

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**Absorbedores solares selectivos basados en
multicapas de WO_3/W sobre acero inoxidable**

T E S I S

Que presenta

JOSÉ RICARDO HINCAPIÉ OCAMPO

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES
Y ENERGÍA**

Directores de la Tesis:

Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez

Dr. Luis Alfredo González López

Ramos Arizpe, Coahuila

DICIEMBRE, 2020

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a México por permitirme realizar mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el gran apoyo económico que me brindó durante la realización de la maestría.

Quiero agradecer a mis asesores el Dr. Arturo Isaías Martínez Enríquez, al Dr. Luis Alfredo González López por su orientación y apoyo a lo largo de este proyecto.

También quiero agradecer a mis revisores la Dra. María Lourdes Virginia Díaz Jiménez y el Dr. Fabián Fernández Luqueño.

Quiero agradecerles a mis amigos y equipo de trabajo Darwin Vega Hincapié y Andrea Alfaro Barajas. Gracias por su apoyo y compañía sin el cual no podría haber llegado a esta meta.

Quiero agradecer al CINVESTAV Unidad Saltillo por sus laboratorios y equipos de caracterización, también a todas las personas que me han apoyado en la realización de este trabajo de investigación.

Por último, quiero agradecer a mi familia por todo su apoyo.

ÍNDICE GENERAL

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE ACRÓNIMOS	vii
GLOSARIO DE TÉRMINOS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES.....	3
2.1 Colectores solares térmicos	4
2.2 Tungsteno (W)	7
2.1.1 Óxido de tungsteno.....	8
2.3 Radiación electromagnética.....	10
2.4 Radiación solar y térmica	10
2.5 Selectividad espectral solar ideal	12
2.6 Mecanismos fundamentales de conversión fototérmica.....	15
2.6.1 Calentamiento por resonancia plasmónica	15
2.6.2 Generación y relajación de huecos de electrones.....	16
2.7 Tipos de absorbedores solares.....	16
2.7.1 Absorbedor intrínseco	16
2.7.2 Absorbedor metal-semiconductor (Tándem).....	17
2.7.3 Absorbedores metal-dieléctrico (Cermet)	18
2.7.4 Absorbedores de superficie texturizada.....	18
2.7.5 Absorbedores tipo cuerpo negro	19
2.7.6 Absorbedor multicapa	19
2.8 Métodos de fabricación para absorbedores solares selectivos.....	20
2.8.1 Evaporación térmica al vacío.....	20
2.8.2 Depósito químico de vapor (CVD)	21
2.8.3 Electrodepósitos	21
2.8.4 Rocío pirolítico (Spray pyrolysis).....	21
2.8.5 Spray coating	22
2.8.6 Sol-gel.....	22
2.9 Pulverización catódica.....	22

3	JUSTIFICACIÓN.....	25
4	OBJETIVOS	26
4.1	Objetivo general	26
4.2	Objetivos particulares.....	26
5	METODOLOGÍA Y MATERIALES.	27
5.1	Preparación del blanco de WO_3	27
5.2	Depósitos de películas de W, WO_3 y WO_3/W	27
5.3	Técnicas de caracterización.	30
5.3.1	Propiedades ópticas	30
5.3.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	31
5.3.3	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	32
5.3.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
6.1	Blanco de WO_3	33
6.2	Películas de WO_3	33
6.2.1	Propiedades ópticas	33
6.2.2	Caracterización química y estructural	36
6.2.3	Análisis morfológico	39
6.3	Películas de W.....	40
6.3.1	Propiedades ópticas	40
6.3.2	Caracterización estructural	42
6.3.3	Análisis morfológico	43
6.4	Multicapas de WO_3/W	44
7	CONCLUSIONES	48
8	BIBLIOGRAFÍA.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura esquemática del recubrimiento multicapa: La parte inferior está hecha de una capa reflectante metálica, en ambos lados del metal semitransparente hay dieléctricos.....	4
Figura 2. La estructura de WO_3 . a) La estructura cúbica de WO_3 . b) El octaedro WO_6 . También se indica la visualización de los planos alternativos WO_2 y O.	10
Figura 3. El espectro de radiación solar normalizado, los espectros de radiación de cuerpo negro a tres temperaturas diferentes y el espectro de reflectancia selectiva ideal [7].....	12
Figura 4. Interacción de la radiación con un cuerpo.	13
Figura 5. Estructura esquemática de un absorbedor solar intrínseco [7].....	17
Figura 6. Estructura esquemática de un absorbedor metal-semiconductor (tándem) [7].	17
Figura 7. Estructura esquemática de un absorbedor metal-dieléctrico [7].	18
Figura 8. Estructura esquemática del absorbedor de superficie texturizada [7].	19
Figura 9. Diagrama esquemático de un absorbedor solar de tipo cuerpo negro [7].....	19
Figura 10. Estructura esquemática de un absorbedor solar multicapa [7].....	20
Figura 11. Representación de la técnica de pulverización catódica.	23
Figura 12. Esquemas que muestran la relación entre la oxidación de la superficie del blanco y el ciclo de histéresis de la pulverización catódica.	24
Figura 13. Diagrama de flujo que esquematiza el procedimiento de obtención de películas de W, WO_3 y WO_3/W	28
Figura 14. Esquema del equipo de pulverización catódica con dos magnetrones (magnetron A con el blanco de WO_3 y magnetron B con el blanco de W).	29
Figura 15. Emisómetro portátil a) disipador de calor y b) cabezal del emisómetro.	31
Figura 16. Caracterización estructural y morfológica del blanco de WO_3 a) Difractograma XRD y b) micrografía MEB del blanco de WO_3 monoclinico.	33
Figura 17. Espectros de reflectancia de las películas de WO_3 y sustrato de acero inox. 304.....	34
Figura 18. Absorbancia solar de películas de WO_3 como función del tiempo de depósito.	35
Figura 19. Diagrama de cromaticidad para películas de WO_3 depositadas a diferentes condiciones.	36
Figura 20. Patrón de XRD de una película de WO_3 preparada con 100 mA y 60 s.	37

Figura 21. Espectro Raman de la película de WO ₃ -monoclínico preparada con 100 mA y 60 s.....	38
Figura 22. Espectros XPS de la región a) W 4f y b) O 1s de la película de WO ₃ preparada a 100 mA por 60 s.....	39
Figura 23. Micrografías MEB de la película de WO ₃ depositada a 100 mA por 60 s (a) superficie y (b) sección transversal.	40
Figura 24. Absorbancia de películas de W depositadas a diferentes corrientes y tiempos de depósito.	41
Figura 25. Diagrama de cromaticidad para películas de W depositadas a diferentes condiciones.	42
Figura 26. Difractograma XRD de película de W preparada con una corriente de 150 mA y 40 s.....	43
Figura 27. Micrografías MEB a) superficie y b) de sección transversal de la película de W preparada a 150 mA y 40 s.	44
Figura 28. Reflectancia de los recubrimientos multicapa WO ₃ /W depositados sobre sustrato de acero inoxidable 304.	45
Figura 29. Diagrama de cromaticidad para películas de WO ₃ depositadas a diferentes condiciones.	46
Figura 30. Micrografías MEB a) superficie y b) sección transversal del recubrimiento con 5 capas de la siguiente manera WO ₃ /W/WO ₃ /W/WO ₃	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del tungsteno.....	8
Tabla 2. Fases cristalinas del WO_3	9
Tabla 3. Parámetros para las películas WO_3	29
Tabla 4. Parámetros para las películas W.....	30
Tabla 5. Bandas Raman para WO_3 monoclinico.	38
Tabla 6. Valores de absorbancia y emitancia obtenidos para recubrimientos multicapa WO_3/W depositados sobre sustrato de acero inoxidable 304.	45

LISTA DE ACRÓNIMOS

SSSA	<i>Spectrally selective solar absorber</i>	<i>Absorbedor solar espectralmente selectivo</i>
UV / Vis	<i>Ultraviolet - visible</i>	<i>Ultravioleta - visible</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>	<i>Depósito físico de vapor</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>	<i>Depósito químico de vapor</i>
LSPR	<i>Localized surface plasmon resonance</i>	<i>Resonancia de plasmón superficial localizado</i>
AM1.5	<i>Air mass 1.5</i>	<i>Masa de aire 1.5</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>	<i>Infrarrojo cercano</i>
FIB	<i>Focused ion beam</i>	<i>Haz de iones enfocado</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>	<i>Microscopio electrónico de barrido</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>	<i>Difracción de rayos X</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Acristalamiento	El acristalamiento bloquea la radiación infrarroja y aísla el espacio de aire por encima del absorbente para mantener el calor.
Convección	Fenómeno que consiste en transporte de calor mediante el transporte de materia.
Conducción	Fenómeno que consiste en transporte de calor sin transporte de materia.
Radiación	Fenómeno que consiste en transporte de calor y que puede tener lugar tanto en presencia de materia como en ausencia de ésta (en el vacío).
Cenit	Situación del Sol en el punto más alto de su elevación sobre el horizonte.
Banda prohibida	Diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, en materiales aislantes y semiconductores.
Álcali	Hidróxido metálico soluble en el agua, que se comporta como una base.
Scheelita	Es un mineral formado por wolframio y calcio, que corresponde a la fórmula química CaWO_4 .
Electrocromico	Los materiales electrocromicos son aquellos que cambian de color al paso de una corriente eléctrica.
Polimorfo	Materiales con la capacidad de existir con múltiples fases cristalinas y la misma composición química.
Cuerpo negro	Objeto teórico que absorbe toda la luz y energía radiante que incide sobre este, del mismo modo emite la cantidad máxima de energía para una temperatura corporal dada.

RESUMEN

En este trabajo se describe el desarrollo y caracterización de los absorbedores solares espectralmente selectivos (SSSA) multicapa WO_3/W . El SSSA del presente trabajo consta de una alternancia de películas de WO_3/W fabricadas a través de la técnica de pulverización catódica. El blanco de WO_3 fue fabricado con un proceso de oxidación en un horno a una temperatura de 350 °C. Las propiedades ópticas fueron analizadas respecto a la corriente y tiempo de depósito; los resultados mostraron una baja absorbancia solar alrededor de 50 a 80 %, lo que indicó que eran adecuados para su uso como películas antirreflejantes. Los resultados de XRD y espectroscopía Raman indicaron la naturaleza policristalina del WO_3 . Para la película de W, se utilizó un blanco de tungsteno (W) metálico de una pureza del 99.99 % y se controlaron parámetros como corriente y tiempo de depósito. Las películas mostraron una alta absorbancia solar (α_s) > 85 %. El sistema multicapa se diseñó con las películas de W y WO_3 con las propiedades óptimas y se varió con 5, 7 y 9 capas. El absorbedor multicapa optimizado con 9 películas de WO_3/W presentó un espesor de ~180 nm y exhibió una absorbancia solar (α_s) de 88 % en el rango de 0.3 – 2.5 μm , y una emitancia térmica (ϵ_t) de 11.9 % en el rango de 2.5 – 25 μm . Los resultados indicaron que el sistema multicapa WO_3/W es adecuado para la absorción solar y su posible aplicación en la generación de energía solar térmica.

ABSTRACT

This work describes the development and characterization of the WO₃/W multilayer spectrally selective solar absorbers (SSSA). The SSSA of the present work consists of an alternation of WO₃/W films manufactured through the sputtering technique. The WO₃ blank was manufactured with an oxidation process in an oven at a temperature of 350 °C. The optical properties were analyzed with respect to the current and deposit time; the results showed a low solar absorbance around 50 to 80 %, which indicated that they were suitable for use as anti-reflective films. The XRD and RAMAN spectroscopy results indicated the polycrystalline nature of the monoclinic WO₃ with an amorphous part present. For the W film, a metallic tungsten (W) blank of 99.99 % purity was used and parameters such as current and deposit time were controlled. The films showed a high solar absorbance (α_s) > 85 %. The multilayer system was designed with W and WO₃ films with optimal properties and varied with 3, 5, 7 and 9 layers. The multilayer absorber optimized with 9 WO₃/W films presented a thickness of ~ 180 nm and exhibited a solar absorbance (α_s) of 88 % in the range of 0.3 - 2.5 μ m, and a thermal emittance (ϵ_t) of 11.9 % in the 2.5 - 25 μ m range. The results indicated that the WO₃/W multilayer system is suitable for the generation of solar thermal energy and its possible application in the generation of solar thermal energy.

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, los combustibles fósiles son la fuente de energía más utilizada en el mundo. Sin embargo, el uso excesivo de estos combustibles ha provocado el incremento de gases de efecto invernadero y la aceleración del calentamiento global. El desarrollo de nuevas fuentes de energías renovables son una forma de mitigar el impacto ambiental y satisfacer la creciente demanda de energía. Al respecto, se puede considerar que la radiación solar es un recurso energético económicamente accesible que se caracteriza por ser inagotable, abundante y limpio. La captación de esta energía ha aumentado en los últimos años, lo cual ha tenido efectos significativos en las comunidades locales y sus medios de vida. La energía del sol es cada vez más popular para calentar, generar electricidad y desalinizar agua. Por lo tanto, esta se convertirá en el recurso más importante e integral para el futuro [1].

Principalmente existen dos rutas para la recolección de energía solar, la fotovoltaica y la fototérmica. La conversión fotovoltaica es la más generalizada de las tecnologías solares, convirtiendo la energía solar en electricidad. Por otra parte, los procesos fototérmicos abarcan una amplia variedad de tecnologías, las cuales comienzan convirtiendo la luz solar incidente en calor. Este calor se puede convertir en electricidad en plantas de energía solar concentrada o en sistemas termo-fotovoltaicos [2–4].

Para obtener una conversión fototérmica eficiente, los materiales deben tener una alta absorbancia solar en el rango del espectro electromagnético de 0.3 a 2.5 μm (α_s) y una baja emitancia en el rango del espectro electromagnético de 2.5-25 μm (ϵ_t) [5]. Lograr esta selectividad espectral es un reto para la ciencia, ya que ningún material presenta estas propiedades intrínsecamente [6]. Esto implica que se deben fabricar nuevos materiales para que presenten una alta selectividad espectral. Los SSSA se pueden dividir en seis tipos: a) absorbedor intrínseco, b) absorbedor tándem, c) absorbedor multicapa, d) absorbedor cermet, e) superficie texturizada y f) absorbedor tipo cuerpo negro [7].

La multicapa es una de las estructuras más utilizadas para recubrimientos de media ($100\text{ }^\circ\text{C} < T < 400\text{ }^\circ\text{C}$) y alta temperatura ($T > 400\text{ }^\circ\text{C}$). Estas consisten en capas alternadas de un material dieléctrico y un metal semitransparente dispuestas sobre un sustrato metálico. Las múltiples

interferencias con las que se encuentra la radiación solar en un absorbedor multicapa ocasionan una alta absorbancia solar y una baja emitancia térmica [8]. En la actualidad, sigue siendo un desafío lograr simultáneamente una alta absorción solar ($\alpha_s > 90 \%$), una baja emitancia ($\epsilon_t < 10 \%$) y una estabilidad térmica a la temperatura de operación [9]. Bajo este contexto, este trabajo se centra en el estudio y desarrollo de un absorbedor solar multicapa para aplicaciones de alta temperatura con una alta selectividad espectral.

2 ANTECEDENTES

Se han estudiado diversos materiales para absorbedores solares espectralmente selectivos (SSSA) tipo multicapa. Los recubrimientos multicapa, son eficientes para temperaturas de operación $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10,11]. Para su fabricación se han reportado una variedad de métodos de síntesis, entre los que se encuentran el depósito químico de vapor, evaporación con haz de electrones, depósito por arco de vacío catódico y pulverización catódica [12]. La Figura 1 muestra una estructura multicapa, que consiste en una alternancia de capas dieléctrica/metálica/dieléctrica que forman interferencias ópticas, que absorben la luz debido a las múltiples reflexiones entre las capas de los recubrimientos que lo conforman. Existen diferentes SSSA de tipo multicapa, entre ellos se pueden encontrar a los recubrimientos de metal/óxido metálico, tales como: $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_x\text{O}_y$ [13], $\text{HfO}_2/\text{Mo}/\text{HfO}_2$ [14], $\text{MgO}/\text{Zr}/\text{MgO}$ [15], $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}/\text{Al}_x\text{O}_y$ [16], $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Ni}/\text{Al}_x\text{O}_y$ [17], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [18], que han sido utilizados en aplicaciones de baja, media y alta temperatura. Sin embargo, no todos son térmicamente estables a altas temperaturas. En el 2008, se realizó un recubrimiento de $\text{NbAlN}/\text{NbAlNO}/\text{Si}_3\text{N}_4$ fabricado por pulverización catódica, con una absorbancia solar (α_s) del 95 % y una emitancia térmica (ϵ_t) del 7 % a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ con estabilidad en aire hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19]. Para el 2012, se reportó un absorbedor solar con una estructura de $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{SiO}_2/\text{Al}$ por pulverización catódica, el cual mostró una absorbancia solar $\alpha_s > 90\text{ }%$ y una emitancia térmica ϵ_t de 4 % a $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, así como una estabilidad en el vacío hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [20]. En el 2014 Liu et al. usaron dos capas adicionales en una estructura de $\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ para lograr una α_s del 95.5 % y una ϵ_t de 13 % a $427\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21]. Céspedes et al. demostraron que un recubrimiento de $\text{Mo-Si}_3\text{N}_4$, preparado por pulverización catódica, alcanza una α_s de 92.6 % y una ϵ_t de 11 % a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22].

En el 2015, Nuru et al. demostraron un recubrimiento de $\text{MgO}/\text{Zr}/\text{MgO}$ depositada por la técnica haz de electrones, el cual obtuvo una α_s de 92 % y una ϵ_t de 10 % a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23]. Para el 2018, Khelifa et al. reportaron un SSSA multicapa de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ depositado por la técnica de PVD por haz de electrones, con una absorbancia de 89 % y una emitancia térmica de 25 % a baja temperatura ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [24]. En el 2018, Heras et al. reportaron un recubrimiento multicapa, depositado por arco catódico, de $\text{Al}_y\text{Ti}_{1-y}(\text{O}_x\text{N}_{1-x})$ con absorbancia de 94 % y una emitancia térmica de 4.8 % a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25]. En el 2019, Khoza et al. fabricaron un nuevo SSSA multicapa de $\text{ZrO}_x/\text{Zr}/\text{ZrO}_x/\text{Al}_x\text{O}_y$, que exhibió una absorbancia de 93 % y una emitancia térmica de 11 % a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]. Algunas de estas investigaciones han culminado en productos comerciales que se

encuentran en operación, sin embargo, el éxito comercial de dichos absorbedores es obstaculizado por no lograr una selectividad espectral satisfactoria, por sus altos costos de fabricación y su baja estabilidad térmica. Una alternativa para lograr una selectividad superior y estabilidad a largo plazo son los SSSA multicapa de W-O/W preparados por pulverización catódica [27].

