

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102011901954744A1

Publication Date

20121215

Applicant

AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO E

Title

ASSORBITORE SOLARE SELETTIVO A BASE DI MATERIALI CERMET DEL
TIPO DOPPIO NITRURO, E RELATIVO PROCEDIMENTO DI FABBRICAZIONE.

TITOLO

ASSORBITORE SOLARE SELETTIVO A BASE DI MATERIALI CERMET DEL TIPO DOPPIO NITRURO, E RELATIVO PROCEDIMENTO DI FABBRICAZIONE

5

DESCRIZIONE

Settore dell'invenzione

La presente invenzione riguarda:

- un materiale composito otticamente selettivo del tipo "Cermet" a doppio nitruro;
- 10 - un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari principalmente di tipo termodinamico e preferibilmente del tipo a specchi parabolici lineari, adatti ad operare ad elevata temperatura;
- relativo procedimento di realizzazione del materiale composito e del
15 materiale multistrato; e
- un elemento ricevitore per impianti solari termodinamici realizzato con il materiale di rivestimento dell'invenzione e relativo procedimento di realizzazione.

20 **Background dell'invenzione**

Nel settore degli impianti solari termodinamici, con riferimento ad esempio della tecnologia a specchi parabolici, l'elemento ricevitore, che in questo caso è un tubo ricevitore posizionato lungo la linea focale degli specchi, deve svolgere la funzione di assorbitore. In particolare esso deve assorbire la maggiore quantità
25 possibile di radiazione solare su di esso concentrata e, allo stesso tempo, deve disperdere verso l'ambiente esterno la minore quantità possibile del calore immagazzinato.

I materiali più adatti a svolgere la funzione di rivestimento superficiale del tubo

ricevitore sono quelli che si comportano in maniera otticamente selettiva, cioè quei materiali le cui proprietà ottiche di riflettanza, assorbanza ed emissività emisferica si modificano apprezzabilmente con la lunghezza d'onda della radiazione passando dalla zona d'irradianza dello spettro solare alla zona
5 dell'infrarosso termico.

In particolare, è noto che al fine di ottenere una sempre maggiore efficienza degli impianti solari termodinamici, il materiale di rivestimento deve presentare un comportamento quanto più prossimo a quello ideale cioè: *i)* riflettanza nulla (assorbanza unitaria) nella regione spettrale della radiazione solare (0.3-2.0
10 μm); e *ii)* riflettanza unitaria (assorbanza ed emissività nulla) nella regione dell'infrarosso termico (2.0-40 μm), con un passaggio a gradino tra le due regioni.

Per ottenere un simile comportamento ottico, i materiali di rivestimento presentano generalmente strutture complesse che prevedono più strati sottili
15 opportunamente selezionati di materiali diversi ciascuno con proprietà ottiche differenti.

In particolare, materiali tipicamente utilizzati nel campo degli assorbitori solari sono strutture complesse a film o strati sottili che comprendono di "base" una materiale di tipo "Cermet".

20 In generale i materiali "Cermet" sono materiali compositi ceramico-metallici formati da una matrice ceramica ed un elemento metallico o a comportamento metallico disperso nella matrice ceramica.

Nel presente documento quando si parla di elemento o componente a comportamento metallico si intendono compresi tutti i metalli.

25 In particolare, un materiale "Cermet" per uso "assorbitore selettivo solare" consiste in un particolare tipo di materiale composito dove è presente una matrice di materiale ceramico altamente trasparente all'interno della quale è disperso, generalmente in forma di nano-particelle, un materiale con caratteristiche metalliche.

30 In genere nei "Cermet" le particelle a comportamento metallico sono

tipicamente di dimensioni molto piccole dell'ordine di 10 – 50 Angstrom (1-5 nm).

Grazie alla loro particolare struttura, i “Cermet” sono materiali che presentano un comportamento vicino al suddetto comportamento ideale e grazie delle loro
5 caratteristiche proprietà ottiche, **a)** elevato assorbimento ottico nell'intervallo della radiazione solare (0.3 – 2.0 μm) e **b)** buona trasparenza ottica nell'intervallo della radiazione infrarossa (4 – 25 μm), ben si adattano ad essere impiegati all'interno di stratificazioni a film o strati sottili che prendono il nome di “rivestimenti solari spettralmente selettivi”. Inoltre i materiali tipo “Cermet”
10 attualmente prodotti per coating solari mostrano buona stabilità chimico-strutturale quando impiegati in vuoto a temperature medie (minori di 450°C) ed in aria a temperature basse (minori di 300 °C).

Per i motivi sopra esposti i materiali “Cermet” sono oggetto di un rinnovato interesse in qualità di assorbitori solari ed in particolare come materiali di
15 rivestimento per elementi ricevitori di raccolta del calore (tubo ricevitore) in impianti solari termodinamici in particolare del tipo “parabolic trough”.

Come detto in precedenza, una appropriata struttura di un materiale di rivestimento spettralmente selettivo che opera come assorbitore ottico selettivo, consente di assorbire la radiazione solare mantenendo un basso valore di
20 emittanza termica ad alta temperatura. Questo effetto è tipicamente ottenuto utilizzando una struttura multistrato comprendente:

- i) uno strato metallico con alta riflettività nella regione dell'infrarosso atto ad assicurare un basso valore di emittanza;
- ii) uno strato “Cermet” a profilo variabile, cioè con contenuto metallico
25 decrescente al crescere dello spessore, per assorbire al meglio la radiazione solare incidente sul tubo ricevitore; e
- iii) uno strato anti-riflesso per minimizzare le perdite causate dalla riflessione della radiazione solare.

Questa tipologia di materiale di rivestimento a struttura multistrato si è
30 dimostrata efficace in termini di alte prestazioni, cioè alta assorbanza solare

accoppiata a bassa emissività.

Tuttavia, i “Cermet” attualmente in commercio ed utilizzati come assorbitori nei rivestimenti per elementi ricevitori in impianti solari presentano, come verrà meglio illustrato in seguito, dei limiti per quanto riguarda la loro stabilità chimico
5 strutturale quando sono sottoposti ad alte temperature (temperature comprese tra 450°C e 550°C) e di riproducibilità del materiale stesso con la conseguenza di una bassa affidabilità in termini di caratteristiche fisiche e chimiche del materiale stesso.

Tali problemi sono tipici dei “Cermet” in commercio e sono in parte attribuibili ai
10 materiali ed ai procedimenti utilizzati per produrli.

Sommario dell'invenzione

Lo scopo alla base della presente invenzione è quello di ovviare agli inconvenienti sopra menzionati con riferimento alla tecnica nota, che verranno
15 meglio compresi anche dalla descrizione dettagliata riportata più avanti.

Oggetto dell'invenzione è un materiale di rivestimento per tubi collettori dotato di una buona stabilità chimica, strutturale e meccanica in tutto l'intervallo di temperatura di funzionamento, che è ben al di sopra delle temperature di
20 utilizzo dei rivestimenti attuali, in particolare con riferimento ad impianti solari termodinamici con fluido di scambio del tipo “sali fusi” l'intervallo di interesse è tra 300 e 550°C. Un altro oggetto dell'invenzione è un materiale di rivestimento del tipo suddetto atto a fornire un'elevata assorbanza nella regione della radiazione solare.

25 Un ulteriore oggetto dell'invenzione è un materiale di rivestimento del tipo suddetto atto a fornire una bassa emissività anche alla massima temperatura di funzionamento, preferibilmente pari a 550°C, in un impianto solare per la produzione di energia con tecnologia a specchi parabolici lineari.

Un altro oggetto dell'invenzione è un materiale di rivestimento del tipo suddetto
30 atto a fornire eccellenti prestazioni in termini di alta assorbanza e di bassa

emissività in tutto l'intervallo di variazione della temperatura di esercizio (300÷550°C) lungo un collettore lineare.

Un ulteriore importantissimo oggetto del trovato consiste in processi di fabbricazione dei materiali dell'invenzione condotti ad alta velocità di deposizione, quali sono i processi di "sputtering" reattivi e non, in entrambi i
5 casi a partire da "target" metallici. L'alta velocità di deposizione influisce fortemente sulla produttività ed, in ultima analisi, va ad abbattere il costo del prodotto.

Il suddetto problema tecnico ed ulteriori scopi vengono risolti da un materiale
10 composito, un materiale multistrato, un elemento ricevitore e relativi procedimenti di realizzazione secondo le rivendicazioni indipendenti riportate più avanti.

In particolare, la presente invenzione fornisce un materiale composito otticamente selettivo del tipo "Cermet" a doppio nitrato, un materiale multistrato
15 di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari, un elemento ricevitore per impianti solari termodinamici realizzato con il materiale di rivestimento dell'invenzione e i relativi procedimenti di realizzazione.

Caratteristiche preferite dell'invenzione sono previste nelle rivendicazioni dipendenti.

20 La presente invenzione risponde perfettamente all'esigenza di realizzare un materiale innovativo le cui proprietà selettive in lunghezza d'onda della radiazione solare consentano di impiegarlo come rivestimento dei collettori del sistema di concentrazione lineare di un impianto solare termoelettrico operante a temperatura medio-alta, cioè un materiale a stratificazione di film sottili con
25 prestazioni foto-termiche eccellenti ed una elevata stabilità in vuoto ad alta temperatura (fino a 570 °C). Allo stesso tempo la presente invenzione risponde all'esigenza di proporre processi di fabbricazione ad alta velocità di deposizione e, di conseguenza, a basso costo di prodotto.

Descrizione breve delle figure

Verrà fatto riferimento alle figure dei disegni allegati, in cui:

- 5 • la Figura 1 mostra una vista in sezione di una forma di realizzazione di un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo a tre strati: strato di materiale metallico riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso; strato assorbitore di materiale tipo "Cermet"; ed uno strato di materiale antiriflesso per la radiazione solare;
- 10 • la Figura 2 mostra una vista in sezione di una seconda forma di realizzazione di un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo a quattro strati in cui ai tre strati della forma di realizzazione di Figura 1 è presente un secondo strato di materiale antiriflesso alla radiazione solare;
- 15 • la Figura 3 mostra una vista in sezione di una terza forma di realizzazione di un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo a cinque strati in cui ai quattro strati della forma di realizzazione di Figura 2 è presente un ulteriore strato adattativo adesivo sottostante a lo strato di materiale metallico;
- 20 • la Figura 4 mostra una vista in sezione di una quarta forma di realizzazione di un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo a sei strati in cui ai cinque strati della forma di realizzazione di Figura 3 è presente un ulteriore strato barriera di interposizione tra lo strato di materiale metallico e lo strato assorbitore di materiale tipo "Cermet"; e
- 25 • la Figura 5 è un diagramma che mostra la riflettanza spettrale sperimentale di un materiale multistrato di rivestimento realizzato in laboratorio secondo la forma di realizzazione di Figura 2; nella stessa figura vengono riportati i dati sperimentali relativi ai parametri foto-termici di interesse, in particolare l'assorbanza solare α e l'emissività emisferica ϵ valutata a 2 differenti temperature operative (400 e 550 °C).

Descrizione dettagliata di forme di realizzazione preferite

A seguire sono riportate alcune definizioni utili ai fini della comprensione dell'invenzione.

- 5 - Cermet: materiale composito caratterizzato da dispersione di nano-particelle metalliche all'interno di una matrice ceramica.
- Cermet a gradiente "graded": Strato di materiale Cermet caratterizzato da una variazione pressochè continua lungo lo spessore della frazione del componente metallico disperso nella matrice ceramica.
- 10 - Cermet multistrato: Strato di materiale Cermet caratterizzato da una variazione a "step" progressivi lungo lo spessore della frazione del componente metallico disperso nella matrice ceramica.
- Cermet a doppio nitrato: Materiale del tipo Cermet dove sia la componente ceramica sia la componente metallica è un nitrato.
- Comportamento metallico: Buona conducibilità ed alto indice di assorbimento
15 ottico.
- Composto a rapporto stechiometrico nel presente settore tecnico: I componenti nella formula chimica possono essere rappresentati in termini di rapporti tra numeri naturali.
- Composto sub-stechiometrico: Uno degli elementi chimici del composto è in
20 difetto rispetto al valore stechiometrico del composto stesso.
- Temperature medie: temperature inferiori a 450°C.
- Temperature alte: temperature comprese tra 450°C e 570°C.

25 Prima di passare alla descrizione dettagliata di alcune forme di realizzazione preferite dell'invenzione, illustriamo a seguire alcune considerazioni e prove sperimentali svolte dagli Inventori ed alla base del conseguimento dell'invenzione, nonché alcuni elementi essenziali dell'invenzione medesima.

* * *

Strato assorbitore

Come indicato in precedenza i “Cermet” generalmente utilizzati in qualità di
5 strato assorbitore della radiazione solare sono dispersioni di nano-particelle di
alcuni specifici metalli dentro matrici di materiali ceramici con opportune
caratteristiche. In particolare, i metalli dispersi in dimensioni nanometriche sono
generalmente: Cu, Ni, Co, Pt, Cr, Mo, W, Al, Ag, ecc. Inoltre, sono definibili
come materiali a comportamento metallico e possono essere utilizzati nella
10 fabbricazione degli strati “Cermet” anche alcuni nitruri e carburi di metalli di
transizione quali: Ti_xN_y , Zr_xN_y , Cr_xN_y , W_xN_y , Mo_xN_y , Mo_xC_y , W_xC_y , ecc. Materiali
tipicamente utilizzati in qualità di matrici ceramiche dello strato “Cermet” sono
generalmente: SiO, SiO₂, Al₂O₃, AlN, , Si_xN_y, MgO, ZrO₂, ecc.

