



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

**UNIDAD MÉRIDA**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**Obtención y caracterización de recubrimientos selectivos basados en  
Cermets de molibdeno y alúmina para la conversión de energía solar en  
energía térmica.**

Tesis que presenta

**Juan José Becerril Gonzalez Montecinos**

para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias**

en

**Fisicoquímica**

Directores de Tesis

**Dr. Gerko Oskam**

**Dr. Oscar Eduardo Arés Muzio**



## AGRADECIMIENTOS

- A mi familia por su apoyo incondicional.
- Al Dr. Oscar Arés Muzio y Dr. Gerko Oskam, directores de esta tesis, por su apoyo, ayuda, consejos y dedicación en el desarrollo de este trabajo.
- A los sinodales: Dr. Geonel Rodríguez Gatorno, Dr. Juan José Alvarado Gil, Dr. Pascual Bartolo Pérez y Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool, por su disposición y tiempo dedicado al mejoramiento de este trabajo.
- A todos mis compañeros de generación por su amistad y apoyo durante estos años.
- A todos los profesores del departamento de física aplicada del Cinvestav Mérida.
- A la M. en C. Dora Huerta por su apoyo en las mediciones de SEM.
- Al M. en C. Daniel Aguilar Treviño por el apoyo en las mediciones de XRD.
- Al Ing. Oswaldo Gómez Ortiz, por el apoyo técnico y construcción del sistema de movimiento utilizado en este trabajo.
- Al CONACYT por el apoyo económico durante la duración del programa de doctorado.
- AL CONACYT-SENER y al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol; proyecto 207450), sub-proyectos P-18 y P-81. Así como al AMEXCID SRE-Conacyt-2016-1-278320 por el financiamiento adicional para este trabajo.

## RESUMEN

Los recubrimientos selectivos basados en cermets de Mo/Alúmina son de gran interés para los sistemas de energía solar-térmica, en particular para los colectores de canal parabólico. En este trabajo se reporta el depósito mediante la técnica de sputtering, de recubrimientos selectivos de multicapas de cermets Mo/Alúmina de alto desempeño, sobre sustratos de vidrio y acero inoxidable. Estos recubrimientos presentan una absorptancia solar del 94% y una emitancia térmica del 8% a 400 °C con una excelente estabilidad térmica. Los recubrimientos fueron depositados en una cámara de sputtering de 0.95 m<sup>3</sup> de volumen con la intención de replicar los parámetros de depósito tales como: presencia de gases residuales, potencia de depósito, técnica de sputtering (DC o RF) con la composición del recubrimiento y las propiedades ópticas resultantes. Técnicas como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, difracción de rayos X, y espectroscopia Raman fueron aplicadas para describir cuantitativamente los efectos del oxígeno residual en la distribución de los estados de oxidación del molibdeno metálico en la capa reflectora de infrarrojo, en los cermets de alta y baja concentración de Mo y en la capa superior de alúmina. El resultado de este trabajo provee estrategias importantes para obtener recubrimientos selectivos óptimos bajo condiciones donde el oxígeno residual no puede ser evitado, lo cual es esencial para la exitosa transición del laboratorio a una escala pre-industrial de los sistemas de depósito por vacío.

## ABSTRACT

Mo/alumina cermet-based selective coatings are of great interest for concentrated solar-thermal power systems, in particular, parabolic trough collectors. We report on the sputter deposition of high-performance multi-layer Mo/alumina cermet coatings on glass and stainless steel with a solar absorptance of 94 % and a thermal emittance of 8 % (at 400 °C), and excellent thermal stability. The selective coatings presented in this work were deposited in a 0.95  $m^3$  sputtering chamber in order to correlate the deposition parameters, such as presence of residual gases, deposition power, and sputtering method (DC or RF), with the coating composition and the resulting optical properties. X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy have been applied to quantitatively describe the effect of residual oxygen on the distribution of oxidation states of Mo in the metallic infrared reflector layer, the high and low metallic volume fraction cermet layers, as well as the composition of the alumina top layer. The results provide strategies to obtain optimal selective coatings under conditions where residual oxygen cannot be avoided, which are essential for a successful transition from a laboratory to pre-industrial scale of vacuum deposition systems.



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Perspectivas y Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>1. Recubrimientos selectivos basados en cermets de Molibdeno y Alúmina.</b>	<b>3</b>
1.1. Introducción general sobre recubrimientos selectivos. . . . .	3
1.2. Recubrimientos selectivos del tipo cermet metal-dieléctrico . . . . .	5
1.3. Recubrimientos selectivos basados en cermets de Molibeno y Alúmina . . . . .	6
1.4. Resumen del trabajo y publicaciones realizadas . . . . .	8
<b>2. Técnicas de depósito y caracterización</b>	<b>11</b>
2.1. Técnicas de depósito de películas de Molibdeno y Alúmina . . . . .	11
2.1.1. Sputtering (Pulverización catódica) . . . . .	11
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	15
2.2.1. Espectroscopia foto-electrónica de rayos X . . . . .	15
2.2.2. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	16
2.2.3. Espectroscopia Raman . . . . .	17
2.2.4. Reflectancia óptica . . . . .	17
2.2.5. Reflectancia por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	19
<b>3. Desarrollo experimental</b>	<b>21</b>
3.1. Sistema de Sputtering . . . . .	21

<b>4. Resultados, análisis y discusión</b>	<b>25</b>
4.1. Depósito y caracterización de la capa reflectora de infrarrojo de molibdeno metálico . . . . .	25
4.1.1. Optimización del proceso de depósito . . . . .	26
4.2. Depósito y caracterización de cermets y película de alúmina . . . . .	28
4.3. Caracterización por XPS de las películas de Cermets Mo-alúmina . . . . .	29
4.4. Propiedades ópticas y estabilidad térmica del recubrimiento . . . . .	35
<b>Conclusiones</b>	<b>39</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>41</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>43</b>
<b>Anexo 3</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>49</b>



# Índice de figuras

1.	Sistema Termo-solar de canal parabólico para la conversión de energía solar en térmica . . . . .	2
1.1.	Gráfica de reflectancia de un recubrimiento selectivo ideal (línea roja), y de un recubrimiento selectivo comercial TiNOX (curva negra). . . . .	4
1.2.	Diseño esquemático de los recubrimientos selectivos realizados. . . . .	5
1.3.	Diseño esquemático de un recubrimiento selectivo del cermet metal-dieléctrico [18]. . . . .	5
1.4.	Diseño esquemático de un recubrimiento selectivo del cermet metal-dieléctrico doble (Tandem) [18]. . . . .	6
1.5.	Arquitectura de un recubrimiento selectivo basado en multicapas de cermet, . . . . .	7
2.1.	Esquema del proceso de DC-sputtering. . . . .	12
2.2.	Esquema del proceso de RF-sputtering con magnetrón . . . . .	14
2.3.	Erosión de un blanco metálico utilizado en la técnica de magnetron sputtering. . . . .	14
2.4.	Espectro solar Air Mass 1.5. . . . .	18
3.1.	Cañones de Magnetron planos rectangulares. . . . .	22
3.2.	Diagrama del porta muestras cilíndrico y su posición con respecto a los cañones de magnetron. . . . .	22
3.3.	Cámara de vacío completa. Nótese el gran tamaño del sistema . . . . .	23
4.1.	Caracterización de la película de Mo metálico. . . . .	26
4.2.	Espectro de difracción de rayos-X de las películas de alúmina (sputtering RF), cermet HMVF (co-sputtering DC y RF) y sustrato de vidrio. . . . .	28
4.3.	Perfil de XPS del recubrimiento selectivo completo. . . . .	30
4.4.	Análisis XPS de alta resolución del recubrimiento selectivo . . . . .	32

4.5. XPS del recubrimiento selectivo, simulación y normalización . . . . . 33

4.6. Simulación de XPS con intensidades correctas . . . . . 34

4.7. Desempeño espectral del recubrimiento selectivo . . . . . 36

4.8. Desempeño espectral del recubrimiento después del tratamiento térmico . . . . . 38

A.3.1 Curva de transmitancia y coeficiente de extinción (simulado) de Mo semitransparente y cermet  
HMVF . . . . . 47

# Indice de tablas

3.1. Condiciones de depósito de películas delgadas. . . . .	24
4.1. Resumen de parámetros experimentales para el depósito de cada película del recubrimiento . . . .	29
4.2. Análisis XPS de la composición química del recubrimiento . . . . .	31
4.3. Desempeño espectral del recubrimiento selectivo . . . . .	37



# Introducción

De los sistemas termosolares de concentración, los de canal parabólico (figura 1) están dentro de las tecnologías termosolares de mayor madurez. Existen numerosas plantas de este tipo montadas alrededor de todo el mundo con potencias de decenas de MW pico, con una capacidad ya instalada de 1.2 GW. Puede decirse que se trata de una de las tecnologías solares para generación de energía eléctrica más prometedoras que existen hoy en día [1]. Los receptores tubulares para generación de potencia eléctrica (RTPE), sobre los que se concentra la radiación solar y en los que se produce la conversión foto-térmica, están formados por un tubo de acero inoxidable, con recubrimiento absorbente solar selectivo (RS). Esto para tener alta absorción del espectro solar y baja emitancia infrarroja lo cual reduce las pérdidas de calor por radiación térmica,

Debido a sus propiedades ópticas y refractarias, el molibdeno y la alúmina son materiales atractivos para la fabricación de estos recubrimientos selectivos solares. Los sistemas más comúnmente reportados son los del tipo multicapa, basados en películas delgadas de molibdeno y alúmina ( $Al_2O_3$ ), también conocidos como AMA [2-5], y los basados en multicapas de cermets [6-9] depositados mediante técnicas de sputtering. Se reporta que este tipo de recubrimiento ha llegado a ser estable a temperaturas de hasta 400 °C (en el vacío) y ha sido probado exitosamente en aplicaciones comerciales, en particular en la tecnología de canal parabólico [10]. El mejoramiento de la estabilidad térmica de estos recubrimientos ha sido profundamente estudiado [8, 11-16] por ejemplo, agregando una capa inerte de ( $Al_2O_3$ ) como capa superior [11]. Para los recubrimientos basados en cermets, el control sobre el porcentaje en volumen de las nanopartículas metálicas embebidas en la matriz dieléctrica es extremadamente importante para obtener un desempeño espectral óptimo.

En este trabajo se presenta la segunda etapa en el desarrollo de recubrimientos selectivos absorbentes solares para aplicaciones de alta temperatura (400 °C). Esta etapa consistió en el diseño, depósito y caracterización de recubrimientos solares del tipo multicapa, basados en cermets de molibdeno (Mo) y alúmina  $Al_2O_3$ , con la finalidad de estudiar sus propiedades ópticas y morfológicas con miras a su futura implementación en receptores



Figura 1: Sistema Termo-solar de canal parabólico para la conversión de energía solar en térmica [17]

tubulares de acero inoxidable. En este trabajo se utilizó una cámara de vacío de ( $95\text{ m}^3$ ), diseñada para depositar recubrimientos en tubos metálicos. Se aplicaron técnicas como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X para estudiar los estados de oxidación del molibdeno, difracción de rayos X para estudiar la composición y cristalinidad de los depósitos, espectroscopia Raman para el análisis de los enlaces Mo-O, y espectroscopia de reflectancia UV-Vis-NIR para la caracterización del desempeño espectral de los recubrimientos.

# Perspectivas y Objetivos

En trabajos anteriores (Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias), se realizó un profundo estudio sobre el diseño, fabricación y caracterización de recubrimientos selectivos tipo multicapa basados en películas delgadas de molibdeno y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) también conocidos como AMA (alúmina-metal-alúmina). Este tipo de recubrimientos se tienen dos películas dieléctricas (alúmina) y una conductora (Mo-MoOx). En el caso de la alúmina se tiene un índice de refracción  $n \approx 1.7$  y un coeficiente de extinción  $k \approx 0$  en el visible (índice de refracción complejo  $\tilde{n} = n + ik$ ). Sin embargo para el molibdeno se tienen valores de  $n \approx 3$  y  $k \approx 4$  en el mismo rango espectral. Esto último indica que cuando la luz pasa por las películas de Mo semitransparente se tendrá una alta absorción de la luz lo cual puede ser aprovechada como calor. Esto se puede visualizar de forma sencilla, teniendo en cuenta que el campo eléctrico de la onda electromagnética mueve los electrones libres del metal, los cuales chocan con los átomos de la red del mismo, generando vibraciones o lo que es lo mismo, energía térmica (calor). El hecho de que los valores de  $n$  y  $k$  varían de capa a capa, induce además reflexiones múltiples e interferencia tanto destructiva como constructiva que determinan en gran medida el espectro de reflectancia de la multicapa y de esta manera sus propiedades de absorción [19].

En este trabajo anterior, se depositaron recubrimientos selectivos absorbentes solares del tipo multicapa en sustratos de vidrio borosilicato y acero inoxidable. Los recubrimientos se componen de 3 películas delgadas (multicapa) depositadas sobre una película de 300 nm de molibdeno metálico (reflector de infrarrojo). Las multicapas consisten en una película intermedia como absorbente solar ( $\approx 5$  nm de Mo), depositada entre dos películas de alúmina (90 nm cada una).

Mediante esta configuración, se obtuvieron recubrimientos selectivos altamente repetibles del tipo AMA con  $\alpha \approx 86\%$  (integración hasta  $\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ ) y  $\varepsilon \approx 15\%$  a  $400^\circ\text{C}$ , ( $\varepsilon \approx 8\%$  a  $100^\circ\text{C}$ ) y con muy buena estabilidad térmica ante tratamiento al aire por dos horas a  $400^\circ\text{C}$ .

Estos recubrimientos presentan una gran facilidad de fabricación en sustratos planos, pero su escalamiento

a tubos colectores para canal parabólico presente un gran dificultad tecnológica, imposible de vencer bajo las condiciones experimentales actuales de nuestro laboratorio. Esto principalmente provocado por la gran dificultad de depositar la capa intermedia de molibdeno (5nm) en un sustrato que rota y al mismo tiempo se mueve horizontalmente. Debido a esto se decidió estudiar la posibilidad de utilizar recubrimientos selectivos del tipo cermet (véase Capítulo 1) para un futuro escalamiento a tubos de acero inoxidable con una longitud de hasta 2 metros.

En este trabajo se presenta el diseño, fabricación y caracterización de este tipo de recubrimientos (multicapa-cermet).

## **Objetivo general**

Diseñar, fabricar y caracterizar recubrimientos selectivos solares del tipo multicapa, basados en cermets de molibdeno (Mo) y alúmina  $Al_2O_3$ , con la finalidad de estudiar sus propiedades ópticas y morfológicas con miras a su futura implementación en receptores tubulares de acero inoxidable.

## **Objetivos Especificos**

- Depositar y caracterizar cermets de distintas concentraciones de metal (molibdeno) sobre sustratos de vidrio para optimizar los parámetros a utilizar en la fabricación de los recubrimientos.
- Analizar la influencia de los gases residuales de la cámara de vacío, en las propiedades físicas y químicas de los cermets de molibdeno y alúmina.
- Estudiar teóricamente el efecto de la concentración de metal sobre el desempeño espectral del cermet, haciendo énfasis en la afectación a la reflectancia y transmitancia del material compuesto.
- Optimizar la absorptancia solar y la emitancia térmica del recubrimiento selectivo.
- Caracterizar la estabilidad térmica del recubrimiento completo, en condiciones expuestas al aire a temperaturas de hasta 500 °C.



# Capítulo 1

## Recubrimientos selectivos basados en cermetos de Molibdeno y Alúmina.

### 1.1. Introducción general sobre recubrimientos selectivos.

La utilización de los sistemas de colección solar de canal parabólico como un método eficiente de generación de energía eléctrica, depende en gran medida del desarrollo de recubrimientos selectivos absorbentes solares eficientes. Estos recubrimientos deben de tener una alta absorptancia solar ( $\alpha$ ), así como una baja emitancia térmica ( $\epsilon$ ) en la temperatura de operación. Una reflectancia solar baja en el rango de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 0.3-2.5  $\mu m$  y una alta reflectancia en la región infrarroja ( $\lambda \geq 2.5 \mu m$ ) son características de los recubrimientos utilizados en aplicaciones de generación de energía eléctrica [Revisar maestria 2,3,5] (véase fig. 1.1). Estos recubrimientos deben ser química y térmicamente estables a altas temperaturas, tanto en vacío como expuestos al aire.