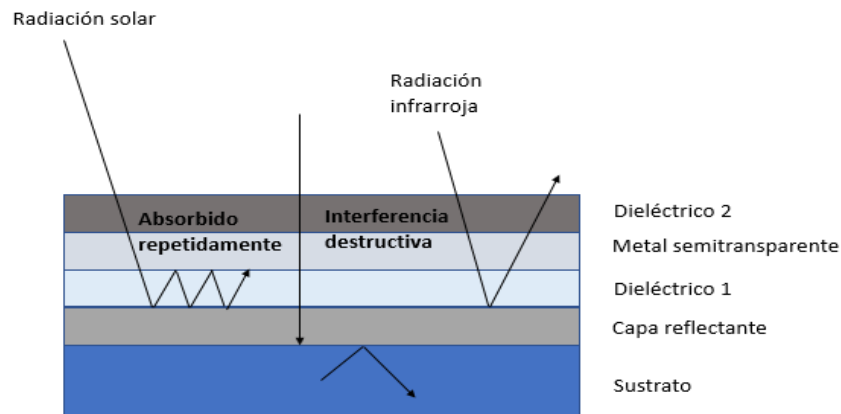


Figura 1. Estructura esquemática del recubrimiento multicapa: La parte inferior está hecha de una capa reflectante metálica, en ambos lados del metal semitransparente hay dieléctricos.

Recientemente, se han investigado nuevos absorbedores solares multicapas de alta eficiencia. Los recubrimientos a base de nitruros y oxinitruros de metales de transición se han hecho populares como absorbentes solares selectivos debido a su selectividad espectral, estabilidad química, mecánica y térmica [28]. Sin embargo, Atasi Dan et al. [28] y Rjoub et al. [29] con sus estudios sugirieron que, al reemplazar los diferentes metales por tungsteno, se puede obtener la selectividad espectral deseada.

2.1 Colectores solares térmicos

Los colectores solares son una parte importante de un sistema de calentamiento solar. Los colectores se pueden agrupar en cuatro tipos principales: colectores sin esmaltar, colectores de concentración, colectores de tubo de vacío y colectores de placa plana [29].

El tipo de colector solar más simple y económico es el tipo sin esmaltar, que consiste en el absorbedor sin acristalamiento ni caja. En dicho sistema, las pérdidas térmicas son altas y, por lo

tanto, se prefiere para operaciones a baja temperatura. El uso de colectores no vidriados para la calefacción de piscinas es hoy la aplicación de colector solar más rentable y económica [29].

Un colector de concentración consiste en un reflector parabólico que concentra la radiación solar entrante en un absorbedor. Su ventaja adicional es que permite una mayor utilización del sol invernal de baja altura, así como evita el sobrecalentamiento en verano. Sin embargo, solo la radiación directa y no difusa puede enfocarse en el absorbedor y para maximizar la eficiencia, se requiere un costoso sistema de seguimiento solar [29].

En un colector de tubos de vacío, el absorbedor se coloca en un tubo evacuado para hacer uso del efecto aislante del vacío, y el colector comprende varios de estos tubos en un marco. Los colectores no pueden integrarse en la construcción del techo, pero el absorbedor puede inclinarse fácilmente dentro del tubo y no necesita seguir la inclinación del techo. Debido al alto vacío que rodea el exterior de un tubo, la pérdida de calor hacia el exterior por convección y conducción se reduce considerablemente. Esto da como resultado una alta eficiencia incluso a altas diferencias de temperatura con el entorno y con baja irradiación solar. Los colectores de tubos de vacío generalmente calientan los fluidos a temperaturas moderadamente altas, hasta 200 ° C. Aunque la eficiencia del colector de tubos de vacío es muy alta, son caros [29].

El colector de placa plana se parece más al colector sin esmaltar, solo que contiene un cristal que se empaca en una caja. Es el colector utilizado de forma dominante debido a su construcción simple, bajos costos de fabricación y fácil integración en edificios, techos, etc. Este sistema funciona bien para calentar agua a temperaturas moderadas de 35-100 °C y es adecuado para calentar agua de uso sanitario [29].

La eficiencia del colector, η , se define como la relación entre la potencia de salida del colector, Q_u , y la potencia de entrada de la energía calorífica [29].

$$\eta = \frac{Q_u}{A_c G_T} \quad (\text{ec. 1})$$

donde A_c es el área del colector y G_T es el flujo total de energía solar incidente. La potencia de salida del colector depende de las pérdidas de energía térmica del colector. La ecuación de equilibrio térmico simplificada para un sistema de colector solar está dada por [29]:

$$Q_u = A_c[(\tau\alpha_{sol})_{eff}G_T - (HT + \varepsilon_{ter}\sigma T^4)] \quad (\text{ec. 2})$$

donde $(\tau\alpha)_{eff}$ es el producto efectivo de transmitancia-absorción (τ es la transmitancia de la cubierta de vidrio del colector, mientras que α_{sol} es la absorción solar de la superficie del absorbedor), H es el coeficiente de pérdidas térmicas por convección y conducción, ε_{ter} el coeficiente de pérdidas de radiación (emitancia térmica), $\sigma=5.6697\times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ es la constante teórica de Stephan-Boltzmann, mientras que T es la temperatura de la superficie del absorbedor. La producción de energía útil de un colector de área A_c es la diferencia entre la radiación solar absorbida y las pérdidas de energía térmica.

Si las pérdidas de conducción y convección se minimizan, entonces el término HT en la ecuación 2 tiende a 0. Por lo tanto, la ecuación de equilibrio térmico se convierte en:

$$Q_u = A_c[(\tau\alpha_{sol})_{eff}G_T - \varepsilon_{ter}\sigma T^4] \quad (\text{ec. 3})$$

Si la cubierta de vidrio tiene una transmitancia máxima en el rango de longitud del espectro solar, es decir, $\tau \approx 1$, entonces el balance térmico del sistema colector se simplifica a la siguiente expresión:

$$Q_u = A_c[\alpha_{sol}G_T - \varepsilon_{ter}\sigma T^4] \quad (\text{ec. 4})$$

La eficiencia del colector viene dada por:

$$\eta = \frac{Q_u}{A_c G_T} = \alpha_{sol} - \frac{\varepsilon_{ter}\sigma T^4}{G_T} \quad (\text{ec. 5})$$

Se puede ver en la ecuación 5 que la eficiencia del colector depende de la absorción solar (α_{sol}) y de la emisión térmica (ε_{ter}), de la superficie del absorbedor. Por lo tanto, para un sistema colector eficiente, la absorción de la radiación solar incidente en la superficie del absorbedor debe

maximizarse, es decir, α_{sol} debe ser lo más alto posible y las pérdidas por radiación térmica de la superficie del absorbente deben minimizarse; es decir, ϵ_{ter} debe ser lo más bajo posible. Una superficie absorbente selectiva debe tener una α_{sol} alta acompañada de una ϵ_{ter} baja, esto se denomina absorbente solar espectralmente selectivo o simplemente absorbente solar selectivo.

2.2 Tungsteno (W)

Dentro de los metales de transición (grupo al que pertenece el tungsteno), se encuentran aquellos situados en la parte central de la tabla periódica, concretamente en el bloque d. Entre las características que tiene el tungsteno, así como las del resto de metales de transición se encuentra la de incluir en su configuración electrónica el orbital d, parcialmente lleno de electrones. Algunas de las propiedades de este tipo de metales, son su elevada dureza, puntos de ebullición y fusión elevados y ser buenos conductores de la electricidad y el calor [30].

El tungsteno es muy duro y denso, por lo que se usa en soldaduras, en aleaciones con diferentes metales, en bujías de encendido y en las puntas de algunos bolígrafos. La mayoría del tungsteno metálico se utiliza para hacer piezas de carburo cementado y el resto se utiliza en la fabricación de componentes para la iluminación, calefacción eléctrica, electrónica, aplicaciones de soldadura, aceros para herramientas, aleaciones, pigmentos y lubricantes de alta temperatura.

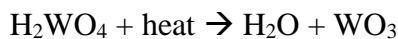
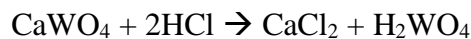
El tungsteno es un material inerte. No lo atacan los ácidos comunes y los álcalis. Reacciona con una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico. Las sales oxidantes fundidas, como el nitrito de sodio, lo atacan fácilmente. El cloro, el bromo, el yodo, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y los azufres gaseosos reaccionan con tungsteno sólo a altas temperaturas. Junto con el carbono, boro, silicio y nitrógeno forma compuestos a temperaturas elevadas [30]. En la Tabla 1 se resumen las principales características físicas de este elemento.

Tabla 1. Propiedades físicas del tungsteno.

Propiedad	Valor
Nombre común	Volframio
Aspecto	Blanco grisáceo y brillante
Estado de oxidación	+4
Bloque	d
Calor de fusión	35.4 kJ/mol
Calor específico	130 J/kg K
Conductividad térmica	174 W/ m K
Conductividad eléctrica	$18.9 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1}$
Densidad	19.25 g/cm ³
Forma natural	Sólido
Grupo	6
Numero atómico	74
Periodo	6
Radio covalente (Å)	1.46
Radio iónico (Å)	0.64
Radio atómico (Å)	1.39
Peso atómico	183.85 g/mol
Presión de vapor	4.27 Pa a 3680 K
Punto de ebullición	5929.85 °C
Punto de fusión	3409.85 °C

2.1.1 Óxido de tungsteno

El óxido de tungsteno se produce naturalmente como un mineral llamado scheelita o CaWO_4 . Sin embargo, cuando el CaWO_4 se deja reaccionar con HCl, se forma ácido de tungsteno que se descompone en WO_3 y agua a altas temperaturas, como se observa en la siguiente reacción.



El WO_3 tiene un punto de fusión de 1473 °C y es muy insoluble en agua. La fase más común de WO_3 es la monoclinica. Las películas delgadas de óxido de tungsteno han sido tema de interés para los investigadores durante más de una década debido a sus propiedades electrocrómicas. La propiedad electrocrómica de un material es la capacidad de cambiar sus propiedades ópticas cuando se aplica un voltaje a través de él y el original debe ser recuperable cuando se cambia la

polaridad del voltaje [31]. Del mismo modo, las propiedades ópticas cambian cuando se expone a un gas que contiene hidrógeno, que se considera una propiedad gasocromática [32]. Estas propiedades del óxido de tungsteno lo hacen aplicable en varios dispositivos ópticos como pantalla de información, ventanas inteligentes, espejos de reflectancia variable, sensores de hidrógeno, absorbedores solares, etc.

En general, el WO_3 es un material complejo con respecto a su estructura cristalina y estabilidad térmica debido a que puede encontrarse en varias estructuras, tales como monoclinica, triclínica, tetragonal, ortorrómbica y cúbica [31,33–35]. Las fases y temperaturas importantes del WO_3 se enumeran en la Tabla 2. En las temperaturas intermedias de dos fases, ocurre la transición de fase y podría permanecer una o ambas fases.

Tabla 2. Fases cristalinas del WO_3 .

Fase	Grupo espacial	Temperatura
Triclínica	P1	30 °C
Cúbica	Pm3m	200 °C
Monoclinica	P2 _{1/c}	340 °C
Ortorrómbica	Pcnb	740 °C
Tetragonal	P4/ncc	>740 °C

La estructura cristalina más sencilla de WO_3 se puede representar como una estructura cúbica de ReO_3 [34]. De hecho, los polimorfos de WO_3 pueden describirse como distorsiones de la estructura cúbica de ReO_3 [35–37]. Por lo tanto, la estructura se construye a partir de una red tridimensional de octaedros MO_6 ($M=W$ o Re) para compartir esquinas (Figura 2a). El entorno octaédrico de W se muestra en la Figura 2b. La estructura cristalina de WO_3 se puede ver como planos alternos de O y WO_2 , que se pueden ver como colocados normalmente en la dirección cristalográfica respectiva (Figura 2b).

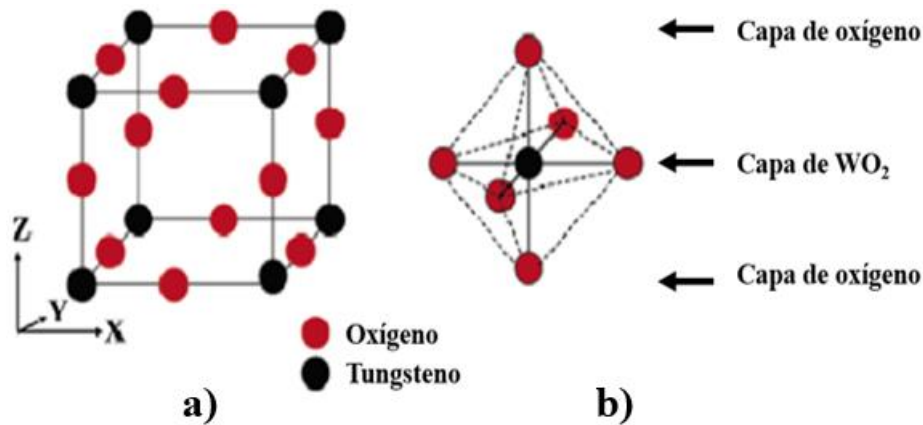


Figura 2. La estructura de WO_3 . a) La estructura cúbica de WO_3 . b) El octaedro WO_6 . También se indica la visualización de los planos alternativos WO_2 y O .

2.3 Radiación electromagnética

Se ha reconocido que los fenómenos electromagnéticos se originan a partir de una distribución de carga eléctrica y corriente que da lugar al campo electromagnético. J. C. Maxwell fue el primero en formalizar de manera concisa los resultados conocidos de la electricidad y el magnetismo en una teoría del electromagnetismo clásico en 1865. Un resultado inmediato de la teoría electromagnética de Maxwell fue la predicción de que la luz misma era una forma de radiación electromagnética. La radiación electromagnética se puede dividir en rangos de longitudes de onda de acuerdo con los diferentes criterios. El rango de 0.3 a 2.5 μm del espectro UV/Vis/NIR es el más importante para aplicaciones de energía solar.

2.4 Radiación solar y térmica

El diseño óptico de una superficie absorbente está determinado por la distribución espectral de la radiación solar y térmica. Todos los objetos calentados emiten radiación electromagnética cuya distribución e intensidad de longitud de onda dependen de la temperatura del cuerpo. Como referencia un cuerpo negro es aquel que absorbe energía en todas las longitudes de onda de la radiación incidente y emite la cantidad máxima de energía para una temperatura corporal dada, T . La distribución de la longitud de onda de la radiación emitida por un cuerpo negro está dada por la ley de radiación de Planck [38]:

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (\text{ec. 6})$$

dónde $h=6.6260755 \times 10^{-34}$ J s es la constante de Planck, $c=3 \times 10^8$ ms⁻¹ es la velocidad de la luz y $k_B=1.3806488 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ es la constante de Boltzmann. La energía total emitida se puede obtener integrando el espectro de Planck en todo el rango de longitud de onda y dando como resultado la ley de Stephan-Boltzmann para la energía total emitida para un cuerpo negro ideal como:

$$I(T) = \sigma T^4 \quad (\text{ec. 7})$$

dónde $\sigma=5.6696 \times 10^{-8}$ W m⁻² K⁻⁴ es la constante teórica de Stephan-Boltzmann que difiere del valor determinado experimentalmente en 0.3% ($\sigma_{\text{exp}}=5.729 \times 10^{-8}$ W m⁻² K⁻⁴) [39].

A medida que aumenta la temperatura del cuerpo negro, aumenta la cantidad de energía emitida y la densidad de potencia máxima se desplaza hacia longitudes de onda más cortas. La longitud de onda máxima se puede determinar a partir de la ley de desplazamiento de Wien, en la Figura 3 se muestran las líneas de aumento de la temperatura.

$$\lambda_{\text{máx}} T = 2897.8 \mu\text{m K} \quad (\text{ec. 8})$$

dónde la constante 2897.8 μmK se conoce como la constante de Wien.

La radiación electromagnética se produce en rangos de longitudes de onda muy diferentes: desde rayos cósmicos, gamma, rayos X (longitudes de onda ~ 10⁻⁸ μm) hasta ondas de radio largas (longitudes de onda ~ 10¹⁰ μm). La radiación electromagnética de la luz solar se encuentra en el rango espectral de 0.3 a 4 μm con su intensidad máxima alrededor de 0.5 a 0.7 μm. Este espectro corresponde a una temperatura efectiva del cuerpo negro de aproximadamente 5800 K [40]. Las longitudes de onda para muchas aplicaciones de energía solar se encuentran en el rango del ultravioleta a 0.3 al infrarrojo a 50 μm que cubre el rango espectral solar y el rango espectral de la radiación térmica emitida desde una superficie que tiene una temperatura de aproximadamente ambiente hasta 100 °C (2 a 50 μm).

La radiación solar terrestre es una fuente de energía variable de baja intensidad que alcanza un máximo de aproximadamente 1000 W/m². Fuera de la atmósfera, el espectro se denota masa de aire cero (AM 0), mientras que la radiación que viaja a través de la atmósfera es AM X, donde X

está dada por $1/\cos \theta_z$ para θ_z menor que 70° . θ_z es el ángulo de incidencia con respecto al cenit [41]. El AM 1.5 se utiliza para calcular la absorbancia solar que corresponde cuando el sol está aproximadamente a 42° sobre el horizonte.

La Figura 3 muestra un espectro solar normalizado y espectros de radiación de cuerpo negro normalizados a tres temperaturas diferentes. El espectro solar tiene varios mínimos locales que son causados por la absorción en la atmósfera principalmente por vapor de agua, dióxido de carbono y ozono. Los espectros solar y térmico no se superponen en ninguna medida apreciable (para temperaturas inferiores a 500°C , el 98% de la radiación infrarroja térmica se produce a una longitud de onda superior a $2\ \mu\text{m}$). Esta es la base física de la selectividad espectral solar.

