajoso que la resistencia de capa de la capa de material, es decir, la resistencia específica de la capa dividida por el grosor de la capa, se encuentre en el rango de 10 - 1000 Ω , más ventajosamente en el rango de 50 - 250 Ω . Se ha comprobado que el rango de 50 - 250 Ω resulta ventajoso, dado que sorprendentemente se ha demostrado que, en tal caso, la conductividad óptica se configura independientemente del grosor de capa.

40 La secuencia de materiales multicapa también se configura ventajosamente resistente a los rayos UV. Esto resulta ventajoso para la vida útil de la secuencia de materiales multicapa que de este modo se incrementa.

45 En otra forma de realización ventajosa, la secuencia de materiales multicapa forma parte integrante de un dispositivo diseñado como un colector plano y/o colector de tubos de vacío. La secuencia de materiales multicapa ventajosa antes descrita resulta especialmente adecuada para su uso, por ejemplo, como colector solar, debido a los componentes de material termocrómicos y a la capacidad de ajustar selectivamente la conductividad, la absorción y la reflexión. En este caso, el sustrato portador, por ejemplo, se configura como un tubo en el que circula el elemento de calentamiento, generalmente agua. La energía de radiación absorbida por la secuencia de materiales multicapa puede transferirse directamente al elemento de calentamiento a través del sustrato portador.

50 Además, también se ha demostrado que resulta ventajoso utilizar la secuencia de materiales multicapa al menos como un componente de un colector solar y/o colector plano y/o colector de tubos de vacío y/o colector de tubos y/o como absorbedor, por ejemplo, absorbedores de tejas flamencas, absorbedores de superficies, absorbedores de paneles, absorbedores de tubos, esteras absorbentes, absorbedores de aire o absorbedores híbridos. Así es posible

imaginar, por ejemplo, aplicar la secuencia de materiales multicapa a la cara delantera y/o a la cara trasera de un colector de tubos de vacío, representado ventajosamente el tubo el sustrato portador.

Además, también constituye una tarea de la invención proporcionar un procedimiento de fabricación simple y económico de la secuencia de materiales multicapa. El procedimiento para la fabricación de una secuencia de materiales multicapa comprende al menos los siguientes pasos:

1. puesta a disposición de un sustrato portador metálico que refleje la radiación incidente en el rango de longitud de onda infrarroja;
2. aplicación de una capa espaciadora al sustrato portador metálico;
3. aplicación de una capa posterior a la capa espaciadora, configurándose en la capa posterior al menos una parte de material subestequiométrica.

Naturalmente, estos pasos no deben entenderse de forma restrictiva, sino que representan los tres pasos básicos fundamentales del procedimiento de fabricación.

Además pueden preverse otras medidas como, por ejemplo, la previsión de al menos una capa óptica, una capa antirreflejante o similar.

Se ha demostrado que resulta ventajoso utilizar procedimientos de recubrimiento conocidos como, por ejemplo, CVD, PECVD, AP CVD, ALD, PVD o procesos sol-gel. Especialmente para la previsión de la parte de material subestequiométrica en la capa posterior, el material de capa posterior se aplica con un déficit de oxígeno y/o nitrógeno, en la mayoría de los casos en una atmósfera de argón. Gracias al reducido suministro de oxígeno y/o nitrógeno, el metal previsto para la capa posterior, de forma especialmente ventajosa vanadio, no puede reaccionar de forma estequiométrica con el gas de reacción oxígeno y/o nitrógeno, por lo que no se produce ninguna conversión completa del material.

El dopaje de la capa posterior antes descrito se realiza ventajosamente mediante pulverización de Co y/o implantación y/o difusión y/o disolución. En la pulverización de Co, el vanadio y al menos un componente metálico, por ejemplo, aluminio, se pulverizan ventajosamente al mismo tiempo y se aíslan como una capa común.

Las ventajas y funcionalidades se pueden ver en la siguiente descripción en combinación con el dibujo. En este caso se muestra en la:

Figura 1 una representación esquemática de una forma de realización de una secuencia de materiales multicapa;

Figura 2 otra representación esquemática de una forma de realización de una secuencia de materiales multicapa;

Figura 3 un esquema de reflexión de una secuencia de materiales multicapa a temperatura ambiente (línea discontinua) y 150°C (línea continua);

Figura 4 una representación gráfica de las reflexiones calculadas con una longitud de onda de 7 μm y 1 μm en caso de aplicación directa al sustrato portador con respecto a la resistencia específica; y

Figura 5 una representación gráfica de la reflectividad de una secuencia multicapa a temperatura ambiente y a una temperatura de 150°C.