La tecnica più utilizzata per la realizzazione di questa tipologia di strati “Cermet”
15 è quella del “co-sputtering”, cioè lo “sputtering” simultaneo a partire da due
“target” di materiale diverso, uno in grado di produrre il materiale metallico (a
comportamento metallico) e l’altro il materiale ceramico.

Al fine di decidere l'utilizzabilità di un determinato “Cermet” come strato
otticamente attivo del materiale multistrato di rivestimento, in particolare per
20 impianti solari, nonché il procedimento per produrlo, è opportuno tener presenti
le seguenti considerazioni:

- a) lo strato “Cermet” deve prevedere una opportuna fabbricabilità, intesa
come la possibilità di realizzare un determinato strato “Cermet”
attraverso una tecnica di deposizione che produca risultati ripetibili su
25 larga area con ottima uniformità, ad alta produttività e a basso costo;
- b) lo strato “Cermet” prescelto deve poter essere prodotto con una tecnica
che permetta il controllo accurato del contenuto metallico e la sua
accurata variazione continua o a “step” durante il processo per
l’ottenimento del “Cermet” a gradiente o del “Cermet” “multistrato”;
- 30 c) il miglior “Cermet” in qualità di assorbitore selettivo solare è quello in cui

- la dispersione della componente a comportamento metallico nella matrice ceramica è del tipo granulare a dimensione nanometrica, pertanto è importante che tra il componente metallico e il componente ceramico ci sia scarsa “bagnabilità”, cioè le due strutture reticolari siano sufficientemente discordi che il metallo tenda, durante il procedimento di preparazione del “Cermet”, immediatamente a “sferizzare” dentro la matrice ceramica;
- d) lo strato “Cermet” prescelto deve mostrare un coefficiente di assorbimento abbastanza alto nell’intervallo dello spettro solare e decrescente velocemente verso il vicino infrarosso, diventando praticamente trasparente nel medio e lontano infrarosso;
- e) il materiale a comportamento metallico contenuto nel “Cermet” deve possedere alta temperatura di fusione e coefficiente di diffusione molto basso alle alte temperature;
- f) il materiale ceramico contenuto nel “Cermet” deve mostrare grande stabilità fisica e strutturale ad alta temperatura e, allo stesso tempo, coefficiente di dilatazione termica non eccessivamente basso, al fine di produrre buoni accoppiamenti termo-meccanici con i diversi materiali sottostanti e sovrastanti lo strato “Cermet”.
- Come già osservato in precedenza, un materiale “Cermet” per uso “assorbitore solare selettivo” consiste in un particolare tipo di materiale composito dove è presente una matrice di materiale ceramico altamente trasparente all’interno della quale è disperso in forma di nano-particelle un materiale con caratteristiche metalliche.
- Pertanto, in aggiunta a quanto fin qui osservato, con riferimento al processo di realizzazione di un “Cermet” come sopra definito, è opportuno tener presente che il materiale ceramico, se depositato a partire da “target” ceramico (“sputtering” di tipo RF), costituirebbe un collo di bottiglia sui tempi associati al processo per la fabbricazione dell’intero materiale multistrato di rivestimento (detto anche “coating solare”), considerata la bassa velocità di deposito in processi di “sputtering” RF.

Per superare il problema sopra esposto e prevedere un procedimento di preparazione (realizzazione) della componente ceramica ad elevata velocità di deposizione è opportuno ricorrere a processi di “sputtering” di tipo reattivo a partire da “target” metallici.

- 5 A tal proposito, i processi di “sputtering” reattivo oggi più utilizzati per la realizzazione di “coating” solari sono quelli che fanno uso di ossigeno come gas reattivo e, di conseguenza, producono matrici ceramiche (del “Cermet”) del tipo ossidi metallici. Nel processare un “target” metallico in ambiente reattivo contenente ossigeno, il “target” va incontro al fenomeno di avvelenamento
10 (ossidazione della superficie del “target”) con conseguente presenza del fenomeno di isteresi che produce instabilità e scarsa riproducibilità di processo. Questo fenomeno è generalmente controllato con sistemi a “feed-back” del tipo PEM (“Plasma Emission Monitoring”) o del tipo CVM (“Cathode Voltage Monitoring”), entrambi in grado di gestire con accuratezza la quantità di gas
15 reattivo in camera di processo ed evitare l’avvelenamento e l’isteresi.

Per la fabbricazione di un materiale composito “Cermet” ottenuto dallo “sputtering” contemporaneo di due “target” metallici in ambiente reattivo (ossidante), al fine di assicurare stabilità e riproducibilità del processo e del materiale prodotto, sarebbe necessario evitare avvelenamento ed isteresi su
20 entrambi i target metallici. Tuttavia, come noto, un sistema a “feed-back” è in grado di controllare lo stato di uno solo dei due “target”; pertanto lo stato di uno dei due “target” resta fuori controllo con evidenti problemi sulla riproducibilità del processo e quindi delle caratteristiche chimico fisiche del “Cermet” prodotto.

Per meglio comprendere i suddetti problemi relativi ai “Cermet” attualmente in
25 uso riportiamo qui di seguito un esempio relativo ad un “Cermet” largamente utilizzato per impiego in “coating” solare operante ad alta temperatura Mo- Al_2O_3 .

Nel caso del materiale composito Mo- Al_2O_3 (ottenuto per processo di co-
“sputtering” a partire da 2 “target” metallici (Al e Mo) utilizzando una miscela
30 Ar+O₂ come gas di “sputtering”) entrambi i “target” metallici tendono ad “avvelenarsi” e dar luogo ad isteresi ed instabilità del processo. In questo caso,

generalmente si mette sotto controllo con sistema a “feed-back” il “target” di Al e si cerca di limitare il più possibile la presenza di alta concentrazione di ossigeno nelle vicinanze del “target” di Mo, sfruttando anche la minore reattività di questo metallo in ambiente ossidante.

- 5 Tuttavia, per quante precauzioni possano essere adottate a livello tecnologico sull'impianto di “sputtering” e sul processo reattivo di “co-sputtering”, è inevitabile che nella fabbricazione del “Cermet” del tipo $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ si formi anche una certa quantità di ossido di molibdeno MoO_3 sia di fase α che di fase β . Pertanto, il “Cermet” realmente ottenuto in questo tipo di processo è più
- 10 verosimilmente un composito del tipo $\text{Mo-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ che non ha la stessa stabilità chimica ad alta temperatura del “Cermet” “puro” $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$.

In considerazione delle osservazioni sopra riportate con riferimento alle specifiche tecniche del materiale (fabbricabilità, alta produttività, basso costo, ottenimento in forma “graded” o “multistrato” del “Cermet”, andamento

15 appropriato dello spettro di assorbimento ottico, alta stabilità termica, CTE non troppo basso), ed avendo illustrato i motivi per i quali è conveniente operare in regime di “sputtering” reattivo, nonché la presenza di una serie di limitazioni ad operare con ossigeno si è reso necessario ideare e sperimentare nuovi materiali di tipo “Cermet”.

- 20 In particolare, sono stati ideati e realizzati “Cermet” del tipo $\text{M}_y\text{N}_z\text{-AlN}$, dove M_yN_z è il componente metallico ed AlN è la matrice ceramica del materiale composito. Con M vengono indicati i metalli di transizione, in particolare i metalli di transizione i cui nitruri hanno prevalente comportamento metallico ed in particolare W e Mo ed, in subordine, Ti e Zr.

- 25 Come sarà meglio illustrato nel seguito, secondo una forma di realizzazione dell'invenzione, la fabbricazione del materiale composito otticamente assorbente (“Cermet”) del tipo $\text{M}_y\text{N}_z\text{-AlN}$ viene condotta con un processo di “co-sputtering” reattivo a partire da due “target” metallici (M e Al) ed utilizzando un gas di “sputtering” comprendente azoto N_2 , e preferibilmente un gas
- 30 comprendente una miscela Ar+N_2 .

Nella fabbricazione del “Cermet” (ad esempio di tipo “graded”) $\text{M}_y\text{N}_z\text{-AlN}$, il

materiale AlN (matrice del "Cermet") viene prodotto a potenza di catodo costante ed a condizioni di flusso di azoto che determinano il massimo "rate" di deposito compatibile con un AlN sub-stechiometrico altamente trasparente. Questo flusso di azoto non è un parametro prefissato del procedimento ma il suo valore è determinato e gestito con un sistema a "feed-back", che può essere ad esempio del tipo PEM ("Plasma Emission Monitoring") o del tipo CVM ("Cathode Voltage Monitoring"), in grado di gestire con accuratezza la quantità di gas reattivo in camera di processo.

Attraverso queste tecnologie è possibile mantenere l'apporto di azoto al "target" di alluminio in continuo difetto evitando così ogni fenomeno di avvelenamento o isteresi sul target metallico.

Allo stesso tempo, il materiale M_yN_z disperso dentro il "Cermet" è prodotto variando la potenza di catodo (con un valore di potenza in decremento in maniera progressiva o scalata) al fine di ottenere un materiale "Cermet" del tipo "graded" o "multistrato" con alto contenuto metallico all'inizio e basso contenuto metallico alla fine del procedimento.

Nel fare ciò, se non si assumono specifici accorgimenti relativi al procedimento di formazione del "Cermet", si avrà una componente metallica M_yN_z del "Cermet" depositata, che all'inizio del processo risulterà poco nitrurata rispetto a quella depositata alla fine del processo.

Infatti, una condizione essenziale del procedimento di formazione del "Cermet" del tipo "graded" o "multistrato", è che il flusso di N_2 non possa essere variato per non incidere sulla qualità dell'AlN. Questo implica lo svantaggio che man mano che si procede con la deposizione dello strato "Cermet", abbassando la potenza di catodo del materiale M e del suo "rate" di "sputtering", si inseriranno nella matrice AlN del "Cermet" particelle di nitrato di metallo in cui il metallo sarà progressivamente in difetto rispetto all'azoto (metallo sempre più nitrurato).

Tale fenomeno risulta particolarmente importante in quanto il livello di nitrurazione del materiale metallico determina fortemente le proprietà di stabilità chimica e strutturale della componente a comportamento metallico del

“Cermet”.

Infatti, materiali M_yN_z instabili ad alta temperatura determinano la formazione di “Cermet” M_yN_z -AlN anch’essi termicamente instabili. Dunque, “coating” solari comprendenti materiali “Cermet” M_yN_z -AlN risulteranno anch’essi instabili alle
5 alte temperature.

In effetti, come riportato nella letteratura scientifica, materiali M_yN_z sufficientemente nitrurati con una struttura ad esempio del tipo M_2N sono molto stabili anche ad alta temperatura laddove materiali M_yN_z scarsamente nitrurati, in seguito ad “annealing” sopra i 500°C , danno luogo per dismutazione ad un
10 materiale misto del tipo nitruro + metallo (M_2N+M). Allo stesso tempo materiali M_yN_z eccessivamente nitrurati, in seguito ad “annealing” sopra i 500°C , danno luogo a raggiustamenti della struttura cristallina con rilascio di azoto.

In definitiva, solo per valori di nitrurazione abbastanza ma non eccessivamente spinti il materiale M_yN_z ottenuto per “sputtering” reattivo può essere considerato
15 sufficientemente affidabile dal punto di vista della stabilità termica e, di conseguenza, introdotto nella matrice AlN può dar luogo a materiali “Cermet” stabili ad alta temperatura.

In considerazione di tale problema di instabilità, l’invenzione prevede una immissione localizzata di N_2 , oltre che in vicinanza del “target” di Al, anche in
20 prossimità del “target” del materiale M. Tale immissione localizzata di N_2 in prossimità del “target” M deve essere opportunamente calcolata in modo tale da ottenere nitrurazioni non troppo spinte del materiale M_yN_z , vale a dire quanto più vicine possibile al valore stechiometrico, per tutte le potenze necessarie alla fabbricazione di un “Cermet” “graded” o “multistrato” e tali da includere (nel
25 “Cermet” prodotto) nano-particelle di M_2N stechiometrico e stabile.

Come ulteriormente illustrato in seguito, tale immissione di N_2 localizzato in prossimità del “target” del materiale M non deve alterare il decorso del processo di “sputtering” del materiale AlN condotto in “regime di transizione” e gestito con un sistema a “feed-back”.

Riflettore metallico IR

I metalli generalmente utilizzati in qualità di riflettori nell'infrarosso sono: Mo, W, Ag, Cu, Au, ecc.

5 Per ciascuno dei metalli su elencati, al fine di deciderne l'utilizzabilità come strato di materiale metallico riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso di un materiale multistrato di rivestimento per impiego in impianti solari, è opportuno analizzarne accuratamente alcune caratteristiche quali:

- a. riflettanza spettrale nell'intervallo 1 – 25 μm ;
- b. stabilità strutturale sotto vuoto alla temperatura di esercizio di un
10 elemento ricevitore quale ad esempio un tubo ricevitore;
- c. stabilità fisico-chimica, alla temperatura di esercizio del tubo ricevitore, in ambiente contenente un gas ossidante e verifica della formazione di ossidi volatili alle alte temperature;
- d. proprietà di adesione primariamente su acciaio o, in alternativa, su altro
15 tipo di materiale che realizza l'elemento ricevitore sul quale il materiale di rivestimento deve essere applicato;
- e. coefficiente di diffusione elementale ad alta temperatura del materiale metallico riflettente all'interno di quei materiali ceramici tipici della matrice dei "Cermet";
- f. capacità di comportarsi da strato barriera per fenomeni di diffusione di
20 elementi migranti dall'acciaio o da altro tipo di materiale che realizza l'elemento ricevitore sul quale il materiale di rivestimento deve essere applicato.

