

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Meccanica



Analisi SEM di coating selettivi per assorbitori solari

Relatore: Prof. Barbara RIVOLTA
Correlatore: Ing. Emanuele TECCHIATI

Tesi di Laurea di:

Davide SERAFINI Matr. 734494

Anno Accademico 2009 - 2010

Indice Generale

1	Introduzione	11
2	Impianti con collettori parabolici lineari	15
2.1	Gli specchi parabolici	15
2.2	Il tubo ricevitore	16
2.3	Il fluido termovettore.....	16
2.4	L'accumulo termico.....	17
3	CSP(Concentratine Solar Power)	19
3.1	La Tecnologia CSP per la produzione elettrica.....	19
3.2	I due principali problemi sul tappeto: la temperatura e la continuità d'esercizio	20
4	Caratterizzazione di una superficie selettiva	25
5	Descrizione delle tipologie di assorbitori	29
5.1	Intrinseci o "mass absorbers"	30
5.2	Tandem di metalli semiconduttori	31
5.3	Assorbitore multistrato.....	31
5.4	Rivestimenti di composti metallo-dielettrici	32
5.5	Superficie texturing.....	34
5.6	Rivestimenti trasmettitori-solari selettivi su un assorbitore tipo corpo nero	34
6	Gamma di temperature per Materiali Assorbitori	35
6.1	Superfici selettive per temperature medie ($100^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$) ...	38
6.1.a	Tandem semiconduttore-metallo	38
6.2.b	Coating di composto metallo-dielettrico.....	38
6.2.b.1	Conversione chimica	38
6.2.b.2	Coating verniciati	41
6.2.b.3	Cermet depositati.....	42
6.2	Superfici selettive per temperature alte ($T > 400^{\circ}\text{C}$)	46
6.2.a	Tandem semiconduttore-metallo	46

6.2.b	Multistrato	46
6.2.c	Composti metallo-dielettrici	49
6.2.c.1	Strato cermet singolo.....	49
6.2.c.2	Strati cermet multipli.....	52
6.2.c.3	Materiali usati come cermet o multistrato.....	53
6.2.c.4	Vernici cermet.....	57
7	Conclusioni riguardanti l'analisi ottica.....	63
8	Ottimizzazione dei metodi di preparazione dei provini per l'analisi SEM	65
8.1	Introduzione	65
8.2	Il SEM	65
8.2.1	Caratteristiche tecniche del SEM.....	68
8.2.2	Analisi chimica quantitativa e qualitativa.....	70
8.3	Ottimizzazione dei metodi di preparazione dei provini per le analisi al SEM	72
8.3.1	Coating in sezione.....	72
8.3.2	Coating estratto dal materiale base	77
9	Analisi dei campioni di materiale allo stato invecchiato ed allo stato non invecchiato	81
9.1	Introduzione.....	81
9.2	Trattamento termico	81
9.3	Metodi di preparazione dei provini.....	83
9.4	Analisi dei provini al SEM	84
9.4.1	Analisi dei provini col materiale EU6 prima e dopo l'invecchiamento.....	84
9.4.2	Analisi dei provini col materiale EU7 prima e dopo l'invecchiamento.....	91
9.4.3	Analisi dei provini col materiale EU9 prima e dopo l'invecchiamento.....	98
9.4.4	Analisi dei provini col materiale EU10 prima e dopo l'invecchiamento.....	104
9.4.5	Analisi dei provini col materiale EU17 prima e dopo l'invecchiamento.....	111
9.5	Considerazioni riguardanti le analisi	118