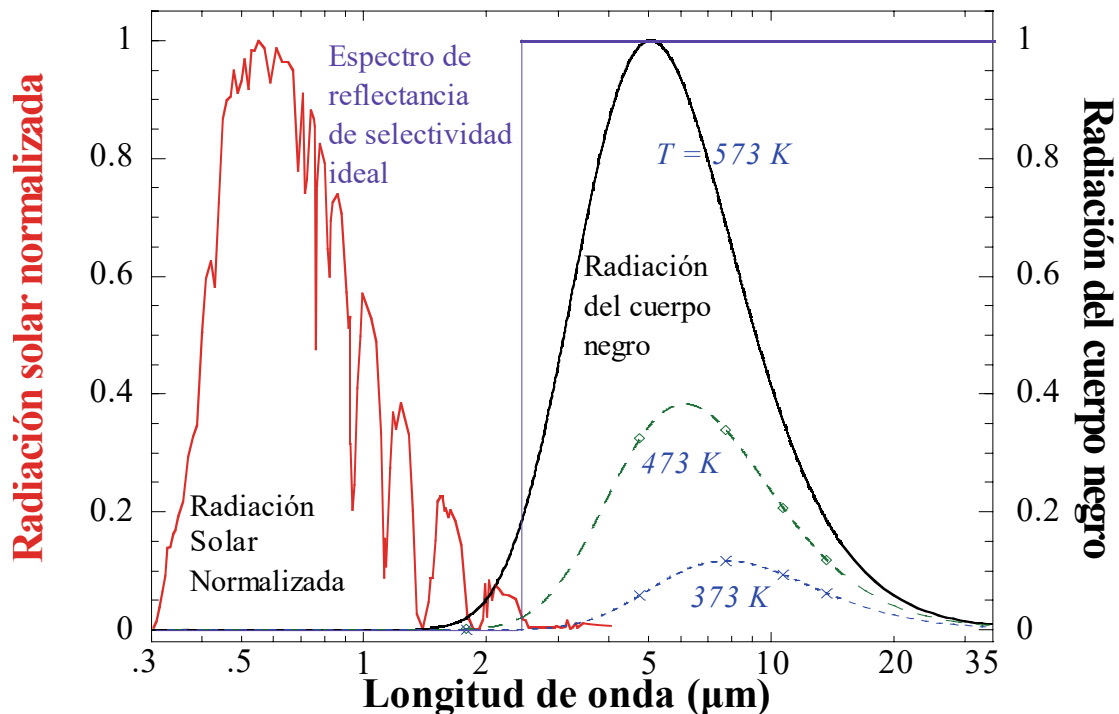


Figura 3. El espectro de radiación solar normalizado, los espectros de radiación de cuerpo negro a tres temperaturas diferentes y el espectro de reflectancia selectiva ideal [7].

2.5 Selectividad espectral solar ideal

Para los sistemas de conversión de energía solar térmica, sería deseable capturar toda la luz incidente en la superficie absorbente y luego entregar una fracción alta de la energía capturada al usuario a través de un fluido de trabajo. Se pierde inevitablemente cierta cantidad de energía

térmica del absorbedor calentado debido a la conducción, convección y radiación. Estas pérdidas se suprimen con diferentes métodos. La cubierta de vidrio con aislamiento térmico es utilizada en los colectores de placa plana para suprimir las pérdidas de calor por conducción y convección [42]. La pérdida de radiación de una superficie caliente puede ser suprimida por una superficie selectiva.

Cuando la luz incide sobre una superficie de un material sólido, una parte de esta se refleja, otra se absorbe y otra se transmite. La reflexión, la absorción y la transmisión dependen de la longitud de onda y del ángulo incidente. Las mediciones de reflectancia solar generalmente se realizan a un ángulo de incidencia casi normal utilizando espectrofotómetros equipados con una esfera integradora. La razón se debe a que la mayoría de las superficies muestran una rugosidad microscópica que causa dispersión, que generalmente se distribuye de manera bastante homogénea en el hemisferio. En este caso, la esfera integradora recogerá todas las señales de las muestras de dispersión [43].

Cuando la radiación electromagnética interacciona con un cuerpo, pueden presentarse tres fenómenos: que la materia absorba, transmita y/o refleje la radiación como se observa en la Figura 4. El balance de energía en este caso estará dado por:

$$A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (\text{ec. 9})$$

dónde A es la absorbancia, T la transmitancia y R la reflectancia del material.

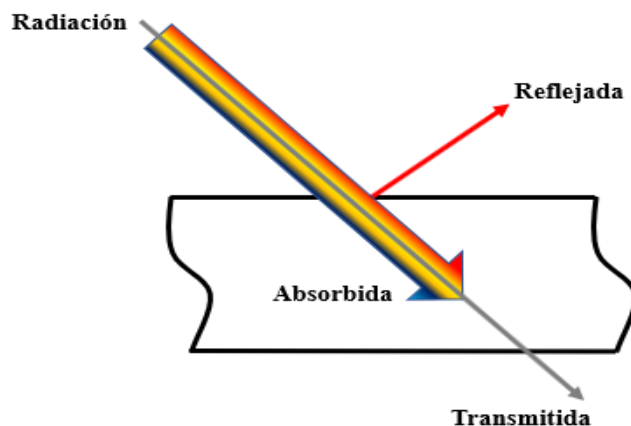


Figura 4. Interacción de la radiación con un cuerpo.

La definición de emitancia $\varepsilon(\lambda)$, es la relación entre la luz infrarroja emitida desde una superficie y la emitida por un cuerpo negro perfecto a la misma longitud de onda y la misma temperatura. Según la ley de Kirchhoff, la emitancia es igual a la absorbancia [44]:

$$\varepsilon(\lambda) + A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (\text{ec. 10})$$

Para una superficie opaca, la transmitancia es cero, por lo que la ecuación 10 se convierte en:

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (\text{ec. 11})$$

Una superficie absorbente ideal debe tener cero (0) reflectancia en el rango espectral solar para maximizar la captura de energía solar y una reflectancia igual a uno (1) en el rango de longitud de onda infrarroja para minimizar las pérdidas de radiación. Por lo tanto, una superficie espectral selectiva ideal debería tener una transición abrupta de baja a alta reflectancia en una longitud de onda de transición. Este comportamiento tiene diferentes nombres como, "comportamiento cruzado" o "función de paso". La longitud de onda de transición a elegir depende de la temperatura de trabajo. Para la mayoría de las aplicaciones de baja temperatura (por debajo de 100 °C), se usa una longitud de onda de transición de 2.5 μm . La Figura 3 muestra la curva de reflectancia ideal en este caso.

La absorbancia solar (α_s) y la emitancia térmica (ε_t) son dos parámetros básicos para caracterizar la naturaleza selectiva de varias superficies de recubrimiento y están expresadas en las ecuaciones 12 y 13, respectivamente. En la ecuación 12, α_s es la absorbancia solar total calculada con un ángulo de incidencia normal. $I_s(\lambda)$ es un promedio ponderado por la radiación espectral solar, donde $\lambda_1=0.3 \mu\text{m}$, y $\lambda_2=2.5 \mu\text{m}$ [45]. A continuación se muestra la expresión para el cálculo de absorbancia solar (α_s), el espectro solar AM 1.5, definido por la norma ISO 9845-1 (1992) [7,46].

$$\alpha_s = \frac{\int_{0.3\mu\text{m}}^{2.5\mu\text{m}} (1-R(\lambda))I_s(\lambda)d\lambda}{\int_{0.3\mu\text{m}}^{2.5\mu\text{m}} I_s(\lambda)d\lambda} \quad (\text{ec. 12})$$

Por su parte, en la ecuación 13 ε_t es la emitancia térmica total calculada con un ángulo de radiación normal. $I_b(\lambda)$, es un promedio ponderado por la radiación del cuerpo negro, para la temperatura T dada, donde λ_3 depende de la temperatura y $\lambda_4 = 25 \mu\text{m}$ [7]. Para T = 373 K, λ_3 , es

2.5 μm . En los siguientes cálculos, la temperatura se elige como 373 K, si no se especifica lo contrario.

$$\varepsilon_t = \frac{\int_{2.5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} (1-\rho(\lambda)) I_b(\lambda, T) d(\lambda)}{\int_{2.5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} I_b(\lambda, T) d(\lambda)} \quad (\text{ec. 13})$$

2.6 Mecanismos fundamentales de conversión fototérmica

2.6.1 Calentamiento por resonancia plasmónica

En los materiales metálicos, la absorbancia de las ondas electromagnéticas emitidas por el sol sucede principalmente por las transiciones intrabandas donde los electrones de conducción libres se excitan a estados de mayor energía dentro de la banda de conducción. La captura de la radiación a través de este mecanismo se le conoce como absorbancia de portador libre. Las nanopartículas de algunos metales nobles, como el oro y la plata, exhiben colores brillantes debido a la extinción de la luz a una longitud de onda causada por el efecto de resonancia de plasmón superficial localizado (RPSL) de los metales [47].

La RPSL es una oscilación coherente de cargas inducidas por fotones resonantes que ocurre cuando la frecuencia de fotones coincide con la frecuencia natural de los electrones de la superficie del metal. Este efecto RSPL induce tres fenómenos secuenciales, a saber, mejora de campo cercano, generación de electrones calientes y conversión fototérmica [48,49]. El efecto fototérmico plasmónico es un campo de investigación relativamente reciente que comenzó en 2002, utilizando principalmente para aplicaciones médicas, como en terapias contra el cáncer o en la administración de fármacos [50,51]. El efecto fototérmico asistido por plasmones ocurre cuando las nanopartículas metálicas se iluminan externamente en sus longitudes de onda de resonancia. Esto provoca la oscilación del gas de electrones, excitando electrones desde los estados ocupados a los estados desocupados, formando electrones calientes que posteriormente conducen a una distribución de carga térmica [52]. El calor generado aumenta la temperatura local del sistema [51].

2.6.2 Generación y relajación de huecos de electrones

En materiales semiconductores, la absorbancia de luz muestra una fuerte variación con la longitud de la energía de la banda prohibida. Cuando se ilumina un material semiconductor, se generan pares de electrones con una energía similar a la banda prohibida [53]. Los electrones excitados eventualmente regresan a los estados de bajo nivel y liberan energía a través de la relajación radiactiva en forma de fotones, o la no relajación radiactiva en forma de fonones (calor) transfiriendo la energía a impurezas, defectos o enlaces colgantes de la superficie del material [54]. Cuando la energía se libera en forma de fonones, provoca un calentamiento local de la red que establece una distribución de temperatura que depende de las características de absorbancia óptica y recombinación de masa/superficie. El efecto fototérmico es el resultado de esta distribución de temperatura en el material debido a los vehículos de difusión y recombinación ópticamente excitados.

2.7 Tipos de absorbedores solares

Hasta ahora, los recubrimientos absorbentes solares se pueden clasificar en seis tipos distintos, principalmente: a) Recubrimientos absorbentes intrínsecos; b) Recubrimientos en tándem de metal semiconductor [55]; c) Recubrimientos de superficie texturizada [56,57]; d) Recubrimientos multicapa [58,59]; e) Recubrimientos compuestos Cermet [60] y f) Recubrimientos tipo cuerpo negro. Los métodos de preparación se pueden dividir en métodos físicos y químicos, que incluyen: PVD [61–64], CVD [2,65], revestimiento electroquímico [66,67] y síntesis química acuosa [56,68], entre otros [6].

2.7.1 Absorbedor intrínseco

Los recubrimientos absorbentes intrínsecos, cuya absorción selectiva es una propiedad intrínseca de estos materiales, son estructuralmente más estables pero ópticamente menos efectivos [7]. Estos absorbedores intrínsecos consisten en un solo material que tiene propiedades intrínsecas que dan como resultado una selectividad espectral natural. La estructura de un absorbedor intrínseco se muestra en la Figura 5. Consiste en un material absorbente selectivo intrínseco sobre un sustrato conductor. Hay algunos materiales en la naturaleza que tienen una selectividad moderada, como varios semiconductores o metales de transición. Se ha encontrado que estos materiales no muestran suficientes propiedades selectivas para aplicaciones espectralmente

selectivas. Esto se debe a que la transición de baja a alta reflectancia se produce a longitudes de onda demasiado cortas o que la pendiente en la longitud de onda de transición no es lo suficientemente pronunciada. Por lo tanto, la investigación en absorbedores intrínsecos no ha sido muy fructífera. Los materiales absorbentes intrínsecos más notables CaF_2 y ZrB_2 han sido investigados por Pellegrini y Randrich y Allred, respectivamente [69,70].

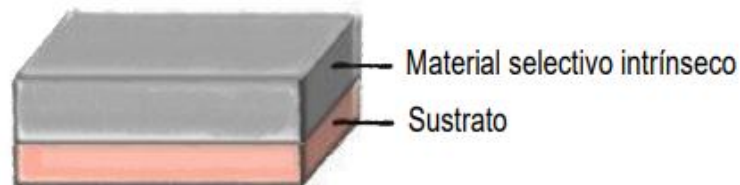


Figura 5. Estructura esquemática de un absorbedor solar intrínseco [7].

2.7.2 Absorbedor metal-semiconductor (Tándem)

Los recubrimientos tipo tándem (metal-semiconductor), poseen una película de material semiconductor sobre un sustrato metálico. Estos semiconductores generalmente son transparentes para frecuencias por debajo de su intervalo de banda electrónica, es decir tienen la capacidad de poseer una banda prohibida (band gap) del orden de ~ 0.5 eV ($2.5 \mu\text{m}$) a 1.26 eV ($1.0 \mu\text{m}$), por lo que pueden absorber radiación solar. Si se coloca un semiconductor sobre un metal, la capa de semiconductores absorberá la radiación solar de longitud de onda corta en la región visible, mientras que la radiación de longitud de onda larga pasará a través del semiconductor y se reflejará en la capa de metal. En la Figura 6 se representa una estructura esquemática de un absorbedor en tándem de metal semiconductor. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento, una amplia variedad de semiconductores puede ser adecuados para absorbentes solares selectivos, incluidos silicio, germanio y sulfuro de plomo [7].

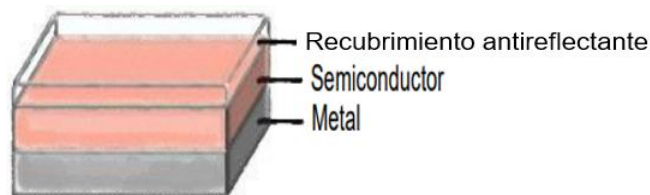


Figura 6. Estructura esquemática de un absorbedor metal-semiconductor (tándem) [7].

2.7.3 Absorbedores metal-dieléctrico (Cermet)

Un absorbedor de metal-dieléctrico o cermet consiste en partículas metálicas incrustadas en una matriz dieléctrica depositada sobre un sustrato de metal reflectante en el infrarrojo. En la Figura 7 se muestra una estructura esquemática de un absorbente metal-dieléctrico. Las partículas son generalmente metales de transición incrustados en una matriz de óxido metálico. Las partículas podrían estar distribuidas uniformemente en la matriz o en un índice de gradiente con un contenido decreciente de las partículas hacia la superficie frontal del recubrimiento. El concepto dieléctrico-metal ofrece un alto grado de flexibilidad porque la selectividad solar se puede optimizar mediante la elección adecuada de los componentes, el espesor del recubrimiento, la concentración de partículas, el tamaño, la forma y la orientación [69,71].



Figura 7. Estructura esquemática de un absorbedor metal-dieléctrico [7].

2.7.4 Absorbedores de superficie texturizada

Las superficies texturizadas se producen creando una textura de escala adecuada en un sustrato metálico altamente reflectante como aluminio, cobre o acero. En la figura 8 se muestra un esquema de un absorbente de superficie con textura. Las superficies texturizadas pueden producir una alta absorción solar mediante múltiples reflexiones entre microestructuras con forma de aguja, dendríticas o porosas [72]. Para la radiación de longitud de onda larga, la superficie se ve bastante lisa, actuando como un radiador pobre de energía térmica (baja ϵ_{ter}). Una estructura dendrítica de renio, tungsteno y níquel preparada por CVD o una estructura de cobre texturizado, níquel y acero inoxidable obtenida mediante grabado por pulverización catódica, son ejemplos de superficies metálicas con textura. La aleación Al-Si producida por evaporación simultánea de los constituyentes de dos fuentes de haz de electrones en un sustrato de vidrio y grabada químicamente en una solución de NaOH forma una superficie con textura irregular. La superficie

texturizada se debe al grabado preferencial de la fase de aluminio, que proporciona una apariencia oscura durante un tiempo de grabado adecuado [72,73].

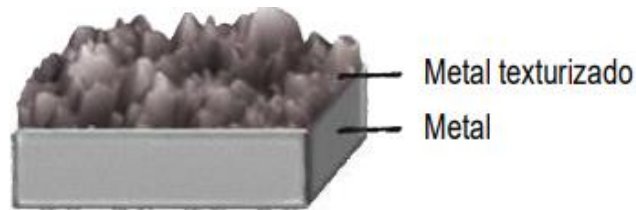


Figura 8. Estructura esquemática del absorbedor de superficie texturizada [7].

2.7.5 Absorbedores tipo cuerpo negro

Se puede hacer un recubrimiento de transmisión solar depositando un semiconductor altamente dopado como $\text{SnO}_2:\text{F}$ o $\text{ZnO}:\text{Al}$ sobre un absorbedor con una alta durabilidad a largo plazo. Esta estructura también se llama espejo de calor sobre absorbente de sustrato negro y se muestra esquemáticamente en la Figura 9. El recubrimiento tiene que ser altamente reflectante en el intervalo de longitud de onda infrarroja y al mismo tiempo transparente a las longitudes de onda en el espectro solar, es decir, un espejo de calor. Algunos colectores de placas planas de baja temperatura han utilizado esmalte negro como material absorbente [74].

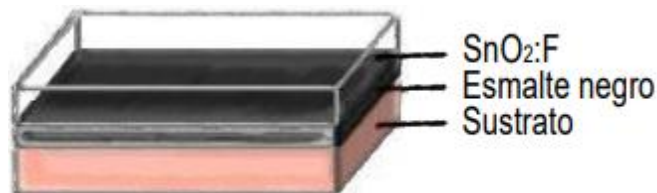


Figura 9. Diagrama esquemático de un absorbedor solar de tipo cuerpo negro [7].

2.7.6 Absorbedor multicapa

Los absorbedores multicapa o absorbedores de capas de interferencia presentan la selectividad espectral con base a las múltiples reflexiones que pasan a través de capas dieléctricas, las cuales son independientes de la selectividad intrínseca del material dieléctrico que las componen. Una

capa delgada semitransparente, normalmente de metal, por ser altamente reflectiva en la región del infrarrojo y ligeramente menor en la región del visible, separa dos capas dieléctricas, donde la capa dieléctrica superior se encarga de reducir la reflectancia del visible (Figura 10). El espesor de las capas juega un papel fundamental en este tipo de absorbedores, ya que determina la forma y posición de las reflexiones incidentes. Los principios físicos de los absorbedores multicapa han sido ampliamente estudiados y el modelado calcula fácilmente las propiedades ópticas optimizando el diseño de este tipo de absorbedores solares [7].

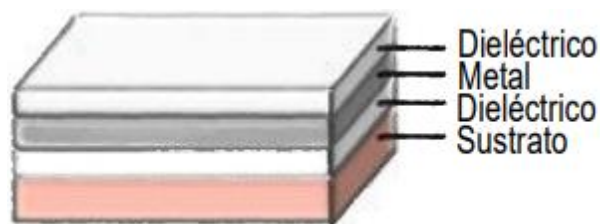


Figura 10. Estructura esquemática de un absorbedor solar multicapa [7].