Los recubrimientos selectivos absorbentes solares se pueden clasificar en 6 tipos distintos: a) intrínsecos, b) tandem semiconductor-metal, c) absorbentes multicapa, d) cermetos multi-dieléctricos, e) superficies texturizadas y f) superficies con transmisión solar selectiva en absorbentes cuasi-cuerpo negro. Los recubrimientos del tipo cermet consisten en partículas pequeñas de metal embebidas en una matriz de material dieléctrico o cerámico, o un óxido poroso impregnado de metal. Los cermetos suelen ser transparentes en la región infrarroja y altamente absorbentes en la región visible debido a transiciones entre bandas y la resonancia de las partículas pequeñas [18].

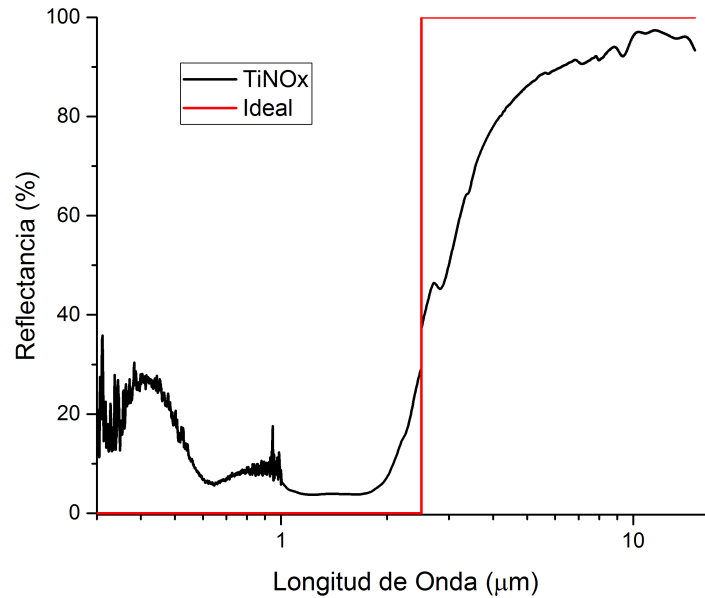
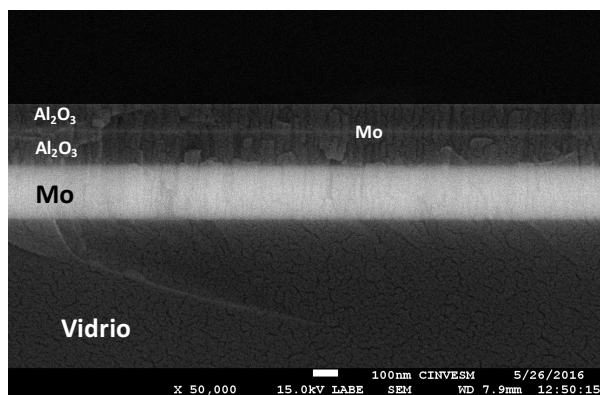
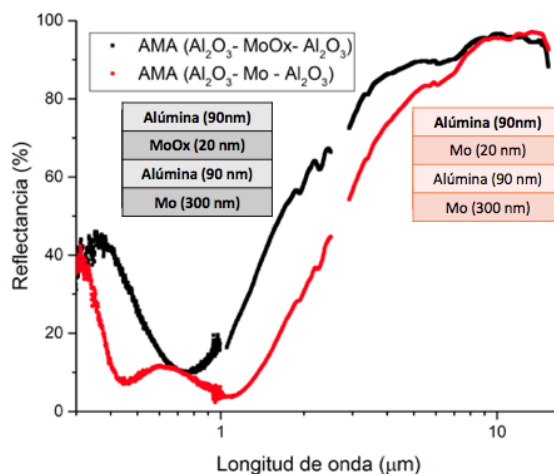


Figura 1.1: Gráfica de reflectancia de un recubrimiento selectivo ideal (línea roja), y de un recubrimiento selectivo comercial TiNOX (curva negra).

En trabajos anteriores [19] se estudió a profundidad el recubrimiento selectivo multicapa tipo AMA (alúmina-molibdeno-alúmina) en el cual se tienen dos películas dieléctricas (alúmina) y una conductora ( $\text{Mo} - \text{MoO}_x$ ). En el caso de la alúmina se tiene un índice de refracción  $n \approx 1.7$  y un coeficiente de extinción  $k \approx 0$  en el visible (recuérdese el índice de refracción complejo  $\tilde{n} = n - ik$ ). Sin embargo, para el molibdeno se tienen valores de  $n \approx 3$  y  $k \approx 4$  en el mismo rango espectral. Esto indica que cuando la luz pasa por la película de Mo semitransparente se tendrá una alta absorción de la luz y su conversión en calor. Esto se puede visualizar de forma sencilla, teniendo en cuenta que el campo eléctrico de la onda electromagnética mueve los electrones libres del metal, los cuales chocan con los átomos de la red del mismo, generando vibraciones o lo que es lo mismo, energía térmica (calor). El hecho de que los valores de  $n$  y  $k$  varían de capa a capa, induce además reflexiones múltiples e interferencia tanto destructiva como constructiva que determinan en gran medida el espectro de reflectancia de la multicapa y de esta manera sus propiedades de absorción. Este estudio permitió obtener recubrimientos selectivos basados en capas de alúmina de 90 nm con una capa intermedia de molibdeno 5-10 nm de espesor (véase figura 1.2 a)). Este recubrimiento presentó una buena estabilidad térmica así como, una absorptancia solar del 93% y una emitancia térmica del 9% a 100°C (véase figura 1.2 b)).



(a) Imagen de SEM del perfil de un recubrimiento AMA.



(b) Espectros de reflectancia para recubrimientos con capa intermedia de molibdeno metálico y óxido de molibdeno.

Figura 1.2: Diseño esquemático de los recubrimientos selectivos realizados.

A pesar de los resultados prometedores de este estudio, el depósito de multicapas en tubos metálicos es particularmente complicado debido al pequeño espesor de la capa intermedia de molibdeno. Por esta razón se decidió profundizar en el estudio de los recubrimientos selectivos del tipo cermet.

En este trabajo se estudia el comportamiento de recubrimientos absorbentes solares del tipo cermets de molibdeno y alúmina. A continuación se detalla brevemente las características principales de estos recubrimientos y los materiales utilizados.

## 1.2. Recubrimientos selectivos del tipo cermet metal-dieléctrico

Los recubrimientos selectivos del tipo cermet consisten de una o varias capas con muy alta absorción en la región solar y transparencia en la región infrarroja, depositada sobre un sustrato metálico con una alta reflexión en la región infrarroja. La capa absorbente (cermet) consiste en partículas nanométricas de metal embebidas en una matriz de material dieléctrico o cerámico (véase figura 1.3). Estas películas tienen una alta absorción en la región solar debido a las transiciones interbanda en el metal y

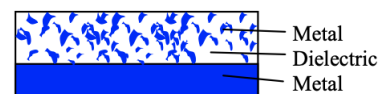


Figura 1.3: Diseño esquemático de un recubrimiento selectivo del cermet metal-dieléctrico [18].

la resonancia del plasma electrónico en las partículas pequeñas. Cuando este tipo de película es depositada en una superficie altamente reflectiva, se forma una superficie selectiva con alta absorptancia y baja emitancia térmica.

La alta absorptancia puede ser intrínseca, aumentada geoméricamente o ambas. Esta tecnología metal-dieléctrico, ofrece un alto grado de flexibilidad, y el desempeño espectral puede ser fácilmente optimizado mediante el correcto diseño de los materiales, espesor de las películas, concentración de partículas, etc. La absorptancia solar puede ser aumentada optimizando los sustratos así como agregando una capa antirreflejante en la superficie del recubrimiento[18]. De igual manera, la adición de capas con diferente fracción volumétrica de metal puede mejorar el desempeño espectral de este tipo de recubrimientos.

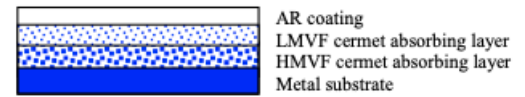


Figura 1.4: Diseño esquemático de un recubrimiento selectivo del cermet metal-dieléctrico doble (Tandem) [18].

El diseño del recubrimiento de cermet doble (tandem) (véase figura 1.4), ha sido resultado de un profundo análisis fundamental y modelación computacional el cual tiene una mayor eficiencia de conversión foto-térmica que los recubrimientos de cermets homogéneos [18]. En este trabajo se presentarán los resultados obtenidos de este tipo de recubrimientos. Los recubrimientos basados en cermets en nuestras condiciones experimentales resultan sencillos de obtener, a pesar de la complejidad dada por el requerimiento de co-depósito, en general un proceso más complejo, que el depósito secuencial para el caso de las multicapas. Pero la complementación de un co-depósito sobre un sustrato que rota, presenta condiciones mucho más realistas a las del depósito sobre tubos metálicos para su posterior implementación en colectores de canal parabólico. En el capítulo 4 se profundizará sobre las condiciones y parámetros del depósito de cada capa del recubrimiento.

### 1.3. Recubrimientos selectivos basados en cermets de Molibeno y Alúmina

Los recubrimientos selectivos estudiados en este trabajo tienen una estructura convencional de multicapa basada en cermets (tandem) (véase Figura 1.5). La estructura de este recubrimiento consta de 4 capas con la siguiente distribución: (1) Una capa de 300 nm de molibdeno metálico la cual funciona como reflector de infrarrojo, (2) una capa de alta absorción compuesta por un cermet de Mo y  $Al_2O_3$  con alta concentración volumétrica de molibdeno con un espesor nominal de 50 nm, (3) una capa compuesta por un cermet de baja concentración de Mo con un espesor nominal de 50 nm y (4) una capa de alúmina como antirreflejante. Todas las

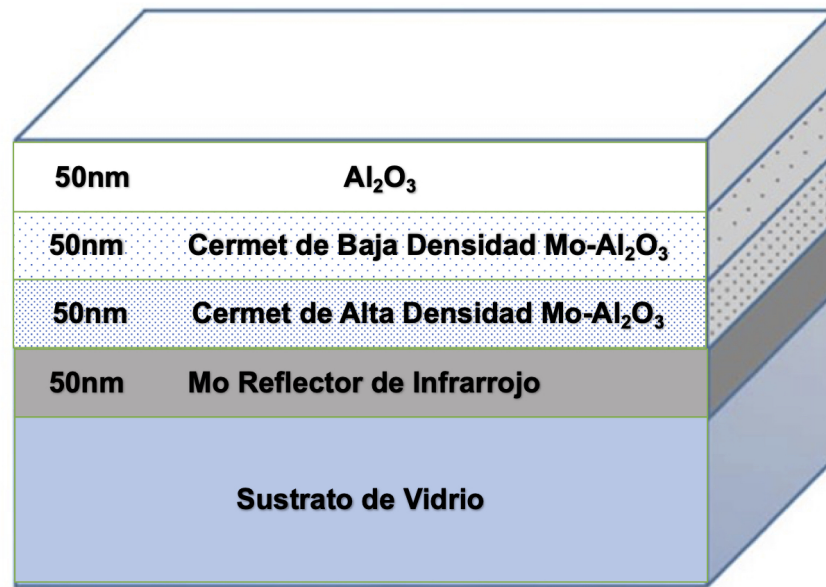


Figura 1.5: Arquitectura de un recubrimiento selectivo basado en multicapas de cermet, depositado por sputtering sobre sustrato de vidrio

capas son depositadas mediante sputtering, las condiciones específicas del depósito de cada capa se detallarán en el Capítulo 4.

La primera capa de molibdeno (300 nm) debe proveer una alta reflectancia en el infrarrojo así como una superficie plana para el acoplamiento de las otras capas, la segunda capa (cermet de alta concentración) brinda una alta absorción en la región UV- visible del espectro. La capa de cermet de baja concentración de molibdeno provee un buen acoplamiento óptico entre la capa absorbente y la capa antirreflejante, lo cual se traduce en absorción solar adicional. De igual manera, la interferencia entre las capas aumenta la absorción óptica del recubrimiento [20]. La optimización de las propiedades ópticas de cada capa individual es fundamental para obtener el mejor desempeño espectral del recubrimiento.

Este tipo de recubrimientos han sido reportados en la literatura (para recubrimientos de área pequeña) presentando un excelente desempeño espectral  $\alpha = 96\%$  y  $\varepsilon = 8\%$  [18]. En los capítulos siguientes se detallará el proceso de depósito caracterización y modelación de estos recubrimientos (Cermets Mo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  )

## 1.4. Resumen del trabajo y publicaciones realizadas

Este trabajo se realizó con la intención de profundizar en los recubrimientos selectivos del tipo multi-capa de cermetes de Mo y alúmina. Durante la realización de este trabajo se lograron publicar resultados con diferentes enfoques parciales en colaboración con otros laboratorios del Cinvestav-Mérida así como con el laboratorio de Nano-sistemas integrados del departamento de ingeniería eléctrica y computacional de la Universidad Internacional de Florida (Integrated NanoSystems Research Lab (INSYST), Department of Electrical and Computer Engineering, Florida International University). Cabe mencionar que el trabajo presentado en esta tesis está enfocado principalmente en el trabajo y los resultados de un solo artículo de los productos presentados, ya que se considera que representa la mayor parte del trabajo realizado así como los resultados más significativos desde el punto de vista experimental y de un posible escalamiento industrial de este tipo de sistemas. En realidad tratar de llegar a concretar el logro del objetivo principal de la investigación demandó de conocimiento multi e interdisciplinarios que se derivan en múltiples publicaciones en otros sustratos o aplicaciones. De igual manera, en esta tesis, se comenta brevemente el desarrollo y resultados obtenidos de las simulaciones más significativas, pero se ha decidido poner énfasis en el desarrollo experimental de este trabajo. A continuación, se presenta un breve resumen de estas publicaciones:

- J. A. Ramirez-Rincon, A. M. Castro-Chong, I. Y. Forero-Sandoval, C. L. Gomez-Heredia, D. Peralta-Dominguez, M. G. Fernandez-Olaya, J. J. Becerril-González, G. Oskam, and J. J. Alvarado-Gil, "Determination of the nonradiative conversion efficiency of lead mixed-halide perovskites using optical and photothermal spectroscopy, *Appl. Opt.* 59, D201-D209 (2020).

En este artículo se presenta el estudio de perovskitas híbridas de haluros mixtos de híbridos orgánico-inorgánicos, con aplicaciones en el desarrollo de celdas solares de alta eficiencia. Se presenta una combinación de espectroscopía óptica y fotoacústica para determinar la eficiencia de conversión energética (luz a calor) de este tipo de materiales. De igual manera se determinaron los índices  $n$  y  $k$  de los materiales estudiados.

- Naznin Akter, J.J. Becerril-Gonzalez, Mustafa Karabiyik, Fahmida Alam, Nezih Pala, G. Oskam, O. Arés-Muzio. "FDTD modeling of sputtered Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites", *Sol.Energy Mater. Sol. Cells.* 225 111027 (2021). En este artículo se estudian las propiedades ópticas de nano-compuestos de Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica FDTD para considerar el efecto del proceso de sputtering en la distribución de partículas del material depositado y en sus propiedades. Se comparan los resultados teóricos de reflectancia y transmitancia

con las mediciones experimentales.

- Naznin Akter, Muhammad Mahmudul Hasan, J.J. Becerril-Gonzalez, Nezih Pala, G. Oskam, O. Arés-Muzio. "Modeling of Sputtered Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites Using a Combination of FDTD Method and Maxwell Garnett Approximation", 2021 IEEE 16th Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)

En este artículo se comparan las simulaciones de reflectancia y transmitancia realizadas mediante FDTD de cermets de Mo y alúmina con simulaciones realizadas mediante el modelo de Maxwell-Garnet. Se profundiza en el estudio de estas caracterizaciones para comprender mejor el efecto del proceso de sputtering en la distribución de partículas del material depositado y en sus propiedades.