Per quanto riguarda in particolare Mo, W, Ag, Cu e Au risulta che:

- a. riflettanza nell'infrarosso: Au, Ag e lo stesso Cu sono i metalli che
25 offrono le migliori prestazioni spettrali in quanto hanno valori di riflettanza molto alti anche nel vicino infrarosso (intervallo 1 – 4 μm), ciò consente un "cutoff" ottico a risalita molto ripida nel passaggio dalla zona di assorbanza solare a quella di emittanza termica, tale comportamento

influisce sul materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo mantenendo bassi i valori di emissività anche in presenza di alte temperature;

- 5 b. stabilità strutturale sotto vuoto ad alta temperatura: tutti i metalli elencati mostrano una buona affidabilità con una preferenza per W e Mo;
- c. stabilità fisico-chimica in ambiente ossidante: Au e Ag sono i più stabili, mentre il Mo forma ossidi volatili a $T > 350^{\circ}\text{C}$ e il W forma ossidi volatili a $T > 470^{\circ}\text{C}$.
- 10 d. proprietà di adesione su acciaio: il Mo ha proprietà di adesione molto buone e il W abbastanza buone, mentre Au, Ag e Cu presentano proprietà di adesione molto scadenti (adesione che può essere migliorata interponendo tra l'acciaio ed il metallo uno strato opportuno a forti caratteristiche adesive);
- 15 e. proprietà di diffusione ad alta temperatura: Ag, Cu ed Au mostrano alti coefficienti di diffusione laddove il Mo e soprattutto il W hanno coefficienti di diffusione bassissimi, conferendo, alla temperatura operativa e per tempi lunghi, stabilità al sovrastante strato "Cermet";
- 20 f. effetto barriera sull'acciaio: il Mo e soprattutto il W sono materiali estremamente efficaci e adatti a comportarsi da strato barriera per fenomeni di diffusione di elementi migranti dall'acciaio.

Dall'analisi fin qui condotta risulta evidente che nella scelta del materiale metallico riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso (qui di seguito indicato anche come riflettore metallico IR) è necessario trovare un opportuno compromesso tra tutte le proprietà e quindi i diversi comportamenti su elencati.

25 In particolare, la scelta del materiale da utilizzare come riflettore sarà determinata tra le altre cose dalla temperatura alla quale è soggetto il materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo durante il suo impiego.

Per impiego in impianti solari operanti ad alta temperatura (cioè fino a 550°C), il W risulta essere il materiale più affidabile ed, in subordine, il Mo. In questo

30 caso secondo una forma di realizzazione dell'invenzione, è necessario

realizzare lo strato di materiale metallico riflettente con una struttura cristallina (del W e del Mo) avente la migliore riflettanza nell'infrarosso, e cioè con una struttura cristallina di fase α . Tale struttura, come verrà meglio illustrato nel seguito è favorita da un processo di realizzazione che prevede: i) vuoto base in camera di "sputtering" molto buono ($< 10^{-7}$ mbar) con bassissimo residuo di CO₂ ed H₂O; ii) substrato (ad esempio tubo di acciaio) ad alto grado di pulizia e preriscaldato prima del processo di "sputtering"; iii) deposizione preliminare sul substrato ad esempio di acciaio di uno strato ceramico o composito del tipo "Cermet" (questo passaggio in forme di realizzazione alternative non è presente); iv) processo di "sputtering" ad alto impatto energetico (alta potenza di catodo, sufficientemente bassa pressione in camera, BIAS applicato sul substrato).

Per impiego in impianti solari operanti a temperature medio basse ($< 450^{\circ}\text{C}$) e nell'ipotesi di perseguire più alte prestazioni (emissività molto bassa ad alta temperatura), è da prendere in considerazione l'utilizzo dell'Ag e, con qualche cautela/accorgimento, anche del Cu. Tuttavia entrambi questi metalli possono essere utilizzati solo a condizione di migliorare opportunamente la loro adesione sull'acciaio (o altro materiale che costituisce il substrato) con l'interposizione di uno strato di adattamento adesivo ed a effetto barriera, che è anch'esso oggetto di una forma di realizzazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo secondo l'invenzione.

Strato adattativo adesivo

Tale strato può essere del tipo W oppure del tipo Mo oppure del tipo Ti oppure del tipo Zr oppure del tipo AlN oppure del tipo W+ AlN oppure del tipo Mo+ AlN oppure del tipo Ti+ AlN oppure del tipo Zr+ AlN oppure del tipo cermet W_xN-AlN oppure del tipo cermet Mo_xN-AlN oppure del tipo TiN_x oppure del tipo ZrN_x oppure del tipo Al₂O₃ oppure del tipo W+Al₂O₃ oppure Mo+Al₂O₃.

Nel caso di utilizzo di Ag o Cu come riflettore metallico IR tale strato è preferibilmente del tipo W oppure del tipo Mo a crescita preferenziale lungo l'asse c tale da favorire la crescita su di esso di Ag o Cu con orientazione preferenziale (111).

Riassumendo, con riferimento al riflettore IR e secondo una forma di realizzazione preferita dell'invenzione il materiale più indicato per impiego in un materiale multistrato di rivestimento solare operante ad alta temperatura (fino a 550°C) è il W ed, in subordine, il Mo, con la possibilità, come verrà meglio
5 illustrato nel seguito, di trattare opportunamente il substrato dell'elemento ricevitore (riscaldamento, plasma "etching", strato "preliminare" ceramico o "Cermet") ed operando per la realizzazione del riflettore IR con un processo di "sputtering" ad alto impatto energetico.

Viceversa, con riferimento al riflettore IR e secondo una forma di realizzazione
10 preferita dell'invenzione il materiale più indicato per impiego in un materiale multistrato di rivestimento solare operante a bassa-media temperatura (<450°C preferibilmente 400°C) è l'Ag ed, in subordine, il Cu, previa deposizione di un opportuno strato di adattamento adesivo sottostante e, come verrà meglio illustrato in seguito, sovrastante lo strato del riflettore IR.

15

Interfaccia W(Mo)/CERMET

Articoli di letteratura e soprattutto riscontri sperimentali effettuati durante la realizzazione dell'invenzione, mostrano presenza di reattività chimica ad alta temperatura tra lo strato metallico riflettente realizzato ad esempio con il W o il
20 Mo e la matrice ceramica AlN del materiale composito tipo "Cermet".

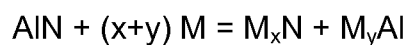
In particolare, materiali quali W e Mo con strutture abbastanza aperte a "fourfold symmetry" danno luogo ad alta reattività nei confronti dell'azoto (presente nella matrice ceramica costituita da nitrato di alluminio AlN e realizzata secondo l'invenzione con un procedimento di "co-sputtering" reattivo
25 in atmosfera contenente azoto) laddove strutture abbastanza impacchettate a "threefold symmetry" danno luogo a bassa reattività.

Un ulteriore fattore importante che influisce sul livello di reattività tra W o Mo ed AlN è rappresentato dal tipo di processo con cui viene prodotta la matrice ceramica di AlN. In generale, la reattività dell'AlN è particolarmente alta quando
30 esso viene prodotto per "sputtering" reattivo in gas particolarmente ricco di azoto (in condizione di avvelenamento del "target" Al con formazione di AlN del

tipo "super-stechiometrico"). Pertanto, nel caso di una forma di realizzazione del materiale multistrato di rivestimento della presente invenzione in cui lo strato di "Cermet" ($M_yN_z\text{-AlN}$, dove M è ad esempio W o Mo) è direttamente depositato sul riflettore metallico IR (di W o Mo) in presenza di alte temperature
5 possono avvenire reazioni chimiche che provocano un degrado dell'interfaccia AlN-W (o Mo). In altre parole, la deposizione di uno strato "Cermet" secondo l'invenzione ($W_yN\text{-AlN}$ o $Mo_yN\text{-AlN}$) direttamente sul riflettore metallico IR (di W ovvero Mo) può comportare un interfaccia dove AlN e W (Mo) risulterebbero in intimo contatto con possibile reazione chimica ad alta temperatura (degrado
10 dell'interfaccia).

Dalla sperimentazione è risultato che per temperature inferiori a 450 °C la reazione, all'interfaccia, è talmente lenta che risulta difficile da osservare, motivo per cui un impiego di una struttura strato "Cermet"- riflettore metallico IR ("Cermet"/M dove M è metallo) come sopra descritta a temperature non troppo
15 elevate non comporta problemi di instabilità. Questo è il caso di materiali multistrato di rivestimento spettralmente selettivi per impiego su tubi ricevitori operanti con fluidi di scambio (olio diatermico) a media-bassa temperatura (400 °C).

Diversamente, è stato verificato che a temperature medio alte (> 450 °C) la
20 reazione tra AlN e W o Mo all'interfaccia "Cermet"/M, laddove il metallo abbia una struttura abbastanza aperta ed l'AlN sia stato prodotto in gas particolarmente ricco di azoto, è apprezzabile ed è del tipo:



Allo stesso tempo abbiamo verificato che, mantenendo il materiale multistrato
25 di rivestimento ad alta temperatura (570°C), la reazione su descritta non satura ma produce un degrado progressivo dell'interfaccia "Cermet"/M, degrado che si manifesta in un progressivo peggioramento della riflettività del riflettore metallico IR e, di conseguenza, dell'emissività del materiale multistrato di rivestimento. Questo significa che, per un impiego su tubi ricevitori operanti con
30 fluidi di scambio (sali fusi) ad alta temperatura (550°C), l'interfaccia tra uno strato "Cermet" ($W_yN\text{-AlN}$ o $Mo_yN\text{-AlN}$) prodotto con saturazione di N_2 sul

“target” Al ed il riflettore metallico IR di W o Mo (con struttura a “fourfold symmetry”) è da escludere laddove si voglia evitare instabilità e degrado delle prestazioni del materiale multistrato di rivestimento.

Per i motivi sopra esposti, per la realizzazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo in grado di operare ad alta temperatura (550°C) secondo una forma di realizzazione dell’invenzione è previsto di depositare ed utilizzare strati metallici riflettenti ad esempio di W o Mo a struttura abbastanza impacchettata (“threefold symmetry”) tramite processi di “sputtering” altamente energetici (alta potenza di catodo, bassa pressione, BIAS) compatibilmente con la stabilità termo-meccanica di tale strato con il substrato di acciaio (o altri materiali). Infatti, strati di materiali metallici riflettenti (W o Mo) a struttura eccessivamente impacchettata mostrano alto stress intrinseco di tipo compressivo con seri problemi di adesione e di stabilità termo-meccanica in ciclaggio di temperatura. Quanto detto comporta la ricerca di un compromesso tra la necessità di ottenere strutture ad alto fattore di impacchettamento (abbassamento della reattività del metallo) e la necessità di non raggiungere valori di impacchettamento eccessivi con conseguente creazione di stress compressivo che compromette l’adesione sul substrato.

Sempre per i motivi sopra esposti, per la realizzazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo in grado di operare ad alta temperatura (550°C) secondo una forma di realizzazione dell’invenzione, è previsto di depositare direttamente sul metallo (W o Mo) lo strato “graded” di “Cermet” (W_yN-AIN ovvero Mo_yN-AIN) in un ambiente di gas di processo tale che il “target” di Al lavori in regime di transizione (controllo PEM o CVM) al fine di produrre un “Cermet” con la matrice AIN sub-stechiometrica, in quanto è stato verificato che la matrice AIN sub-stechiometrica presenta bassa reattività nei confronti dello strato metallico (W o Mo).

Strato barriera

Secondo una variante dell’invenzione il materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo prevede uno strato barriera interposto tra lo strato di materiale metallico riflettente e lo strato di materiale composito otticamente

assorbente di tipo "Cermet".

Questo strato barriera è stato oggetto di sperimentazione e deve essere:

- stabile e chimicamente inerte nei confronti del W (ovvero Mo) anche a temperature molto alte (fino a 600°C);
- 5 ● trasparente nella regione spettrale IR e sufficientemente sottile (5-50 nm), al fine di non compromettere il comportamento ottico complessivo dell'intero materiale multistrato di rivestimento;
- sufficientemente compatto a copertura conformale della superficie dello strato metallico riflettente (per esempio di W o Mo), al fine di eliminare
10 completamente l'"intimo" contatto tra lo strato metallico riflettente e lo strato "Cermet" (che durante il procedimento di realizzazione del materiale multistrato è depositato dopo lo strato barriera);
- con buone proprietà di blocco di processi di diffusione;
- termo-meccanicamente adattabile allo strato inferiore (metallico,
15 preferibilmente di W ovvero Mo) e superiore ("Cermet").

In base alle specifiche su esposte secondo una forma di realizzazione della presente invenzione lo strato barriera è realizzato con materiale tipo "Cermet" del tipo $W_xN-AIN_yO_z$ o del tipo $Mo_xN-AIN_yO_z$ ad alto contenuto metallico. Come
20 si vedrà meglio in seguito, lo strato barriera è prodotto con tecnica di "co-sputtering" utilizzando un "target" metallico preferibilmente di W (o Mo) ed uno di Al con azoto immesso in vicinanza di entrambi i "target" ed ossigeno immesso in vicinanza del solo "target" di Al. Tale strato deve essere caratterizzato da una matrice ceramica (AIN_yO_z) con un rapporto z/y
25 mediamente basso, compreso tra 0.1 e 0.4, tale da assicurare una bassa reattività allo strato $W_xN-AIN_yO_z$ (o $Mo_xN-AIN_yO_z$) nei confronti del metallo sottostante (W ovvero Mo).