10	Conclusioni	121
	Bibliografia	123
	Appendice	143

Elenco delle Figure

1.1	Schema di sistema a collettori lineari	11
1.2	Vista di parte di un impianto SEGS a Kramer Junction	12
1.3	Schema di sistema a Torre solare	13
1.4	Vista dell'impianto Solar Two	13
1.5	Schema di sistema a disco parabolico.....	14
1.6	Impianto a disco parabolico	14
2.1	Struttura pannello riflettente.....	15
2.2	Prototipo di tubo ricevitore	16
3.1	Schema della produzione senza e con sistema di accumulo	21
3.2	Diagrammi di carico della rete italiana nel 2003.....	17
3.3	Performance spettrale di un assorbitore solare selettivo ideale.....	23
4.1	Emittanza spettrale in funzione della temperatura per l'alluminio.....	26
5.1	Disegno schematico delle 6 tipologie di rivestimenti e trattamenti superficiali per gli assorbitori energetici selettivi.....	30
5.2	Struttura schematizzata di un assorbitore multistrato.....	31
5.3	Schema di due differenti rivestimenti solari selettivi metallo-dielettrici	33
5.2	Disegno schematico della struttura doppio-cermet.....	34
8.1	Rappresentazione schematica di un SEM	66
8.2	Tipi di segnale generati dall'interazione tra elettrone e campione.....	67
8.3	Sezione del volume di formazione delle varie radiazioni prodotte dall'interazione tra elettroni e materia	68
8.4	Carl Zeiss EVO 50.....	69
8.5	Eccitazione dell'elettrone che manifesta raggi X caratteristici o elettroni Augers	71
8.6 a	Microtomo	72
8.6 b	Disco tagliente del microtomo.....	72
8.7	Pressa	73
8.8	Provino risultante.....	73
8.9	Provino B di materiale EU7	74
8.10	Provino di materiale EU7 attaccato chimicamente (campione C).....	75
8.11	Provino di materiale EU17 attaccato chimicamente (campione 17)	76
8.12	Frammento del campione 7 mentre si scioglie in HNO ₃	77
8.13	Polvere 02.....	78
8.14	Polvere 03.....	79
8.15	Polvere 02.....	79
8.16	Polvere 03.....	79
8.17	Quantità di elementi presenti nel coating del materiale EU7 (coating estratto).....	80

9.1	Il forno	82
9.2	Box che contiene il provino all'interno del forno	82
9.3	Provini con materiali prima e dopo l'invecchiamento.....	83
9.4	Analisi superficiale del materiale EU6 prima dell'invecchiamento.....	85
9.5	Analisi superficiale del materiale EU6 dopo l'invecchiamento.....	85
9.6	Analisi in sezione del campione EU6 prima dell'invecchiamento.....	86
9.7	Analisi in sezione del campione EU6 dopo l'invecchiamento.....	87
9.8	Analisi del coating estratto del campione EU6 prima dell'invecchiamento	88
9.9	Analisi del coating estratto del campione EU6 dopo l'invecchiamento. .	88
9.10	EDXS dei campioni di materiale EU6 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento.....	89
9.11	Campione EU6 dopo l'invecchiamento con i punti utilizzati nell'EDXS ..	90
9.12	EDXS dei campioni di materiale EU6 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento.....	90
9.13	Analisi superficiale del materiale EU7 prima dell'invecchiamento.....	92
9.14	Analisi superficiale del materiale EU7 dopo l'invecchiamento.....	92
9.15	Analisi in sezione del campione EU7 prima dell'invecchiamento.....	93
9.16	Analisi in sezione del campione EU7 dopo l'invecchiamento.....	94
9.17	Analisi del coating estratto del campione EU7 prima dell'invecchiamento	95
9.18	Analisi del coating estratto del campione EU7 dopo l'invecchiamento. .	95
9.19	Analisi SEM del coating estratto del campione EU7 prima dell'invecchiamento.....	96
9.20	Analisi SEM del coating estratto del campione EU7 dopo l'invecchiamento	97
9.21	EDXS dei campioni di materiale EU7 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento.....	97
9.22	EDXS dei campioni di materiale EU7 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento.....	98
9.23	Analisi superficiale del materiale EU9 prima dell'invecchiamento.....	99
9.24	Analisi superficiale del materiale EU9 dopo l'invecchiamento.....	99
9.25	Analisi in sezione del campione EU9 prima dell'invecchiamento.....	100
9.26	Analisi in sezione del campione EU9 prima dell'invecchiamento con i punti analizzati chimicamente in evidenza	101
9.27	Analisi in sezione del campione EU9 dopo l'invecchiamento con i punti analizzati chimicamente in evidenza	101
9.28	Analisi del coating estratto del campione EU9 prima dell'invecchiamento	102
9.29	Analisi del coating estratto del campione EU9 dopo l'invecchiamento	103