- Alberto Vega-Poot, Manuel Rodríguez-Pérez, Juan Becerril-González, Ingrid Rodríguez-Gutiérrez, Jinzhan Su, Geonel Rodríguez-Gattorno, Wey Yang Teoh, and Gerko Oskam, "Charge Dynamics at Surface-Modified, Nanostructured Hematite Photoelectrodes for Solar Water Splitting" Journal of The Electrochemical Society, 2022 169 056519 (2022).

En este artículo se investigan los efectos de la modificación de los arreglos de nanorods de hematita, usando capas de óxidos. Se encontró que la presencia de defectos intrínsecos en la hematita no solo afecta la eficiencia de la separación de la carga, sino que afecta también la eficiencia de la transferencia de huecos en la solución. Se depositaron óxidos de titanio y molibdeno con la intención de reducir la recombinación en las interfaces.

- J J Becerril-Gonzalez, A M Castro-Chong, G Oskam and O Arés-Muzio "Sputter deposition of Mo-alumina cermet solar selective coatings: Interrelation between residual oxygen incorporation, structure and optical properties" Mater. Res. Express 8 105506 (2021).

En este último artículo se presenta el desarrollo de recubrimientos selectivos absorbentes solares para aplicaciones de alta temperatura (400 °C). Esta etapa consistió en el diseño, depósito y caracterización de recubrimientos solares del tipo multicapa, basados en cermets de molibdeno (Mo) y alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la finalidad de estudiar sus propiedades ópticas y morfológicas con miras a su futura implementación en receptores tubulares de acero inoxidable. En este trabajo se utilizó una cámara de vacío de 95 m<sup>3</sup> de volumen, diseñada para depositar recubrimientos en tubos metálicos. Se aplicaron técnicas como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X para estudiar los estados de oxidación del molibdeno,

## 10CAPÍTULO 1. RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS BASADOS EN CERMETS DE MOLIBDENO Y ALÚMINA.

difracción de rayos X para estudiar la composición y cristalinidad de los depósitos, espectroscopia Raman para el análisis de los enlaces Mo-O, y espectroscopia de reflectancia UV-Vis-NIR para la caracterización del desempeño espectral de los recubrimientos.



## Capítulo 2

# Técnicas de depósito y caracterización

### 2.1. Técnicas de depósito de películas de Molibdeno y Alúmina

Para el crecimiento de películas delgadas, existen diversas técnicas que se basan en principios diferentes, como por ejemplo: técnicas electroquímicas, tratamiento superficial, implantación iónica, disoluciones entre muchos otros. De todas estas, las más utilizadas son aquellas que se basan en la evaporación del material que se quiere depositar y su posterior condensación sobre el sustrato [21].

Las características del material a depositar, así como sus futuras aplicaciones, determinan el tipo de técnica es la más adecuada para realizar el depósito. En este trabajo se utilizaron las técnicas de RF-magnetron-sputtering no reactivo y DC-magnetron-sputtering. Se eligió esta técnica, ya que los materiales utilizados (molibdeno y alúmina) tienen altos puntos de fusión, por lo que la evaporación mediante pulverización catódica es una de las técnicas más viables para evaporar dichos materiales. Esta técnica presenta grandes ventajas en comparación con otras, como la alta homogeneidad del depósito, alta adherencia, bajas temperaturas de depósito, así como una muy alta reproducibilidad. En esta sección se detallará brevemente en qué consisten estas técnicas.

#### 2.1.1. Sputtering (Pulverización catódica)

El proceso de sputtering consiste en el bombardeo de una superficie polarizada negativamente de un electrodo llamado blanco (target), con iones provenientes de un plasma, los cuales al impactar sobre la superficie del blanco, desprenden átomos los cuales posteriormente se condensan en el sustrato. Los iones formados en el plasma son atraídos hacia el blanco mediante un campo eléctrico, el cual se genera mediante una diferencia de potencial

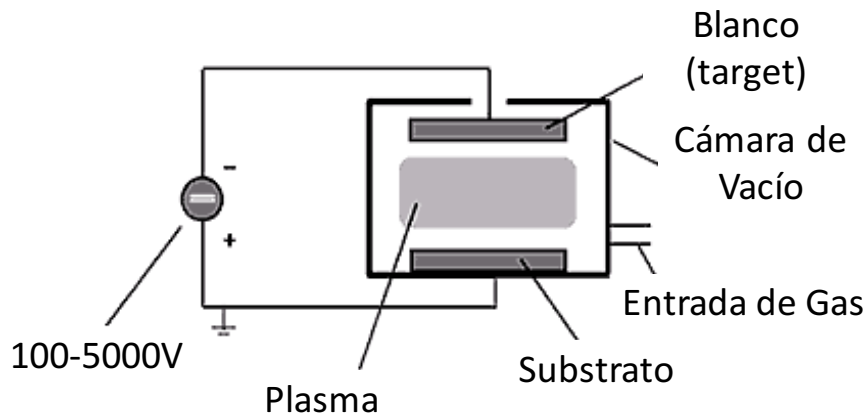


Figura 2.1: Esquema del proceso de DC-sputtering.

entre el cátodo y el ánodo. En el caso de la técnica de sputtering no reactivo, estos iones suelen ser de un gas inerte (Ej. argón), ya que no se desea que las partículas evaporadas reaccionen químicamente con los iones del plasma, para así poder asegurar la pureza del depósito. Cuando los iones golpean la superficie del blanco, estos transfieren parte de su energía a los átomos que lo componen y se produce un proceso de colisiones en cadena. Este proceso provoca que átomos en la superficie del blanco adquieran la suficiente energía para desprenderse de la superficie, viajar hacia el sustrato y condensarse en él [17]. Gran parte de la energía suministrada por los iones incidentes se transforma en calor, por lo que esta técnica requiere un sistema de refrigeración para evitar el sobrecalentamiento del cátodo.

Una de las formas más sencillas para generar plasma, es la utilización de un diodo formado por dos electrodos inmersos en una cámara vacío en la cual se introduce un gas a baja presión (gas de trabajo) (generalmente argón) a los cuales se les aplica una diferencia de potencial de corriente directa (DC), lo cual genera una descarga eléctrica. Debido a la fuerte diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo ( $\sim 500$  V), se produce la ionización del gas de trabajo (Fig 2.1). El blanco (material a depositar) se utiliza como cátodo por lo que tendrá un voltaje negativo asociado; y el sustrato se coloca muy cerca del ánodo. En esta configuración la intensidad del campo eléctrico en la zona cercana a la superficie del cátodo es muy elevada, por lo tanto, la caída de potencial se produce en esta pequeña zona y los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. Esta técnica permite la obtención de películas delgadas de materiales metálicos conductores, donde se puede utilizar el blanco como cátodo, por lo que esta técnica es imposible de utilizar para depositar materiales cerámicos o aislantes.

Una técnica que permite evaporar materiales tanto metálicos como cerámicos es la de RF-sputtering. Esta

técnica se basa en el fenómeno que ocurre en un ciclo de radio frecuencia, en el que en una pequeña parte del ciclo, el cátodo y el ánodo cambian sus polaridades, lo cual elimina la acumulación de cargas positivas en el blanco. Este proceso genera en un paso un cierto número de electrones, posteriormente genera el mismo número de iones y el ciclo se repite sucesivamente, lo cual permite erosionar un material aislante. A diferencia del DC sputtering, el sistema de RF actúa como si se suministrara un voltaje alterno de baja frecuencia entre los dos electrodos. Teniendo esto en consideración, el sistema de RF-sputtering puede verse como una sucesión del DC sputtering con una polaridad que alterna [22].

En frecuencias entre 5 y 30 MHz, los electrones oscilantes poseen suficiente energía como para producir colisiones ionizantes y así reducir la dependencia de los electrones secundarios, por lo que se tiene un voltaje de descarga considerablemente menor que en el caso del DC-Sputtering

### **Sputtering con Magnetron**

Los procesos de sputtering mencionados anteriormente, tienen el gran inconveniente de que presentan tasas de depósito muy bajas, debido a que el porcentaje de átomos ionizados en la descarga normal de un diodo no es alto. Si se desea aumentar la razón de depósito, lo cual es indispensable para las aplicaciones industriales y tecnológicas a alta escala, es necesario aumentar la proporción de ionización de gas [23]. Esto se obtiene aplicando campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga, lo que provoca que los electrones secundarios queden confinados en una región muy cercana a la superficie del cátodo (Fig. 2.2). Ahí, estos electrones serán forzados, gracias a la fuerza de Lorentz, a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a la superficie del cátodo, por lo que al tener un tiempo mayor de recorrido en el gas, consiguen ionizar una mayor proporción de átomos del gas de trabajo. Esto produce un aumento de la corriente iónica y por lo tanto una mayor velocidad en el depósito. Este mecanismo de confinamiento permite poder realizar el proceso de sputtering a presiones cercanas a 6 mTorr. La implementación de esta técnica aumenta la razón de depósito hasta 10 veces comparado con el método convencional.

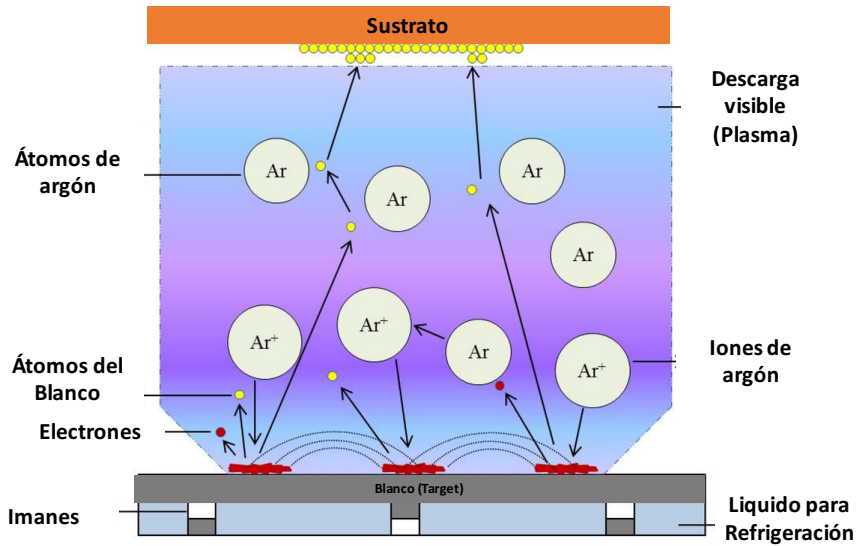


Figura 2.2: Esquema del proceso de RF-sputtering con magnetron

La desventaja principal de esta técnica es que el uso de un campo magnético no permite una erosión homogénea del material del blanco, por lo que este no se puede aprovechar al máximo. En la figura 2.3 se puede observar la erosión no homogénea de un blanco de molibdeno utilizado en esta técnica



Figura 2.3: Erosión de un blanco metálico utilizado en la técnica de magnetron sputtering.

### **Sputtering Reactivo.**

En todos los procesos mencionados anteriormente se utiliza un gas inerte como gas de trabajo (Ar), esto debido a que no se desea que las especies evaporadas del blanco reaccionen químicamente.

En el caso de sputtering reactivo, el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo (Ej. oxígeno) con la intención de provocar una reacción química con material del blanco. Por ejemplo si se ingresa oxígeno a la cámara de sputtering con un blanco de molibdeno metálico puro, el material depositado en el sustrato será algún óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ), donde la estequiometría del compuesto estará dada por la relación entre la presencia de oxígeno y el gas de trabajo, así como por los parámetros de potencia, presión, etc. utilizados en el proceso.

Para el trabajo aquí presentado se utilizaron las técnicas de RF-sputtering no reactivo y DC-sputtering reactivo (oxidación intencional del molibdeno). Las condiciones de depósito así como los parámetros utilizados y los resultados obtenidos se discuten a profundidad en los capítulos siguientes.

## **2.2. Técnicas de caracterización**

Para caracterizar las películas y recubrimientos selectivos se utilizaron diversas técnicas. Para poder estudiar la composición química, así como la morfología de las películas, se realizaron estudios de espectroscopia foto-electrónica de rayos X (**XPS**, por X-ray photoelectron spectroscopy), difracción de rayos-x (**XRD**, por X-ray diffraction) y espectroscopia **RAMAN**. Para estudiar las propiedades ópticas se analizaron los espectros de reflectancia óptica (UV-visible), y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (**FTIR**). A continuación se describen brevemente estas técnicas.

### **2.2.1. Espectroscopia foto-electrónica de rayos X**

La técnica de caracterización por espectroscopia foto-electrónica de rayos X, se basa en el bombardeo de la muestra con rayos X ( $h\nu \approx 1486.7$  eV), lo cual excita los niveles más internos de los átomos provocando la emisión de fotoelectrones. Un espectro de XPS permite relacionar el número de electrones detectados con la energía de enlace de dichos electrones. Cada elemento produce un espectro característico de XPS, donde los picos corresponden a la configuración electrónica de los electrones dentro de los átomos (1s, 2s, 2p, etc.) [24], por lo que esta técnica permite identificar los elementos presentes en el material estudiado, así como el estado de oxidación de estos y los posibles enlaces atómicos existentes. La relación de energías de este proceso está dada por:

$$E_k = hv - E_L - \phi_{Esp} \quad (2.1)$$

Donde  $E_k$  es la energía cinética del fotoelectrón,  $E_L$  es la energía de ligadura (enlace) y  $\phi_{Esp}$  es la función de trabajo del material estudiado.

### 2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos, ya que las distancias entre los átomos, son del mismo orden que la longitud de onda de los haces, a este fenómeno se le conoce como difracción. Si los átomos de la muestra estudiada presentan una estructura ordenada y periódica (red cristalina), las ondas difractadas consistirán en máximos agudos de interferencia con la misma simetría que en la distribución de los átomos, por lo que la medición del patrón de difracción nos permite obtener mucha información sobre la estructura cristalina de la muestra. La difracción de rayos X se presenta si y solo si se cumple una condición conocida como la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar que produce el refuerzo constructivo del haz y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra.

Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Los haces refractados solo se encuentran cuando las reflexiones de los planos paralelos interfieren en forma constructiva. La reflexión de Bragg puede ocurrir únicamente para longitudes de onda  $\lambda < 2d$ , por lo cual esta técnica no permite utilizar luz visible [24].

Debido a la naturaleza de las muestras estudiadas en este trabajo (películas delgadas), se utilizó un difractómetro de rayos X de haz rasante marca “Siemens D5000”. Este equipo permite mantener un ángulo de incidencia pequeño y constante a lo largo de toda la medición, lo cual garantiza que la trayectoria recorrida sea larga, de tal forma que la información obtenida proviene de la película y no del sustrato. El difractómetro utilizado cuenta con una fuente de radiación  $Cu K\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) a 34 KV y 25 mA, con una apertura del diafragma de 0.2 mm, el paso del goniómetro fue de  $0.02^\circ$ , con 3 segundos de tiempo de paso y un ángulo de incidencia de  $1^\circ$  como haz rasante.

### 2.2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización basada en el efecto conocido como dispersión Raman. Este fenómeno se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que el haz incidente (dispersión Rayleigh), pero una fracción muy pequeña presenta un cambio en su frecuencia. Este cambio en la frecuencia de la luz dispersada es conocido como dispersión Raman, y aporta información sobre la composición molecular de la muestra. De una gran cantidad de fotones esparcidos, uno de ellos cede energía ( $h\nu$ ) a la molécula, promoviénola a un estado virtual que tiene un corto período de vida. La molécula se relaja de una manera instantánea a un estado vibracional excitado y emite un fotón con una energía de frecuencia diferente que la del haz incidente. Cuando la frecuencia del haz dispersado es menor que la del haz incidente se le conoce como dispersión Raman-Stokes. La dispersión anti-Stokes es similar, pero en este caso cuando se da la interacción entre el fotón y la molécula que se encuentra en un estado vibracional excitado, cediendo energía al fotón el cual se emite desde la molécula con una longitud de onda menor a la del haz incidente. El espectro Raman está compuesto por lo general sólo de la señal Stokes. En el eje de las ordenadas se grafica la intensidad relativa y en el eje de las abscisas se grafica la diferencia entre el número de onda de la radiación Raman y el número de onda de la radiación incidente [25]:

$$v = \nu - \nu_0, \quad (2.3)$$

donde  $v = 1/\lambda$ ,  $\nu$  es la frecuencia de la dispersión Raman-Stokes, y  $\nu_0$  es la frecuencia del haz incidente.