2.8 Métodos de fabricación para absorbedores solares selectivos

Varias técnicas generalmente utilizadas para la fabricación de películas delgadas se utilizan para la fabricación de materiales absorbentes solares. Estos incluyen pulverización catódica, CVD, PVD, solución química, etc.

2.8.1 Evaporación térmica al vacío

En la evaporación térmica al vacío, un material se convierte térmicamente al vacío en átomos o moléculas individuales que luego se condensan en un sustrato. El alto vacío es necesario para proporcionar grandes caminos libres medios para la evaporación de las especies. La microestructura y la morfología de la superficie del recubrimiento resultante depende de la calidad del vacío, la velocidad de evaporación, el tipo de sustrato, la temperatura, la distancia entre el sustrato y la distancia de vapor, etc. Esta técnica permite un control preciso del espesor. La principal desventaja de esta técnica es que requiere un costoso equipo de vacío. Otra desventaja es la dificultad de mantener la estequiometría en la evaporación de aleaciones multicomponentes y algunos compuestos [75].

2.8.2 Depósito químico de vapor (CVD)

En el CVD los componentes del vapor reaccionan químicamente para formar una película sólida como un producto de reacción en fase sólida que se condensa en el sustrato. La reacción química puede activarse por diversos medios, como calor, campos eléctricos de alta frecuencia, luz o acción catalítica del sustrato. Una de las ventajas de esta técnica es que puede formar recubrimientos que son delgados, duros y adherentes al sustrato. Sus desventajas son que es difícil controlar la uniformidad del espesor de los recubrimientos, que los gases reactivos utilizados y los subproductos del proceso son generalmente tóxicos [76].

2.8.3 Electrodepósitos

En los electrodepósitos los iones metálicos en un baño de solución son movidos por un campo eléctrico para recubrir un electrodo. El proceso utiliza corriente eléctrica para reducir los cationes de un material deseado de una solución y recubrir un objeto conductor con una capa delgada del material, como un metal. La microestructura, la topografía y la composición del recubrimiento dependen de los parámetros de fabricación, como la acidez de la solución, la densidad de corriente, el tiempo de depósito y la temperatura del baño. La principal ventaja de esta técnica, particularmente para recubrimientos absorbentes selectivos, es que es adecuada para la producción en grandes áreas. Su desventaja es que los numerosos parámetros de proceso de la técnica dificultan la reproducción y el control de los recubrimientos. Otra desventaja es que se limita al recubrimiento de sustratos conductores solamente [77].

2.8.4 Rocío pirolítico (Spray pyrolysis)

Es una técnica económica y adecuada para aplicaciones a gran escala, no requiere alto vacío, es una de las técnicas más adecuadas para depositar recubrimientos de alta transmisión visible y alta reflexión infrarroja (baja emisión térmica). El principio básico de esta técnica consiste en transportar y dispersar una solución en forma de aerosol, a través de boquillas por medio de un gas portador controlado por un medidor de flujo y depositarlo en una muestra calentada situada en una cámara. Esta cámara tiene un canal de apertura para dejar salir los subproductos de la cámara. La temperatura del calentador se controla mediante un controlador de temperatura y se puede usar un termopar para medir la temperatura en la superficie de la muestra. De esta manera, las gotas impactan en la superficie de las muestras y se descomponen térmicamente [78].

2.8.5 Spray coating

En el recubrimiento por pulverización (spray coating), un dispositivo pulveriza un recubrimiento a través del aire sobre una superficie usando una combinación de aire comprimido y un recubrimiento para atomizar y dirigir las partículas de recubrimiento hacia un sustrato. Es una técnica bien conocida que es fácil de usar, no requiere instrumentos complicados y se utiliza en industrias como la automotriz. En la industria de la energía solar térmica, se ha adaptado para el recubrimiento por pulverización de pinturas negras ordinarias y recubrimientos selectivos espectralmente sensibles al espesor sobre varios sustratos. La principal ventaja de la técnica de recubrimiento por pulverización es que se puede utilizar en la producción a gran escala, Además, el consumo de material por unidad de área de recubrimiento es relativamente bajo [79].

2.8.6 Sol-gel

El proceso sol-gel implica la disolución de un precursor molecular en un solvente líquido que forma un sólido en dispersión líquida (sol) que es seguido por la formación de una red sólida llena con el líquido (gel). Generalmente se utiliza para la fabricación de diversos materiales vítreos, estructuras y películas delgadas [80].

2.9 Pulverización catódica

La tecnología de pulverización catódica también se ha utilizado para recubrimientos selectivos con rendimiento solar mejorado, en particular, menor emisión y menos contaminación ambiental que los métodos electroquímicos [81]. La pulverización catódica es un proceso con varios parámetros de operación correlacionados. En un sistema simple de pulverización, el objetivo (blanco) sirve como material fuente para ser depositado. El argón es el gas de pulverización catódica más utilizado que sirve como el medio donde se inicia y mantiene una descarga luminiscente. Microscópicamente, los iones de argón en la descarga golpean el blanco y expulsan átomos neutrales a través de colisiones energéticas. Estos átomos entran y pasan a través de la región de descarga y eventualmente se depositan en el sustrato como película en crecimiento.

El campo magnético concentra e intensifica el plasma en el espacio cercano al blanco, como resultado de la captura de electrones cerca de la superficie del blanco. Esto conduce a una mayor corriente de descarga, mayores tasas de depósito de sputtering y menor bombardeo electrónico de

sustratos. La pulverización catódica es actualmente el método más usado comercialmente. La razón principal de su éxito son las altas tasas de depósito logradas. La Figura 11 muestra un dibujo esquemático del proceso en pulverización catódica.

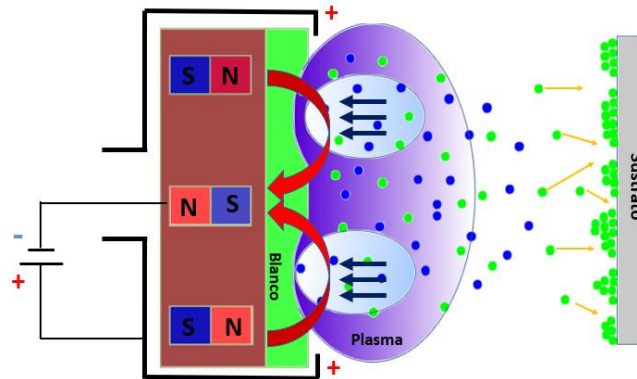


Figura 11. Representación de la técnica de pulverización catódica (imagen propia).

La pulverización reactiva es un método para depositar películas que tienen una composición química diferente de la del objetivo, agregando un gas para reaccionar con el material objetivo. El gas reactivo más común es el oxígeno, generalmente mezclado con argón para producir una película de óxido.

Un fenómeno importante en la pulverización reactiva es el comportamiento de histéresis [82]. Un proceso general de histéresis se ilustra mediante el cambio de presión del sistema con un caudal variable del gas reactivo, por ejemplo, oxígeno. Típicamente, la curva medida al aumentar el flujo de oxígeno no coincide con la medida al disminuir el flujo de oxígeno. Hay un punto crítico a lo largo del creciente flujo de oxígeno con dos maneras del blanco. Cuando el flujo de oxígeno es menor que el flujo crítico de oxígeno, el blanco es metálico, por lo tanto, se pulverizan átomos metálicos y se forma un compuesto en el sustrato. Entonces esto se llama el "modo metálico". Cuando el flujo de oxígeno es mayor que el crítico, la superficie metálica se "contamina" por la formación de óxido en su superficie, por lo tanto se le llama "modo compuesto"[82,83].

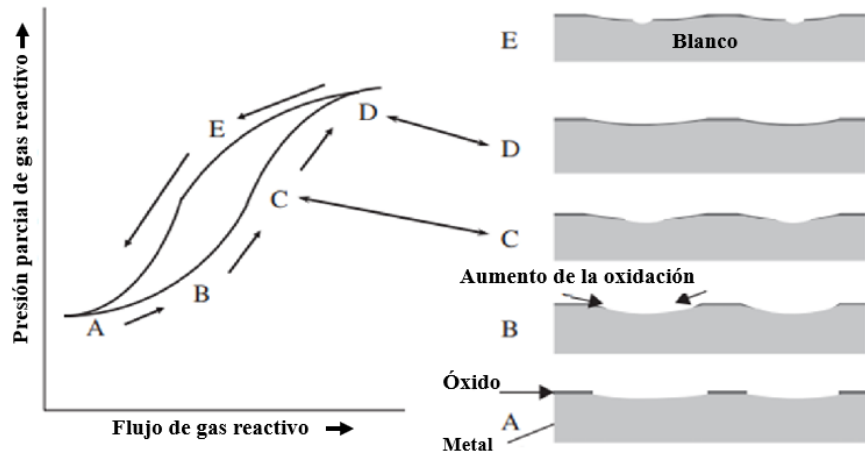


Figura 12. Esquemas que muestran la relación entre la oxidación de la superficie del blanco y el ciclo de histéresis de la pulverización catódica.

3 JUSTIFICACIÓN

La energía renovable es el recurso alternativo para hacer frente a los problemas medioambientales y satisfacer la creciente demanda de energía. El aprovechamiento de la radiación solar es una opción que permite mitigar el calentamiento global y proporcionar energía limpia y renovable. Sin embargo, el máximo aprovechamiento de la radiación solar requiere de investigación y desarrollo de nuevos materiales que conviertan la energía del sol en energía térmica de manera eficiente. En los sistemas fototérmicos la energía solar se transforma en calor, generalmente por una superficie que debe absorber la máxima radiación solar, que la convierta en calor y que evite pérdidas por radiación térmica. No obstante, se requieren mejoras para aplicaciones prácticas manteniendo la eficiencia de la recolección de energía y la resistencia a largo plazo contra la oxidación a altas temperaturas. El tungsteno (W) es un metal refractario estable a altas temperaturas debido a su punto de fusión de 3422 °C. Es utilizado en capas metálicas por su alta reflectividad en la región del infrarrojo. Por lo tanto, en este trabajo se propone el desarrollo de una estructura multicapa de WO_x/W para producir un absorbedor solar selectivo como alternativa eficiente de conversión fototérmica a temperaturas mayores a 400 °C y bajo costo de producción.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Obtener un absorbedor solar espectralmente selectivo de W-O/W con una absorbancia solar $\alpha_s > 85\%$ y una emitancia térmica $\epsilon_t < 15\%$, para aplicaciones de alta temperatura a través de la técnica de pulverización catódica.

4.2 Objetivos particulares

- Caracterizar las principales propiedades ópticas del sistema W-O/W como la absorbancia solar (α_s) y emitancia térmica (ϵ_t), así como la estructura y morfología, para evaluar y predecir sus propiedades funcionales.
- Analizar el efecto del espesor sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos de multicapas de W-O/W.
- Analizar el efecto de la potencia de depósito para las capas de W-O/W.

5 METODOLOGÍA Y MATERIALES.

5.1 Preparación del blanco de WO₃

Para la fabricación del blanco de WO₃ se utilizó un sustrato circular de acero inoxidable 304 con dimensiones de 60 mm de diámetro. Este sustrato fue pulido a espejo en una de sus caras con una pulidora de disco de velocidad variable. Para esto, se utilizaron lijas de SiC, con granulometría número 80 hasta la 2500, posteriormente, se pulió mediante un paño de microcloth con pasta de diamante de 3 micras para obtener un acabado a espejo. Posteriormente, se realizó un proceso de limpieza con agua y detergente para eliminar grasas e impurezas, seguido en un baño con metanol y acetona en ultrasonido por 10 min. Por último, se hizo un lavado con agua desionizada. Posteriormente, sobre la cara pulida a espejo del acero inoxidable 304, se depositó W por la técnica de pulverización catódica (equipo Quorum Q300T D). Para esto, se utilizó un blanco de tungsteno (W) metálico con una pureza del 99.99 %, un flujo de argón (5 cm³/mm) y un tiempo de 10 min. Posteriormente, se oxidó la película de W en un horno con atmósfera de aire a 350 °C por 1 hora, obteniéndose el blanco de WO₃.

5.2 Depósitos de películas de W, WO₃ y WO₃/W.

En la Figura 13 se muestra el diagrama de flujo que esquematiza el proceso de fabricación de las películas de W, WO₃ y WO₃/W. En todos los casos se utilizaron sustratos de acero inoxidable 304 con dimensiones de 20 mm × 20 mm × 0.5 mm. Este tipo de acero contiene entre 18-20 %wt de Cr, 8-10.5 %wt de Ni. El acero 304 es usado como sustrato para absorbedores debido a su resistencia a la corrosión y altas temperaturas de operación (>700 °C). Primero, los sustratos pasaron por un proceso de limpieza para eliminar grasas y otras impurezas. Este proceso de limpieza se realizó mediante un lavado con agua y detergente, después se sonicó en ultrasonido por 10 min con metanol, posteriormente con acetona y finalmente, con agua desionizada.

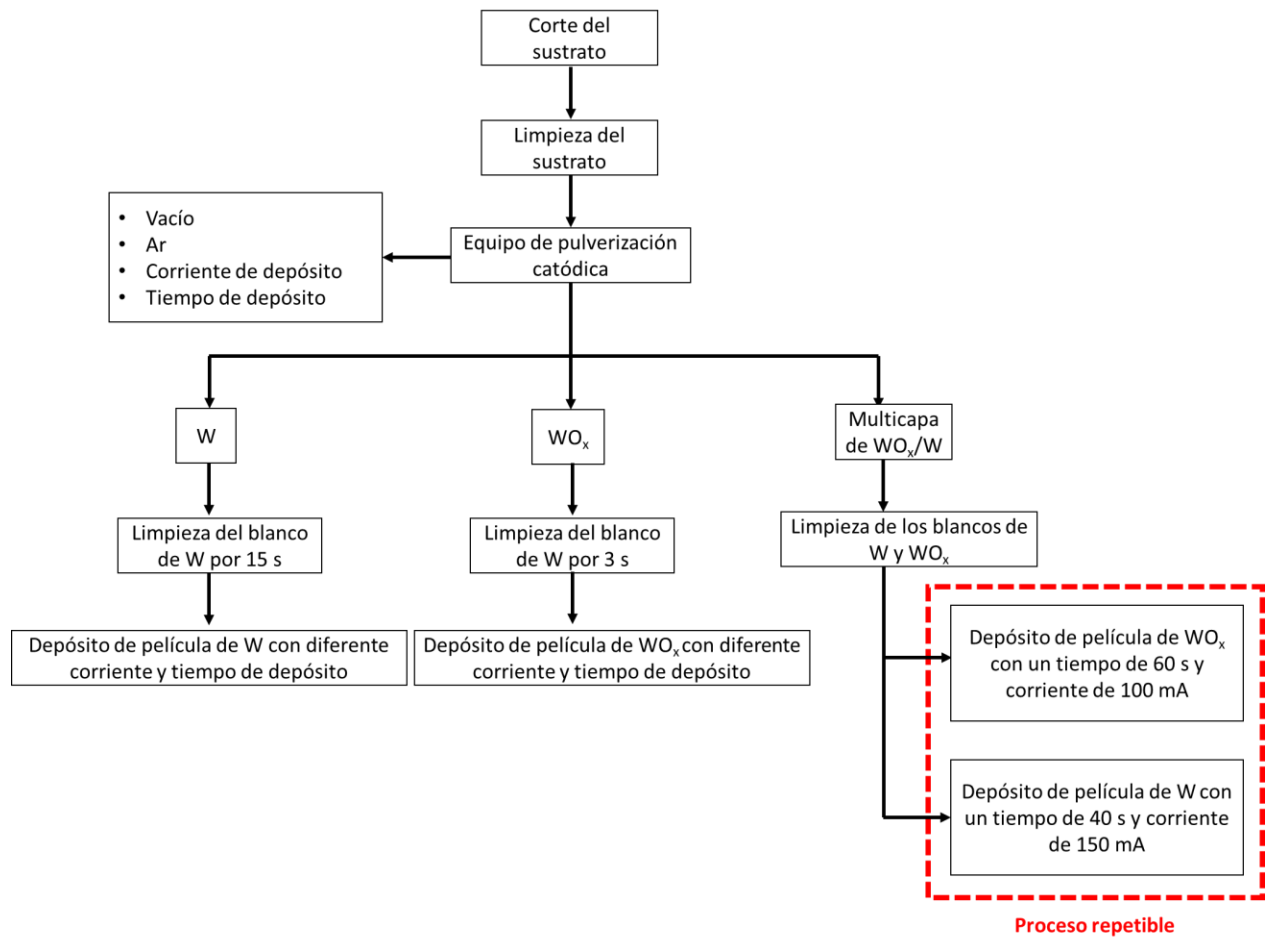


Figura 13. Diagrama de flujo que esquematiza el procedimiento de obtención de películas de W, WO₃ y WO₃/W.

Para la elaboración de los recubrimientos multicapas de WO₃/W, se utilizó un equipo de pulverización catódica (Quorum Q300T D). En la Figura 14, se muestra un esquema del equipo de pulverización catódica. Se colocó en el magnetrón A el blanco fabricado en la sección 5.1 de óxido de tungsteno (WO₃) y en el magnetrón B el blanco de tungsteno (W) metálico de una pureza del 99.99 %, a una distancia de 8 cm del blanco, se colocaron los sustratos de acero. Se evacuó la cámara a una presión de 4×10^{-4} mbar y después se formó el plasma con gas argón a una presión de 2×10^{-2} mbar. Antes del depósito de las películas, se realizó una limpieza de los blancos durante unos segundos con los obturadores cerrados. Posteriormente, se inició el depósito abriendo el obturador del blanco. En todas las películas se varió el tiempo y la corriente de depósito.

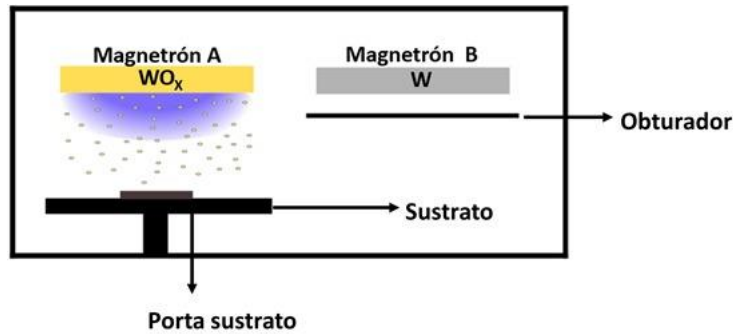


Figura 14. Esquema del equipo de pulverización catódica con dos magnetrones (magnetron A con el blanco de WO_3 y magnetron B con el blanco de W).

Los valores de parámetros utilizados para la preparación de las películas de WO_3 se pueden observar en la Tabla 3. Cabe señalar que para la película de WO_3 se requería una alta reflectancia, por lo que se eligieron los parámetros óptimos que dieran como resultado una menor absorbancia solar.