En la figura 1 se muestra una 1ª forma de realización de la secuencia de materiales multicapa 1. El sustrato portador 2 está formado por una chapa metálica, por ejemplo, una chapa de aluminio. La chapa de aluminio se puede configurar al mismo tiempo como un tubo de un colector solar. Por consiguiente, la formación de la secuencia de materiales multicapa 1 se lleva a cabo sobre sustratos portadores 2 configurados planos, así como curvados. Para simplificar la representación, a continuación sólo se representan los sustratos portadores planos 2.

Una capa espaciadora 4 se aplica, al menos parcialmente, al sustrato portador 2. Especialmente si el sustrato portador 2 se configura como tubo, se ha comprobado que resulta ventajoso prever la capa espaciadora 4 sólo parcialmente en el sustrato portador 2, por ejemplo, en la cara delantera sobre la que también incide la radiación solar. Si, por el contrario, el sustrato portador 2 forma parte integrante de un colector de superficie, también es posible aplicar la capa espaciadora 4 completamente al sustrato portador 2.

En el ejemplo de realización mostrado en la figura 1, la capa espaciadora 4 se aplica mediante un procedimiento de pulverización reactivo al sustrato portador 2, configurado aquí de aluminio, presentando la capa espaciadora 4 un grosor de capa de 500 nm y configurándose de dióxido de titanio. Con esta finalidad se utiliza un blanco metálico de titanio que se deposita en una atmósfera de argón/oxígeno en el sustrato portador 2 y configura la capa espaciadora 4.

Como se ha explicado antes, esto sólo debe entenderse a modo de ejemplo, por lo que también es posible configurar la capa espaciadora 4 de dióxido de silicio, oxinitruro de cromo o similar. Resulta ventajoso aplicar la capa de dióxido de titanio por medio del procedimiento PVD. Se ha comprobado que especialmente este procedimiento resulta ventajoso, dado que así se puede garantizar una aplicación uniforme de la capa de dióxido de titanio. Ω

Además es posible imaginar aplicar la capa espaciadora 4 mediante un proceso de pulverización, por ejemplo, como capa amorfa o nanocristalina.

A continuación se aplica la capa posterior 6 a la capa espaciadora 4, ventajosamente de forma subestequiométrica. Esto significa que la capa posterior 6 se aísla con un déficit de oxígeno y/o nitrógeno.

Como muestra la figura 3, mediante la secuencia de materiales multicapa de la figura 1 se puede obtener un cambio masivo en la reflexión de la temperatura ambiente a 150°C. El grado de emisión de la secuencia de materiales multicapa también varía aproximadamente de un 8 a un 60%. Aquí, en la abscisa se indica la longitud de onda en nanómetros y en la ordenada se indica la reflexión. Se puede ver claramente que la línea discontinua, que reproduce la reflexión a temperatura ambiente, presenta un grado de emisión muy reducido y una reflexión elevada. Con el correspondiente aumento de temperatura a 150°C (línea continua), la reflexión se reduce considerablemente y el grado de emisión aumenta.

En la figura 2 se muestra otra forma de realización posible de una secuencia de materiales multicapa 2. En primer lugar se aplica una capa espaciadora 4 a un sustrato portador 1. La capa espaciadora 4 se compone de oxinitruro de cromo y presenta un grosor de capa de 250 nm. En este caso, la capa espaciadora 4 se configura como una capa absorbente para la luz solar, dado que las otras capas no presentan una absorción suficiente. Se aplica además una capa óptica 8 a la capa espaciadora 4. Esta capa óptica 8 se configura a modo de ejemplo de silicio con un grosor de capa de 150 nm. En otro paso del procedimiento de fabricación, la capa posterior 6 se aplica a la capa óptica 8. En este ejemplo de realización, la capa posterior presenta una mezcla de vanadio y aluminio, solicitándose ambos con oxígeno como gas reactivo durante la precipitación. Como consecuencia resulta una capa de óxido de vanadio (IV) dopada con aluminio. Finalmente, se aplica a la capa posterior 6 una capa antirreflectante 10 como capa de cubrición y protección. La capa antirreflectante se configura de forma especialmente ventajosa de dióxido de silicio. Naturalmente esto sólo debe entenderse a modo de ejemplo, por lo que también es posible imaginar que la capa óptica 8 se disponga en el interior de la capa posterior 6. Dependiendo de la cantidad de gas de reacción añadida (oxígeno y/o nitrógeno), la estequiometría de la capa posterior también se puede controlar e influenciar.