In conclusione, secondo una forma di realizzazione dell'invenzione, al fine di produrre materiali multistrato di rivestimento spettralmente selettivi a base di
30 "Cermet" "graded" del tipo M_yN_z-AIN (preferibilmente W_yN_z-AIN o Mo_yN_z-AIN)

chimicamente stabili nel tempo ad alta temperatura, è possibile interporre tra questo strato "Cermet" e lo strato metallico riflettente (preferibilmente di W o Mo) un sottile strato ad effetto barriera del tipo "Cermet" $W_xN-AIN_yO_z$ o $Mo_xN-AIN_yO_z$.

5

* * *

Con riferimento inizialmente alla Figura 1 un materiale composito 1 otticamente selettivo del tipo "Cermet" a doppio nitruro è rappresentato a titolo esemplificativo come inserito in un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo.

- 10 Come già descritto in precedenza il materiale composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" a doppio nitruro consistente essenzialmente in una matrice ceramica ed una componente nano-dispersa al suo interno a comportamento metallico. Secondo l'invenzione la matrice ceramica è nitruro di alluminio o di silicio (preferibilmente AlN_x) in cui il rapporto tra l'alluminio (Al) o
- 15 silicio (Si) e l'azoto (N) è sub-stechiometrico e la componente a comportamento metallico è un nitruro del tipo M_yN_z in cui M è un metallo di transizione e il rapporto tra M ed N è stechiometrico. In particolare, nel Cermet detto rapporto tra M ed N è tale da essere presente essenzialmente la fase M_2N .

Secondo una forma di realizzazione la matrice ceramica si compone di:

- 20 - un nitruro di alluminio AlN_x con x compreso in un intervallo $0,90 \leq x < 1,00$ ed in particolare è 0,95; o
- un nitruro di silicio Si_3N_{4-k} in cui $k > 0$.

- Per quanto detto precedentemente con riferimento alle considerazioni e prove originali dello strato assorbitore il metallo di transizione M che forma la
- 25 componente a comportamento metallico del materiale tipo "Cermet" è scelto in un gruppo comprendente: W, Mo, Ti, Zr. ed in particolare è preferibilmente W o Mo.

- In particolare, il materiale composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" a "gradiente" o "multistrato" in cui la componente a comportamento metallico è
- 30 distribuita nella matrice ceramica rispettivamente secondo un gradiente oppure

secondo un andamento a gradino.

Con riferimento alla Figura 1 l'invenzione si riferisce inoltre ad un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari in particolare impianti solari termodinamici operanti preferibilmente a
5 temperature medio alte (fino a 550°C).

Il materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo comprendente almeno uno strato di materiale composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" 1 sopra descritto.

In particolare secondo la forma di realizzazione rappresentata in Figura 1, il
10 materiale multistrato di rivestimento comprendente un ulteriore strato di materiale metallico 2 riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso sottostante detto strato di materiale "Cermet" 1 ed un ulteriore strato di materiale antiriflesso 3 alla radiazione solare, sovrastante detto strato di materiale "Cermet" 1.

15 In particolare, lo strato di materiale "Cermet" presenta uno spessore compreso nell'intervallo 0,05-0,15 μm circa.

Per quanto illustrato sopra con riferimento al riflettore metallico IR, lo strato di materiale metallico 2 è selezionato in un gruppo comprendente W, Mo, Ag, Cu, Au in particolare per le loro caratteristiche W o Mo sono preferiti.

20 Il materiale metallico 2 in particolare quando comprendente W o Mo presenta una struttura cristallina di fase α ad alta compattezza del tipo "threefold" (alta riflettività).

Lo strato di materiale metallico 2 presenta preferibilmente uno spessore compreso nell'intervallo 0,06-0,60 μm circa.

25 Sempre con riferimento alla Figura 1 il materiale antiriflesso 3 è nitrato di alluminio (AlN) oppure Al_2O_3 , oppure SiO_2 e/o presenta preferibilmente uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm .

Con riferimento alla Figura 3 secondo una forma di realizzazione alternativa, il materiale multistrato di rivestimento comprendente un ulteriore strato adattativo
30 adesivo 4 sottostante a detto strato di materiale metallico 2 che ha lo scopo di

aumentare l'aderenza dello strato metallico 2 su un substrato al quale il materiale di rivestimento viene applicato e ha l'ulteriore scopo di favorire la crescita di uno strato metallico riflettente del tipo W o Mo di fase α ad alta riflettività nell'infrarosso e ad alta compattezza del tipo "threefold".

- 5 Lo strato adattativo adesivo 4 presenta uno spessore preferibilmente compreso nell'intervallo 0,02-0,12 μm circa e/o comprende uno o più elementi del gruppo formato da: 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. Preferibilmente esso è del tipo Mo, W, Ti, Al_2O_3 , Mo+ Al_2O_3 quando ha la funzione di strato adesivo per
10 riflettore metallico IR del tipo Ag o Cu; mentre esso è preferibilmente tipo WN_x -AlN, MoN_x -AlN, Al_2O_3 , W+ Al_2O_3 , Mo+ Al_2O_3 , quando ha la funzione di strato adattativo favorente la crescita di fase α per riflettore metallico IR del tipo W o Mo.

- Con riferimento alla Figura 4 secondo una ulteriore forma di realizzazione
15 alternativa, il materiale multistrato di rivestimento comprendente un ulteriore strato barriera 5 di interposizione tra lo strato di materiale metallico riflettente 2 e lo strato di materiale "Cermet" 1 atto ad impedire fenomeni di diffusione e/o reazione chimica tra questi ultimi due strati.

- Lo strato barriera 5 presenta uno spessore preferibilmente compreso
20 nell'intervallo 0,005-0,05 μm circa e è un materiale "Cermet" del tipo: W_xN - AlN_yO_z o Mo_xN - Al_yNO_z . Come abbiamo detto in precedenza discutendo dello strato barriera esso è un materiale tipo "Cermet" ad alto contenuto metallico con una percentuale del 30%-50% della componente a comportamento metallico (W_xN o Mo_xN) rispetto alla componente ceramica AlN_yO_z . Inoltre esso
25 presenta un rapporto z/y di W_xN - AlN_yO_z o Mo_xN - Al_yNO_z compreso preferibilmente nell'intervallo 0,1-0,4 circa.

- Sempre secondo una forma di realizzazione dell'invenzione lo strato di materiale tipo "Cermet" 1 è a "gradiente" o "multistrato" e la componente metallica dello strato di materiale "Cermet" 1 decresce dall'interfaccia più
30 interna, tra strato "Cermet" e strato metallico oppure tra strato "Cermet" e strato barriera a quella più esterna tra strato "Cermet" e strato materiale antiriflesso

secondo un andamento rispettivamente a gradiente o a gradino.

Con riferimento alle figure 2, 3 e 4 il materiale multistrato di rivestimento comprendente un ulteriore secondo strato di materiale antiriflesso 6 sovrastante il primo strato di materiale antiriflesso 3.

- 5 Il secondo strato di materiale antiriflesso 6 presenta preferibilmente uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm circa (come lo strato sottostante) ed è, sempre preferibilmente, SiO_2 o Al_2O_3 .

Dalla presente descrizione dettagliata di alcuni esempi di realizzazione dei materiali oggetto della presente invenzione appare chiaro che gli strati
10 aggiuntivi sopra elencati, strato adattativo adesivo 4, strato barriera 5 e secondo strato di materiale antiriflesso 6, che compongono il materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo possono essere tutti e tre presenti a formare un materiale multistrato a 6 strati; oppure possono essere presenti solo due secondo una combinazione qualsiasi (strato adattativo
15 adesivo 4 e strato barriera 5; strato barriera 5 e secondo strato di materiale antiriflesso 6; strato adattativo adesivo 4 e secondo strato di materiale antiriflesso 6) a formare un materiale multistrato a cinque strati; oppure possono essere, ciascuno, singolarmente presente a formare un materiale multistrato a quattro strati.

- 20 Nella configurazione che prevede un solo strato antiriflesso, lo strato AlN può anche essere, come si è detto, in alternativa SiO_2 o Al_2O_3 . Viceversa, nella configurazione con 2 strati antiriflesso, la sequenza deve essere AlN (primo strato) + SiO_2 o Al_2O_3 (secondo strato).

Con riferimento alla Figura 5, il materiale multistrato di rivestimento secondo la
25 forma di realizzazione a 4 strati comprendente uno strato di W in qualità di riflettore metallico IR, uno strato di materiale "Cermet" $\text{W}_2\text{N-AlN}_x$ di tipo "graded", uno strato di AlN in qualità di primo strato antiriflesso ed uno strato di SiO_2 in qualità di secondo strato antiriflesso, e presenta a temperature di esercizio di 550°C circa, un assorbanza α maggiore di 0,95 e un emissività ϵ_h
30 minore di 0,14.

A seguire sarà illustrato prima il procedimento di preparazione del materiale

composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" e quindi il procedimento di preparazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari in particolare termodinamici.

Il procedimento di preparazione del materiale composito otticamente selettivo del tipo "Cermet" a doppio nitrato è basato, come illustrato precedentemente (sezione: strato assorbitore "Cermet"), sulla tecnologia di "co-sputtering" reattivo in atmosfera contenente azoto a doppio "target" metallico, (i) M, e (ii) Al o Si. Secondo l'invenzione, il flusso di azoto è fornito indipendente per ciascun "target" metallico (M, Al o Si) e il procedimento comprende le fasi sostanzialmente concomitanti di:

- deposizione di nitrato di alluminio o di silicio prodotto dal "target" Al o Si, operando a tensione di catodo costante e a flusso di azoto mantenuto in difetto tale da ottenere AlN_x o Si_3N_{4-k} in rapporto sub stechiometrico;
- deposizione di M_yN_z prodotto dal "target" M operando a potenza di catodo e a flusso di azoto decrescenti ed in rapporto tale da ottenere M_yN_z in rapporto stechiometrico, cioè tale da ottenere preferenzialmente la fase M_2N .

Sempre secondo l'invenzione detto flusso di azoto al "target" Al è monitorato e variato attraverso un sistema "feed-back" in modo tale da mantenere il rapporto Al e N sub-stechimetrico durante l'intero processo.

In particolare il sistema di "feed-back" è preferibilmente del tipo "PEM" ("Plasma Emission Monitoring") o "CVM" ("Cathode Voltage Monitoring").

L'atmosfera contenente azoto entro cui avviene il processo di "sputtering" comprende preferibilmente una miscela $Ar+N_2$.

Il procedimento deve prevedere la realizzazione di un materiale composito tipo "Cermet" come precedentemente definito, pertanto il "target" metallico M è un metallo di transizione M preferibilmente scelto in un gruppo comprendente W, Mo, Ti e Zr e ancora più preferibilmente esso è W o Mo.

Secondo forme di realizzazione dell'invenzione del procedimento la fase di deposizione del nitrato di alluminio o di silicio prodotto dal "target" Al o Si, effettuata operando a tensione di catodo costante e a flusso di azoto

mantenuto in difetto, è tale da ottenere AlN_x oppure Si_3N_{4-k} in rapporto stechiometrico con x di AlN_x compreso in un intervallo $0,90 \leq x < 1,00$ e k di Si_3N_{4-k} maggiore di zero $K > 0$. In particolare x di AlN_x è preferibilmente pari a 0,95.

- 5 A seguire è riportato il procedimento di preparazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari in particolare termodinamici.

In particolare esso prevede tutti i passaggi fino ad ora elencati con riferimento alla realizzazione del materiale composito otticamente assorbente del tipo
10 "Cermet".

Con riferimento alla forma di realizzazione di Figura 1 il procedimento comprendente inoltre in sequenza temporale:

- una prima fase di deposizione di uno strato di materiale metallico 2 riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso;
- 15 - una seconda fase di deposizione di un "Cermet" 1 a doppio nitruro attraverso detto procedimento di preparazione del materiale composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" a doppio nitruro sopra descritto; ed
- una terza fase di deposizione di un primo materiale antiriflesso 3 alla
20 radiazione solare.

Secondo una forma di realizzazione dell'invenzione la fase di deposizione dello strato di materiale metallico 2 è effettuata in modo da ottenere una fase cristallina α del materiale metallico che, come descritto in precedenza, consente di ottenere una maggiore riflettività dello strato.

- 25 In particolare, il procedimento è condotto in modo da ottenete preferibilmente uno strato di materiale "Cermet" 1 con spessore compreso nell'intervallo 0,05-0,15 μm circa; e/o uno strato di materiale metallico 2 scelto in un gruppo comprendente W, Mo, Ag, Cu, Au e/o un materiale metallico 2 presentante una struttura cristallina di fase α ; e/o uno strato di materiale metallico 2 con
30 spessore compreso nell'intervallo 0,06-0,60 μm circa; e/o uno strato di

materiale antiriflesso 3 comprendente AlN; e/o uno strato di materiale antiriflesso 3 con spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm circa.

Con riferimento ad una ulteriore forma di realizzazione, il procedimento comprendente una fase preliminare, precedente alla prima fase di deposizione di uno strato di materiale metallico 2, di deposizione effettuata attraverso la
5 tecnica di "sputtering" di un ulteriore strato adattativo adesivo 4.