Tabla 3. Parámetros para las películas WO_3 .

Corriente de depósito (mA)	Tiempo de depósito (s)
100	60
130	120
150	180

En la Tabla 4 se muestran los valores de los parámetros utilizados para preparación de las películas de W. Para esta película, se eligieron los parámetros óptimos para alcanzar una mayor absorbancia solar.

Tabla 4. Parámetros para las películas W.

Corriente de depósito	Tiempo de depósito
(mA)	(s)
100	20
110	
120	40
130	
140	60
150	

5.3 Técnicas de caracterización.

5.3.1 Propiedades ópticas

Las mediciones de reflectancia óptica se midieron en un espectrofotómetro marca JASCO v-770, las mediciones se realizaron en el rango de 290-2500 nm con una esfera de integración de 100 mm en la configuración de reflexión [84]. Un material candidato a absorbedor solar es evaluado por la absortancia solar (α_s) y emitancia térmica (ϵ_t) de acuerdo con las ecuaciones 12 y 13.

Para calcular la emitancia térmica (ϵ_t) de los recubrimientos multicapas de WO_3/W , se utilizó un emisómetro portátil. El emisómetro cubre un rango de longitudes de ondas en el espectro infrarrojo (2500 ~ 25000 nm). El principio del funcionamiento consiste en un emisómetro colocado en un disipador de calor y la muestra, cuya emitancia es la que se desea medir (Figura 15). La muestra se coloca en medio del emisómetro y el disipador de calor para que la temperatura de la muestra se mantenga cercana a la temperatura ambiente que es el requerimiento. El cabezal del emisómetro se calienta, el cual tiene dos elementos detectores de alta emitancia y dos elementos detectores de baja emitancia. Básicamente son termopilas colocadas de una manera particular, el cual suministra calor a la cabeza para que todo llegue a una cierta temperatura.

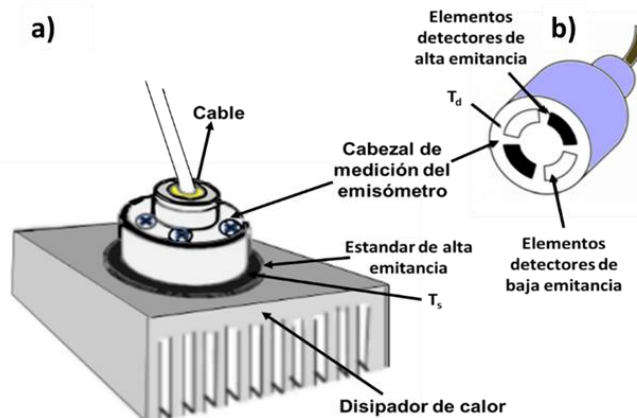


Figura 15. Emisómetro portátil a) disipador de calor y b) cabezal del emisómetro.

La emitancia de la muestra dependerá de la transferencia de calor entre el cabezal que se caliente y la superficie de la muestra que no se calienta. Por lo tanto, lo que sucede es que habrá una pequeña diferencia de temperatura (entre los dos elementos de alta y baja emitancia). Lo cual se debe a las diferentes velocidades a las que se produce la transferencia de calor entre los elementos y la superficie de la muestra, norma ASTM C1371-15.

5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar las fases cristalinas de los compuestos formados sobre la superficie del blanco y los sustratos con los recubrimientos, se utilizó la técnica de difracción de rayos X de haz rasante. El equipo que se utilizó fue un difractómetro de rayos X (DRX) Bruker D8. Se empleó una radiación $\text{CuK}\alpha$, con una velocidad de barrido de 0.2/s, con un rango de 10° a 80° y un ángulo de incidencia de 0.3° . DRX es una técnica analítica en la que el haz de rayos X golpea la superficie de un sustrato en varios ángulos incidentes. Con este se dispersan los rayos X orientados preferentemente en el detector que los recoge para generar información cristalográfica sobre la muestra, como el parámetro de red, coordenadas atómicas, grupo espacial, la orientación de la película, etc. El principio de XRD se basa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{ec. 14})$$

5.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopía electrónica de análisis químico (ESCA), es una técnica de análisis utilizada para obtener información química sobre las superficies de materiales sólidos. En el análisis XPS, la muestra se colocó en un entorno de ultra alto vacío y se expone a una fuente de rayos X monocromática. La excitación de rayos X provoca la emisión de fotoelectrones desde las capas atómicas de los elementos presentes en la superficie. La energía de estos electrones es característica del elemento desde el cual se emiten. Contando el número de electrones en función de la energía, se obtiene un espectro representativo de la composición de la superficie. El área debajo de los picos en el espectro es una medida de la cantidad relativa de cada elemento presente y la forma y posición de los picos reflejan el estado químico de cada elemento. XPS es una técnica sensible a la composición elemental de la superficie, solo aquellos fotoelectrones generados cerca de la superficie pueden escapar y estar disponibles para la detección.

Los análisis de XPS se realizaron en el equipo Thermo Scientific K-Alpha+ XPS. Para la realización del experimento fue necesario hacer uso del compensador de carga. La presión de la cámara de análisis fue de 2.2×10^{-7} mbar; se empleó una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486.68 eV) y un radio de análisis de 400 μm . Las condiciones de análisis para las regiones de alta resolución fueron de: energía de paso de 50 eV, tiempo de permanencia de 50 ms, 90° de “ángulo de despegue” c/paso de 0.1 eV. Los valores de energía de enlace (BE) se corrigieron usando el valor de 284.80 eV para el nivel de C 1s del carbono.

5.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los microscopios electrónicos de barrido utilizan principalmente las señales de los electrones secundarios, electrones retrodispersados y los rayos X generados. Es una técnica útil para analizar la superficie de las muestras. Para la caracterización superficial de las muestras se utilizó el microscopio electrónico de barrido JSM-7800F Prime. El MEB fue usado para el estudio morfológico del depósito de los recubrimientos. Para la obtención de las imágenes de sección transversal, las muestras fueron seccionadas utilizando un haz de iones focalizados (FIB por sus siglas en inglés) marca JIB4500 MULTIBEAM SEM-FIB.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Blanco de WO₃

Mediante XRD se analizó la estructura cristalina del blanco de óxido de tungsteno. La Figura 16a, muestra el patrón de XRD de la película de óxido de tungsteno tratada térmicamente a 350 °C. El patrón de XRD indica la naturaleza policristalina de la película y es indexado a la fase de WO₃ monoclinico con una orientación preferencial a lo largo del plano (002) y concuerda con el archivo de difracción de polvos correspondiente al óxido de tungsteno (PDF # 43-1035) como describe [85]. En la Figura 16b, se muestra la micrografía MEB del blanco de WO₃. La morfología superficial de la película de WO₃ monoclinico mostró características de agregados esféricos formando estructuras tipo coliflor [86], caracterizada por múltiples partículas separados por grietas. Esta morfología se forma debido al proceso de oxidación a 350 °C de la película de W.

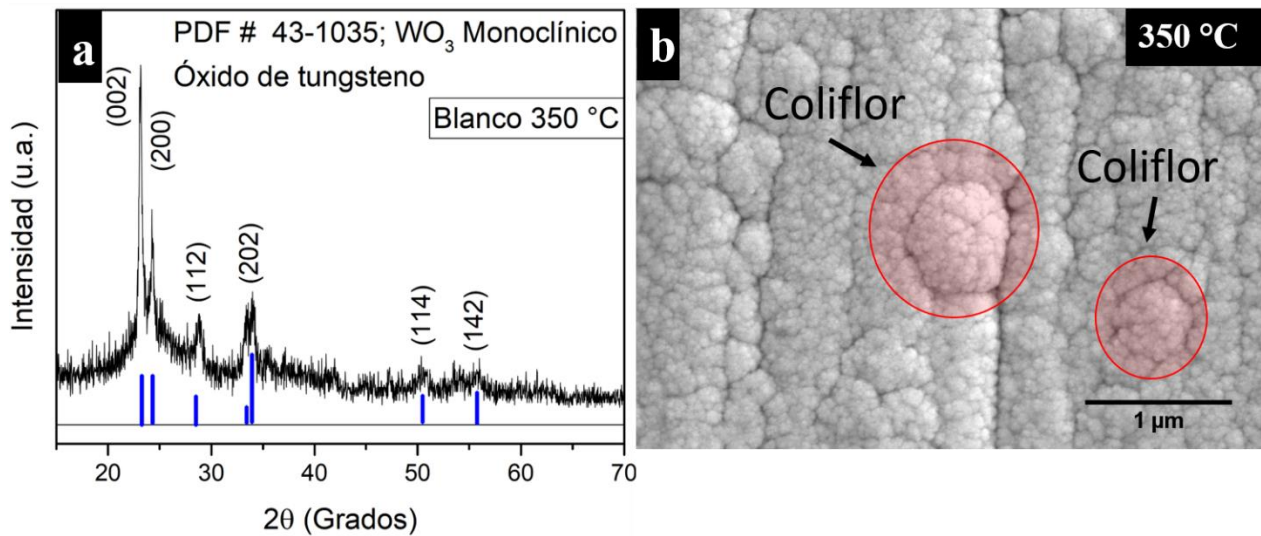


Figura 16. Caracterización estructural y morfológica del blanco de WO₃ a) Difractograma XRD y b) micrografía MEB del blanco de WO₃ monoclinico.

6.2 Películas de WO₃

6.2.1 Propiedades ópticas

Los materiales semiconductores como el WO₃, al ser transparentes en la región del UV-Vis, evitan la pérdida de calor por reirradiación [27]; debido a esto, las películas de WO₃ pueden

mejorar el desempeño de absorbedores solares selectivos. En la Figura 17 se muestran los espectros de reflectancia de las películas de WO_3 y del sustrato de acero inoxidable 304. Como se observa, los recubrimientos de WO_3 disminuyen la reflectancia del sustrato a medida que incrementa la corriente de depósito, manteniendo el tiempo de depósito a 60 s. Con este tipo de espectros, se calculó la absorbancia solar (α_s) a diferentes condiciones de depósito, (ver ecuación 12). La Figura 18, muestra los valores de α_s de las películas de WO_3 preparadas a diferentes condiciones. Se observa que α_s aumenta a medida que se incrementa el tiempo de depósito. Sin embargo, se puede observar que los valores de α_s disminuyen levemente después de 120 s de depósito a corrientes mayores de 100 mA. Se sabe que a bajos tiempos de depósito, el espesor de las películas es menor; por lo tanto, los bajos valores de α_s están relacionados a espesores menores. La función de las películas de WO_3 en el sistema multicapa es actuar como película antirreflejante, por lo que se seleccionó la película con menor α_s ; es decir, las preparadas a 100 mA por 60 s.

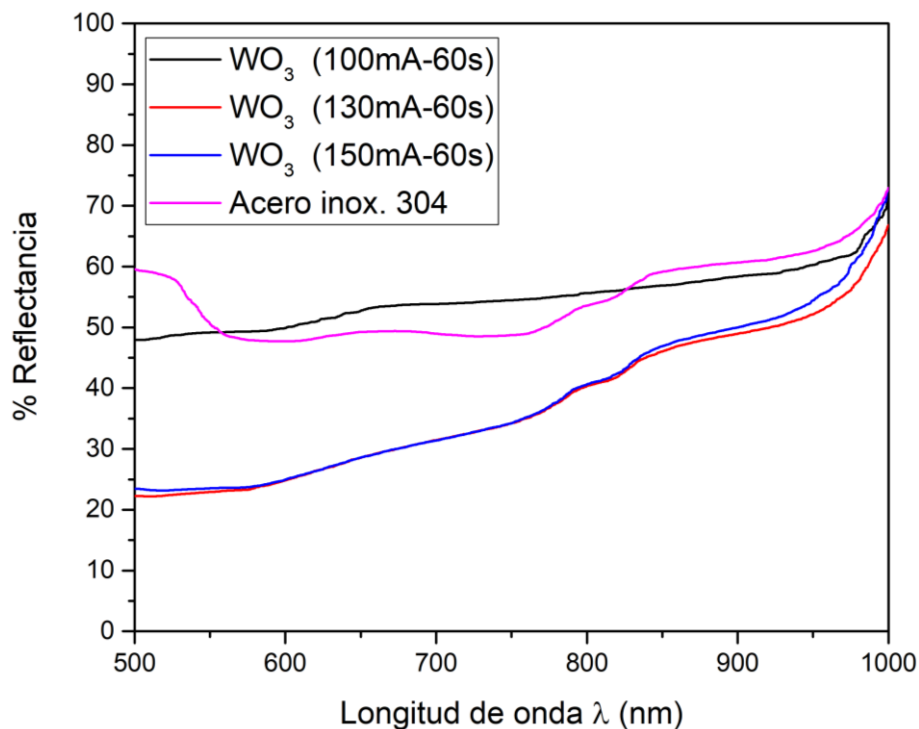


Figura 17. Espectros de reflectancia de las películas de WO_3 y sustrato de acero inox. 304.

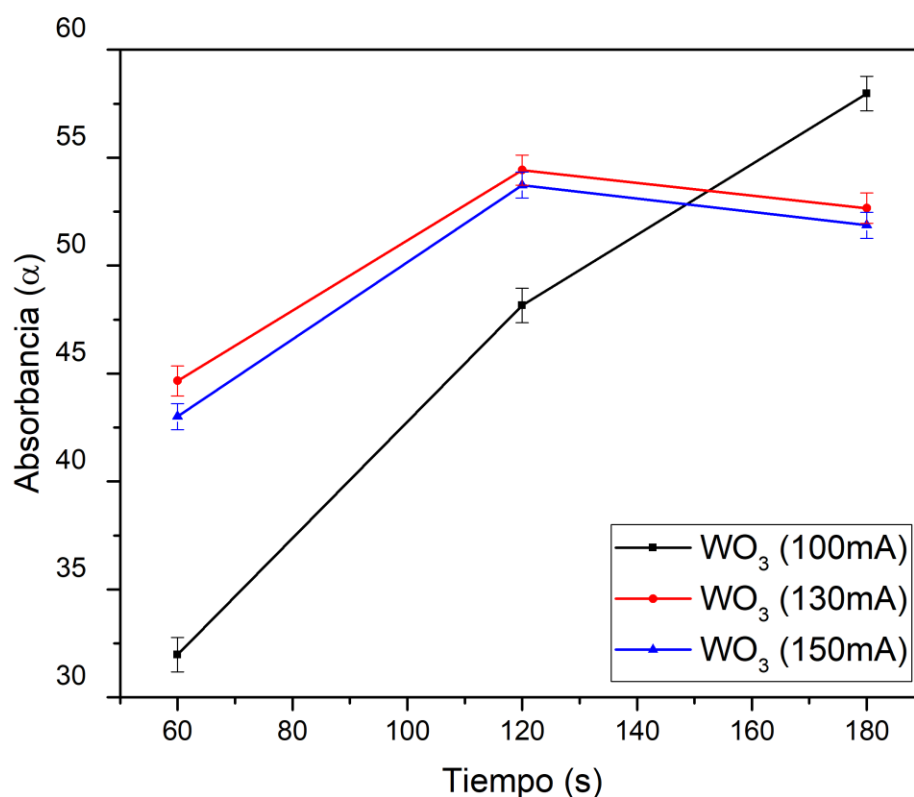


Figura 18. Absorbancia solar de películas de WO₃ como función del tiempo de depósito.

En todos los casos se realizó un estudio de la percepción de coloración de las películas, las coordenadas de color correspondientes a las películas de WO₃ fueron ubicadas en el diagrama de cromaticidad CIE (Figura 19). Se puede observar que a medida que aumenta la corriente y tiempo de depósito, las coordenadas de WO₃ se desplazan hacia la zona del color azul. Sin embargo, las películas de WO₃ con un tiempo de 60 s se encuentran cercanas al área neutra, lo que posiblemente indica que puede usarse como un recubrimiento de baja absorción solar y como un recubrimiento antirreflejante.

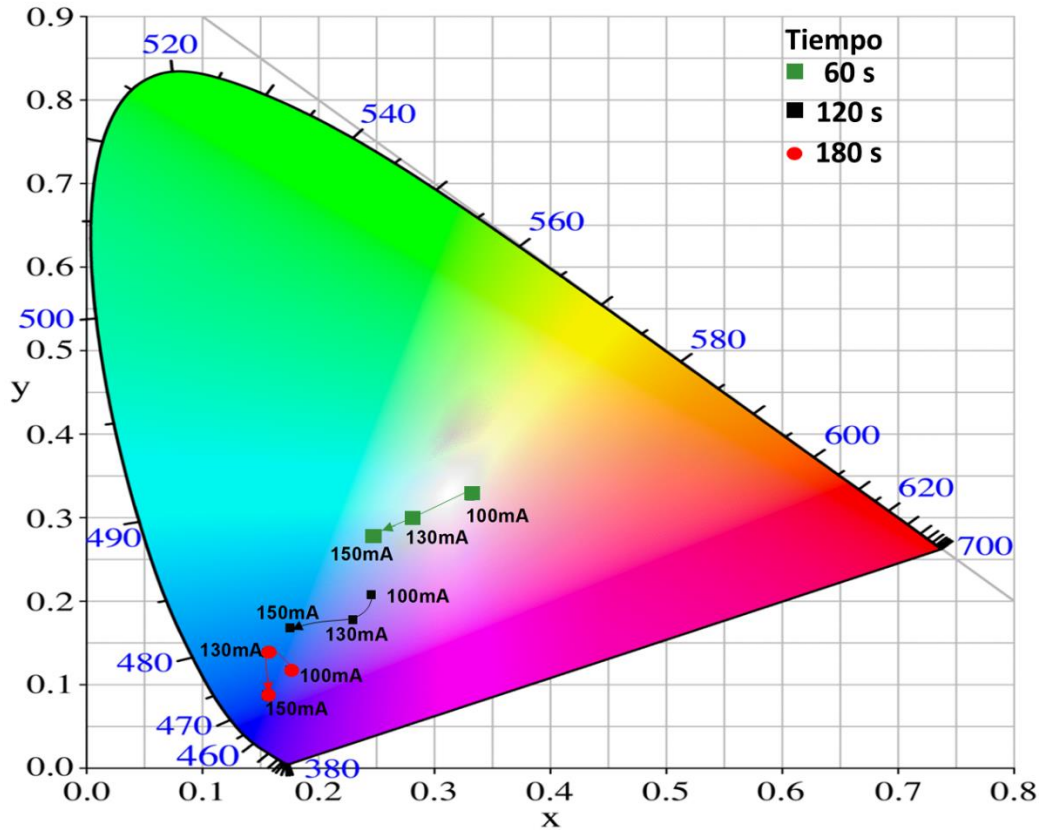


Figura 19. Diagrama de cromaticidad para películas de WO_3 depositadas a diferentes condiciones.