Esta técnica es de gran utilidad ya que permite obtener información acerca de los enlaces atómicos existentes en la muestra. Como se verá en los capítulos siguientes, esta técnica nos fue muy útil para evaluar la existencia de óxidos de molibdeno en las películas preparadas en este trabajo.

### 2.2.4. Reflectancia óptica

De acuerdo con las características de la superficie reflectora, la reflexión luminosa puede ser especular o difusa. La reflexión especular tiene lugar cuando la luz incide sobre una superficie lisa (baja rugosidad superficial) y por lo tanto, la dirección del haz incidente y del haz reflejado tienen el mismo ángulo con respecto al vector normal a la superficie reflectora. La reflexión difusa a diferencia de la reflexión especular, es aquella en la que los haces son reflejados en ángulos diferentes al haz incidente. Este tipo de reflexión es característico de las superficies con un alto grado de rugosidad superficial. A la suma de la reflexión difusa y especular de una superficie se le conoce

como reflexión total.

El estudio de la curva de reflectancia total, es la caracterización básica que permite evaluar el comportamiento de un recubrimiento selectivo. Esta curva permite calcular los valores de la absorptancia ( $\alpha$ ) y emitancia térmica ( $\varepsilon$ ) de un recubrimiento selectivo en los parametros de selectividad, determinados por el tipo de aplicación.

Los valores para la reflectancia óptica de cada película y recubrimientos, fueron medidos mediante un sistema de reflectometría, el cual está compuesto por una lámpara de argón-deuterio como fuente de luz. Como sistema colector de luz, se utilizó un espectrómetro Avantes (AvaSpec-2048) con esfera de integración (ISP-50-8-R-GT) de 50 mm marca "Ocean Optics", la cual mide el espectro de reflectancia en el rango de 200 a 1000 nm de longitud. Para medir en el rango de 1000 a 2500 nm se utilizó un espectrómetro Avantes (NIR-256-2.5) con una esfera de integración Avasphere (SO-LS-HAL) como sistema colector de luz.

Una vez contando con el espectro de reflectancia óptico, la absorptancia solar se calcula mediante la siguiente ecuación [26]

$$\alpha = \frac{\int_{0.2}^{2.5} (1 - R(\lambda)) P(\lambda) d\lambda}{\int_{0.2}^{2.5} P(\lambda) d\lambda}, \quad (2.4)$$

donde  $R(\lambda)$ , es el espectro de reflectancia total en el rango de 0.2 a 2.5 micras (200 a 2500 nm),  $P(\lambda)$  es el espectro de radiación Solar Air Mass 1.5.

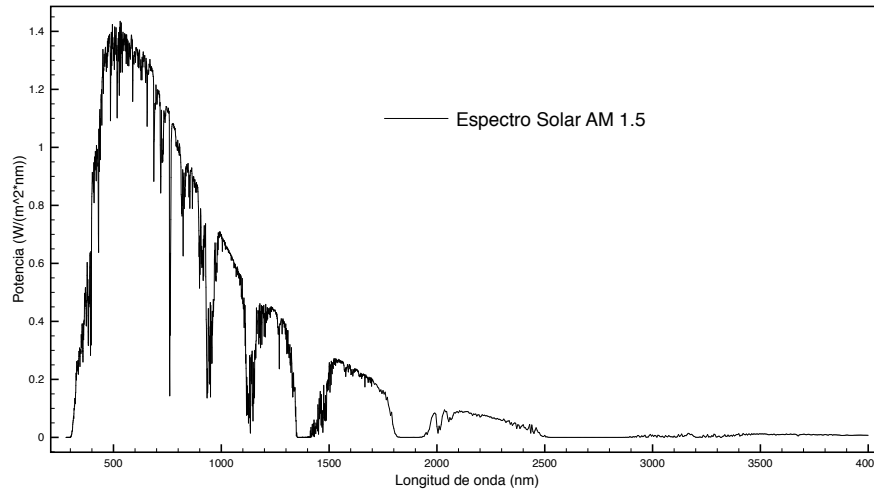


Figura 2.4: Espectro solar Air Mass 1.5.

Los límites de integración se deben a que, en ese rango de longitudes de onda se permite absorber la mayor parte del espectro solar, sin aumentar los valores de emitancia térmica, necesarios para las aplicaciones de



colección solar de alta temperatura.

### 2.2.5. Reflectancia por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La reflectancia infrarroja de las muestras estudiadas en este trabajo, fue medida mediante un espectrómetro de transformada de Fourier de la marca Perkin Elmer (Frontier NIR-MED), el cual cuenta con una esfera de integración de 76.2mm recubierta de oro, la cual permite obtener mediciones en un rango de 2 a 16 micras (2000 a 16000 nm). Una vez obtenido el espectro FTIR, la emitancia térmica de las muestra se puede calcular mediante la siguiente ecuación [4]

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{16} (1 - R(\lambda)) P_R(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{16} P_R(\lambda) d\lambda} \quad (2.5)$$

donde  $R(\lambda)$ , es el espectro de reflectancia IR en el rango de 2 a 16  $\mu m$  (2000 a 16000 nm),  $P_R(\lambda)$  es el poder emisivo del cuerpo negro, el cual está dado por la ley de Planck (Eq. 2.6)

$$P_R = \frac{C_1}{\lambda^5 \left( e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \quad (2.6)$$

donde  $C_1 = 3.743 \times 10^{-16} Wm^2$ ,  $C_2 = 1.4387 \times 10^{-2} mK$ , y  $T$  corresponde a la temperatura en Kelvin (K).

Un factor importante a considerar, en el estudio de la emitancia térmica de un recubrimiento selectivo, es la relación inversa que existe entre la longitud de onda en la que se produce el pico de emisión de un cuerpo negro y su temperatura (Fig. 3.11). Esta relación es conocida como ley de desplazamiento de Wien y está dada por:

$$\lambda_{max} = \frac{0.0028976}{T}. \quad (2.7)$$

Donde  $T$  es la temperatura del cuerpo negro (K) y  $\lambda_{max}$  es la longitud de onda del pico de emisión (m).

Teniendo en cuenta este desplazamiento, es posible evaluar la emitancia térmica de un recubrimiento en diversas temperaturas, lo cual permite evaluar el comportamiento de un recubrimiento selectivo en diferentes temperaturas de operación.



## Capítulo 3

# Desarrollo experimental

En este capítulo se presentan las características del sistema utilizado en la preparación de las películas delgadas de Mo, cermets y  $Al_xO_x$ , por las técnicas de DC-magnetron sputtering y RF-magnetron sputtering, para la realización de los recubrimientos selectivos.

### 3.1. Sistema de Sputtering

La capa antirreflejante de  $Al_2O_3$ , los cermets  $Mo-Al_2O_3$  y la capa metálica de Molibdeno, fueron depositados mediante sputtering usando dos magnetrones planos rectangulares (Gencoa sw50200) (fig 3.1), cada uno capaz de ser operado en modo DC o RF, utilizando una fuente de DC (Advanced Energy MDK-1K) y una fuente de RF (Advanced Energy Cesar RF Power generator). Los blancos de molibdeno y alúmina son rectangulares (5 cm x 20 cm) con una pureza del 99.95 % y 99.99 % respectivamente. Los sustratos utilizados (vidrio o acero inox) son colocados en un portamuestras cilíndrico que rota con una velocidad de giro ajustable (fig. 2). Esta configuración permite el control sobre el espesor de todas las películas depositadas, al igual que permite el depósito de películas secuenciales sin la necesidad de ventilar la cámara. Para la velocidad de rotación y las potencias de sputtering utilizadas en este trabajo, se obtiene un espesor de 0.15 nm por vuelta, por lo que tan pequeña cantidad de material depositado permite tener un alto control y repetibilidad de las muestras realizadas.

La tasa de depósito de las películas fue medida posteriormente como función de la potencia de sputtering y presión de argón en la cámara, comprobando el espesor utilizando una balanza de cuarzo Inficom SQM-160 y verificado posteriormente mediante un perfilómetro (KLA Tencor D-120). El factor de concentración metálica o

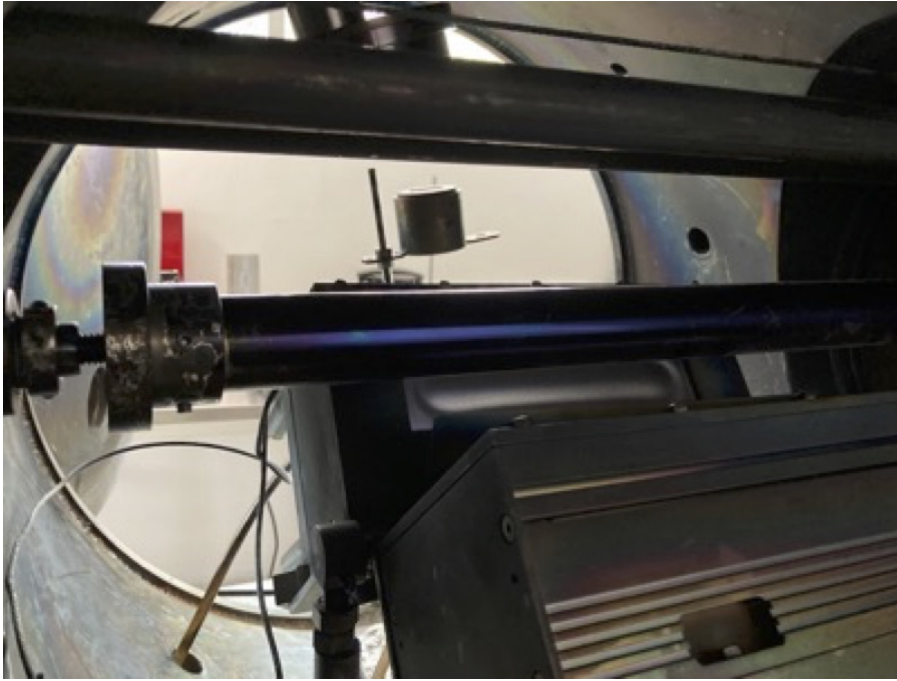


Figura 3.1: Cañones de Magnetron planos rectangulares.

filling factor  $f$  fue estimado de las medidas individuales de cada especie depositada y posteriormente corroborado para numerosas muestras mediante análisis de XPS cuantitativo, la naturaleza y resultados de estas mediciones se profundizará en el Capítulo 4.

Las películas de molibdeno fueron depositadas sobre vidrio borosilicato sin calentamiento intencional. Los parámetros de depósito como la potencia y presión afectan gravemente la pureza y estructura de la película depositada, por lo que estos parámetros fueron cuidadosamente optimizados de manera que se obtuvieran películas metálicas con óptima reflexión en el espectro infrarrojo. Se encontró que la densidad de potencia óptima de RF para el depósito de la capa reflectora de infrarrojo (Mo-300 nm) es de  $6 \text{ W cm}^{-2}$  con una presión de argón de 0.3 Pa.

Las capas de cermets (alta y baja concentración de Mo) fueron depositadas individualmente sobre vidrio borosilicato con la intención de caracterizar sus espesores, estructura química así como sus parámetros ópticos. El poco tiempo de contacto con el plasma debido a la rotación de la muestra, provocó una incorporación

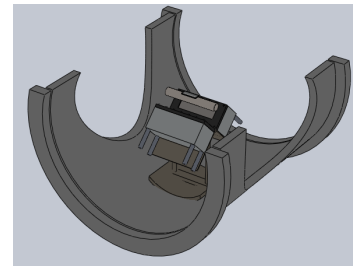


Figura 3.2: Diagrama del porta muestras cilíndrico y su posición con respecto a los cañones de magnetron.

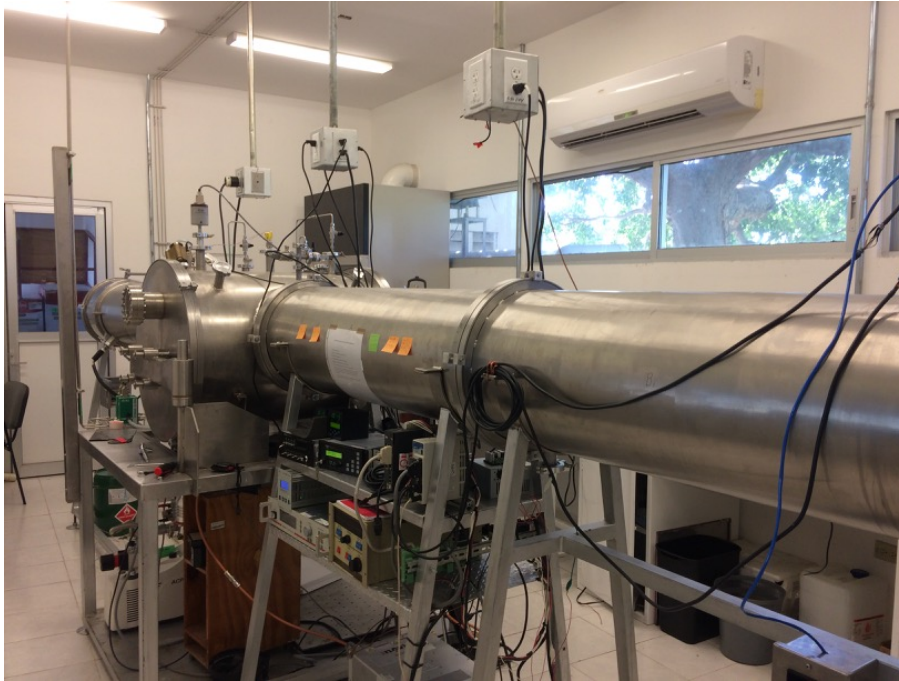


Figura 3.3: Cámara de vacío completa. Nótese el gran tamaño del sistema

de partículas nanométricas dispersadas en la matriz dieléctrica (alúmina).

Para lograr la mayor pureza de las especies depositadas fue indispensable realizar la limpieza regular de todo el sistema (sistema de movimiento, magnetrones, superficies internas). Una vez limpia la cámara, la presión base de  $10^{-3}$  Pa era obtenida aproximadamente en un tiempo de dos horas. La presión de argón durante el depósito de los cermets fue de 0.93 Pa. La cantidad de molibdeno depositada fue regulada mediante la potencia de DC aplicada al blanco de molibdeno, mientras que el magnetrón de alúmina funcionaba con una densidad de potencia constante de  $5.6 \text{ W cm}^{-2}$

El volumen interno de la cámara (fig 3.3) es de  $0.95 \text{ m}^3$  lo cual es extremadamente grande en comparación con los sistemas de sputtering utilizados para investigación, esto se debe a que esta cámara fue diseñada con la intención de recubrir tubos de acero de hasta 2 metros de longitud (receivers de colectores solares). El gran tamaño de esta cámara es causante de que un gran nivel de gases residuales esté presente durante el depósito, lo cual no suele suceder en sistemas de sputtering de menor tamaño. Para poder conocer la cantidad de gases residuales presentes dentro de la cámara, se estudiaron los cambios de presión una vez que la cámara estuviera aislada de la bomba de vacío. Este estudio fue realizado en dos diferentes situaciones: (1) con la válvula completamente cerrada y sin entrada intencional de ningún gas, de manera que el cambio de presión

fuera atribuido únicamente a las fugas del sistema y evaporación interna; (2) Con la válvula completamente cerrada y con la entrada intencional de argón a 20 Sscm. De este estudio se logró estimar que la cantidad de gases residuales es de aproximadamente el 1% de todos los gases presentes, tales como  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  así como compuestos de carbono que puedan estar presentes. Para cámaras de menor tamaño el porcentaje de gases residuales suele ser cercano al 0.3% [27]. Una explicación detallada de este estudio puede consultarse en el Apéndice 1.