En la figura 4 se muestra una representación gráfica de los reflejos con una longitud de onda de 7 μm y 1 μm en caso de aplicación directa al sustrato portador con respecto a la resistencia específica. En la abscisa se indica logarítmicamente la resistencia específica [Ωcm]. En la ordenada se indica la reflectividad. En esta solicitud, los términos reflectividad y reflexión se utilizan como sinónimos. La reflectividad aquí calculada se determina para una sola capa de VO_2 que presenta un grosor de capa de 400 nm, con un tiempo de dispersión de 0,5 fs y un índice de refracción de aproximadamente 3, aplicándose la única capa directamente al sustrato portador, por ejemplo, pulverizándose. A partir de esta representación se puede calcular la conductividad óptima, es decir, la conductividad a la que la secuencia de capa de material muestra un comportamiento óptimo y logra la mayor eficacia posible.

Se puede ver que, como se muestra en la línea continua, en la radiación incidente con una longitud de onda de 7 μm , la reflexión disminuye en primer lugar con un aumento de la resistencia específica, pasa por un mínimo y por último vuelve a aumentar. El mismo comportamiento de la muestra a analizar se obtiene con una longitud de onda de 1 μm (línea discontinua), desplazándose sin embargo el mínimo de esta curva en la abscisa hacia la izquierda, es decir, hacia el rango de resistencias específicas más bajas.

En estas curvas se puede ver a través del mínimo respectivo dónde se encuentra el punto de conmutación óptimo para la conmutación de la emisión y/o de la absorción solar. La curva continua presenta un mínimo de aproximadamente 0,1 Ωcm . Por consiguiente, las características de capa de la única capa deben ser lo más parecidas y/o idénticas posible a este mínimo, a fin de obtener la mayor eficiencia. Este ajuste se realiza mediante la selección de material VO_{2-x} antes citada y el posible dopaje. El mismo procedimiento de ajuste se utiliza para una secuencia de materiales multicapa. Si la capa posterior se configura a partir de óxido de vanadio (IV), se debe tener en cuenta su comportamiento de conmutación natural. Normalmente, a bajas temperaturas considerablemente inferiores a 70°C, el inicio tiene lugar muy lejos a la izquierda del mínimo mostrado en la figura 5. Por consiguiente, el óxido de vanadio (IV) sólo presenta una conductividad baja, dado que, como ya se ha descrito antes, el óxido de vanadio (IV) está presente como semiconductor por debajo de los 70°C. Además, también debe garantizarse que la conductividad específica sea correspondientemente elevada a una temperatura alta de más de 70°C. Para garantizarlo, ha resultado ventajoso poner a disposición el material de conmutación de la capa posterior, en este ejemplo de realización el óxido de vanadio (IV), de forma subestequiométrica, es decir, ventajosamente como VO_{2-x} con $0 < x < 0,5$, aún más ventajosamente con $0 < x < 0,2$. Para mejorar adicionalmente las propiedades del material de conmutación aislado de forma subestequiométrica, se puede llevar a cabo, después del aislamiento, un paso de templado con una temperatura de más de 500°C durante 5 - 120 minutos. Esto sirve para una disposición uniforme del material a conmutar en la capa posterior.

En la figura 5 se muestra otro curso de curva de la reflexión de una secuencia de materiales multicapa a temperatura ambiente y a una temperatura de 150°C. La secuencia de materiales multicapa presenta ventajosamente las siguientes secuencias de capa sobre un sustrato portador de aluminio. En primer lugar se dispone y aplica al sustrato portador una capa espaciadora de SiO_x con $x > 1,8$ con un grosor de capa de 40 nm aproximadamente. Se le aplica una capa óptica de VO_y con $y < 1,6$ con un grosor de capa del orden de 4 - 12 nm. A continuación le sigue la capa posterior de VO_{2-z} con $z < 0,1$ con un grosor de capa del orden de 55 - 65 nm. Por último, la capa antirreflectante de dióxido de silicio con un grosor de capa del orden de 80 - 100 nm forma la capa final. A un sustrato portador de aluminio se le aplica una capa espaciadora de al menos un óxido de silicio (SiO_x). A continuación se aplicó a esta capa espaciadora una capa óptica de vanadio metálico, a la que se le aplica la capa posterior de óxido de vanadio (sub)estequiométrico (IV) y/o óxido de vanadio (VI).