6.2.2 Caracterización química y estructural

La Figura 20 muestra el patrón de XRD de la película de WO_3 con 100 mA – 60 s; el patrón no presenta picos, lo cual indica la presencia de una fase amorfa. Esta estructura coincide con los resultados expuestos en estudios anteriores [87,88], los cuales reportaron la obtención de WO_3 amorfo a través de pulverización catódica. En otros estudios [89] se ha observado la obtención de películas de WO_3 cristalinas, sin embargo, su obtención dependió de un tratamiento térmico con temperatura $> 400\text{ }^\circ\text{C}$. En la presente investigación, la baja cristalinidad puede ser atribuida a la baja temperatura de depósito ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) [90].

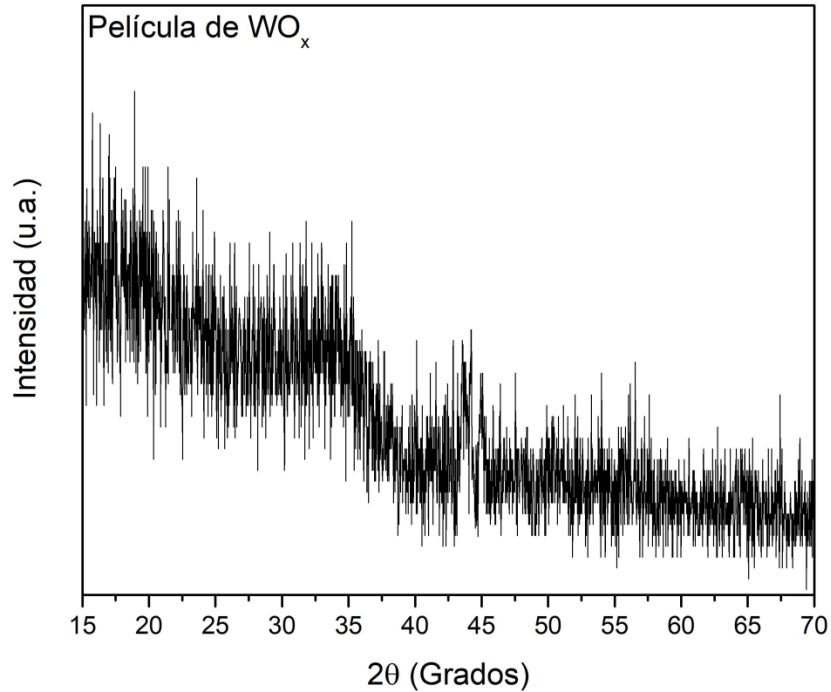


Figura 20. Patrón de XRD de una película de WO₃ preparada con 100 mA y 60 s.

La película de WO₃ fue analizada adicionalmente por espectroscopia Raman (Figura 21). Se notó la presencia de cuatro bandas entre 266-326 y 709-805 cm⁻¹ que corresponden a los modos vibracionales del tungsteno monoclinico (m-WO₃) 24A_g + 24B_g + 23A_u + 22B_u respectivamente [91]. Las bandas 266 y 326 cm⁻¹ corresponden a los modos de flexión O-W-O del puente de oxígeno; las bandas a 709 y 805 cm⁻¹ son los modos de estiramiento correspondientes. El ancho de las bandas sugiere una baja cristalinidad del óxido en la película [92], esto coincide con los resultados de XRD. Cabe señalar que, entre las cinco formas cristalinas del óxido de tungsteno, la fase WO₃ monoclinica es la fase más estable a temperatura ambiente y tiene un color transparente. Por lo tanto, es útil para su aplicación como antirreflejante en el infrarrojo. Algunas bandas Raman similares a las obtenidas en este trabajo, se han reportado en diferentes investigaciones [92–95] (Tabla 5).

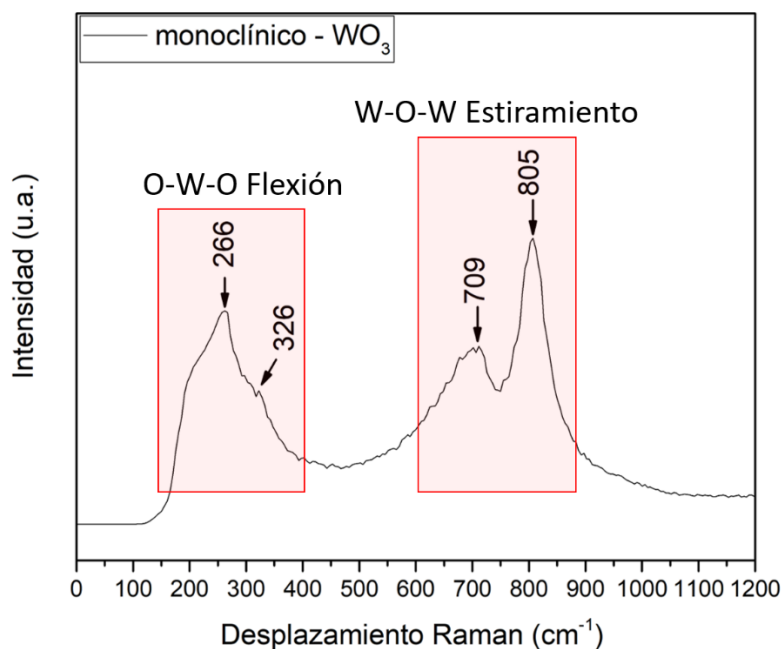


Figura 21. Espectro Raman de la película de WO₃-monoclinico preparada con 100 mA y 60 s.

Tabla 5. Bandas Raman para WO₃ monoclinico.

m-(WO₃)					
Trabajo presente	Ref. [92]	Ref. [92]	Ref. [93]	Ref. [94]	Ref. [95]
-	-	-	127	-	143
266	266	272	196	267	
326	322	322	256	330	308
709	709	430	313	635	645
-	470	640	682	715	678
805	805	709	699	808	
-	-	803	801	943	
-	-	-	951		

La película de WO₃ monoclinico identificada a través de espectroscopia Raman fue analizada por XPS para obtener información sobre su composición química elemental. Los espectros XPS de los niveles W 4f y O 1s de la muestra se muestran en la Figura 22a y 22b. En la Figura 22a, Se puede observar que existen dos picos principales en el espectro XPS para W 4f, los cuales se atribuyen al estado W⁶⁺ como se describe en la literatura [96–98], lo que indica que la película

depositada está compuesta por WO_3 . La Figura 22a presenta los componentes del orbital W 4f, los máximos de los picos corresponden a $W 4f_{7/2}$ y $W 4f_{5/2}$ para los estados de oxidación W^{6+} en las energías de enlace de 37.4 y 35.23 eV. En la región de energía de enlace 34.1 y 31.9 eV, se observan un par de picos correspondientes a $W 4f_{5/2}$ y $W 4f_{7/2}$ para el estado de oxidación W^{5+} , respectivamente. La presencia de W^{5+} sugiere la existencia de defectos cristalinos en la película de WO_3 . Este comportamiento puede deberse a la presencia de hidróxido en la película durante la preparación del blanco. En la Figura 22b, se muestra el espectro XPS para O 1s con dos distribuciones centradas en 531.1 y 529.9 eV, respectivamente. El pico más bajo en energía es atribuido a los iones O^{2-} en la red de WO_3 , mientras que el pico de energía más alto se atribuye a las vacancias de oxígeno en el WO_3 [99].

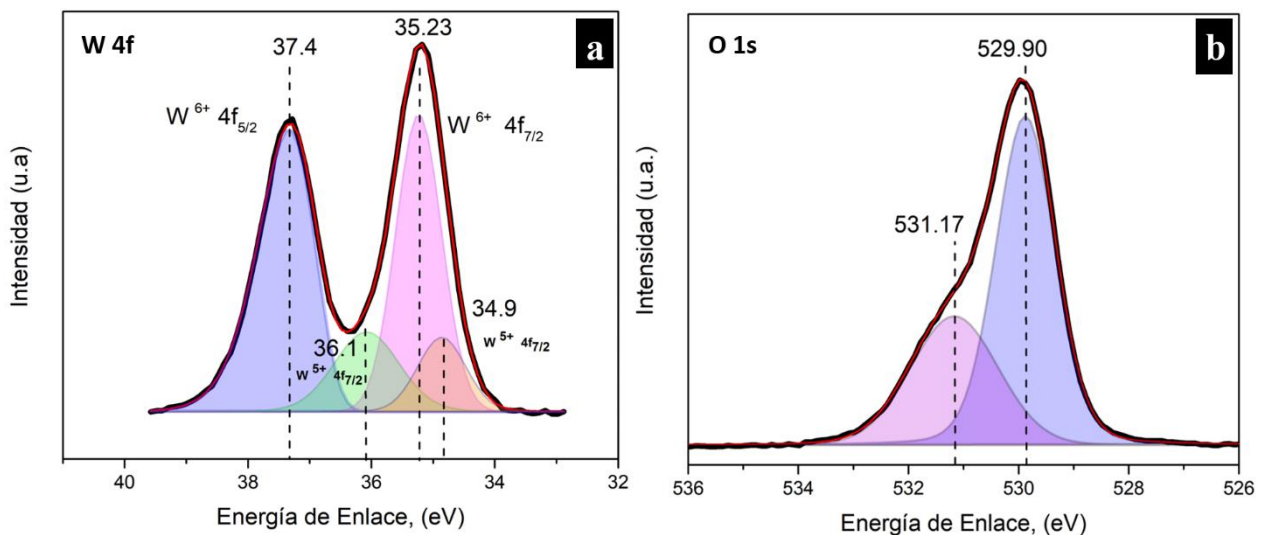


Figura 22. Espectros XPS de la región a) W 4f y b) O 1s de la película de WO_3 preparada a 100 mA por 60 s.

6.2.3 Análisis morfológico

En la Figura 23 se muestran las micrográficas de la superficie y de sección transversal de la película de WO_3 . Se puede observar que la película de WO_3 presenta una superficie uniforme, densa, compacta, libre de grietas y algunas aglomeraciones de partículas (Figura 23a). En la Figura 23b, se señala con una flecha la presencia de un recubrimiento de Pt que se utiliza en el

FIB; se muestra la sección transversal con la cual se midió el espesor de la película, obteniendo un espesor de ~34 nm.

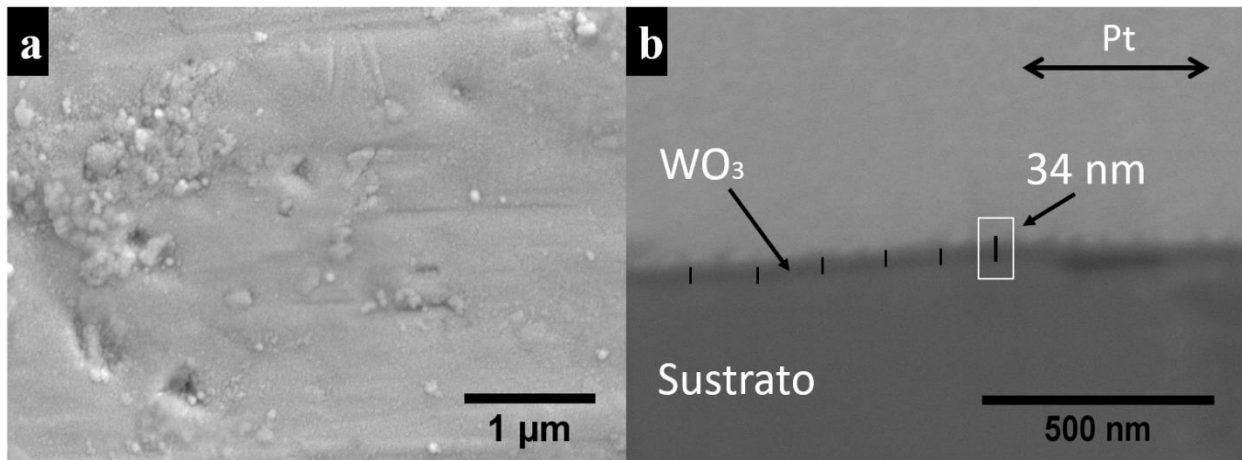


Figura 23. Micrográficas MEB de la película de WO₃ depositada a 100 mA por 60 s (a) superficie y (b) sección transversal.

6.3 Películas de W

6.3.1 Propiedades ópticas

En la Figura 24, se observan las variaciones de α_s de las películas de W fabricadas a diferentes condiciones de depósito. Los valores de α_s fueron calculados de acuerdo con la ecuación 12. Las variaciones en α_s están relacionadas con la corriente y tiempo de depósito. Se ha reportado que el aumento de la corriente conduce a un aumento de la velocidad de depósito [100,101], lo cual ocasiona un mayor espesor del recubrimiento, que a su vez proporciona mayor absorción solar; esto se observa en la Figura 24, a mayor corriente de depósito aumenta la α_s . Sin embargo, se puede observar que al aumentar el tiempo a más de 40 s, disminuye la α_s , esto se debe a que las películas metálicas más gruesas son más reflejantes, de hecho, es posible generar espejos de W aumentando el espesor del orden de 1 micra. De la Figura 24, se obtuvo que a mayor absorbancia solar para la película de W se tiene la combinación de dos factores: corriente de depósito 150 mA y tiempo de depósito 40 s, dando como resultado una absorbancia (α_s) de ~ 73%; por lo que estas condiciones fueron seleccionadas para fabricar el recubrimiento multicapa.

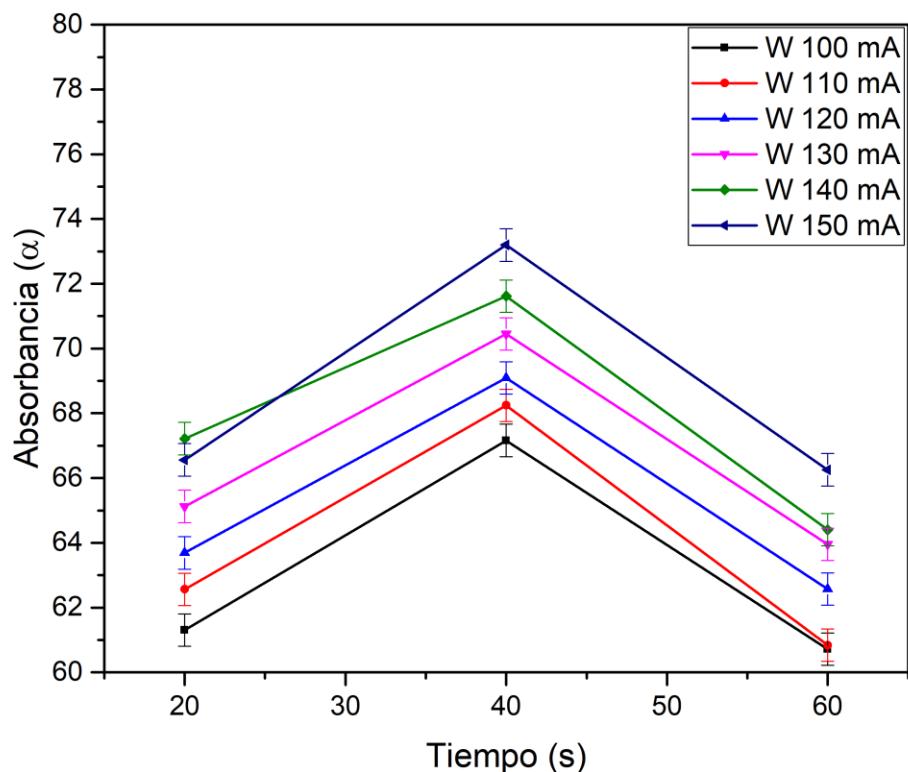


Figura 24. Absorbancia de películas de W depositadas a diferentes corrientes y tiempos de depósito.

Para el estudio de la percepción de color, las coordenadas de color correspondientes de las películas de W fueron ubicadas en el diagrama de cromaticidad (Figura 25). Puede observarse que las películas de W producen una amplia gama de colores, por lo tanto, cubren un área grande del diagrama de cromaticidad. Los colores se atribuyen a las múltiples reflexiones que ocurren en la película, debido a efectos del espesor. Esto provoca interferencias constructivas y destructivas que contribuyen a la reflexión de un color en las películas delgadas [102].

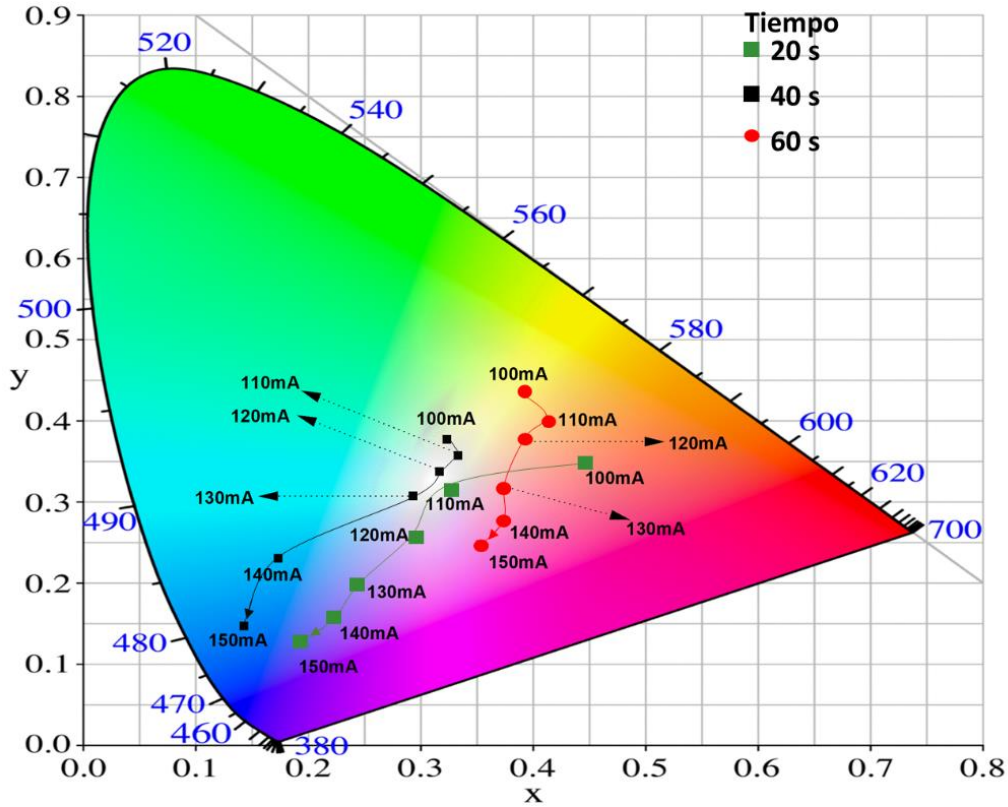


Figura 25. Diagrama de cromaticidad para películas de W depositadas a diferentes condiciones.