Come detto in precedenza lo strato adattativo adesivo 4 è realizzato preferibilmente con spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,12 μm circa; e/o comprende uno o più elementi del gruppo formato da: 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.
10

Con riferimento ad una ulteriore forma di realizzazione, il procedimento comprendente una ulteriore fase di deposizione, effettuata attraverso la tecnica di "co-sputtering" reattivo, di uno strato barriera 5 interposto tra lo strato di
15 materiale metallico 2 e lo strato di materiale "Cermet" 1 atto ad impedire fenomeni di diffusione e/o reazione chimica tra questi ultimi due strati.

Sempre come detto in precedenza lo strato barriera 5 è realizzato preferibilmente con spessore compreso nell'intervallo 0,005-0,05 μm circa; e/o è selezionato all'interno di un gruppo comprendente "Cermet": W_xN - AlN_yO_z e
20 Mo_xN - Al_yNO_z ; e/o il rapporto z/y è compreso nell'intervallo 0,1-0,4; e/o il "Cermet" è ad elevato contenuto metallico di W_xN o Mo_xN , e compreso in un intervallo percentuale del 30%-50% rispetto alla componente ceramica AlN_yO_z .

Con riferimento ad una ulteriore forma di realizzazione, il procedimento comprende una fase di deposizione, effettuata attraverso la tecnica di
25 "sputtering" reattivo, di un ulteriore secondo strato di materiale antiriflesso 6 sovrastante il primo materiale antiriflesso 3.

Ancora, come detto in precedenza il secondo strato di materiale antiriflesso 6 è SiO_2 o Al_2O_3 ; e/o è realizzato preferibilmente con uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm circa.

30 Con riferimento alla prima fase di deposizione dello strato di materiale metallico

2, essa è realizzata attraverso la tecnologia di “sputtering” operando ad alta densità di potenza di catodo e bassa pressione, mentre la terza fase di deposizione del primo materiale antiriflesso 3 è realizzata attraverso la tecnologia di “sputtering” reattivo.

- 5 In particolare, con riferimento alla fase di deposizione dello strato di materiale metallico 2, la densità di potenza di catodo è compresa tra 8 e 18 W/cm² circa e/o detta bassa pressione è compresa tra 0,6 e 6,0 µBar circa.

Sempre con riferimento alla fase di deposizione dello strato di materiale metallico 2 o ulteriore strato adattativo adesivo 4 il procedimento comprende le

10 ulteriori fasi preliminari di:

- realizzare una condizione di vuoto buono ($< 7 \cdot 10^{-7}$ mbar) in una camera operativa di “sputtering”;
- minimizzare i residui di CO₂ e/o H₂O sulla superficie di un substrato da rivestire;
- 15 - pulire e preriscaldare un substrato di deposizione.

In particolare, le su elencate fasi preliminari prevedono:

- un trattamento in plasma di Argon della superficie del substrato tramite tecnica “ION BEAM” ad una tensione di catodo compresa nell’intervallo 2 - 5 kV circa e ad una pressione compresa nell’intervallo 5 – 30 µbar circa; e/o
- 20 - un riscaldamento del substrato ad una temperatura compresa tra 100 e 300°C circa ed in vuoto con un valore di pressione compreso nell’intervallo $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ mbar circa.

L’invenzione riguarda inoltre elementi ricevitori di impianti solari, comprendenti
25 un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo secondo l’invenzione. In particolare, l’elemento ricevitore è preferibilmente un tubo ricevitore atto a contenere un fluido termovettore realizzato in acciaio o altro materiale opportuno allo scopo. Naturalmente i procedimenti sopra descritti sono utilizzati per applicare il materiale multistrato di rivestimento spettralmente
30 selettivo all’elemento ricevitore.

Pertanto, l'invenzione riguarda inoltre un procedimento di rivestimento per detto elemento ricevitore che comprende una o più fasi del procedimento sopra descritto di preparazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari.

- 5 Infine, sarà apprezzato il fatto che il materiale di rivestimento secondo l'invenzione è atto ad operare sia nel vuoto (fino alla temperatura di 570 °C) che in aria (fino alla temperatura di 450 °C). Questi limiti così alti di massima temperatura operativa sono una peculiarità esclusiva del rivestimento secondo l'invenzione, ben al di sopra di quelli relativi ai rivestimenti solari in commercio,
10 e sono attribuibili alla elevata stabilità chimico-strutturale dei materiali utilizzati, alla loro sequenza nella stratificazione costituente il rivestimento ed ai processi utilizzati per fabbricarli.

* * *

15

Esempi

Esempi di realizzazione del materiale multistrato dell'invenzione presentati a scopo esemplificativo e non limitativo.

- 20 Esempio 1: è stato realizzato il materiale illustrato in Figura 1

Strato	Materiale	Spessore
1- "Cermet"	nitrato di tungsteno-nitrato di alluminio	0.10 µm circa
2- metallico riflettente	tungsteno (fase α)	0.13 µm circa
3- antiriflesso	nitrato di alluminio	0.08 µm circa

Esempio 2 è stato realizzato il materiale illustrato in Figura 2

Strato	Materiale	Spessore
1- "Cermet"	nitrato di tungsteno-nitrato di alluminio	0.10 µm circa
2- metallico riflettente	tungsteno (fase α)	0.13 µm circa

3- antiriflesso	nitrato di alluminio	0.08 µm circa
6- 2°strato antiriflesso	SiO ₂	0.08 µm circa

Esempio 3 è stato realizzato il materiale illustrato in Figura 3

Strato	Materiale	Spessore
1- "Cermet"	nitrato di tungsteno- nitrato di alluminio	0.10 µm circa
2- metallico riflettente	tungsteno (fase α)	0.13 µm circa
3- antiriflesso	nitrato di alluminio	0.08 µm circa
6- 2°strato antiriflesso	SiO ₂	0.08 µm circa
4- adattativo adesivo	Al ₂ O ₃	0.06 µm circa

Esempio 4 è stato realizzato il materiale illustrato in Figura 4

5

Strato	Materiale	Spessore
1- "Cermet"	nitrato di tungsteno- nitrato di alluminio	0.10 µm circa
2- metallico riflettente	tungsteno (fase α)	0.13 µm circa
3- antiriflesso	nitrato di alluminio	0.08 µm circa
6- 2°strato antiriflesso	SiO ₂	0.08 µm circa
4- adattativo adesivo	Al ₂ O ₃	0.06 µm circa
5- barriera	W _x N-AlN _y O _z (0,1 ≤ z/y ≤ 0,4)	0.02 µm circa

In generale, in Figura 4 è mostrata una forma di realizzazione dell'invenzione con struttura composta di 6 strati sottili che prevede la seguente sequenza a partire da un substrato di acciaio o altro materiale (esempio tubo ricevitore per impianti termodinamici) non rappresentato in Figura sul quale il materiale multistrato è applicato:

10

- strato adattativo adesivo 4 (spessore compreso tra 0.02 e 0.12 µm) per favorire la crescita di uno strato metallico riflettente ad esempio di W (o Mo) di fase α ad alta riflettività nell'infrarosso, tale strato del tipo WN_x-AlN ovvero MoN_x-AlN ovvero Al₂O₃ ovvero W+Al₂O₃ ovvero Mo+Al₂O₃;
- strato metallico riflettente 2 preferibilmente di W o Mo (spessore da 0.06

15

e 0.60 μm) in qualità di riflettore IR;

- strato barriera 5 (spessore da 0.005 e 0.05 μm) del tipo "Cermet" preferibilmente $\text{W}_x\text{N-AlN}_y\text{O}_z$ ovvero $\text{Mo}_x\text{N-Al}_y\text{NO}_z$;
- strato di materiale "Cermet" 1 in qualità di assorbitore selettivo del tipo preferibilmente $\text{W}_y\text{N-AlN}$ ovvero $\text{Mo}_y\text{N-AlN}$ (spessore da 0.05 0.15 μm), in cui il contenuto della componente metallica diminuisce dal substrato verso lo strato antiriflesso;
- primo strato antiriflesso 3 (spessore da 0.02 a 0.15 μm) preferibilmente del tipo AlN;
- secondo strato antiriflesso (spessore da 0.02 a 0.15 μm) del tipo SiO_2 ovvero Al_2O_3 .

* * *

La presente invenzione è stata fin qui descritta con riferimento a forme preferite di realizzazione. È da intendersi che possano esistere altre forme di realizzazione che afferiscono al medesimo nucleo inventivo, come definito dall'ambito di protezione delle rivendicazioni qui di seguito riportate.

Infine, ogni elemento dell'invenzione può essere escluso dall'ambito della protezione nella misura in cui questo non altera la funzionalità dell'invenzione stessa.

RIVENDICAZIONI

1. Materiale composito otticamente selettivo del tipo "Cermet" a doppio nitruro consistente essenzialmente in una matrice ceramica ed una componente nano-dispersa al suo interno a comportamento metallico,
5 caratterizzato dal fatto che detta matrice ceramica è un nitruro di alluminio o di silicio in cui il rapporto tra Al o Si e N è sub-stechiometrico e detta componente a comportamento metallico è un nitruro del tipo M_yN_z in cui M è un metallo di transizione ed il rapporto tra M ed N è stechiometrico e, specificamente, tale da essere presente essenzialmente la fase M_2N .
- 10 2. Materiale secondo la rivendicazione 1, in cui la matrice ceramica è un nitruro di alluminio AlN_x con x compreso in un intervallo $0,90 \leq x < 1,00$ o un nitruro di silicio Si_3N_{4+k} con $k > 0$.
3. Materiale secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui x è pari a 0,95.
4. Materiale secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui
15 detto metallo di transizione M è scelto in un gruppo comprendente: W, Mo, Ti, Zr.
5. Materiale secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta componente a comportamento metallico è distribuita nella matrice ceramica secondo un gradiente oppure secondo un andamento a gradino e
20 tale da realizzare rispettivamente un materiale del tipo "Cermet" a "gradiente" o "multistrato".
6. Materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari, comprendente almeno uno strato di materiale composito del tipo "Cermet" (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5.
- 25 7. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione precedente, comprendente un ulteriore strato di materiale metallico (2) riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso sottostante detto strato di materiale "Cermet" (1) ed un ulteriore strato di materiale antiriflesso (3) alla radiazione solare, sovrastante detto strato di materiale "Cermet" (1).

8. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 6 o 7, in cui detto strato di materiale "Cermet" ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,05-0,15 μm circa.
9. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui detto strato di materiale metallico (2) è selezionato in un gruppo comprendente W, Mo, Ag, Cu, Au.
10. Materiale multistrato di rivestimento secondo una delle rivendicazioni dalla 7 alla 9, in cui detto strato di materiale metallico (2) è W o Mo.
11. Materiale multistrato di rivestimento secondo una delle rivendicazioni da 7 a 10, in cui detto materiale metallico (2) presenta una struttura cristallina di fase α ad alta compattezza del tipo "threefold".
12. Materiale di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 11, in cui detto strato di materiale metallico (2) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,06-0,60 μm circa.
13. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 12, in cui detto strato di materiale antiriflesso (3) è AlN oppure Al_2O_3 oppure SiO_2 .
14. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 13, in cui detto strato di materiale antiriflesso (3) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm .
15. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 14, comprendente un ulteriore strato adattativo adesivo (4) sottostante a detto strato di materiale metallico (2).
16. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detto strato adattativo adesivo (4) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,12 μm circa.
17. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 15 o 16, in cui detto strato adattativo adesivo (4) comprende uno o più elementi del gruppo formato da: 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 condizione che sia del

tipo Mo, W, Ti, Al_2O_3 , $\text{Mo}+\text{Al}_2\text{O}_3$ nel caso abbia la funzione di strato adesivo per detto strato di materiale metallico (2) del tipo Ag o Cu o Au, ovvero del tipo $\text{W}_x\text{N}-\text{AlN}$, $\text{Mo}_x\text{N}-\text{AlN}$, Al_2O_3 , $\text{W}+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}+\text{Al}_2\text{O}_3$, nel caso abbia la funzione di strato adattativo favorente la crescita di fase α per strato di materiale metallico (2) del tipo W o Mo.

18. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 17, comprendente un ulteriore strato barriera (5) di interposizione tra detto strato di materiale metallico (2) e detto strato di materiale "Cermet" (1) atto ad impedire fenomeni di diffusione e/o reazione chimica tra questi ultimi due strati.

19. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 18, in cui detta componente metallica di detto strato di materiale "Cermet" (1) decresce dall'interfaccia più interna, tra strato "Cermet" e strato metallico oppure tra strato "Cermet" e strato barriera a quella più esterna tra strato "Cermet" e strato materiale antiriflesso secondo un andamento a gradiente o a gradino in modo da formare uno strato di materiale "Cermet" rispettivamente a "gradiente" o "multistrato".

20. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 18 o 19, in cui detto strato barriera (5) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,005-0,05 μm circa.

21. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 18 a 20, in cui detto strato barriera (5) è un materiale "Cermet" del tipo: $\text{W}_x\text{N}-\text{AlN}_y\text{O}_z$ o $\text{Mo}_x\text{N}-\text{Al}_y\text{NO}_z$.

22. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione precedente, in cui il rapporto z/y di: $\text{W}_x\text{N}-\text{AlN}_y\text{O}_z$ o $\text{Mo}_x\text{N}-\text{Al}_y\text{NO}_z$ è compreso nell'intervallo 0,1-0,4 circa e/o il "Cermet" comprende una percentuale del 30%-50% della componente a comportamento metallico, W_xN o Mo_xN , rispetto alla componente ceramica AlN_yO_z .

23. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 22, comprendente un ulteriore secondo strato di materiale antiriflesso (6) sovrastante il primo strato di materiale antiriflesso (3).

24. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detto secondo strato di materiale antiriflesso (6) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm circa.

25. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 23 o 24,
5 in cui detto secondo strato di materiale antiriflesso (6) è SiO_2 o Al_2O_3 .

26. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 7 a 25, in cui, a temperature di esercizio di 550°C circa, l'assorbanza α è maggiore di 0,95 e l'emissività ϵ_h è minore di 0,14.

27. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 7, che
10 realizza un rivestimento spettralmente selettivo a film sottili per tubo ricevitore del tipo evacuato per impiego in impianti solari termodinamici ed operante sia a media temperatura (fino a 400°C) sia ad alta temperatura (fino a 550°C), rivestimento dove lo strato otticamente assorbente è un "multistrato" di materiale "Cermet" del tipo $\text{W}_y\text{N}_z\text{-AlN}_x$ ovvero $\text{Mo}_y\text{N}_z\text{-AlN}_x$, materiale fabbricato
15 con tecnica di "co-sputtering" reattivo a partire da un target Al e da un target W ovvero Mo, processo condotto in regime di transizione sotto controllo PEM (Plasma Emission Monitoring) ovvero CVM (Cathode Voltage Monitoring) per il solo target di Al, con immissione in prossimità del target di Al di una quantità di N_2 adeguata per l'ottenimento di un AlN ceramico sub-stechiometrico ad alta
20 trasparenza e ad alta velocità di crescita e con immissione in prossimità del target di W ovvero Mo di una quantità di N_2 adeguata per l'ottenimento della sola fase W_2N ovvero Mo_2N , fase molto stabile ad alta temperatura tale da rendere il materiale "Cermet" quanto più prossimo alla formulazione $\text{W}_2\text{N-AlN}_x$ ovvero $\text{Mo}_2\text{N-AlN}_x$ (con x compreso tra 0.90 e 1.00, preferibilmente 0.95) e,
25 quindi, materiale "Cermet" impiegabile almeno fino alla temperatura di 550°C .

28. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione precedente, presentante il "multistrato" di "Cermet" del tipo $\text{W}_2\text{N-AlN}_x$ ovvero $\text{Mo}_2\text{N-AlN}_x$, materiale fabbricato con tecnica di "co-sputtering" reattivo come descritto nella rivendicazione precedente, con la composizione che ha un
30 massimo contenuto metallico (W_2N ovvero Mo_2N) all'inizio dello strato CERMET ed un minimo contenuto metallico alla fine dello strato "Cermet", dove

la composizione a scalare su descritta è ottenuta mantenendo costante nel tempo la potenza erogata al catodo del target di Al e diminuendo nel tempo la potenza erogata al catodo del target di W ovvero di Mo.

29. Materiale multistrato di rivestimento secondo la rivendicazione 27 o 28, che realizza un rivestimento spettralmente selettivo a film sottili con lo strato otticamente assorbente del tipo "multistrato" di "Cermet" come descritto nelle rivendicazione 27 e 28, dove lo strato metallico del riflettore infrarosso è W ovvero Mo depositato con tecnica di "sputtering", strato metallico con spessore compreso nell'intervallo 60 – 600 nanometri, ad alta compattezza, a crescita colonnare e con struttura cristallina di fase α ad alta riflettività, struttura ottenuta mediante processo di "sputtering" del W (ovvero Mo) condotto ad alta densità di potenza di catodo (da 8 a 18 W/cm²) e a bassa pressione (da 0.6 a 6.0 μ Bar) al fine di "energizzare" maggiormente il processo e favorire strutture a maggiore stabilità e compattezza (strutture del tipo "threefold" della fase α del W ovvero Mo) ed anche mediante una sequenza di trattamenti preliminari del substrato che rimuovano contaminanti (H₂O e CO₂) dalla superficie, trattamenti effettuati prima della deposizione del W (ovvero Mo) e con la seguente sequenza: i) trattamento in plasma di Argon della superficie del substrato tramite tecnica RIE ovvero tramite tecnica ION BEAM ad una tensione di catodo compresa nell'intervallo 2 - 5 kV e ad una pressione compresa nell'intervallo 5 – 30 μ bar; ii) riscaldamento del substrato ad una temperatura compresa tra 100 e 300°C ed in vuoto con un valore di pressione compreso nell'intervallo $5 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mbar; iii) deposizione di strato adattivo del tipo AlN ovvero Al₂O₃ ovvero del tipo doppio strato W+AlN ovvero Mo+AlN ovvero W+Al₂O₃ ovvero Mo+Al₂O₃ ovvero del tipo cermet W_xN-AlN ovvero Mo_xN-AlN, strato adattivo depositato con tecnica di sputtering con uno spessore compreso nell'intervallo 20 – 100 nm.

30. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 27 a 29, che realizza un rivestimento spettralmente selettivo a partire da uno strato metallico del riflettore infrarosso del tipo descritto nella rivendicazione 29 e con un "multistrato" di "Cermet" del tipo descritto nelle rivendicazioni 27 e 28, dove a seguire la deposizione dello strato metallico (W ovvero Mo) e prima della deposizione dello strato di "Cermet" (W₂N-AlN_x ovvero

Mo₂N-AlN_x) viene depositato con tecnica di “co-sputtering” reattivo uno strato barriera compatto e conformale del tipo “Cermet” W₂N-AlN_yO_z ovvero Mo₂N-AlN_yO_z con il rapporto z/y compreso nell’intervallo 0.1 – 0.4 e ad alto contenuto metallico (la percentuale del componente W₂N ovvero Mo₂N è nell’intervallo 30 – 50 %), strato barriera dello spessore compreso nell’intervallo 5 – 50 nanometri tale da essere efficace alla soppressione della reazione chimica ad alta temperatura tra il metallo (W ovvero Mo) ed il “Cermet” (W₂N-AlN_x ovvero Mo₂N-AlN_x) ed, in questo modo, tale da risultare efficace a conferire al rivestimento spettralmente selettivo alta stabilità chimico-strutturale almeno fino alla temperatura di 550°C anche su lunghi tempi di utilizzo.

31. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 27 a 30, che realizza un rivestimento spettralmente selettivo a partire da uno strato metallico del riflettore infrarosso del tipo descritto nella rivendicazione 29, con un “multistrato” di “Cermet” del tipo descritto nelle rivendicazioni 27 e 28, con uno strato barriera del tipo descritto nella rivendicazione 30, dove l’abbassamento della riflettività del multistrato nella regione dello spettro solare è assicurata dalla deposizione con tecnica di sputtering reattivo di due strati antiriflesso sullo strato “Cermet”, essendo il primo strato antiriflesso costituito da AlN ed essendo il secondo strato antiriflesso costituito da SiO₂ ovvero Al₂O₃, entrambi gli strati antiriflesso con uno spessore compreso nell’intervallo 20 – 150 nanometri.

32. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 27 a 31, caratterizzato dal fatto che è stabile anche ad una temperatura di esercizio di 550°C; ottenendosi così una temperatura massima per il fluido di lavoro all’interno del tubo ricevitore pari a circa 550°C.

33. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 27 a 32, caratterizzato dal fatto che, per una temperatura operativa pari a 550°C, ha un’assorbanza $\alpha > 0,95$ ed un’emissività $\epsilon_h < 0,14$.

34. Materiale multistrato di rivestimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 27 a 33, idoneo come rivestimento superficiale per tubi ricevitori di impianti solari, in particolare del tipo a specchi parabolici lineari.

35. Procedimento di preparazione del materiale composito otticamente selettivo del tipo "Cermet" a doppio nitrato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, basato sulla tecnologia di "co-sputtering" reattivo in atmosfera contenente azoto a doppio "target" metallico, (i) M e (ii) Al o Si, caratterizzato dal fatto di prevedere un flusso di azoto indipendente per ciascun "target" e di comprendere le operazioni sostanzialmente concomitanti di:

- deposizione di nitrato di alluminio o di silicio prodotto dal "target" Al o Si operando a tensione di catodo costante e a flusso di azoto mantenuto in difetto tale da ottenere AlN_x o Si_3N_{4-k} in rapporto sub stechiometrico;

- deposizione di M_yN_z prodotto dal "target" M operando a potenza di catodo e a flusso di azoto decrescenti ed in rapporto tale da ottenere un M_yN_z in rapporto stechiometrico e, specificamente, tale da essere presente essenzialmente la fase M_2N ;

in cui detto flusso di azoto al "target" Al o Si è monitorato e variato attraverso un sistema "feed-back" in modo tale da mantenere il rapporto Al/N ovvero Si/N sub-stechiometrico durante l'intero processo.

36. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detto sistema di "feed-back" è del tipo "PEM" (Plasma Emission Monitoring) o "CVM" (Cathode Voltage Monitoring).

37. Procedimento secondo la rivendicazione 35 o 36, in cui detta atmosfera contenente azoto comprende una miscela $Ar+N_2$.

38. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 35 a 37, in cui detto "target" metallico M è un metallo di transizione M.

39. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detto metallo di transizione M è scelto in un gruppo comprendente W, Mo, Ti e Zr.

40. Procedimento secondo la rivendicazione da 38 o 39, in cui detto metallo di transizione M è W o Mo.

41. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 35 a 40, in cui detta fase di deposizione di nitrato di alluminio o di silicio prodotto dal "target" Al o Si operando a tensione di catodo costante e a flusso di azoto

mantenuto in difetto è tale da ottenere AlN_x oppure Si_3N_{4-k} in rapporto stechiometrico con x di AlN_x compreso in un intervallo $0,90 \leq x < 1,00$ e k di Si_3N_{4-k} maggiore di zero $K > 0$.

5 **42.** Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui x è pari a 0,95.

10 **43.** Procedimento di preparazione di un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6 a 26, caratterizzato dal fatto di comprendere il procedimento di preparazione del materiale composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" a doppio nitruro secondo le rivendicazioni dalla 35 alla 42.

44. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, comprendente inoltre in sequenza temporale:

- una prima fase di deposizione di uno strato di materiale metallico (2) riflettente nella regione spettrale dell'infrarosso;
- 15 - una seconda fase di deposizione di un "Cermet" (1) a doppio nitruro attraverso detto procedimento di preparazione del materiale composito otticamente assorbente del tipo "Cermet" a doppio nitruro;
- una terza fase di deposizione di un primo materiale antiriflesso (3) alla radiazione solare.

20 **45.** Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detta fase di deposizione di detto strato di materiale metallico (2) è effettuata in modo da ottenere una fase cristallina α di detto materiale metallico ad alta compattezza del tipo "threefold".

25 **46.** Procedimento secondo la rivendicazione 44 o 45, in cui si depone detto strato di materiale "Cermet" sino ad uno spessore compreso nell'intervallo 0,05-0,15 μm circa; e/o detto strato di materiale metallico (2) è scelto in un gruppo comprendente W, Mo, Ag, Cu, Au e/o detto materiale metallico (2) presenta una struttura cristallina di fase α ; e/o si depone detto strato di materiale metallico (2) sino ad uno spessore compreso nell'intervallo 0,06-0,60 μm circa;

30 e/o detto strato di materiale antiriflesso (3) è AlN ; e/o detto strato di materiale

antiriflesso (3) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm .

47. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 44 a 46, comprendente una fase preliminare, precedente a detta prima fase di deposizione di uno strato di materiale metallico (2), di deposizione attraverso la
5 tecnica di "sputtering" di un ulteriore strato adattativo adesivo (4).

48. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detto strato adattativo adesivo (4) ha uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,12 μm circa; e/o comprende uno o più elementi del gruppo formato da : 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 ,
10 W_xN -AlN, Mo_xN -AlN.

49. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 44 a 48, comprendente l'ulteriore fase di deposizione, attraverso la tecnica di "co-sputtering" reattivo, di uno strato barriera (5) interposto tra detto strato di materiale metallico (2) e detto strato di materiale "Cermet" (1) atto ad impedire
15 fenomeni di diffusione e/o reazione chimica tra questi ultimi due strati.

50. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui si depone detto strato barriera (5) sino ad uno spessore compreso nell'intervallo 0,005-0,05 μm circa; e/o è selezionato all'interno di un gruppo comprendente "Cermet": W_xN - AlN_yO_z e Mo_xN - Al_yNO_z ; e/o il rapporto z/y è compreso
20 nell'intervallo 0,1-0,4; e/o il "Cermet" è ad elevato contenuto metallico di W_xN o Mo_xN , e compreso in un intervallo percentuale del 30%-50% rispetto alla componente ceramica AlN_yO_z .

51. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 44 a 50, comprendente l'ulteriore fase di deposizione, attraverso la tecnica di
25 "sputtering" reattivo, di un ulteriore secondo strato di materiale antiriflesso (6) sovrastante il primo materiale antiriflesso (3).

52. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detto secondo strato di materiale antiriflesso (6) è SiO_2 o Al_2O_3 ; e/o si depone detto secondo strato sino ad uno spessore compreso nell'intervallo 0,02-0,15 μm
30 circa.

53. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti dalla 44 alla 52, in cui detta fase di deposizione di detto primo materiale antiriflesso (3) è realizzata attraverso la tecnologia di “sputtering” reattivo.

54. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 44 alla
5 53, in cui detta fase di deposizione di detto strato di materiale metallico (2) è realizzata attraverso la tecnologia di “sputtering” operando ad alta densità di potenza di catodo e bassa pressione.

55. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui detta densità di potenza di catodo è compresa tra 8 e 18 W/cm² e/o detta bassa
10 pressione è compresa tra 0,6 e 6,0 µBar.

56. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 44 alla 55, in cui detta fase di deposizione di detto strato di materiale metallico (2) o ulteriore strato adattativo adesivo (4) comprende le ulteriori fasi preliminari di:

- realizzare una condizione di vuoto (5×10^{-7} mbar circa) in una camera
15 operativa di “sputtering”;
- minimizzare i residui di CO₂ e/o H₂O sulla superficie di un substrato da rivestire;
- pulire e preriscaldare un substrato di deposizione.

57. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, in cui dette fasi
20 preliminari prevedono:

- un trattamento in plasma di Argon della superficie del substrato tramite tecnica “ION BEAM” ad una tensione di catodo compresa nell’intervallo 2 - 5 kV circa e ad una pressione compresa nell’intervallo 5 – 30 µbar circa; e/o
- 25 - un riscaldamento del substrato ad una temperatura compresa tra 100 e 300 °C circa ed in vuoto con un valore di pressione compreso nell’intervallo $5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$ mbar circa.

58. Elemento ricevitore di impianti solari, caratterizzato dal fatto di comprendere un materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo

secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 6 a 26.

59. Elemento ricevitore secondo la rivendicazione precedente, comprendente un tubo ricevitore atto a contenere un fluido termovettore.

60. Elemento ricevitore secondo la rivendicazione precedente, in cui detto
5 tubo è di acciaio.

61. Procedimento di rivestimento di un elemento ricevitore secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 58 a 60, caratterizzato dal fatto di comprendere il procedimento di preparazione del materiale multistrato di rivestimento spettralmente selettivo per impiego in impianti solari secondo una qualsiasi
10 delle rivendicazioni da 43 a 57.

CLAIMS

1. An optically selective composite material of double-nitride cermet type consisting essentially of a ceramic matrix and a component having a metallic behavior nanodispersed therein,
5 characterized in that said ceramic matrix is an aluminum or silicon nitride wherein the ratio between Al or Si and N is sub-stoichiometric and said component having a metallic behavior is a nitride of M_yN_z type wherein M is a transition metal and the ratio between M and N is stoichiometric and, specifically, such that essentially the M_2N phase be present.
- 10 2. The material according to claim 1, wherein the ceramic matrix is an aluminum nitride AlN_x with x comprised in a range $0.90 \leq x < 1.00$ or a silicon nitride Si_3N_{4-k} with $k > 0$.
3. The material according to claim 1 or 2, wherein x is equal to 0.95.
4. The material according to any one of the preceding claims, wherein said
15 transition metal M is selected from a group comprising: W, Mo, Ti, Zr.
5. The material according to any one of the preceding claims, wherein said component having a metallic behavior is distributed in the ceramic matrix according to a gradient or according to a step-like pattern and such as to make respectively a graded or multilayer cermet type material.
- 20 6. A spectrally selective multilayer coating material for use in solar installations, comprising at least one layer of cermet-type composite material (1) according to any one of the claims 1 to 5.
7. The multilayer coating material according to the preceding claim, comprising a further layer of metallic material (2) reflecting in the infrared region
25 of the spectrum, underlying said cermet material layer (1), and a further layer of antireflection material (3) antireflective to solar radiation, lying above said cermet material layer (1).
8. The multilayer coating material according to claim 6 or 7, wherein said cermet material layer has a thickness comprised in the range of about 0.05-

0.15 μm .

9. The multilayer coating material according to claim 7 or 8, wherein said metallic material layer (2) is selected from a group comprising W, Mo, Ag, Cu, Au.

5 **10.** The multilayer coating material according to one of the claims 7 to 9, wherein said metallic material layer (2) is W or Mo.

11. The multilayer coating material according to one of the claims 7 to 10, wherein said metallic material (2) has a threefold-type, high-compactness α -phase crystalline structure.

10 **12.** The coating material according to any one of the claims 7 to 11, wherein said metallic material layer (2) has a thickness comprised in the range of about 0.06-0.60 μm .

13. The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to 12, wherein said antireflection material layer (3) is AlN or Al_2O_3 or SiO_2 .

15 **14.** The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to 13, wherein said antireflection material layer (3) has a thickness comprised in the range 0.02-0.15 μm .

15. The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to 14, comprising a further adhesive adaptive layer (4) underlying said metallic
20 material layer (2).

16. The multilayer coating material according to the preceding claim, wherein said adhesive adaptive layer (4) has a thickness comprised in the range of about 0.02-0.12 μm .

17. The multilayer coating material according to claim 15 or 16, wherein said
25 adhesive adaptive layer (4) comprises one or more elements of the group comprised from: 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, on condition that it be of Mo, W, Ti, Al_2O_3 , Mo+ Al_2O_3 type in case it serves as adhesive layer for said metallic material layer (2) of Ag or Cu or Au type, or of W_xN -AlN, Mo_xN -AlN,
30 Al_2O_3 , W+ Al_2O_3 , Mo+ Al_2O_3 type in case it serves as adaptive layer fostering α -

phase growth for metallic material layer (2) of W or Mo type.

18. The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to 17, comprising a further barrier layer (5) of interposition between said metallic material layer (2) and said cermet material layer (1), apt to prevent diffusion
5 and/or chemical reaction phenomena between the latter two layers.

19. The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to 18, wherein said metallic component of said cermet material layer (1) decreases from the innermost interface, between cermet layer and metallic layer or between cermet layer and barrier layer, to the outermost one between
10 cermet layer and antireflection material layer, according to a gradient or step-like pattern so as to form a layer of respectively a graded or multilayer cermet material.

20. The multilayer coating material according to claim 18 or 19, wherein said barrier layer (5) has a thickness comprised in the range of about 0.005-0.05
15 μm .

21. The multilayer coating material according to any one of the claims 18 to 20, wherein said barrier layer (5) is a cermet material of type: $\text{W}_x\text{N}-\text{AlN}_y\text{O}_z$ or $\text{Mo}_x\text{N}-\text{Al}_y\text{NO}_z$.

22. The multilayer coating material according to the preceding claim, wherein
20 the z/y ratio between: $\text{W}_x\text{N}-\text{AlN}_y\text{O}_z$ or $\text{Mo}_x\text{N}-\text{Al}_y\text{NO}_z$ is comprised in the range of about 0.1-0.4 and/or the cermet comprises a 30%-50% percent of the component having a metallic behavior, W_xN or Mo_xN , with respect to the ceramic component AlN_yO_z .

23. The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to
25 22, comprising a further second layer of antireflection material (6) lying above the first layer of antireflection material (3).

24. The multilayer coating material according to the preceding claim, wherein said second antireflection material layer (6) has a thickness comprised in the range of about 0.02-0.15 μm .

30 25. The multilayer coating material according to claim 23 or 24, wherein said

second antireflection material layer (6) is SiO_2 or Al_2O_3 .

26. The multilayer coating material according to any one of the claims 7 to 25, wherein, at operating temperatures of about 550°C , absorbance α is higher than 0.95 and emissivity ϵ_h is lower than 0.14.

5 **27.** The multilayer coating material according to claim 7, forming a spectrally selective thin film coating for receiver tube of evacuated type for use in thermodynamic solar installations and operating both at medium temperature (up to 400°C) and at high temperature (up to 550°C), coating where the optically absorbing layer is a multilayer of cermet material of $\text{W}_y\text{N}_z\text{-AlN}_x$ or
10 $\text{Mo}_y\text{N}_z\text{-AlN}_x$ type, material fabricated by reactive co-sputtering technique from an Al target and a W or Mo target, process conducted in a transition regime under PEM (Plasma Emission Monitoring) or CVM (Cathode Voltage Monitoring) control for the sole Al target, with inletting near the Al target of an amount of N_2 adequate for the obtainment of a sub-stoichiometric ceramic AlN
15 having high transparency and high growth rate and with inletting near the W or Mo target of an amount of N_2 adequate for the obtainment of the sole W_2N or Mo_2N phase, phase very stable at high temperatures, such as to make the cermet material as near as possible to the $\text{W}_2\text{N-AlN}_x$ or $\text{Mo}_2\text{N-AlN}_x$ formulation (with x ranging between 0.90 and 1.00, preferably 0.95) and, therefore, cermet
20 material employable at least up to the temperature of 550°C .

28. The multilayer coating material according to the preceding claim, having the cermet multilayer of $\text{W}_2\text{N-AlN}_x$ or $\text{Mo}_2\text{N-AlN}_x$ type, material fabricated by reactive co-sputtering technique as described in the preceding claim, with the composition having a maximum metal content (W_2N or Mo_2N) at the beginning
25 of the cermet layer and a minimum metal content at the end of the cermet layer, where the above-described decreasing composition is obtained by keeping constant over time the power delivered at the cathode of the Al target and decreasing over time the power delivered at the cathode of the W or Mo target.

30 **29.** The multilayer coating material according to claim 27 or 28, forming a spectrally selective thin film coating with the optically absorbing layer of

multilayer cermet type as described in claims 27 and 28, where the metallic layer of the infrared reflector is W or Mo deposited by sputtering technique, metallic layer with a thickness comprised in the range 60 – 600 nanometers, having high compactness, columnar growth and a high-reflectivity α -phase crystalline structure, structure obtained by W (or Mo) sputtering process conducted at high cathode power density (8 to 18 W/cm²) and low pressure (0.6 to 6.0 μ Bar) in order to energize more the process and foster structures having greater stability and higher compactness (threefold-type structures of W or Mo α -phase) and also by a sequence of preliminary treatments of the substrate which remove contaminants (H₂O and CO₂) from the surface, treatments performed prior to W (or Mo) deposition and with the following sequence: i) Argon plasma treatment of the substrate surface by RIE technique or by ion beam technique at a cathode voltage comprised in the range 2 - 5 kV and at a pressure comprised in the range 5 – 30 μ bar; ii) substrate heating to a temperature comprised between 100 and 300°C and under vacuum with a pressure value comprised in the range $5 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ mbar; iii) depositing of an adaptive layer of AlN or Al₂O₃ type, or of W+AlN or Mo+AlN or W+Al₂O₃ or Mo+Al₂O₃ double layer type, or of W_xN-AlN or Mo_xN-AlN cermet type, adaptive layer deposited by sputtering technique with a thickness comprised in the range 20 – 100 nm.

30. The multilayer coating material according to any one of the claims 27 to 29, forming a spectrally selective coating from a metallic layer of the infrared reflector of the type described in claim 29 and with a cermet multilayer of the type described in claims 27 and 28, where following the depositing of the metallic layer (W or Mo) and prior to the depositing of the cermet layer (W₂N-AlN_x or Mo₂N-AlN_x) it is deposited, by reactive co-sputtering technique, a compact and conformal barrier layer of cermet type W₂N-AlN_yO_z or Mo₂N-AlN_yO_z with the z/y ratio comprised in the range 0.1 – 0.4 and having a high metallic content (the percent of component W₂N or Mo₂N is in the range 30 – 50 %), barrier layer of thickness comprised in the range 5 – 50 nanometers such as to be effective for suppression of the high-temperature chemical reaction between metal (W or Mo) and cermet (W₂N-AlN_x or Mo₂N-AlN_x) and, thus, such as to be effective to give to the spectrally selective coating high

chemico-structural stability at least to the temperature of 550°C, even over long times of use.

5 **31.** The multilayer coating material according to any one of the claims 27 to 30, forming a spectrally selective coating from a metallic layer of the infrared reflector of the type described in claim 29, with a cermet multilayer of the type described in claims 27 and 28, with a barrier layer of the type described in claim 30, where the lowering of the reflectivity of the multilayer in the region of the solar spectrum is ensured by the depositing by reactive sputtering technology of two antireflection layers on the cermet layer, the first antireflection layer being
10 made of AlN and the second antireflection layer being made of SiO₂ or Al₂O₃, both the antireflection layers having a thickness comprised in the range 20 – 150 nanometers.

32. The multilayer coating material according to any one of the claims 27 to 31, characterized in that it is stable even at an operating temperature of 550°C;
15 thereby obtaining a maximum temperature for the working fluid inside the receiver tube equal to about 550°C.

33. The multilayer coating material according to any one of the claims 27 to 32, characterized in that, for an operating temperature equal to 550°C, it has an absorbance $\alpha > 0.95$ and an emissivity $\epsilon_h < 0.14$.

20 **34.** The multilayer coating material according to any one of the claims 27 to 33, suitable as surface coating for receiver tubes of solar installations, in particular of the linear parabolic mirror type.

35. Process of preparation of the optically selective composite material of double-nitride cermet type according to any one of the claims 1 to 5, based on
25 reactive co-sputtering technology under nitrogen-containing atmosphere with a dual metallic target, (i) M and (ii) Al or Si, characterized in that it provides an independent flow of nitrogen for each target and it comprises the substantially concomitant operations of:

- depositing aluminum or silicon nitride produced by the Al or Si target,
30 operating under constant cathode voltage and nitrogen flow kept scarce so as to obtain AlN_x or Si₃N_{4-k} in a sub-stoichiometric ratio;

- depositing M_yN_z produced by the M target operating at decreasing cathode power and nitrogen flow, and in a ratio such as to obtain M_yN_z in a stoichiometric ratio and, specifically, such that essentially the M_2N phase be present;

5 wherein said nitrogen flow at the Al or Si target is monitored and varied through a feedback system so as to keep the Al/N or Si/N ratio sub-stoichiometric during the entire process.