Cabe señalar que antes de cualquier depósito la cámara era evacuada hasta la presión base antes de permitir la entrada de argón. Oxígeno intencional nunca fue suministrado durante ningún proceso.

En la tabla 3.1 se resumen los parámetros funcionales de nuestro sistema de sputtering para el depósito de cada una de las películas del recubrimiento:

Tabla 3.1: Condiciones de depósito de películas delgadas.

<b>Técnica de depósito</b>	<b>Presión (mTorr)</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>Flujo Másico (SCCM)</b>
DC-sputtering	24-63	20-500	20-90
RF-sputtering	3	20-300	90

En el siguiente capítulo se profundiza sobre las condiciones de depósito y caracterización de cada película así como del recubrimiento completo.

## Capítulo 4

# Resultados, análisis y discusión

En este capítulo se presentan las pruebas realizadas, parámetros de depósito, así como los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo. Primero se presenta el proceso de depósito, caracterización y optimización de las películas de molibdeno metálico utilizadas como reflector de infrarrojo. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos para el desarrollo de las películas restantes (cermets de Mo y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) del recubrimiento selectivo.

### 4.1. Depósito y caracterización de la capa reflectora de infrarrojo de molibdeno metálico

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, un recubrimiento selectivo de alta calidad debe tener una alta reflectancia en el rango infrarrojo del espectro solar, esto se logra con una capa metálica gruesa (100-500 nm). Debido a las propiedades ópticas y el alto punto de fusión, el molibdeno metálico es un excelente material para esta aplicación. Por lo que, la primera etapa del diseño del recubrimiento selectivo consiste en el depósito de una capa de molibdeno de alta pureza y reflectancia infrarroja. Es sabido que en los procesos de depósito por sputtering, incluso sin la inclusión intencional de oxígeno, cierto grado de oxígeno residual puede permanecer durante el proceso, afectando las propiedades físicas y químicas de la película depositada. Esto es de particular importancia ya que la presencia de oxígeno u otros gases durante el depósito, pueden afectar la reflectancia de la película así como su desempeño óptico general [21,28,29]. A continuación se presenta el proceso de depósito, optimización de parámetros y caracterización de esta película.

### 4.1.1. Optimización del proceso de depósito

Teniendo en cuenta la posibilidad de utilizar tanto sputtering DC como RF para el depósito de películas delgadas, se decidió realizar una película de molibdeno por ambas técnicas a la misma potencia de sputtering (300 W) para posteriormente analizar sus propiedades estructurales y ópticas y así poder seleccionar la más apropiada para el depósito de la película reflectora de infrarrojo.

En la figura 4.1(a) se puede observar el patrón de difracción de rayos-X (XRD) de ambas películas de molibdeno depositadas por sputtering DC y RF a la misma potencia nominal (300 W). Es necesario mencionar que la técnica de sputtering DC requiere una mayor presión de depósito (17 mTorr) que la utilizada mediante sputtering por RF (3 mTorr). Esto conlleva una caída en la tasa de depósito del molibdeno, lo cual es un factor importante que puede afectar negativamente la morfología de la película así como aumentar la contaminación por gases residuales. El patrón de difracción (figura 4.1 (a)) muestra como la película depositada por sputtering RF tiene picos definidos en  $40.6^\circ$  y  $70.7^\circ$ , lo cual corresponde con los planos (110) y (211), respectivamente. La película depositada por sputtering DC muestra una menor intensidad y definición de los picos. Adicionalmente se puede observar que, a pesar que la película de RF solo presenta dos picos definidos, la película de DC muestra un tercer pico en  $58.8^\circ$  lo cual corresponde con el plano (200).

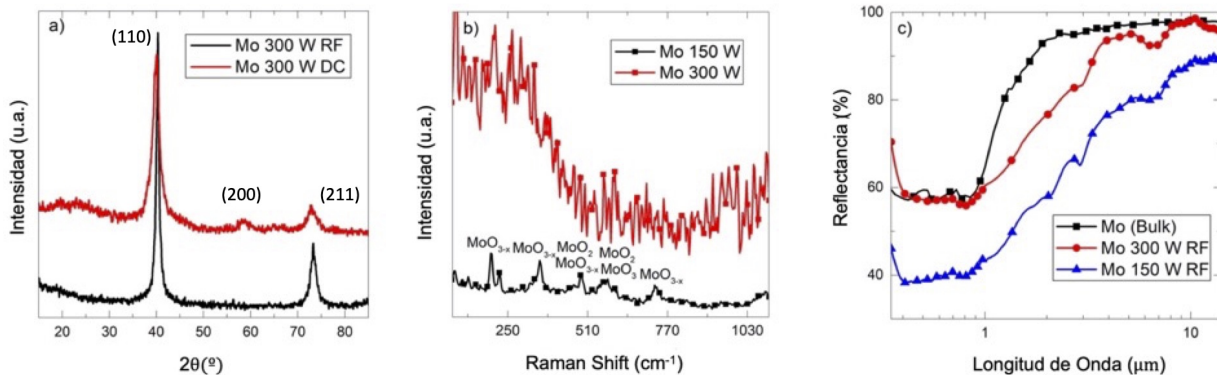


Figura 4.1: (a) Patrón de difracción de rayos-X de las películas de Mo depositadas por sputtering RF y DC. (b) Espectro Raman de las películas de Mo depositadas por sputtering RF a diferentes potencias. (c) Espectro de reflectancia de películas de Mo depositadas por sputtering RF a diferentes potencias, en comparación con el molibdeno ideal teórico.

La película obtenida por DC presenta una banda adicional al rededor de  $22^\circ$  lo cual puede estar asociado a enlaces de oxígeno y molibdeno (Mo-O) [30]. Consideramos que la mayor intensidad de los picos de la película de RF puede estar asociada a un mejor crecimiento cristalino y diferente texturización. Adicionalmente, potencias



#### 4.1. DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA REFLECTORA DE INFRARROJO DE MOLIBDENO METÁLICO

nominales superiores a 200 W en sputtering DC mostraron un alto grado de inestabilidad debido a nuestras condiciones experimentales particulares (véase Capítulo 3) sobre todo en procesos de depósito largos. Teniendo todo esto en cuenta se seleccionó la técnica de sputtering RF como la más indicada para el depósito de la película reflectora de infrarrojo.

Una vez seleccionada la técnica de depósito (RF), fue necesario optimizar los parámetros de depósito para obtener las mejores propiedades ópticas. Para esto se realizaron diversas pruebas a diferentes potencias nominales y a la menor presión posible (3 mTorr). En la figura 4.1(b) se puede observar el espectro Raman para dos películas depositadas por sputtering RF a 150 W y 300 W respectivamente (misma presión de argón de 3 mTorr). En la película depositada a 150 W se puede observar una gran cantidad de picos relacionados con enlaces Mo-O los cuales no están presentes en la película depositada a 300 W. Esta presencia de óxidos puede estar profundamente relacionada con la baja tasa de depósito obtenida a baja potencia, y a la relativamente alta presencia de gases residuales, común en cámaras de vacío de gran tamaño, lo cual favorece la inclusión de oxígeno en la película.

El efecto de la baja tasa de depósito y la alta concentración de gases residuales afecta profundamente las propiedades ópticas de las películas de molibdeno. La figura 4.1(c) muestra el espectro de reflectancia de las dos películas depositadas por RF mencionadas anteriormente en comparación con el espectro del molibdeno ideal. El espectro de la película de 300 W muestra mucha similitud con el Mo ideal en el rango visible del espectro, y una semejanza aceptable en la región infrarroja. La baja reflectancia en el infrarrojo cercano y en el infrarrojo, están relacionadas con la contaminación por oxígeno [31], lo cual coincide perfectamente con lo observado en el espectro Raman. La correlación existente entre las propiedades ópticas y la potencia nominal durante el proceso de depósito ha sido reportada ampliamente en la literatura especializada [28,30-34].

De igual manera, se calculó el parámetro de red del molibdeno depositado a 300 W, utilizando el método NRST (Nelson-Riley-Sinclair-Taylor) [19], obteniendo un parámetro de red de 3.154 Å comparado con 3.148 Å comúnmente reportado para el Mo metálico [36]. Esta pequeña discrepancia puede estar asociada a la presencia de oxígeno intersticial en la estructura cristalina del Mo, lo cual indica que a pesar de utilizar 300 W de potencia nominal, la presencia de oxígeno sigue siendo considerable. Esto puede explicar la baja reflectancia obtenida especialmente en el infrarrojo cercano. Estos resultados coinciden con la caracterización realizada por XPS (véase sección 4.3).

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente se decidió utilizar la técnica de sputtering RF a 300 W de potencia nominal y 3 mTorr de presión de argón para la capa reflectora de infrarrojo de nuestro recubrimiento selectivo. En la tabla 4.1 se presentan los parámetros de depósito de todas las capas del recubrimiento.

## 4.2. Depósito y caracterización de cermets y película de alúmina

Los depósitos de alúmina fueron realizados por sputtering RF debido a la imposibilidad de usar sputtering DC en materiales cerámicos. La figura 4.2 muestra el espectro de difracción de rayos X (XRD) de una película de alúmina, un cermet de alta concentración de Mo (HMVF) depositados sobre un sustrato de vidrio, así como del sustrato sin depósito alguno. La banda ancha presente alrededor de  $23^\circ$  corresponde a la estructura amorfa del sustrato de vidrio. La pequeña banda presente alrededor de  $40^\circ$  en el cermet HMVF puede estar asociada al Mo nanoestructurado. Bandas similares han sido reportadas para cermets de Ni-Cr donde la forma de esta banda ha sido atribuida a la estructura nanométrica de las partículas de Ni [35]. La matriz de alúmina, al ser amorfa y deficiente de oxígeno, no presenta picos importantes en el espectro, lo cual ha sido reportado para procesos de sputtering.

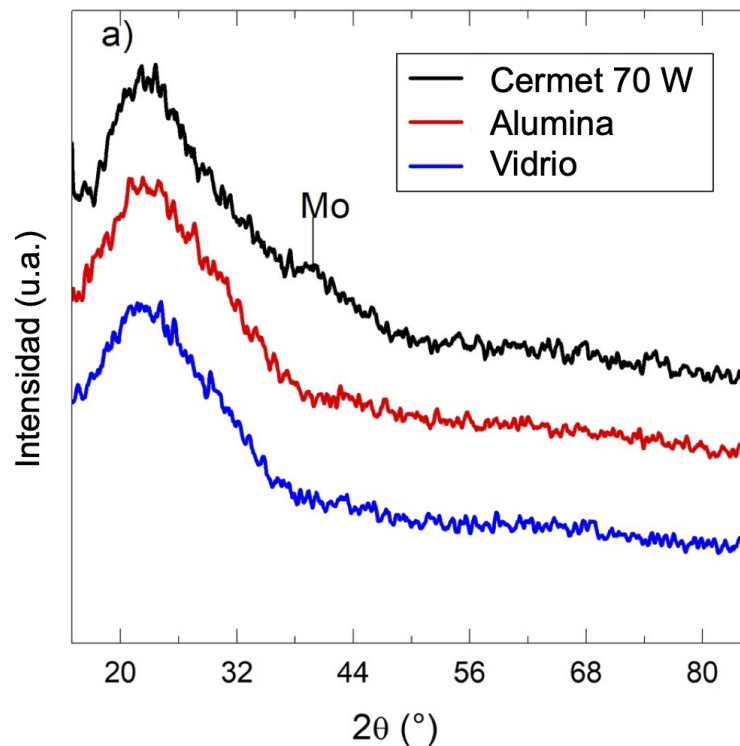


Figura 4.2: Espectro de difracción de rayos-X de las películas de alúmina (sputtering RF), cermet HMVF (co-sputtering DC y RF) y sustrato de vidrio.

Es posible que las partículas de Mo presentes en el cermet estén considerablemente oxidadas, esto debido a la

baja potencia de sputtering DC utilizadas (véase tabla 4.1), aunque es muy complicado asegurar esta afirmación. Para el depósito de los cermets, tanto el de baja concentración (LMVF) como el de alta concentración metálica (HMVF), se utiliza un proceso de depósito mixto (co-sputtering) en el cuál ambas especies son depositadas al mismo tiempo en un sustrato rotativo. La cantidad de Mo depositado en cada rotación corresponde aproximadamente a 0.15 nm, lo cual está en el orden del parámetro de red. La microestructura está determinada por la difusión superficial, la nucleación y el crecimiento de los granos cristalinos [36], formando así la nanoestructura del cermet. Es importante mencionar que el funcionamiento del magnetrón de alúmina al mismo tiempo que el magnetrón de Mo puede producir un efecto conocido como "gettering", en el cual cierto porcentaje del Mo puede ser atraído por el magnetrón de alúmina lo cual reduce la tasa de depósito.

En la tabla 4.1 se presentan los parámetros de depósito de todas las capas presentes en nuestro recubrimiento selectivo.

Tabla 4.1: Resumen de parámetros experimentales para el depósito de cada película del recubrimiento

Película	Potencia DC (W)	Potencia RF (W).	Presión de Argón (mTorr)
Mo	-	300	3
HMVF	70	280	30
LMVF	40	280	30
Alúmina	-	280	7

### 4.3. Caracterización por XPS de las películas de Cermets Mo-alúmina

En la figura 4.3 se muestra la caracterización XPS del perfil completo de nuestro recubrimiento selectivo depositado con las condiciones descritas anteriormente. La gráfica ha sido dividida en 7 zonas fácilmente identificables, de manera que sea más comprensible el análisis de la estructura del recubrimiento. La zona 1 corresponde a la capa superficial del recubrimiento, la película de alúmina, la cual tiene como función ser antirreflejante así como proveer de protección química (antioxidante) al recubrimiento. Las zonas 2, 3 y 4 corresponden al cermet de baja concentración metálica (LMVF). La zona 5 corresponde al cermet de alta concentración metálica (HMVF), mientras que la zona 6 incluye el área de transición entre el cermet HMVF y la capa de Mo reflectora de infrarrojo, la cual corresponde a la zona 7.

Las zonas 2, 4 y 6 representan áreas de transición entre las diferentes películas que conforman el recubrimiento. Este cambio progresivo en la composición ha sido reportado en la literatura para recubrimientos selectivos

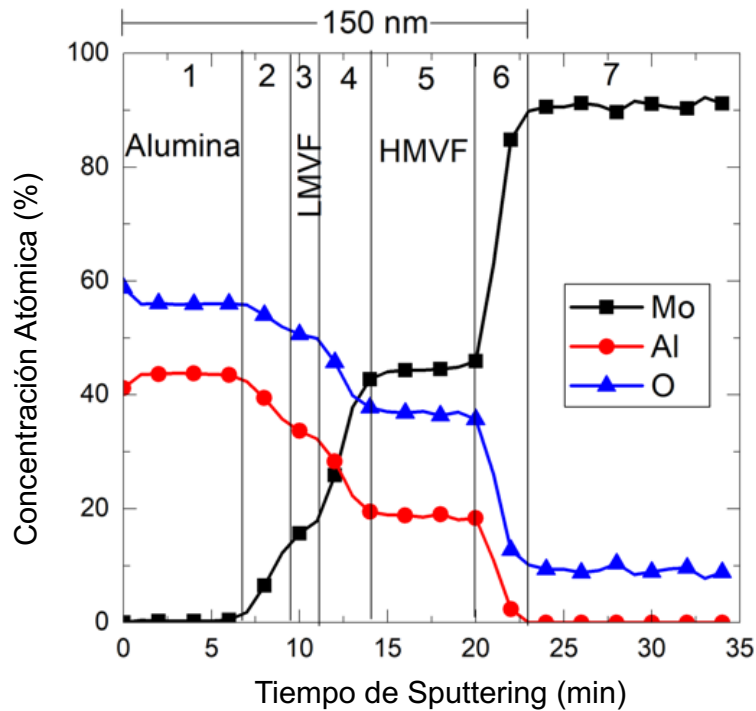


Figura 4.3: Perfil de XPS del recubrimiento selectivo completo.

basados en wolframio y alúmina. Este fenómeno tiene consecuencias importantes en el desempeño espectral del recubrimiento debido a la degradación de los índices de refracción [37]. Para nuestro recubrimiento, el cambio progresivo es más notorio en el caso del cermet de baja concentración (LMVF). Esto puede ser debido a la más alta tasa de depósito presente en el caso del cermet HMVF, lo cual puede ayudar a estabilizar la composición química del cermet. La baja tasa de depósito en el cermet LMVF puede ser la razón de la interdifusión de especies.