5 A la capa posterior se le aplica una capa antirreflectante de dióxido de silicio. En este caso, la composición de la capa posterior se eligió de manera que, con la resistencia específica efectiva, el inicio tuviera lugar a la izquierda del mínimo de la curva de la figura 4. Se puede ver el claro aumento de la reflexión en el rango solar y la disminución de la reflexión en el rango de radiación térmica con el aumento de la temperatura desde la temperatura ambiente (línea discontinua) hasta 150°C (línea continua) que se obtiene mediante la composición especial de la capa posterior de VO_{2-z} con $z < 0,1$ con un grosor de capa del orden de 55 - 65 nm.

10 Además es posible imaginar que todas las capas de la secuencia de materiales multicapa, con la excepción del sustrato portador, y/o al menos una capa presenten respectivamente un grosor de capa de $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda λ para una longitud de onda dentro o cerca del espectro solar. Además es posible imaginar que la secuencia de materiales multicapa en su conjunto presente un grosor de capa de $\frac{1}{4} \lambda$ para la longitud de onda dentro o cerca del espectro solar. De forma especialmente ventajosa, la capa espaciadora por sí sola presenta un grosor de capa de $\frac{1}{4} \lambda$, por lo que se requiere una alta eficiencia de la conmutación de absorción y/o de emisión solar. Además también es posible imaginar configurar la al menos una capa óptica de manera que su grosor de capa presente múltiplos enteros como, por ejemplo, dos, tres, cinco, etc., de $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda λ .

15

Lista de referencias

- 1 Secuencia de materiales multicapa
- 2 Sustrato portador
- 4 Capa espaciadora
- 20 6 Capa posterior
- 8 Capa óptica
- 10 Capa antirreflectante

REIVINDICACIONES

- 5 1. Secuencia de materiales multicapa (1) para la obtención de energía a partir de la luz solar que presenta al menos un sustrato portador (2) con propiedades reflectantes al menos en el rango de longitudes de onda infrarroja, al menos una capa espaciadora (4) aplicada al sustrato portador (2) con propiedades transparentes al menos en el rango de longitudes de onda infrarroja y al menos otra capa posterior (6), aplicada a la capa espaciadora (4), que presenta al menos un material cuya conductividad eléctrica se configura variable mediante la aplicación de calor y/o radiación, presentando la capa posterior (6) y/o la capa espaciadora (4) al menos una parte de material subestequiométrica, caracterizada por que por encima y/o por debajo y/o al menos parcialmente dentro de la capa posterior (6) se dispone al menos una capa óptica (8), configurándose la capa óptica (8) de vanadio metálico y/o de una fase de óxido de vanadio metálico VO_x con $x \leq 1,5$ y pudiéndose ajustar el grado de absorción solar de la secuencia de materiales multicapa (1) mediante la modificación de la conductividad eléctrica de la capa posterior (6).
- 10 2. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que la capa espaciadora (4) presenta al menos un óxido metálico y/o al menos un nitruro metálico.
- 15 3. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que el sustrato portador (2) se configura de metal y/o al menos parcialmente de óxido metálico.
- 20 4. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que la capa posterior (6) presenta al menos un material termocrómico.
- 25 5. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 4, caracterizada por que el material termocrómico presenta al menos parcialmente vanadio y/o al menos un óxido de vanadio.
- 30 6. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que el material termocrómico se configura aislado de forma subestequiométrica.
- 35 7. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 6, caracterizada por que el material termocrómico se selecciona como VO_{2-x} con $0 < x < 0,5$.
- 40 8. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que a la capa posterior (6) se le aplica al menos una capa antirreflectante (10).
- 45 9. Secuencia de materiales multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que la capa posterior (6) presenta al menos otro componente metálico.
10. Uso de una secuencia de materiales multicapa (1) según al menos una de las reivindicaciones anteriores como al menos un componente de un colector solar y/o de un colector plano y/o de un colector de tubos de vacío y/o de un colector de tubos y/o de un absorbedor.
11. Procedimiento para la fabricación de una secuencia de materiales multicapa (1) según al menos una de las reivindicaciones anteriores que presenta al menos los siguientes pasos:
- puesta a disposición del sustrato portador metálico (2);
 - aplicación de la capa espaciadora (4) al sustrato portador metálico (2);
 - aplicación de la capa posterior (6) a la capa espaciadora (4).