6.3.2 Caracterización estructural

La Figura 26 muestra el patrón de XRD de la película W preparada con una corriente de 150 mA y 40 s. La película de W muestra una naturaleza policristalina y es indexado a la fase α -W cúbico con una orientación preferencial a lo largo del plano (110) y grupo espacial Im-3m; datos que concuerdan con el archivo de difracción de polvos correspondiente al tungsteno (PDF # 04-0806).

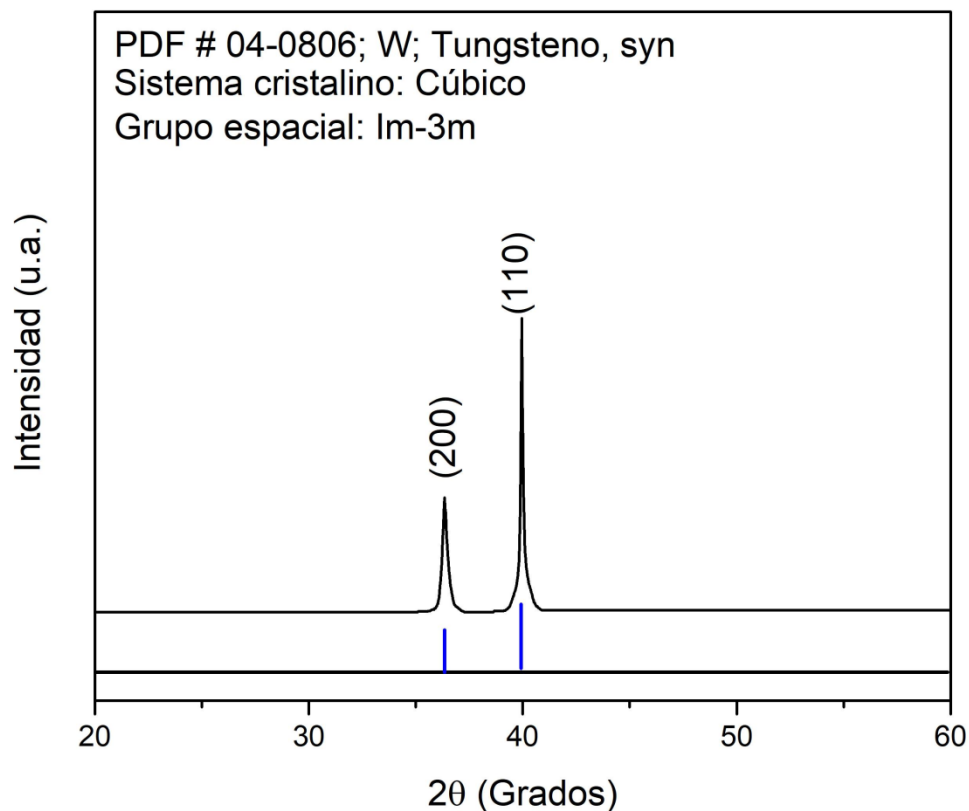


Figura 26. Difractograma XRD de película de W preparada con una corriente de 150 mA y 40 s.

6.3.3 Análisis morfológico

En la Figura 27 a-b, se presenta la imagen de micrografía de la superficie y de la sección transversal de la película de W. Se puede observar en la Figura 27a, que el recubrimiento de W presenta una morfología con múltiples aglomeraciones de partículas, esto se debe a la alta corriente y presión de depósito dentro de la cámara. También se puede observar en la Figura 27b, que el recubrimiento de W tiene un espesor ~ 40 nm.

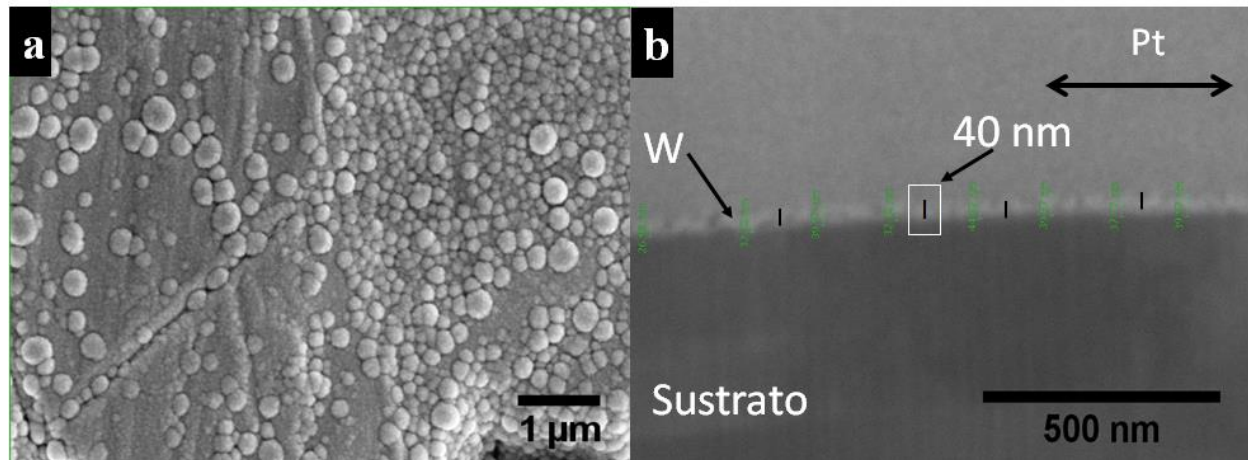


Figura 27. Micrografías MEB a) superficie y b) de sección transversal de la película de W preparada a 150 mA y 40 s.

6.4 Multicapas de WO_3/W

Las propiedades ópticas como la transmitancia (T), reflectancia (R), absorptancia (α) y emitancia (ϵ) caracterizan la interacción de la luz con los materiales. Se fabricó el recubrimiento absorbente alternando películas de WO_3 y de W variando la cantidad de capas (3, 5, 7 y 9) para establecer la estructura multicapa conveniente, se caracterizaron las estructuras ópticamente. Dadas las condiciones optimizadas en las secciones anteriores, las películas de WO_3 se depositaron a 100 mA por 60 s y las de W a 150 mA por 40 s. En la Figura 28, se muestran los espectros de reflectancia medidos desde 300 a 2500 nm para los recubrimientos multicapas de WO_3/W . Con estos espectros se calcularon los valores de absorptancia para cada recubrimiento (Tabla 6). En la Tabla 6 se observa que el recubrimiento con 9 capas presenta una mayor absorptancia (α_s), ~88.05 % y una emitancia (ϵ_t) de ~11.9 %, lo cual se atribuye al incremento de las capas alternadas de WO_3/W . Para el estudio de la percepción de color, las coordenadas de color correspondientes a las multicapas fueron ubicadas en el diagrama de cromaticidad (Figura 29). Puede observarse que las multicapas producen también una amplia gama de colores; sin embargo, las multicapas con mayor absorptancia son las que obtienen una coloración azul con coordenadas x, y de 0.17 y 0.06, respectivamente.

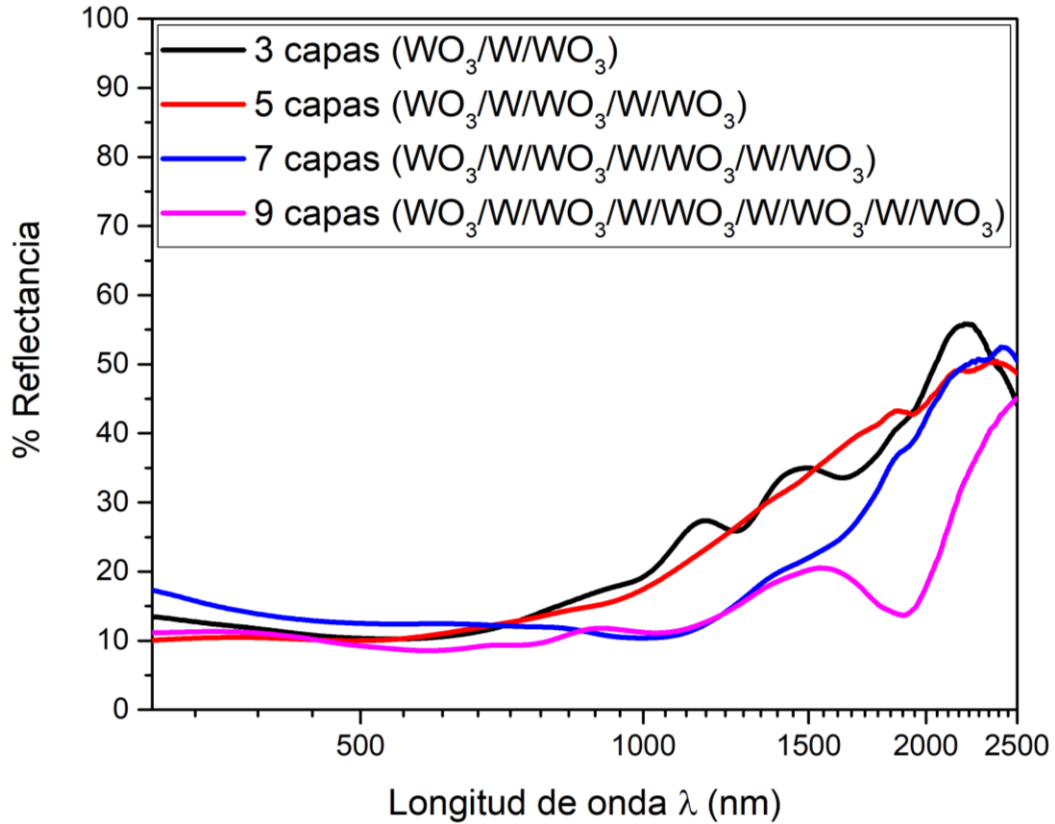


Figura 28. Reflectancia de los recubrimientos multicapa WO₃/W depositados sobre sustrato de acero inoxidable 304.

Tabla 6. Valores de absorbancia y emitancia obtenidos para recubrimientos multicapa WO₃/W depositados sobre sustrato de acero inoxidable 304.

Multicapa	Absorbancia solar (α_s)	Emitancia térmica (ϵ_t)
3 capas	82.5 %	8.6 %
5 capas	85.0 %	9.7 %
7 capas	86.6 %	11.5 %
9 capas	88.05 %	11.9 %

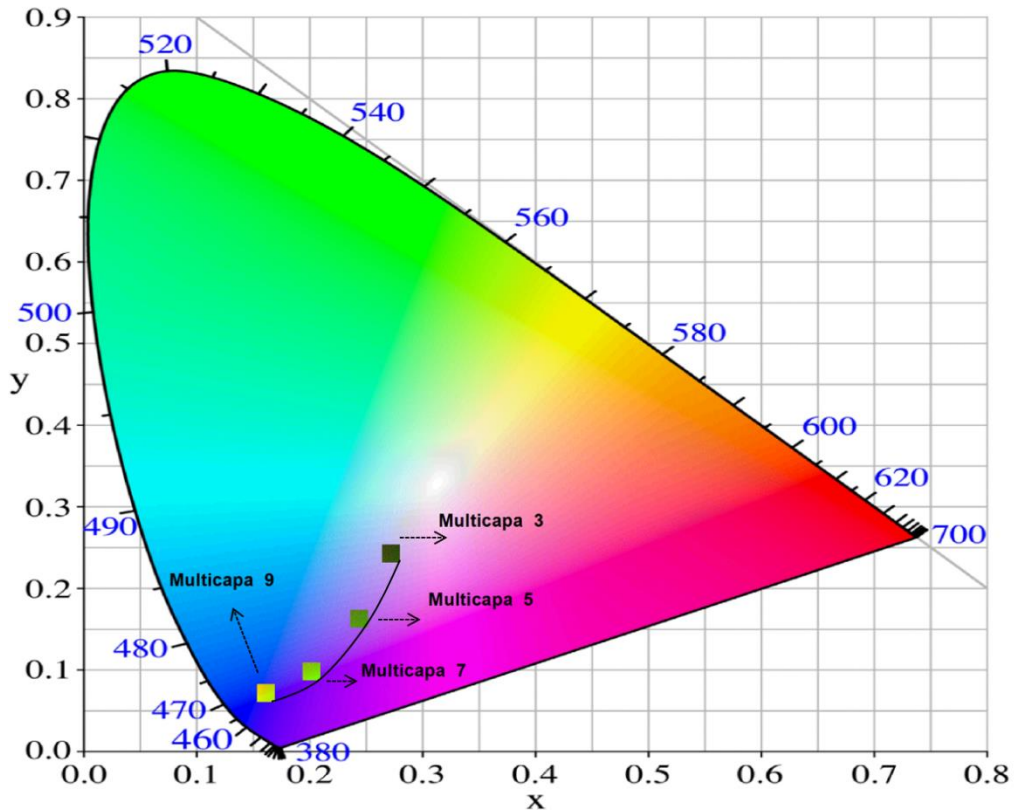


Figura 29. Diagrama de cromaticidad para los recubrimientos multicapa de WO_3/W

En la Figura 30, se muestra la superficie de un recubrimiento con 5 capas de la siguiente manera $\text{WO}_3/\text{W}/\text{WO}_3/\text{W}/\text{WO}_3$. Se observa una superficie densa con pequeñas partículas aglomeradas, esto podría deberse a la baja tasa de depósito [103]. También se muestra una imagen del corte transversal de la película, la presencia de la última capa no se logra apreciar debido al similar contraste con la película de Pt. Cabe mencionar que la película de Pt tuvo como función proteger al material de interés de una interacción directa con el haz de iones en el FIB [104]. El espesor promedio del recubrimiento multicapa fue de ~ 180.0 nm.

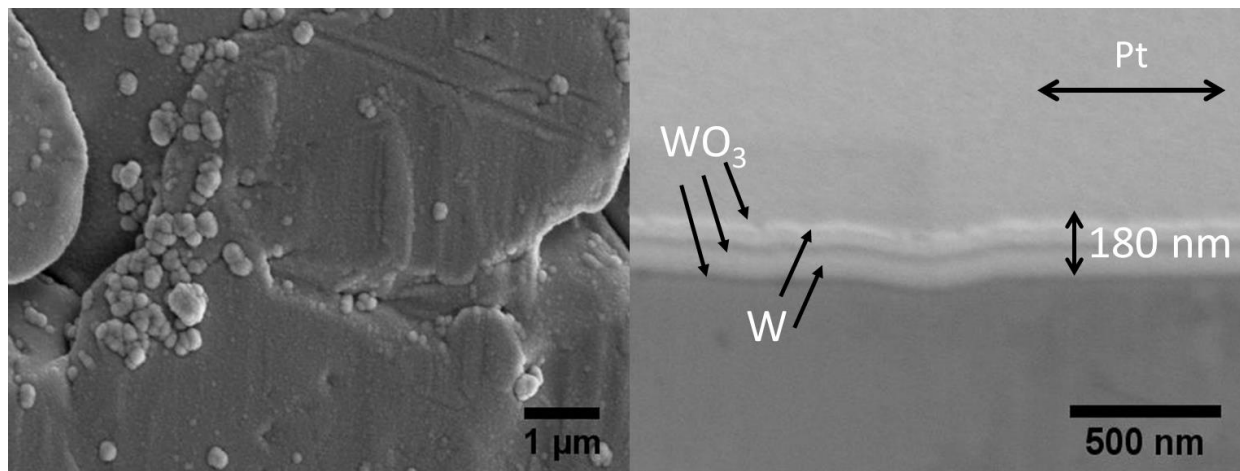


Figura 30. Micrografías MEB a) superficie y b) sección transversal del recubrimiento con 5 capas de la siguiente manera WO₃/W/WO₃/W/WO₃.

7 CONCLUSIONES

En este trabajo se fabricaron absorbedores selectivos tipo multicapa WO_3/W mediante la técnica de depósito catódico. Se pudo corroborar la presencia de WO_3 monoclinica por las técnicas de XRD, Raman y XPS. Primero se encontraron los parámetros óptimos de depósito de las películas de WO_3 y W. Para las películas de W, se pudo observar que el aumento de la corriente de depósito incrementa el valor de absorbancia solar hasta un tiempo de depósito de 40 s, rebasando este tiempo, los valores de absorción solar disminuyen, esto se debe a que al elevar el espesor se crean recubrimientos tipo espejo (incrementa de la reflectancia). Finalmente, se observó que el aumento del espesor de la estructura multicapa incrementa los valores de absorción solar a 82.5%, 85.0%, 86.6% y 88.05% para estructuras de 3, 5, 7 y 9 capas, respectivamente. Mientras que la emitancia térmica incrementa en 8.6%, 9.7%, 11.5% y 11.9% para las mismas estructuras de 3, 5, 7 y 9 capas, respectivamente. Sin embargo, la capa transparente de WO_3 desempeña el papel de capa antirreflejante que mejora la selectividad espectral de la estructura multicapa evitando la reirradiación. La capa de W metálica actúa como reflectante del IR, las capas intermedias del recubrimiento actúan como capas de absorción solar debido a las múltiples reflexiones que pasan a través de ellas permitiendo así un atrapamiento y una alta absorción de la radiación solar. El recubrimiento multicapa de 9 capas demostró una absorbancia solar (α_s) de ~88.05 % y una emitancia térmica (ϵ_t) de 11.9 % que lo hacen un material con propiedades ópticas prometedoras para aplicaciones en absorbedores solares de alta temperatura.

8 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] L.A. Weinstein, J. Loomis, B. Bhatia, D.M. Bierman, E.N. Wang, G. Chen. Concentrating Solar Power. *Chem. Rev.* 115 (2015) 12797–12838.
- [2] Z.Y. Nuru, C.J. Arendse, T.F. Muller, S. Khamlich, M. Maaza. Thermal stability of electron beam evaporated $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Pt}/\text{Al}_x\text{O}_y$ multilayer solar absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 120 (2014) 473–480.
- [3] M.A. Signore, A. Sytchkova, A. Rizzo. Sputtering deposition and characterization of tandem absorbers for photo-thermal systems operating at mid temperature. *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2011) 292–297.
- [4] F. Cao, K. McEnaney, G. Chen, Z. Ren. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1615–1627.
- [5] Q.-C. Zhang. Recent progress in high-temperature solar selective coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 62 (2000) 63–74.
- [6] S. Khan, Z. Wu, M. ul haq, G. Yuan, M. Khan, C. Song, G. Han, Y. Liu. Study of annealing effect upon the structural and solar- selective properties of C/Ni/NiO composite coatings prepared by sol–gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 89 (2019) 120–127.
- [7] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J.-N. Wang, J. Meng. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 1282–1299.
- [8] M. Farooq. A novel design in composites of various materials for solar selective coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 71 (2002) 523–535.
- [9] M. Du, L. Hao, X. Liu, J. Mi, L. Jiang, S. Wang. Optimization design of $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}/\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}/\text{AlN}$ solar selective coating. *Procedia Eng.* 27 (2012) 6–11.
- [10] J.H. Schön, G. Binder, E. Bucher. Performance and stability of some new high-temperature selective absorber systems based on metal/dielectric multilayers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 33 (1994) 403–416.
- [11] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist. Surfaces for selective absorption of solar energy: an

annotated bibliography 1955-1981. *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 3475–3534.