La interdifusión de especies ha sido reportada previamente [12-15], particularmente para las regiones de transición entre los cermets y la película reflectora de infrarrojo [8]. En la tabla 4.2 se resume la composición química de cada capa del recubrimiento. La composición del cermet LMVF fue analizada considerando el área central de la zona 3. Se puede observar que  $x$  (donde  $x = O/Al$ ) para el caso de capa antirreflejante de alúmina es menor que el valor esperado de  $x=1.5$  el cual corresponde a  $Al_2O_3$ . Por lo tanto, podemos afirmar que la alúmina depositada tiene un déficit de oxígeno, lo cual podría ser producido por la evaporación preferencial de las especies del blanco de alúmina (Al y/o O) producida por la atmósfera de argón [38]. Este déficit de oxígeno

en películas depositadas por sputtering ha sido ampliamente reportado [27, 39-44].

Tabla 4.2: Análisis XPS de la composición química del recubrimiento

Elemento	Porcentaje atómico en Al-Ox (%)	Porcentaje atómico en LMVF (%)	Porcentaje atómico en HMVF (%)	Porcentaje atómico en Mo (%)
Mo	0	15.3	44.7	91.6
Al	43.7	33.9	18.9	-
O	55.9	51.0	36.7	8.40
O / Al = x	1.28	1.50	1.94	-
Mo / Al	-	0.45	2.30	-

El valor de x parece incrementarse en el caso de los cermets, lo cual puede indicar un cambio estequiométrico de la alúmina producido por la presencia de molibdeno. El valor obtenido de  $x=2$  para el caso del cermet HMVF no es razonable para el caso de la alúmina, por lo que es posible considerar que se debe a la presencia de oxígeno asociada a los átomos de molibdeno. De hecho, el molibdeno metálico de la capa reflectora de infrarrojo parece tener alrededor de 10% de impurezas como se puede observar en la tabla 4.2 y la figura 4.3.

De manera sencilla se puede realizar un cálculo para comprobar la hipótesis de alúmina con estequiometría constante de  $x=1.28$ . Para el cermet LMVF, la diferencia entre los valores de x es de  $1.5-1.8 = 0.22$ , y para el cermet HMVF es de  $1.94-1.28 = 0.66$ . Si este exceso de oxígeno está relacionado con el Mo, entonces el coeficiente de la diferencia de los valores de x de ambos cermets ( $0.66/0.22 = 3$ ) debe ser igual para la relación de Mo presente en cada cermet,  $0.44/15.3 = 2.9$ . Como se puede observar este valor es extremadamente cercano, lo cual fortalece la hipótesis de que la estequiometría de la alúmina permanece constante y que una cantidad de oxígeno está enlazada con el molibdeno. Si se considera que  $x=1.28$  para ambos cermets, usando los valores de la tabla 4.2, se puede calcular los coeficientes de O/Mo los cuales son 0.45 y 0.27, respectivamente, para los cermets HMVF y LMVF. En el caso del Mo reflector de infrarrojo el coeficiente O/Mo es de aproximadamente 0.1, lo cual es perfectamente explicable ya que como se mencionó anteriormente el aumento de la potencia nominal de depósito disminuye la incorporación de sustancias residuales. Teniendo en cuenta que los átomos de oxígeno asociados al Mo están presentes como  $\text{MoO}_2$ , los coeficientes O/Mo pueden usarse para calcular que existe un 22.5% y 13.5% de este óxido en los cermets LMVF y HMVF respectivamente y por lo tanto 77.5% y 86.5% de Mo metálico.

Para poder analizar el efecto del oxígeno en los cermets con mayor profundidad, y para corroborar la hipótesis de la estequiometría constante de la alúmina, se realizó un estudio de XPS de alta resolución a diferentes profundidades del recubrimiento.

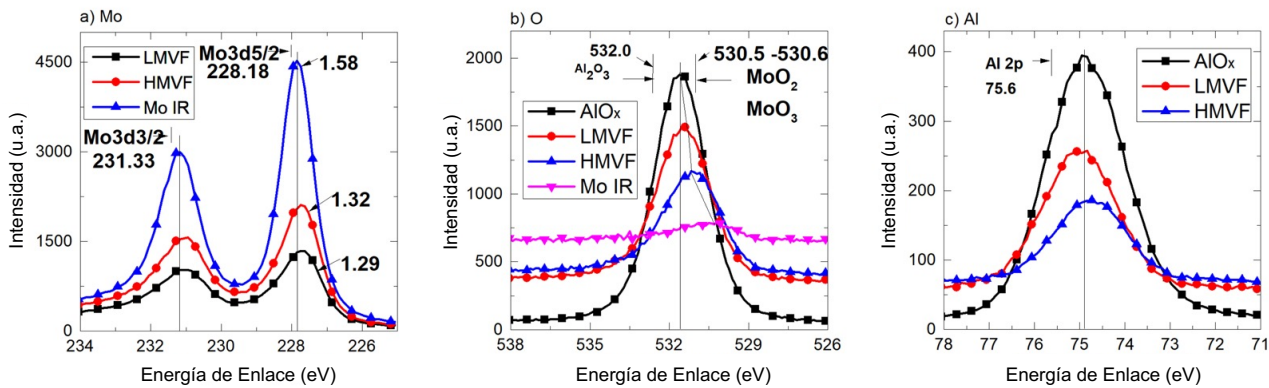


Figura 4.4: Espectro de XPS de (a) Molibdeno reflector de infrarrojo, Mo de los cermetes LMVF y HMVF. Los números 1.58, 1.32 y 1.29 corresponden a la razón de intensidades de los picos 3d5/2 y 3d3/2 para cada curva. (b) Oxígeno en el reflector infrarrojo, LMVF y HMVF. Las líneas rectas indican el desplazamiento del pico máximo de O en comparación con el pico de O en el Mo reflector de infrarrojo. (c) Aluminio en AlO<sub>x</sub>, LMVF y HMVF

La figura 4.4 muestra el espectro de XPS de Mo, Al y O en el centro de las diferentes regiones de la figura 4.3. En el caso del Mo (véase figura 4.4 (a)) se puede observar que el espectro típico del molibdeno metálico está ligeramente desplazado a menor energía de enlace para todas las películas. En el caso de los cermetes, este desplazamiento es mayor. Esto puede ser atribuido a la estructura nanométrica de los cermetes [42]. En el caso del Mo reflector de infrarrojo, el desplazamiento puede estar relacionado a las impurezas de oxígeno que reducen la energía de enlace en los átomos a través de la red cristalina de molibdeno debido a la presencia de enlaces Mo-O. Se puede observar que, para el caso de los cermetes, la intensidad de los picos 3d5/2 y 3d3/2 disminuye de 1.58 ( $\sim 3/2$ ) para el Mo reflector de infrarrojo a 1.29 para el caso del cermet LMVF. Para el caso de la alúmina, el pico está desplazado a menores energías de enlace que las reportadas. Esta observación puede estar relacionada con el déficit de oxígeno presente en el material depositado. Para el caso de los cermetes la figura 4.4 (b) muestra que el pico de oxígeno tiende a desplazarse hacia el pico de O del Mo reflector de infrarrojo, lo cual está asociado a la posición de los picos de óxidos MoO<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub>. Esto es una buena demostración de que en los cermetes hay un cierto grado de incorporación de oxígeno a los átomos de Mo. La falta de alguna estructura aparente en los picos XPS de O 1s puede estar relacionada a la estructura amorfa del AlO<sub>x</sub> y MoO<sub>2</sub> lo cual produce picos anchos.

La figura 4 (c) muestra los espectros XPS del aluminio. El desplazamiento hacia bajas energías observado con respecto al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está relacionado con la deficiencia de oxígeno en las películas de alúmina. Una observación importante es que con respecto al pico de AlO<sub>x</sub> de la capa antirreflejante, el pico de Al para el cermet LMVF

está desplazado hacia el pico característico de Al 2p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que para el cermet HMVF el pico está desplazado en la dirección contraria. La presencia de nanopartículas de Mo claramente afecta la posición de los picos de Al 2p: el incremento del porcentaje metálico del cermet HMVF con respecto al cermet LMVF implica la disminución de la distancia entre partículas de Mo, lo cual puede influenciar el arreglo local de los átomos de Al y por lo tanto, la energía de enlace de Al 2p. Si para el cermet HMVF  $f$  es aproximadamente 50% y las partículas de Mo son de aproximadamente 2 nm, entonces el espesor del  $\text{AlO}_x$  presente entre partículas de molibdeno debe ser igual a 2 nm, lo cual representa aproximadamente 10 capas atómicas.

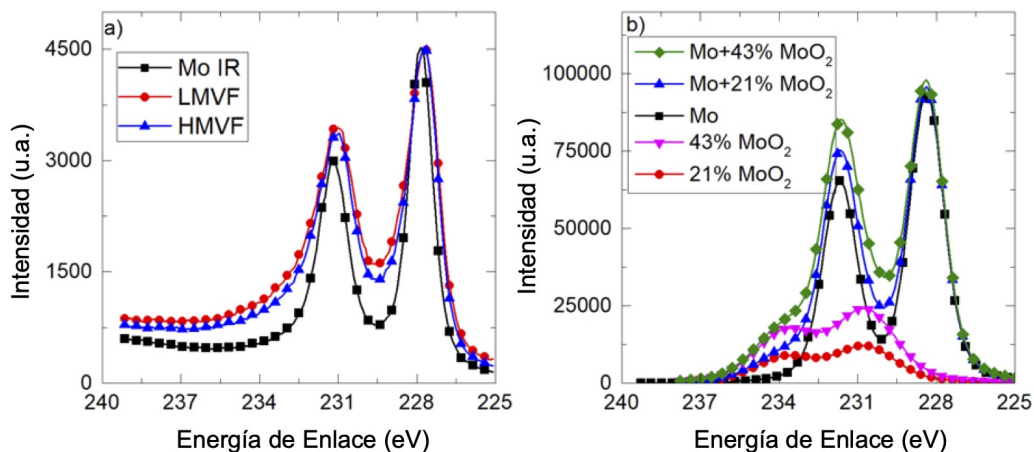


Figura 4.5: Espectro de Mo (figura 4(a)) normalizado al pico 3d5/2 del Mo reflector de infrarrojo.(b) Simulación del espectro XPS del molibdeno presente en los cermets, usando el espectro de  $\text{MoO}_2$  reportado en [44]; la intensidad de este pico ha sido exagerada para facilitar la visualización. Los porcentajes mostrados fueron obtenidos integrando las curvas y calculando la razón del área de  $\text{MoO}_2$  : Mo.

La figura 4.5 (a) muestra el espectro de XPS de la figura 4.4 (a), pero normalizada al pico 3d5/2 del Mo reflector de infrarrojo. En la figura 4.5 (b) se muestra la simulación del espectro XPS agregando el doblete de  $\text{MoO}_2$  reportado en [47], con la intención de mejorar el acoplamiento. En esta simulación se ha exagerado intencionalmente el tamaño del doblete con la intención de visualizar su efecto en el espectro XPS (18% y 35% respectivamente para el cermet LMVF y HMVF). Para los cermets, se puede observar un incremento en la intensidad de los picos 3d3/2 así como su ensanchamiento, lo cual concuerda con los resultados experimentales. Resultados muy similares han sido reportados para las primeras etapas de oxidación del Mo [42], donde el desplazamiento químico comúnmente obtenido para el  $\text{MoO}_3$  no se observa.

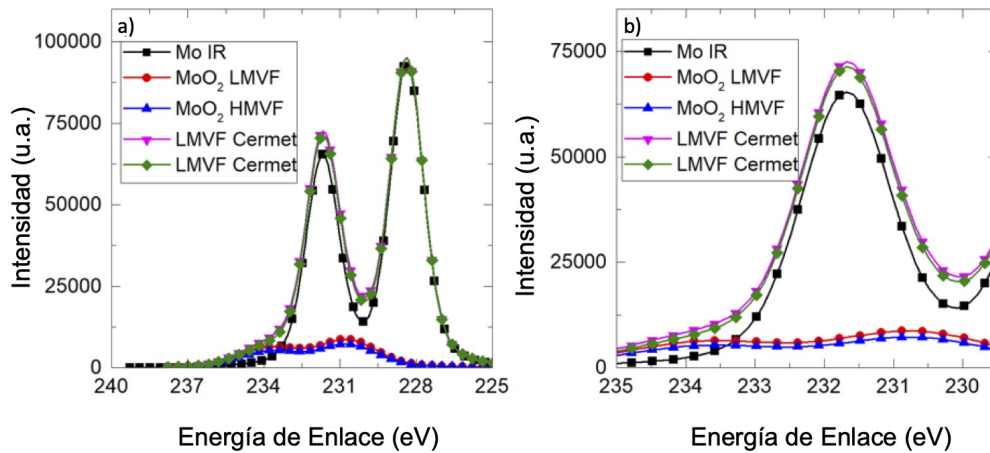


Figura 4.6: (a) Simulación de XPS del recubrimiento con la correcta intensidad de los dobletes de óxido. (b) Zoom del pico 3d<sub>3/2</sub> de la figura 4.4(c)

En la figura 4.6 (a) se puede observar la misma simulación utilizando los valores estimados experimentalmente del MoO<sub>2</sub> de la tabla 4.2. La figura 4.6 (b) muestra el zoom del pico 3d<sub>3/2</sub> del Mo, lo cual ilustra que la diferencia entre el molibdeno del cermet LMVF y el HMVF es pequeña, y concuerda perfectamente con las mediciones experimentales. Las diferencias cuantitativas observadas están relacionadas con el hecho de que el espectro de XPS del MoO<sub>2</sub> es mucho más complejo que el utilizado en la referencia [43]. Sin embargo, los otros picos de XPS del MoO<sub>2</sub> son mucho más pequeños, lo cual podría explicar la excelente capacidad cualitativa de esta simulación. Por lo tanto se puede concluir que la simulación brinda una buena demostración de la asociación de oxígeno con el molibdeno presente en los cermets. Un aspecto importante relacionado con la presencia de enlaces Mo-O en los cermets, es la micro-estructura real de estos materiales, pero es necesario mencionar que un análisis completo de tamaño de partículas y distribución no fue realizado.

Una posibilidad podría ser que se tuvieran ambas especies (Mo y MoO<sub>2</sub>) presentes en el cermet, otra opción es que se formen estructuras con centro de Mo y exterior de MoO<sub>2</sub>. En ambos casos, calcular el componente volumétrico de Mo es mucho más complejo debido a la presencia de enlaces Mo-O. Se han depositado más películas de cermets con diferentes valores de concentración de metal en diferentes sustratos y se encontró que la relación entre las condiciones del depósito por sputtering y la composición del cermet hacen que comparar películas individuales con aquellas presentes en el recubrimiento sea extremadamente complicado. Es necesario mencionar que el análisis de cermets individuales presentó problemas de carga superficial sobre todo en aquellos de baja concentración metálica. Basado en estas observaciones que corroboran lo establecido en la literatura, se



decidió enfocar el estudio de los cermets HMVF y LMVF como parte del recubrimiento. Es importante hacer énfasis en que, en la mayor parte de las publicaciones relacionadas con cermets para recubrimientos selectivos, se considera que todo el material evaporado es incorporado al cermet en estado metálico [8]. En este trabajo, y basados en los resultados experimentales, se desarrolló un método sencillo para el cálculo de la incorporación de oxígeno calculando la fracción volumétrica de metal ( $f$ ) (véase anexo 2). Los resultados obtenidos son:  $f = 51\%$  para el HMVF y  $f = 18\%$  para el LMVF.