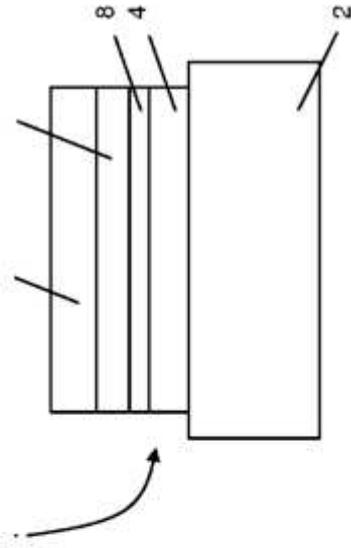


Fig. 1

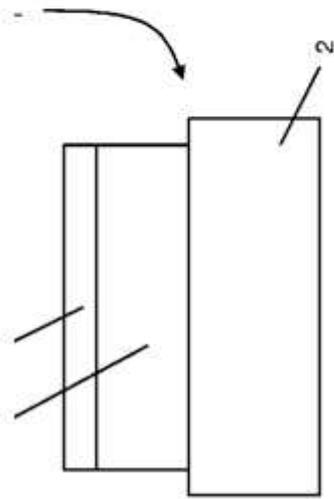


Fig. 2

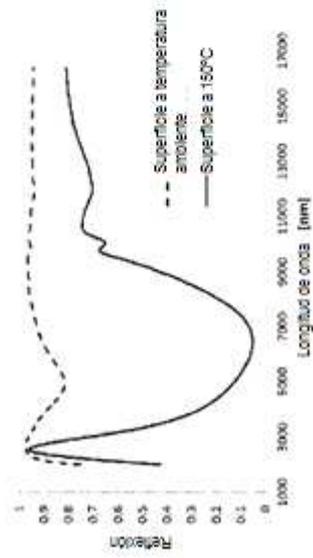


Fig. 3

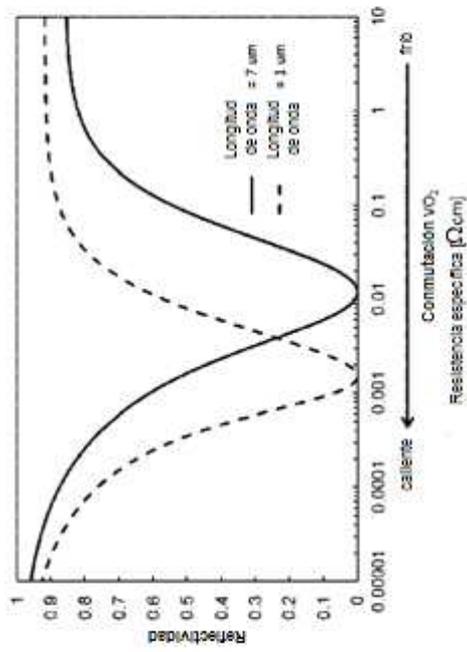


Fig. 4

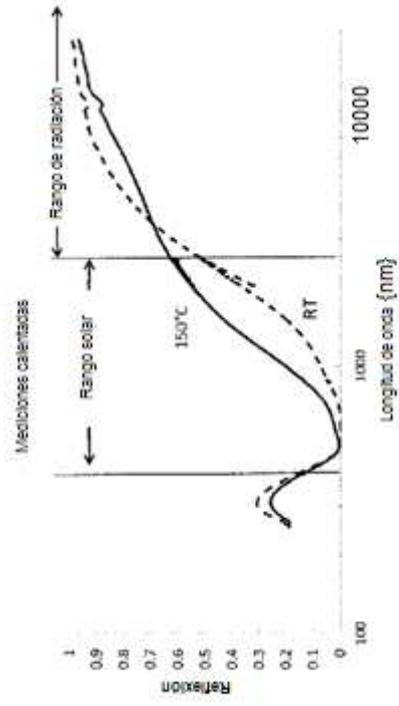


Fig. 5