36. The process according to the preceding claim, wherein said feedback system is of PEM (Plasma Emission Monitoring) or CVM (Cathode Voltage
10 Monitoring) type.

37. The process according to claim 35 or 36, wherein said nitrogen-containing atmosphere comprises an Ar+N₂ mixture.

38. The process according to any one of the claims 35 to 37, wherein said metallic target M is a transition metal M.

15 **39.** The process according to the preceding claim, wherein said transition metal M is selected from a group comprising W, Mo, Ti and Zr.

40. The process according to claim 38 or 39, wherein said transition metal M is W or Mo.

41. The process according to any one of the claims 35 to 40, wherein said
20 step of depositing aluminum or silicon nitride produced by the Al or Si target operating under constant cathode voltage and nitrogen flow kept scarce is such as to obtain AlN_x or Si_3N_{4-k} in a sub-stoichiometric ratio, with x of AlN_x comprised in a range $0.90 \leq x < 1.00$ and k of Si_3N_{4-k} greater than zero ($K > 0$).

42. The process according to the preceding claim, wherein x is equal to 0.95.

25 **43.** A process of preparation of a spectrally selective multilayer coating material for use in solar installations according to any one of the claims 6 to 26, characterized in that it comprises the process of preparation of the optically absorbing composite material of double-nitride cermet type according to claims 35 to 42.

44. The process according to the preceding claim, further comprising in a time sequence:

- a first step of depositing a layer of metallic material (2) reflecting in the infrared region of the spectrum;

5 - a second step of depositing a double-nitride cermet (1) through said process of preparing the optically absorbing composite material of double-nitride cermet type;

- a third step of depositing a first antireflection material (3) antireflective to solar radiation.

10 **45.** The process according to the preceding claim, wherein said step of depositing said metallic material layer (2) is carried out so as to obtain a crystalline α phase of said threefold-type, high-compactness metallic material.

46. The process according to claim 44 or 45, wherein said cermet material layer is deposited to a thickness comprised in the range of about 0.05-0.15 μm ; and/or said metallic material layer (2) is selected from a group comprising W, Mo, Ag, Cu, Au and/or said metallic material (2) has an α -phase crystalline structure; and/or said metallic material layer (2) is deposited to a thickness comprised in the range of about 0.06-0.60 μm ; and/or said layer of antireflection material (3) is AlN; and/or said antireflection material layer (3) has a thickness comprised in the range 0.02-0.15 μm .

47. The process according to any one of the claims 44 to 46, comprising a preliminary step, preceding said first step of depositing a metallic material layer (2), of depositing through sputtering technique a further adhesive adaptive layer (4).

25 **48.** The process according to the preceding claim, wherein said adhesive adaptive layer (4) has a thickness comprised in the range of about 0.02-0.12 μm ; and/or comprises one or more elements of the group comprised from: 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.

30 **49.** The process according to any one of the claims 44 to 48, comprising the

further step of depositing, through reactive co-sputtering technique, a barrier layer (5) interposed between said metallic material layer (2) and said cermet material layer (1), apt to prevent diffusion and/or chemical reaction phenomena between the latter two layers.

5 **50.** The process according to the preceding claim, wherein said barrier layer (5) is deposited to a thickness comprised in the range of about 0.005-0.05 μm ; and/or is selected in a group comprising cermet: $\text{W}_x\text{N}-\text{AlN}_y\text{O}_z$ and $\text{Mo}_x\text{N}-\text{Al}_y\text{NO}_z$; and/or the z/y ratio is comprised in the range 0.1-0.4; and/or the cermet is of high metallic content of W_xN or Mo_xN , and comprised in a percent range of 30%-
10 50% with respect to the ceramic component AlN_yO_z .

51. The process according to any one of the claims 44 to 50, comprising the further step of depositing, through reactive sputtering technique, a further second layer (6) of antireflection material lying above the first antireflection material (3).

15 **52.** The process according to the preceding claim, wherein said second antireflection material layer (6) is SiO_2 or Al_2O_3 ; and/or said second layer is deposited to a thickness comprised in the range of about 0.02-0.15 μm .

53. The process according to any one of the preceding claims 44 to 52, wherein said step of depositing said first antireflection material (3) is carried out
20 through reactive sputtering technology.

54. The process according to any one of the claims 44 to 53, wherein said step of depositing said metallic material layer (2) is carried out through sputtering technology, operating at high cathode power density and low pressure.

25 **55.** The process according to the preceding claim, wherein said cathode power density is comprised between 8 and 18 W/cm^2 and/or said low pressure is comprised between 0.6 and 6.0 μBar .

56. The process according to any one of the claims 44 to 55, wherein said step of depositing said metallic material layer (2) or further adhesive adaptive
30 layer (4) comprises the further preliminary steps of:

- making a vacuum condition (about 5×10^{-7} mbar) in a sputtering operating chamber;
- minimizing CO₂ and/or H₂O residues on the surface of a substrate to be coated;
- 5 - cleaning and preheating a deposition substrate.

57. The process according to the preceding claim, wherein said preliminary steps envisage:

- 10 - An argon plasma treatment of the surface of the substrate by means of ion beam technique at a cathode voltage comprised in the range of about 2 - 5 kV and at a pressure comprised in the range of about 5 – 30 µbar; and/or
- a heating of the substrate at a temperature comprised between about 100 and 300 °C and under vacuum with a pressure value comprised in the range of about 5×10^{-7} – 1×10^{-5} mbar.

15 **58.** A receiver element of solar installations, characterized in that it comprises a spectrally selective multilayer coating material according to any one of the claims 6 to 26.

59. The receiver element according to the preceding claim, comprising a receiver tube apt to contain a heat-carrying fluid.

20 **60.** The receiver element according to the preceding claim, wherein said tube is of steel.

61. A process of coating a receiver element according to any one of the claims 58 to 60, characterized in that it comprises the process of preparing the spectrally selective multilayer coating material for use in solar installations
25 according to any one of the claims 43 to 57.

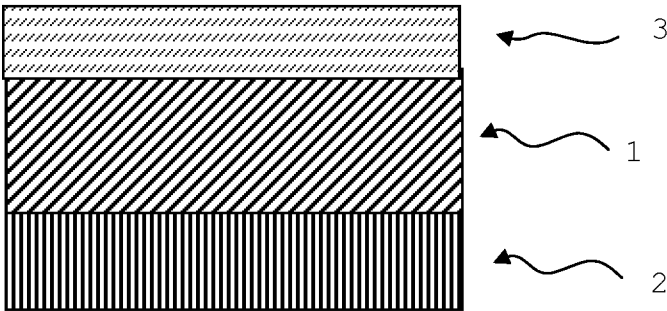


FIG. 1

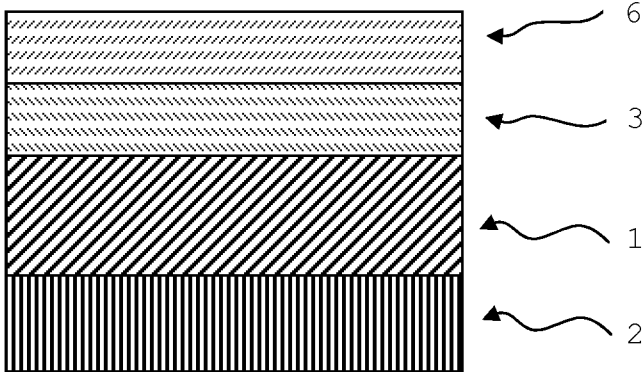


FIG. 2

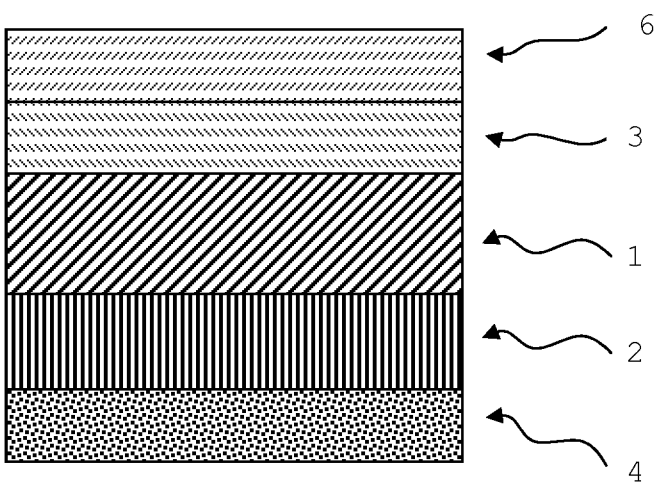


FIG. 3

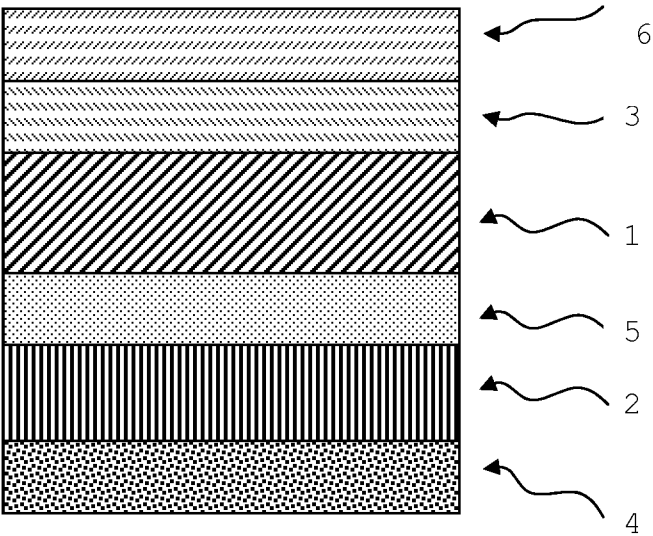


FIG. 4

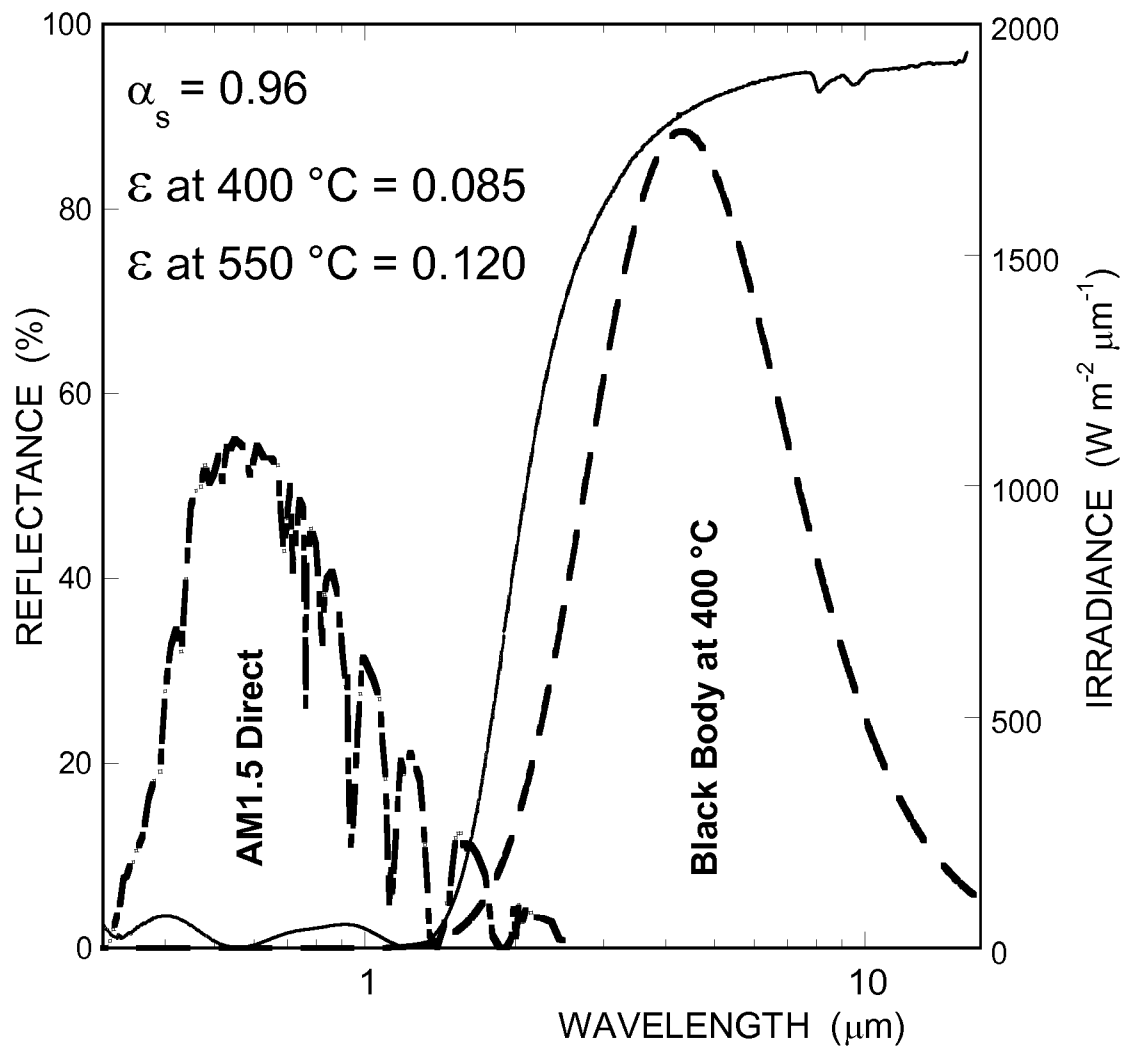


FIG. 5