Es importante recalcar que los valores obtenidos están por debajo de los valores nominales de  $60\%$  y  $20\%$ , respectivamente. Esto muestra que los valores reales de  $f$  en los cermets, están afectados por la oxidación del metal durante el proceso de depósito. Esta oxidación puede ser producida por las características específicas de cada equipo de vacío utilizado por lo que el valor de la concentración de gases residuales varía entre diferentes sistemas de sputtering. En el caso de cámaras de pequeño volumen, se espera que la influencia de los gases residuales sea mucho menor. Sin embargo, la presencia de partículas de  $\text{MoO}_2$  ya sea como partículas nanométricas u otros tipos, no necesariamente tiene un efecto negativo en las propiedades ópticas del cermet.

#### 4.4. Propiedades ópticas y estabilidad térmica del recubrimiento

Las propiedades ópticas de los recubrimientos selectivos basados en cermets de Mo y alúmina están principalmente determinados por el tamaño y distribución de las partículas de molibdeno en la matriz dieléctrica. Para comprender mejor como afectan los cambios en los índices de refracción y coeficiente de extinción entre el molibdeno metálico y sus óxidos presentes en procesos de depósito donde es posible que ocurra la oxidación parcial de las especies, se estudiaron los espectros de transmitancia y reflectancia teóricos de estos cermets de molibdeno con  $f = 20\%$  y  $f = 50\%$  utilizando el modelo de Maxwell-Garnet (véase anexo 3). Los resultados experimentales muestran que el coeficiente de extinción del molibdeno presente en los cermets es menor que el reportado para el molibdeno puro, lo cual concuerda correctamente con lo reportado en la literatura [8,15,44]. El valor de este coeficiente obtenido para el cermet HMVF es menor que el reportado para un cermet de  $50\%$ , lo cual puede estar relacionado con la incorporación de oxígeno residual. El efecto de la reducción del coeficiente de extinción mediante la introducción intencional de oxígeno durante el proceso de sputtering ha sido reportado para este tipo de recubrimientos [13], lo cual puede tener consecuencias beneficiosas para el comportamiento óptico del recubrimiento.

El molibdeno depositado en este trabajo presenta muy buenas propiedades ópticas comparado con películas

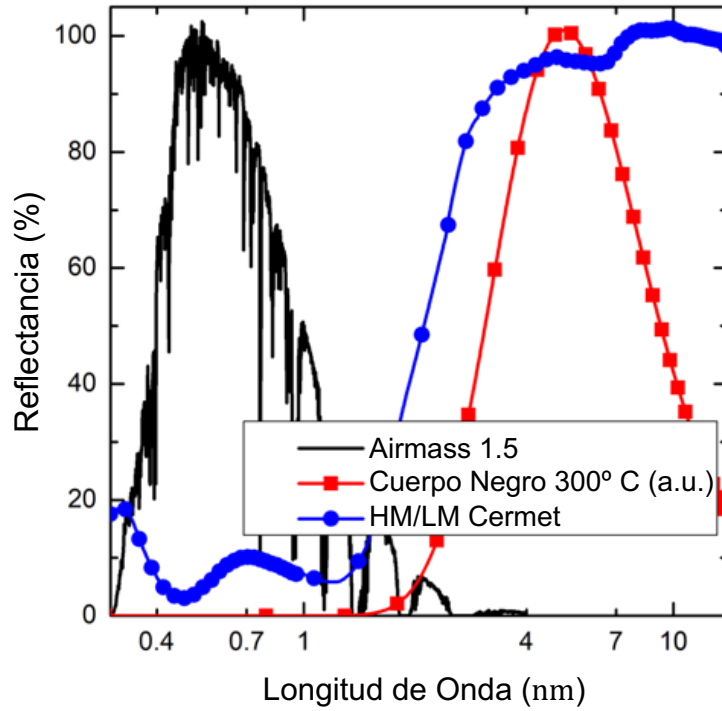


Figura 4.7: Desempeño espectral del recubrimiento selectivo basado en multicapas de Mo/HMVF/LMVF/alúmina. Se incluye el espectro solar AM 1.5 y el espectro de radiación de cuerpo negro (300 °C) normalizado

similares reportadas en la literatura, así como de películas depositadas utilizando otros métodos como depósito por láser pulsado entre otros.

En la figura 4.7 se muestra el espectro de reflectancia de nuestro recubrimiento selectivo, depositado bajo condiciones optimizadas para cada capa del recubrimiento, el espectro solar (AM 1.5) y la curva de radiación de cuerpo negro para  $T=300$  °C se incluyen en la figura. En la tabla 4.3 se muestra los valores calculados de emitancia  $\varepsilon$  y de absorptancia solar  $\alpha$ , dicho cálculo se realizó utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = \frac{\int_{0.2}^{2.5} (1 - R(\lambda)) P(\lambda) d\lambda}{\int_{0.2}^{2.5} P(\lambda) d\lambda} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{16} (1 - R(\lambda)) P_R(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{16} P_R(\lambda) d\lambda} \quad (4.2)$$

Donde  $R(\lambda)$  es el espectro de reflectancia total en el rango de 0.2 a 2.5  $\mu\text{m}$ ,  $P(\lambda)$  es el espectro de radiación solar Air Mass 1.5 donde  $R(\lambda)$ , es el espectro de reflectancia IR en el rango de 2 a 16,  $\mu\text{m}$ ,  $P_R(\lambda)$  es el poder emisor del cuerpo negro, el cual está dado por la ley de Planck. (véase ecuación 2.6). El uso de la temperatura es solo para el cálculo de emitancia térmica por cuerpo negro. Nótese que se utilizó el espectro solar AM 1.5 en vez del más común AM 1.5G, esto debido a que este tipo de recubrimientos selectivos se suelen aplicar en sistemas concentrados de energía termosolar. En estos sistemas solo para radiación directa del espectro es enfocada en el colector, por lo que no es necesario considerar el componente difuso. Este recubrimiento selectivo presenta propiedades ópticas que muestran muy acuerdo con las reportadas para este tipo de sistemas (véase tabla 4.3) [6-9, 13-16.]

Tabla 4.3: Desempeño espectral del recubrimiento selectivo

Absortancia Solar $\alpha$ (%)	Emitancia Térmica $\varepsilon$ (%)			
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
94	4	5.5	6.5	8

Estos valores de absortancia solar y emitancia térmica, son adecuados para aplicaciones de conversión energética solar-térmica, tanto en sistemas concentrados como en otros tipos de colectores [53-55]. Teniendo esto en cuenta se puede afirmar que la incorporación de oxígeno residual no afecta gravemente el desempeño espectral del recubrimiento, por lo que la utilización de una cámara de gran volumen puede ser factible para escalar la fabricación de estos recubrimientos.

Adicionalmente a la caracterización óptica del recubrimiento, se estudió la estabilidad térmica del recubrimiento, esto para garantizar la viabilidad de su implementación a temperaturas operativas. En la figura 4.7 se muestra el efecto que tiene un tratamiento térmico de 2 horas a 450 °C y 500 °C. Es importante mencionar que estos tratamientos se realizaron mientras el recubrimiento estaba expuesto al aire. Como se puede observar en la figura, no se presenta deterioro significativo de las propiedades ópticas del recubrimiento para temperaturas menores a 500 °C. El objetivo de este estudio fue analizar si la oxidación del Mo en el cermet disminuiría la estabilidad de este tipo de recubrimiento, ya que es bien conocido que la degradación está en gran parte causada por la interdifusión de las capas 2, 4, y 6 y por la oxidación del molibdeno. Se puede observar claramente que la estabilidad térmica del recubrimiento no se ve afectada, lo cual indica las buenas propiedades ópticas y térmicas de este recubrimiento. Los efectos del tratamiento térmico concuerdan correctamente con resultados previos reportados en la literatura para recubrimientos similares [16].

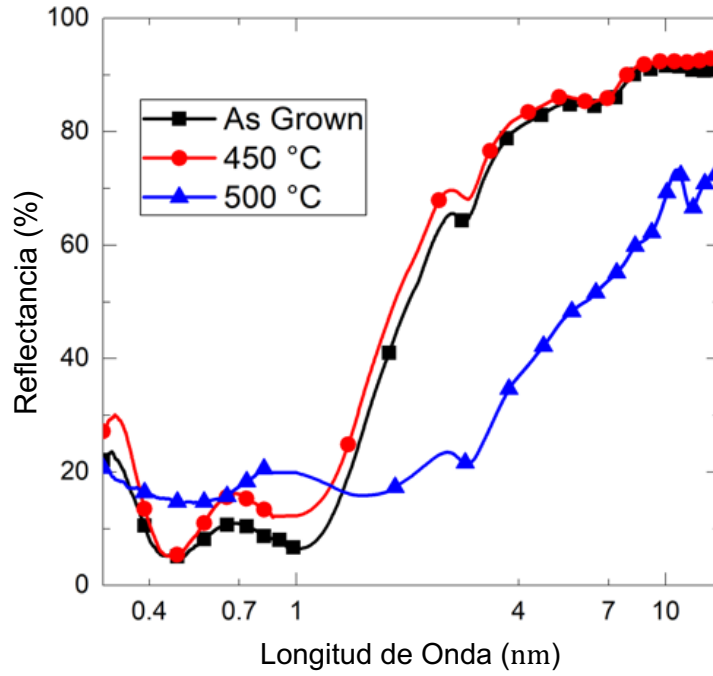


Figura 4.8: Desempeño espectral del recubrimiento después del tratamiento térmico (2 horas) a 450 °C y 500 °C

# Conclusiones

El desarrollo de recubrimientos selectivos del tipo cermet-multicapa mediante sistemas de depósito por sputtering, presenta un gran reto científico y tecnológico sobre todo si se desea la fabricación a gran escala de este tipo de sistemas. Uno de los mayores retos es la presencia de gases residuales asociados al gran volumen de la cámara de vacío necesaria para la fabricación de estos recubrimientos. A pesar de las dificultades, es posible obtener recubrimientos estables, repetibles y con muy buen desempeño espectral. Como conclusión del presente trabajo podemos resumir los siguientes puntos:

- Una de las maneras más efectivas de reducir el efecto de los gases residuales es el incremento de la potencia nominal durante el depósito por sputtering. Esto es particularmente notorio en las películas de Mo infrarrojo (300 nm) las cuales fueron optimizadas utilizando altas potencias (300 W) y por RF sputtering, donde la alta potencia aumenta la tasa de depósito, dificultando, aunque no reduciendo en su totalidad, la intercalación de especies residuales en la película.

- Aún a la más alta potencia de 3000 W, disponible para el presente trabajo, las películas de Mo presentan impurificación, fundamentalmente por oxígeno, las que seguramente determinan que la curva de espectro de reflectancia de las películas de Mo, queden por debajo de las condiciones ideales. La reflectancia más baja detectada, debe de estar principalmente vinculada con defectos atómicos y por ende a estructura electrónica, y en menor proporción con características relacionadas con la rugosidad superficial.

- La contaminación por oxígeno incrementa desde el reflector infrarrojo hacia a los cermets, aumentando conforme se disminuye la presencia de molibdeno metálico. Esto confirma lo ya mencionado antes sobre la importancia de la tasa de depósito regulada en su gran mayoría por la potencia nominal del magnetron.

- A pesar de la presencia inevitable de contaminación por oxígeno y otras especies, es posible obtener recubrimientos con propiedades aceptables.

- Es importante profundizar sobre el efecto de la contaminación en el índice de refracción  $n$  y coeficiente de

extinción  $k$  de las películas contaminadas. Simulaciones computacionales y métodos como el de Maxwell-Garnett son útiles para este objetivo, desgraciadamente la discrepancia entre los valores teóricos y los experimentales depende de las condiciones experimentales de cada equipo de sputtering, por lo que es muy complicado obtener resultados que puedan ser aplicados universalmente.

- Se obtuvieron recubrimientos selectivos altamente repetibles del tipo cermet-multicapa con  $\alpha \approx 94\%$  y  $\varepsilon \approx 8\%$  a  $400^\circ\text{C}$ , ( $\varepsilon \approx 4\%$  a  $100^\circ\text{C}$ ) y con muy buena estabilidad ante tratamiento térmico en aire por dos horas a  $400^\circ\text{C}$ .

- La estabilidad térmica del recubrimiento aquí presentado, es comparable o incluso mejor que la mayoría de valores reportados en la literatura para recubrimientos similares.

- La fabricación a gran escala de recubrimientos es un reto que debe ser atendido desde el diseño del equipo de sputtering, teniendo en cuenta la reducción de gases residuales así como la eliminación de todo equipo periférico dentro de la cámara. Esto con la intención de reducir el número de variables que complique la repetibilidad del proceso.

# Anexo 1

## Cálculo de la carga de gases residuales del sistema de sputtering.

Para poder estimar la cantidad de gases residuales presentes en la cámara durante el proceso de depósito de las películas delgadas mencionadas en este trabajo, fue necesario analizar el proceso natural de desgasamiento de nuestra cámara de vacío. Para esto, se estudió el cambio de presión ocurrido en dos situaciones diferentes: 1) Sin entrada intencional de gas (los cambios en la presión son ocasionados solamente por fugas y desgasamiento); 2) Entrada intencional de gas (20 Sscm). Ambas pruebas fueron realizadas con el sistema completamente aislado, es decir, todas las válvulas de entrada al sistema se encontraban completamente cerradas.

La cantidad de gases residuales ( $Q$ ) presentes en el sistema de sputtering está dado por:

$$Q = \frac{\Delta P}{t} \quad (\text{A.1.1})$$

Donde  $\delta P$  es el cambio en la presión durante las pruebas realizadas. Esta relación del cambio de presión en las dos pruebas mencionadas anteriormente, puede expresarse como:

$$\frac{\frac{dP}{dt_{Ar}}}{\frac{dp}{dt_{fugas}}} \approx 100 \quad (\text{A.1.2})$$

Mediante esta metodología pudimos estimar que la carga de gases residuales de nuestra cámara es de aproximadamente 1% de todos los gases presentes; este porcentaje de gases residuales no necesariamente consiste solamente en oxígeno, sino que puede haber presentes otras especies como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ , así como otros compuestos orgánicos los cuales pueden afectar el proceso de depósito [27]. Esta cantidad podrá parecer despreciable, pero es necesario mencionar que las cámaras pequeñas más comunes utilizadas en investigación suelen

tener valores de gases residuales de alrededor del 0.3 % [27].

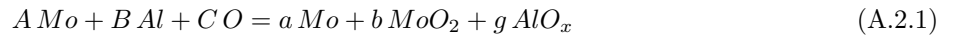
Como se comentó anteriormente el gran tamaño de nuestra cámara conlleva un gran porcentaje de gases residuales, los cuales afectan la pureza de las especies depositadas modificando las propiedades ópticas y químicas de nuestras películas, tal y como se mencionó en este trabajo.



## Anexo 2

### Cálculo del porcentaje volumetrico de metal ( $f$ ) presente en los cermets, teniendo en cuenta la presencia no intencional de oxígeno

Para calcular el porcentaje volumétrico de metal presente ( $f$ ) en los cermets, es necesario considerar el siguiente balance químico:



Donde: A, B y C son los porcentajes atómicos correspondientes a Mo, Al y O. Teniendo en cuenta el balance anterior, y cumpliendo las siguientes condiciones:

$$a + b = A, \quad g = b, \quad y \quad 2b = C - 1.28g \quad (A.2.2)$$

Podemos obtener las siguientes relaciones:

$$a = A - \frac{C}{2} + 0.64B; \quad b = \frac{C}{2} - 0.64B, \quad y \quad g = B \quad (A.2.3)$$

Por lo tanto para calcular el porcentaje volumétrico de metal usamos la siguiente ecuación:

$$f = \left(\frac{1}{\sigma_1}\right) aM_1 \left[ \left(\frac{1}{\sigma_1}\right) aM_1 + \left(\frac{1}{\sigma_2}\right) (bM_1 + 2bM_3) + \left(\frac{1}{\sigma_3}\right) (gM_2 + 1.28gM_3) \right] - 1 \quad (A.2.4)$$

donde  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , y  $\sigma_3$  son las densidades de: Mo (10.2 g/cm<sup>3</sup>), Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.5 g/cm<sup>3</sup> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (4 g/cm<sup>3</sup>), respectiva-

mente; y  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  son las masas atómicas de: Mo (97 g/mol), Al (27 g/mol) y O (16 g/mol) respectivamente. Por lo tanto al utilizar las ecuaciones A.2.3 y A.2.4 obtenemos que el porcentaje de metal en nuestros cermets es de:

$$f = 51\% \text{ para el cermet } HMVF \text{ y } f = 18\% \text{ para el cermet } LMVF \quad (\text{A.2.5})$$

# Anexo 3

## Cálculo del índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) en cermets.

Para poder tener una mejor estimación del comportamiento óptico real de nuestros cermets, fue necesario desarrollar una metodología que permitiera estudiar estos parámetros de manera teórica, ya que realizarlo de manera experimental fue demasiado complicado, tal como se menciona en el Capítulo 4. En el caso de los cermets individuales, se utilizó el modelo de Maxwell-Garnet (MG) el cual permite calcular el índices de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ) de un sistema compuesto (cermet) a partir de los índices  $n$  y  $k$  de los materiales que lo componen (Metal-Dieléctrico).