- [12] F. Cao, K. McEnaney, G. Chen, Z. Ren. A review of cermet-based spectrally selective solar absorbers. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1615.
- [13] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ solar selective coatings. *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 023507.
- [14] N. Selvakumar, H.C. Barshilia, K.S. Rajam, A. Biswas. Structure, optical properties and thermal stability of pulsed sputter deposited high temperature $\text{HfO}_x/\text{Mo}/\text{HfO}_2$ solar selective absorbers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 1412–1420.
- [15] Z.Y. Nuru, D. Perez, K. Kaviyarasu, A. Vantomme, M. Maaza. Annealing effect on the optical properties and interdiffusion of $\text{MgO}/\text{Zr}/\text{MgO}$ multilayered selective solar absorber coatings. *Sol. Energy.* 120 (2015) 123–130.
- [16] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas. Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}/\text{Al}_x\text{O}_y$ multilayer absorber coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 315–323.
- [17] T.K. Tsai, S.J. Hsueh, J.S. Fang. Optical Properties of $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Ni}/\text{Al}_x\text{O}_y$ Multilayered Absorber Coatings Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 229–235.
- [18] J.A. Thornton, A.S. Penfold, J.L. Lamb. Sputter-deposited $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ selective absorber coatings. *Thin Solid Films.* 72 (1980) 101–110.
- [19] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas. Spectrally selective $\text{NbAlN}/\text{NbAlON}/\text{Si}_3\text{N}_4$ tandem absorber for high-temperature solar applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 495–504.
- [20] W.-X. Zhou, Y. Shen, E.-T. Hu, Y. Zhao, M.-Y. Sheng, Y.-X. Zheng, S.-Y. Wang, Y.-P. Lee, C.-Z. Wang, D.W. Lynch, L.-Y. Chen. Nano-Cr-film-based solar selective absorber with high photo-thermal conversion efficiency and good thermal stability. *Opt. Express.* 20 (2012) 28953.

- [21] M.-H. Liu, E.-T. Hu, Y. Yao, K.-Y. Zang, N. He, J. Li, Y.-X. Zheng, S.-Y. Wang, O. Yoshie, Y. Lee, C.-Z. Wang, D.W. Lynch, L.-Y. Chen. High efficiency of photon-to-heat conversion with a 6-layered metal/dielectric film structure in the 250-1200 nm wavelength region. *Opt. Express*. 22 (2014) A1843.
- [22] E. Céspedes, M. Wirz, J.A. Sánchez-García, L. Alvarez-Fraga, R. Escobar-Galindo, C. Prieto. Novel Mo–Si₃N₄ based selective coating for high temperature concentrating solar power applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 122 (2014) 217–225.
- [23] Z.Y. Nuru, M. Msimanga, T.F.G. Muller, C.J. Arendse, C. Mtshali, M. Maaza. Microstructural, optical properties and thermal stability of MgO/Zr/MgO multilayered selective solar absorber coatings. *Sol. Energy*. 111 (2015) 357–363.
- [24] A.B. Khelifa, S. Khamlich, Z.Y. Nuru, L. Kotsedi, A. Mebrahtu, M. Balgouthi, A.A. Guizani, W. Dimassi, M. Maaza. Growth and characterization of spectrally selective Cr₂O₃/Cr/Cr₂O₃ multilayered solar absorber by e-beam evaporation. *J. Alloys Compd*. 734 (2018) 204–209.
- [25] I. Heras, E. Guillén, F. Lungwitz, G. Rincón-Llorente, F. Munnik, E. Schumann, I. Azkona, M. Krause, R. Escobar-Galindo. Design of high-temperature solar-selective coatings based on aluminium titanium oxynitrides Al_yTi_{1-y}(O_xN_{1-x}). Part 1: Advanced microstructural characterization and optical simulation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 176 (2018) 81–92.
- [26] N. Khoza, Z.Y. Nuru, J. Sackey, L. Kotsedi, N. Matinise, C. Ndlangamandla, M. Maaza. Structural and optical properties of ZrO_x/Zr/ZrO_x/Al_xO_y multilayered coatings as selective solar absorbers. *J. Alloys Compd*. 773 (2019) 975–979.
- [27] W. Wang, H. Wen, S. Ling, Z. Li, J. Su, C. Wang. Self-doped W–WO_x nanocermet multilayer films fabricated by single tungsten target reactive sputtering for selective solar absorption. *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 15690–15700.
- [28] Y. Wu, C. Wang, Y. Sun, Y. Ning, Y. Liu, Y. Xue, W. Wang, S. Zhao, E. Tomasella, A. Bousquet. Study on the thermal stability of Al/NbTiSiN/NbTiSiON/SiO₂ solar selective absorbing coating. *Sol. Energy*. 119 (2015) 18–28.

- [29] L. Evangelisti, R. De Lieto Vollaro, F. Asdrubali. Latest advances on solar thermal collectors: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 114 (2019) 109318.
- [30] P.E. Leffler, G. Kazantzis. Tungsten, in: *Handb. Toxicol. Met.*, Elsevier, 2015: pp. 1297–1306.
- [31] C.G. Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, 1995.
- [32] D. Gogova, L.-K. Thomas, B. Camin. Comparative study of gasochromic and electrochromic effect in thermally evaporated tungsten oxide thin films. *Thin Solid Films.* 517 (2009) 3326–3331.
- [33] Y. Zhang, S.-H. Lee, A. Mascarenhas, S.K. Deb. An UV photochromic memory effect in proton-based WO₃ electrochromic devices. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 203508.
- [34] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, C.M. Julien, U. Becker. Structural Stability and Phase Transitions in WO₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 10430–10435.
- [35] T. Vogt, P.M. Woodward, B.A. Hunter. The High-Temperature Phases of WO₃. *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 209–215.
- [36] E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans. Low-Temperature Polymorphism in Tungsten Trioxide Powders and Its Dependence on Mechanical Treatments. *J. Solid State Chem.* 143 (1999) 24–32.
- [37] R. Chatten, A. V. Chadwick, A. Rougier, P.J.D. Lindan. The Oxygen Vacancy in Crystal Phases of WO₃. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3146–3156.
- [38] S.L. Choudhury, R.K. Paul. A new approach to the generalization of Planck's law of black-body radiation. *Ann. Phys. (N. Y).* 395 (2018) 317–325.
- [39] J.M. Kendall, C.M. Berdahl. Two Blackbody Radiometers of High Accuracy. *Appl. Opt.* 9 (1970) 1082.
- [40] A. Acra, M. Jurdi, H. Mu'Allem, Y. Karahagopian, Z. Raffoul. IDRC-TS66e Water Disinfection by Solar Radiation Assessment and Application IDRC ~ ~ ~ C A N A D A, n.d.
- [41] Solar Radiation, in: *Sol. Eng. Therm. Process. Photovoltaics Wind*, Wiley, 2020: pp. 3–44.

- [42] W.A. Beckman. *Solar Engineering of Thermal Processes*, 2013.
- [43] A. Roos. Use of an integrating sphere in solar energy research. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 30 (1993) 77–94.
- [44] X. Wang, H. Li, X. Yu, X. Shi, J. Liu. High-performance solution-processed plasmonic Ni nanochain- Al_2O_3 selective solar thermal absorbers. *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 203109.
- [45] Q.-C. Zhang. Recent progress in high-temperature solar selective coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 62 (2000) 63–74.
- [46] G. Nofuentes, B. García-Domingo, J.V. Muñoz, F. Chenlo. Analysis of the dependence of the spectral factor of some PV technologies on the solar spectrum distribution. *Appl. Energy.* 113 (2014) 302–309.
- [47] Z.W. Seh, S. Liu, M. Low, S.-Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M.-Y. Han. Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation. *Adv. Mater.* 24 (2012) 2310–2314.
- [48] R. Long, Y. Li, L. Song, Y. Xiong. Coupling Solar Energy into Reactions: Materials Design for Surface Plasmon-Mediated Catalysis. *Small.* 11 (2015) 3873–3889.
- [49] M.L. Brongersma, N.J. Halas, P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 25–34.
- [50] D. Boyer. Photothermal Imaging of Nanometer-Sized Metal Particles Among Scatterers. *Science* (80-.). 297 (2002) 1160–1163.
- [51] G. Baffou, R. Quidant, F.J. García de Abajo. Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems. *ACS Nano.* 4 (2010) 709–716.
- [52] G. Baffou, R. Quidant. Nanoplasmonics for chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3898.
- [53] D.P. Almond, P.M. Patel. *Photothermal Science and Techniques.* (1996) 241.
- [54] C.M. Hessel, V.P. Pattani, M. Rasch, M.G. Panthani, B. Koo, J.W. Tunnell, B.A. Korgel. Copper Selenide Nanocrystals for Photothermal Therapy. *Nano Lett.* 11 (2011) 2560–2566.

- [55] J. Feng, S. Zhang, Y. Lu, H. Yu, L. Kang, X. Wang, Z. Liu, H. Ding, Y. Tian, J. Ouyang. The spectral selective absorbing characteristics and thermal stability of SS/TiAlN/TiAlSiN/Si₃N₄ tandem absorber prepared by magnetron sputtering. *Sol. Energy*. 111 (2015) 350–356.
- [56] D. Tulchinsky, V. Uvarov, I. Popov, D. Mandler, S. Magdassi. A novel non-selective coating material for solar thermal potential application formed by reaction between sol–gel titania and copper manganese spinel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 120 (2014) 23–29.
- [57] G. Walze, P. Nitz, J. Ell, A. Georg, A. Gombert, W. Hossfeld. Combination of microstructures and optically functional coatings for solar control glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 89 (2005) 233–248.
- [58] L. Rebouta, P. Capela, M. Andritschky, A. Matilainen, P. Santilli, K. Pischow, E. Alves. Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/SiO₂ optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 105 (2012) 202–207.
- [59] Y. Wu, W. Zheng, L. Lin, Y. Qu, F. Lai. Colored solar selective absorbing coatings with metal Ti and dielectric AlN multilayer structure. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 115 (2013) 145–150.
- [60] A. Srinivasa Rao, S. Sakthivel. A highly thermally stable Mn–Cu–Fe composite oxide based solar selective absorber layer with low thermal loss at high temperature. *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 906–915.
- [61] C. Nunes, V. Teixeira, M. Collares-Pereira, A. Monteiro, E. Roman, J. Martin-Gago. Deposition of PVD solar absorber coatings for high-efficiency thermal collectors. *Vacuum*. 67 (2002) 623–627.
- [62] L. Gaouyat, F. Mirabella, O. Deparis. Critical tuning of magnetron sputtering process parameters for optimized solar selective absorption of NiCrO_x cermet coatings on aluminium substrate. *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 113–117.
- [63] K.P. Sibin, S. John, H.C. Barshilia. Control of thermal emittance of stainless steel using sputtered tungsten thin films for solar thermal power applications. *Sol. Energy Mater. Sol.*

Cells. 133 (2015) 1–7.

- [64] L. Rebouta, A. Sousa, P. Capela, M. Andritschky, P. Santilli, A. Matilainen, K. Pischow, N.P. Barradas, E. Alves. Solar selective absorbers based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:W}$ cermets and AlSiN/AlSiON layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 137 (2015) 93–100.
- [65] X. Xu, Z. Rao, J. Wu, Y. Li, Y. Zhang, X. Lao. In-situ synthesis and thermal shock resistance of cordierite/silicon carbide composites used for solar absorber coating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 130 (2014) 257–263.
- [66] D. Gong, H. Liu, G. Luo, P. Zhang, X. Cheng, B. Yang, Y. Wang, J. Min, W. Wang, S. Chen, Z. Cui, L. Kewei, H. Lifang. Thermal aging test of AlCrNO -based solar selective absorbing coatings prepared by cathodic arc plating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 136 (2015) 167–171.
- [67] E. Sánchez-Cruces, E. Barrera-Calva, K. Lavanderos, F. González. Life Cycle Analysis (LCA) of Solar Selective Thin Films by Electrodeposition and by Sol-gel Techniques. *Energy Procedia.* 57 (2014) 2812–2818.
- [68] A. Amri, Z.T. Jiang, T. Pryor, C.-Y. Yin, S. Djordjevic. Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorber materials via sol–gel methods: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36 (2014) 316–328.
- [69] N. Selvakumar, H.C. Barshilia. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 98 (2012) 1–23.
- [70] O.P. Agnihotri, B.K. Gupta. *Solar selective surfaces.* Wi. (1981).
- [71] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas. Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1425–1433.
- [72] M. Kussmaul, M.J. Mirtich, A. Curren. Ion beam treatment of potential space materials at the NASA Lewis Research Center. *Surf. Coatings Technol.* 51 (1992) 299–306.
- [73] J.J. Cuomo, J.F. Ziegler, J.M. Woodall. A new concept for solar energy thermal

- conversion. *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 557–559.
- [74] C.M. Lampert. Advanced optical materials for energy efficiency and solar conversion. *Sol. Wind Technol.* 4 (1987) 347–379.
- [75] D.M. Mattox. Thermal Evaporation and Deposition in Vacuum, in: *Found. Vac. Coat. Technol.*, Elsevier, 2018: pp. 151–184.
- [76] S.L. Wong. Chemical vapor deposition growth of 2D semiconductors, in: *2D Semicond. Mater. Devices*, Elsevier, 2020: pp. 81–101.
- [77] P.-H. Haumesser. The Precipitation of Metals: Thin Film Electroplating and Nanoparticle Synthesis, in: *Nucleation Growth Met.*, Elsevier, 2016: pp. 59–70.
- [78] T. Karlsson, A. Roos, C.-G. Ribbing. Influence of spray conditions and dopants on highly conducting tin dioxide films. *Sol. Energy Mater.* 11 (1985) 469–478.
- [79] M.R. Dorfman. Thermal Spray Coatings, in: *Handb. Environ. Degrad. Mater.*, Elsevier, 2018: pp. 469–488.
- [80] J. Krzak, A. Szczurek, B. Babiarczuk, J. Gąsiorek, B. Borak. Sol–gel surface functionalization regardless of form and type of substrate, in: *Handb. Nanomater. Manuf. Appl.*, Elsevier, 2020: pp. 111–147.
- [81] S.M. Rosnagel. Chapter 4 The planar magnetron, in: *Thin Film.*, Elsevier, 1999: pp. 87–101.
- [82] A.G. Spencer, R.P. Howson, R.W. Lewin. Pressure stability in reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 158 (1988) 141–149.
- [83] A.G. Spencer, R.P. Howson. Dynamic control of reactive magnetron sputtering: A theoretical analysis. *Thin Solid Films.* 186 (1990) 129–136.
- [84] M. Sardela. Practical materials characterization, in: Springer (Ed.), New York, 2014: p. 237.
- [85] Y. Zhang, J. Yuan, J. Le, L. Song, X. Hu. Structural and electrochromic properties of tungsten oxide prepared by surfactant-assisted process. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1338–1344.

- [86] E. Besozzi, D. Dellasega, V. Russo, C. Conti, M. Passoni, M.G. Beghi. Thermomechanical properties of amorphous metallic tungsten-oxygen and tungsten-oxide coatings. *Mater. Des.* 165 (2019) 107565.
- [87] A. Al Mohammad, M. Gillet. Phase transformations in WO_3 thin films during annealing. *Thin Solid Films.* 408 (2002) 302–309.
- [88] A. Kumar, S. Keshri, D. Kabiraj. Influence of annealing temperature on nanostructured thin films of tungsten trioxide. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 17 (2014) 43–52.
- [89] Y.C. Liang, C.W. Chang. Preparation of orthorhombic WO_3 thin films and their crystal quality-dependent dye photodegradation ability. *Coatings.* 9 (2019).
- [90] X. Che, Z. Wu, G. Dong, X. Diao, Y. Zhou, J. Guo, D. Dong, M. Wang. Properties of all-thin-film glass/ITO/ WO_3 :H/ Ta_2O_5 / NiO_x /ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 662 (2018) 6–12.
- [91] M. Figlarz. New oxides in the WO_3 - MoO_3 system. *Prog. Solid State Chem.* 19 (1989) 1–46.
- [92] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski. Crystallographically Oriented Mesoporous WO_3 Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10639–10649.
- [93] J. Díaz-Reyes, J.A. Balderas-López. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament, 2008.
- [94] C.G. Granqvist. Tungsten Oxide Films, in: *Handb. Inorg. Electrochromic Mater.*, Elsevier, 1995: pp. 111–137.
- [95] A. Baserga, V. Russo, F. Di Fonzo, A. Bailini, D. Cattaneo, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani. Nanostructured tungsten oxide with controlled properties: Synthesis and Raman characterization. *Thin Solid Films.* 515 (2007) 6465–6469.
- [96] A.P. Shpak, A.M. Korduban, M.M. Medvedskij, V.O. Kandyba. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO_{3-x} nanoparticles. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 156–158 (2007) 172–175.

- [97] Y.H. Li, P.F. Liu, L.F. Pan, H.F. Wang, Z.Z. Yang, L.R. Zheng, P. Hu, H.J. Zhao, L. Gu, H.G. Yang. Local atomic structure modulations activate metal oxide as electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic water. *Nat. Commun.* 6 (2015) 8064.
- [98] J.E. Flores-Mena, J. Díaz-Reyes, J.A. Balderas-López. Structural properties of WO_3 dependent of the annealing temperature deposited by hot-filament metal oxide deposition, 2012.
- [99] A.K. Nayak, R. Ghosh, S. Santra, P.K. Guha, D. Pradhan. Hierarchical nanostructured $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ for selective sensing of volatile organic compounds. *Nanoscale.* 7 (2015) 12460–12473.
- [100] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos. Introduction, in: *Therm. Spray Fundam.*, Springer US, Boston, MA, 2014: pp. 1–15.
- [101] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J.F. Coudert, P. Fauchais. Preparation of LaMnO_3 perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes. *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3743–3756.
- [102] V. Poortmans, J., & Arkhipov. *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications* | Wiley, in: 2006: p. 471.
- [103] N. Khoza, Z.Y. Nuru, J. Sackey, L. Kotsedi, N. Matinise, C. Ndlangamandla, M. Maaza. Structural and optical properties of $\text{ZrO}_x/\text{Zr}/\text{ZrO}_x/\text{Al}_x\text{O}_y$ multilayered coatings as selective solar absorbers. *J. Alloys Compd.* 773 (2019) 975–979.
- [104] Y. Nan. *Focused Ion Beam Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