9.30	EDXS dei campioni di materiale EU9 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento.....	103
9.31	EDXS dei campioni di materiale EU9 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento.....	104
9.32	Analisi superficiale del materiale EU10 prima dell'invecchiamento...	105
9.33	Analisi superficiale del materiale EU10 dopo l'invecchiamento.....	105
9.34	Analisi in sezione del campione EU10 prima dell'invecchiamento.....	106
9.35	Analisi in sezione del campione EU10 dopo l'invecchiamento.....	107
9.36	Analisi del coating estratto del campione EU10 prima dell'invecchiamento.....	108
9.37	Analisi del coating estratto del campione EU10 dopo l'invecchiamento	108
9.38	Analisi SEM del coating estratto del campione EU10 prima dell'invecchiamento.....	109
9.39	Analisi SEM del coating estratto del campione EU10 dopo l'invecchiamento.....	109
9.40	EDXS dei campioni di materiale EU10 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento.....	110
9.41	EDXS dei campioni di materiale EU10 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento.....	111
9.42	Analisi superficiale del materiale EU17 prima dell'invecchiamento...	112
9.43	Analisi superficiale del materiale EU17 dopo l'invecchiamento.....	112
9.44	Analisi in sezione del campione EU17 prima dell'invecchiamento.....	113
9.45	Analisi in sezione del campione EU17 dopo l'invecchiamento.....	114
9.46	Analisi del coating estratto del campione EU17 prima dell'invecchiamento.....	115
9.47	Analisi del coating estratto del campione EU17 dopo l'invecchiamento	115
9.48	Analisi SEM del coating estratto del campione EU17 prima dell'invecchiamento.....	116
9.49	Analisi SEM del coating estratto del campione EU17 dopo l'invecchiamento.....	117
9.50	EDXS dei campioni di materiale EU17 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento.....	117
9.51	EDXS dei campioni di materiale EU17 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento.....	118

Elenco delle Tabelle

6.1	Superfici selettive per temperature medie.....	36
6.2	Superfici selettive per temperature alte	37
6.3	Superfici selettive multistrato.....	47
6.4	Composizione e proprietà degli assorbitori $MC_xO_yN_z$ selezionati	56
8.1	Tipi di Radiazioni, segnali e relative informazioni nel SEM.....	70
9.1	Elementi chimici presenti nei cermet layer	119

Sommario

La tecnologia a concentrazione solare attualmente più matura è quella dei collettori parabolici lineari. In tali impianti, costituiti da file di collettori collegati fra loro che formano una rete di alcune centinaia di metri, i raggi solari sono focalizzati su tubi ricevitori posizionati lungo la linea focale di ciascuna fila di concentratori. Un fluido portatore di calore, tipicamente olio minerale, pompato attraverso i tubi ricevitori, alimenta una stazione di potenza localizzata al centro dell'impianto. Il calore così prodotto viene trasformato in vapore allo scopo di far funzionare un gruppo turbo-generatore elettrico. La tesi vuole affrontare l'analisi del coating che ricopre i collettori con l'ausilio di un microscopio a scansione elettronica (SEM), per poter conoscere la composizione chimica degli strati di cermet, misurarne lo spessore, studiarne l'apparenza morfologica ed evidenziare le differenze fra i campioni standard e quelli invecchiati.

Parole chiave: CSP, SEM, cermet layer, coating, sputtering.

Capitolo 1

Introduzione

Le tecnologie solari a concentrazione utilizzano la radiazione “diretta” del sole, concentrandola tramite specchi. Le applicazioni sono principalmente la produzione di elettricità e la realizzazione di processi chimici ad alta temperatura, fra cui la produzione di idrogeno tramite dissociazione dell’acqua. Attualmente tre sono le principali tipologie di impianti a concentrazione:

- Impianti con collettori parabolici lineari, in cui specchi di forma parabolica - che ruotano su un solo asse - riflettono e concentrano i raggi del sole su un tubo (tubo ricevitore) al cui interno scorre un opportuno fluido “termovettore”; questo fluido, generalmente costituito da oli sintetici, trasferisce il calore a un generatore di vapore per la successiva produzione di elettricità tramite un turboalternatore. Questi impianti sono quelli che attualmente presentano la maggiore diffusione commerciale, dimostrata dall’esperienza di esercizio degli impianti SEGS (Solar Electric Generating Systems), in funzione da metà degli anni ottanta a Kramer Junction nel deserto del Mojave (California), con nove unità per una potenza complessiva di 354 MWe. Questi impianti hanno complessivamente prodotto ad oggi più di 13 TWh (Miliardi di kWh) di elettricità.