La teoría básica asociada a este modelo considera que el compuesto metal dieléctrico es un medio polarizable, en el cual las partículas metálicas toman el rol de átomos, esto permite aplicar la ecuación de Clausius-Mossati y obtener la constante dieléctrica del material compuesto la cual queda definida como:

$$\frac{\varepsilon_{mg} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{mg} + 2\varepsilon_1} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}, \quad (\text{A.3.1})$$

donde  $\varepsilon_2$  es la constante dieléctrica del componente metálico,  $\varepsilon_1$  es la constante dieléctrica de la matriz cerámica,  $f$  es la concentración de metal y  $\varepsilon_{mg}$  es la constante dieléctrica del cermet.

Una vez obtenidos los valores de coeficiente de extinción ( $K$ ) y el índice de refracción ( $n$ ) correspondientes a los cermets, se procedió a comparar las reflectancias ( $R$ ) y transmitancias ( $T$ ) teóricamente obtenidas con las experimentales. Las curvas de  $R$  y  $T$  teóricas fueron obtenidas a partir de un modelo riguroso que permite obtener dichas curvas para una película delgada crecida sobre algún sustrato (Cermets sobre vidrio en nuestro

caso), en función de los índices  $n$  y  $k$ . Dichas ecuaciones están dadas por:

$$R = \frac{(g_1^2 + h_1^2) \exp(2\alpha_1) + (g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + A \cos(2\gamma_1) + B \sin(2\gamma_1)}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)} \quad (\text{A.3.2})$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{[(1 + g_1)^2 + h_1^2] [(1 + g_2)^2 + h_2^2]}{\exp(2\alpha_1) + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) \exp(-2\alpha_1) + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)} \quad (\text{A.3.3})$$

Donde:

$$A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2) ; \quad B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1) \quad (\text{A.3.4})$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2) ; \quad D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1) \quad (\text{A.3.5})$$

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} ; \quad h_1 = \frac{2n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (\text{A.3.6})$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} ; \quad g_2 = \frac{2(n_1 k_1 - n_2 k_2)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (\text{A.3.7})$$

y

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d}{\lambda} ; \quad \gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda} . \quad (\text{A.3.8})$$

Es importante mencionar que la solución de estas ecuaciones es un proceso complejo que requiere el desarrollo de herramientas computacionales, debido a la complejidad de las ecuaciones y a la necesidad de filtrar correctamente las múltiples soluciones que ecuaciones de este nivel generan. Por esta razón fue necesario escribir un script el cual permiten resolver las ecuaciones mencionadas en esta sección. Dicho Scripts fue desarrollado en el lenguaje Wolfram Mathematica.

En estas simulaciones se consideró la posible incorporación de oxígeno en el Mo durante el proceso de sputtering, así como los efectos de confinamiento cuántico en las nano-partículas de Mo por limitación del recorrido libre medio de los electrones. El uso de estas herramientas computacionales es una buena alternativa, a la determinación experimental de  $n$  y  $k$  de los cermets sobre vidrio, lo que normalmente se trata de hacer por elipsometría. Sin

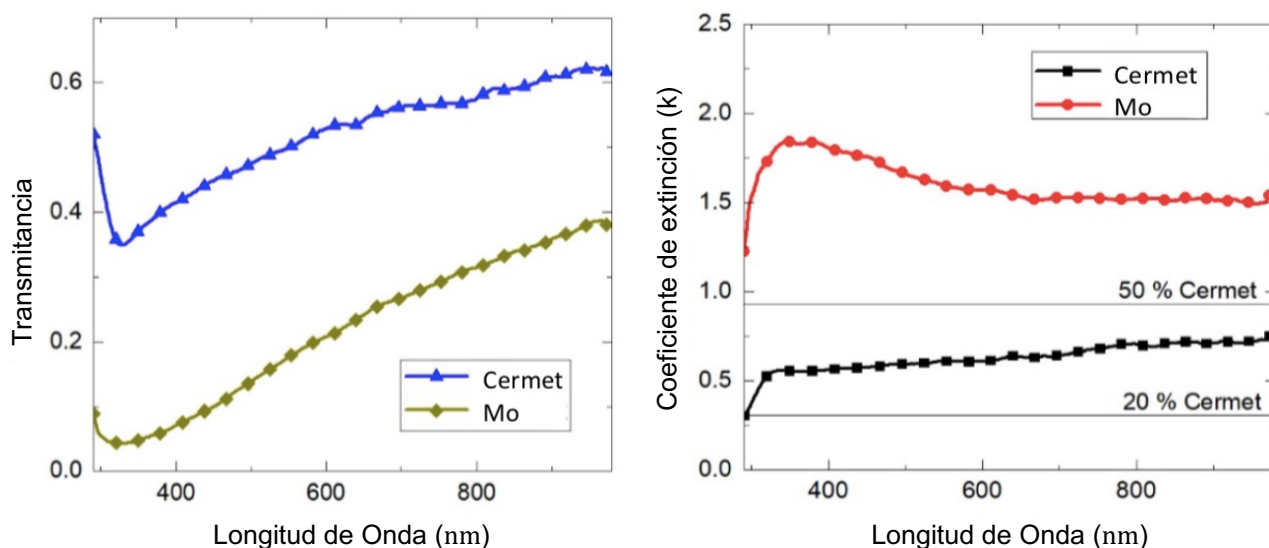


Figura A.3.1: Curva de transmitancia y coeficiente de extinción (simulado) de Mo semitransparente y cermet HMVF

embargo, los valores reportados para cermetes de Mo por esta técnica son altamente contradictorios. La fórmula utilizada para el cálculo de  $R$  y  $T$  de una película sobre vidrio, ha sido probada con una desavenencia teoría experimento no mayor que el 12%.

En la figura A.3.1 se puede observar el resultado obtenido para la transmitancia de un cermet HMVF y una película semitransparente de molibdeno metálico (a), así como la estimación del coeficiente  $k$  usando la ley de Beer-Lambert. Las líneas horizontales (figura A.3.1 (b)) representan los valores comúnmente reportados del coeficiente  $k$ , usando el modelo de Maxwell-Garnet para cermetes de molibdeno y alúmina con una fracción volumétrica de  $f=20\%$  y  $f=50\%$  respectivamente. Los resultados experimentales muestran que el coeficiente de extinción de nuestro cermet HMVF está por debajo de los valores del molibdeno puro, lo cual corresponde correctamente con los valores reportados comúnmente en la literatura [7,16,49]. El hecho de que el valor de  $k$  de nuestro cermet esté por debajo del esperado para una concentración metálica del 50% puede estar relacionado con la incorporación de oxígeno residual, tal como se comentó en este trabajo.



# Bibliografia

1. Guangjie Gong, Xinyan Huang, Jun Wang, Menglong Hao. An optimized model and test of the China's first high temperature parabolic trough solar receiver. *Solar Energy* 84 (2010) 2230-2245.
2. Schmidt RN and Park K C 1965 High-temperatures pace-stable selective solar absorber coatings *Appl. Opt.* 4917?25.
3. Thornton J A, Penfold A S and Lamb J L 1980 Sputter-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selective absorber coatings, *Thin Solid Films* 72, 101-110.
4. Nuru Z Y, Arendse C J, Khamlich S and Maaza M 2012 Optimization of Al O /Pt/Al O multilayer spectrally selective coatings for solar?thermal applications, *Vacuum* 86, 2129-2135.
5. Yangwei W, Weifeng Z, Limei L, Yan Q and Fachun L 2013 Colored solar selective absorbing coatings with metal Ti and dielectric AlN multilayer structure, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 115, 145-150.
6. Lanxner M and Elgat Z 1990 Solar selective absorber coating for high service temperatures produced by plasma sputtering, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IX* 1272. 240-249
7. Du X K, Wang C, Wang T M, Chen B L and Zhou L, Ru N 2007 Magnetron Sputtering High Temperature Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cermet Solar Selective Coatings, *Mater. Sci. Forum* 546-549, 1773-1776
8. Esposito S, Antonaia A, Addonizio M L, and Aprea S 2009 Fabrication and optimization of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature, *Thin Solid Films* 517, 6000-6006.
9. Barshilia H C, Kumar P, Rajam K S and Biswas A 2011 Structure and optical properties of Ag?Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocermet solar selective coatings prepared using unbalanced magnetron sputtering, *Sol. Energ. Mat. Sol.*

- C. 95, 1707-1715.
10. Peterson R E and Ramsey J W 1975 . Thin film coatings in solar thermal power systems., *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 174-181.
  11. Hernández-Pinilla D, Rodríguez-Palomo A, Álvarez-Fraga L, Céspedes E, Prieto J E, Muñoz-Martín A and Prieto C 2016 MoSi<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorber for high temperature solar selective coating, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 152, 141-146.
  12. Céspedes E et al 2018 . Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Antireflective Layer on the Exceptional Durability of Mo-Si-N Based Spectrally Selective Coatings in Air at High Temperature, *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 6152-6160
  13. Thornton J A and Lamb J L 1928 Thermal stability studies of sputter-deposited multilayer selective absorber coatings, *Thin Solid Films* 96, 175-183.
  14. Du X, Wang C, Wang T, Zhou L, Chen B and Ru N 2008 Microstructure and spectral selectivity of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar selective absorbing coatings after annealing, *Thin Solid Films* 516, 3971-3977.
  15. Zhang K, Hao L, Du M, Mi J, Wang J N and Meng J -P 2017 A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 67, 1282-1299.
  16. Cheng J, Wang C, Wang W, Du X, Liu Y, Xue Y, Wang T and Chen B 2013 Improvement of thermal stability in the solar selective absorbing Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 109, 204-208.
  17. Dickes, Rémi, Lemort, Vincent, Quoilin, Sylvain. 2015. Semi-empirical correlation to model heat losses along solar parabolic trough collectors. ECOS 2015 - 28th international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems
  18. C. E. Kennedy. Review of Mid-to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials. National renewable energy laboratory (2002).
  19. J. J. Becerril-Gonzalez (2016). Obtención y caracterización de recubrimientos selectivos basados en películas delgadas de molibdeno y alúmina para la conversión de energía solar en energía térmica. Tesis de Maestría en Ciencias en la especialidad de Física aplicada, CINVESTAV-IPN Mérida.



20. Kats M A, Blanchard R, Genevet P and Capasso F 2013 Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media, *Nat. Mater.* 12, 20-24.
21. Ning Y, Wang W, Sun Y, Wu Y, Liu Y, Man H, Malik MI, Wang C, Zhao S, Tomasella E, Bousquet A. Effects of substrates, film thickness and temperature on thermal emittance of Mo/substrate deposited by magnetron sputtering. *Vacuum* 6949 (2016) 73-79.
22. A. Marcelli, B. Spataro, S. Sarti, V.A. Dolgashev, S. Tantawi, D.A. Yeremian, Y. Higashi, R. Parodi, A. Notargiacomo, Junqing Xu. G Cappuccio, G. Gatti, G. Cibirin. Characterization of thick conducting molybdenum films: Enhanced conductivity via thermal annealing. *Surface & Coatings Technology* 261 (2015) 391-397.
23. Amestica, L., Quijada, R., Villaseca, D.. *Difusión de Tecnologías, Aplicaciones y Desafíos del Molibdeno para la Industria e Investigadores a Nivel Nacional: Molibdeno.* Santiago, Chile (2010).
24. S. A. Pethe, E. Takahashi, A. Kaul, N. G. Dhere. Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100 (2012) 1-5.
25. K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi. *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials.* Springer Science & Business Media (2004).
26. Zhao-Hui Li, Eou-Sik Cho, Sang Jik Kwon. Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  Solar cells. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9682-9688.
27. C. S. Bhatia, G Guthmiller, A.M. Spool. Alumina Films by sputter deposition with  $\text{Ar}/\text{O}_2$ : Preparation and characterization. *Journal of Vacuum Science & Technology* 7 (1989) 1298-1302.
28. Jankowski A F and Schrawyer L R, 1990 Reactive sputtering of molybdenum, *Thin solid films* 193-194, 61-71.
29. Kending L P, Rek Z U, Yalisove S M and Bilello J C 2000 The role of impurities and microstructure on residual stress in nanoscale Mo films, *Surf. Coat. Technol.* 132, 124-129.
30. Bardin T T, Pronkoz JG, Budhani R, Lin J S and Bunshah R 1988 The effects of oxygen concentration in sputter-deposited molybdenum films. *Thin Solid Films.* 165, 243-247.

31. Pachlhofer J M, Jachs C, Franz R, Franzke E, Köstenbauer H, Winkler J and Mitterer C 2016 Structure evolution in reactively sputtered molybdenum oxide thin films, *Vacuum* 131 246-251
32. Carver G E. University of Arizona. Doctoral dissertation 1980 Optical properties of molybdenum thin films.
33. El-Hady Kashyout Abd, Soliman H, Abou Gabal H, Poussy A I and Fathy M 2011 Preparation and characterization of DC sputtered molybdenum thin films. *Alex. Eng. J.* 50, 57-63.
34. Dai X, Zhou A, Feng L, Wang Y, Xu J and Li J 2014 Molybdenum thin films with low resistivity and superior adhesion deposited by radio-frequency magnetron sputtering at elevated temperature. *Thin Solid Films.* 567, 64771.
35. Gaouyat L, He Z, Colomer J F, Lambin Ph, Mirabella F, Schryvers D and Deparis O 2014 Revealing the innermost nanostructure of sputtered NiCrOx solar absorber cermets, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 122, 303?308.
36. García-Valenzuela J, Rivera R, Morales A B, Gerling L, Caballero A, Asensi, J, Voz C, Bertomeu J and Andreu J 2016 Main properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by magnetron sputtering of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic target at different radio-frequency power and argon pressure and their passivation effect on p-type c-Si wafers, *Thin Solid Films.* 619, 288-296.
37. Sheng P 1981. Microstructure and dielectric properties of granular composite films. *Opt. Laser Technol.* 13, Issue 5 253-260.
38. Dan A, Biswas A, Sarkar P, Kashyap S, Chattopadhyay K, Barshilia H C and Basu B 2018 Enhancing spectrally selective response of W/WAlN/WAlON/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ? Based nanostructured multilayer absorber coating through graded optical constants, *Sol. Energ. Mat. Sol. C. Cells* 176, 157-166.
39. Vuoristo P, Mäntylä T, Kettunen P and Lappalainen R 1991 Stoichiometry and Impurities in Sputtered Alumina Films on Copper, *Thin Solid Films.* 204, 297-311.
40. Segda BG, Jacquet J M and Besse J 2001 . Elaboration, characterization and dielectric properties study of amorphous alumina thin films deposited by r.f. magnetron sputtering. *Vacuum.* 62, 27-38.
41. Voigt M and Sokolowski M. 2004 Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films. *Mat. Sci. Eng. B.* 109, 99-103.

42. Radnick J, Mohr C and Claus P 2003 On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5. 172-177.
43. Scanlon D O, Watson G W, Payne D J, Atkinson G R, Egdell R G, and Law D S L 2010 Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 114. 4636-4645.
44. Dias D, Rebouta L, Costa P, Al-Rjoub A, Benelmeki M, Tavares C J, Barradas N P, Alves E, Santilli P and Pischow K 2017 Optical and structural analysis of solar selective absorbing coatings based on AlSiO<sub>x</sub>:W cermets, *Sol. Energy* 150, 335-344.