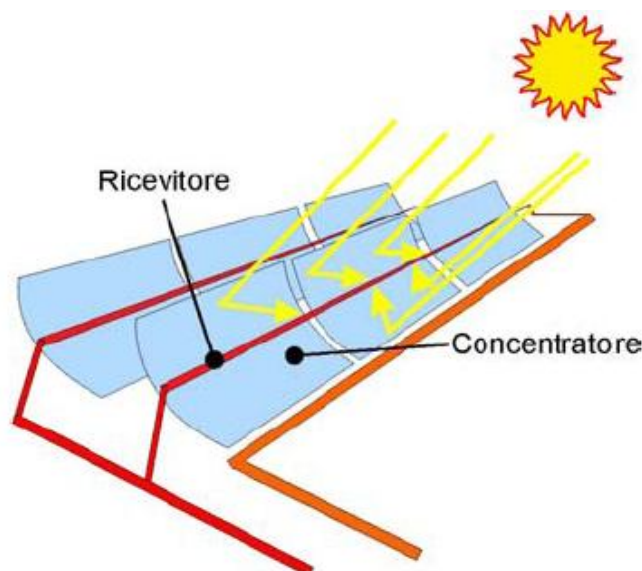


Figura 1.1 Schema di sistema a collettori lineari



Figura 1.2 Vista di parte di un impianto SEGS a Kramer Junction

- Gli impianti a torre centrale, in cui un sistema di specchi indipendenti (eliostati) concentra i raggi solari su un “ricevitore” posto alla sommità di una struttura a torre. Dal ricevitore un fluido opportuno trasferisce il calore a un generatore di vapore, che alimenta un turboalternatore. Con questo sistema si possono raggiungere fattori di concentrazione, e quindi temperature, superiori. Uno dei principali impianti realizzati con questa tipologia è il Solar Two negli Usa, da 10 MWe, che ha operato come impianto sperimentale dal 1996 al 1999 a Daggett, California. L’impianto Solar Two è stato il primo a impiegare come fluido termovettore una miscela di “sali fusi”, costituita da un 60% di nitrato di sodio (NaNO_3) e un 40% di nitrato di potassio (KNO_3).

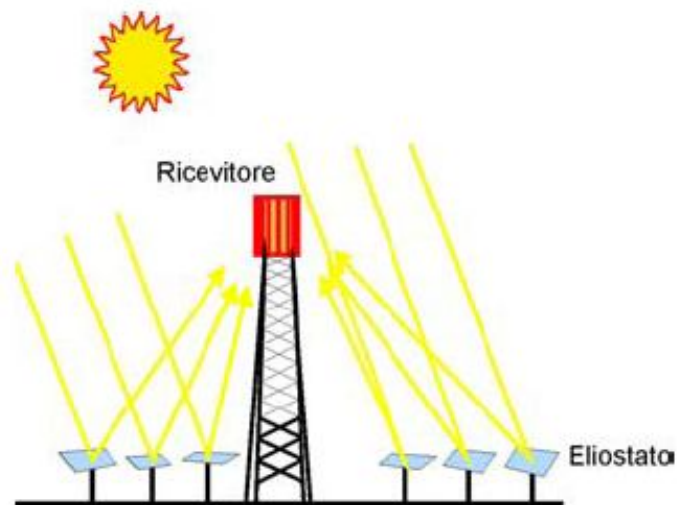


Fig. 1.3 Schema di sistema a Torre solare



Fig. 1.4 Vista dell'impianto Solar Two

- Gli impianti con collettori a disco parabolico, costituiti da pannelli riflettenti di forma parabolica che inseguono il sole, con un movimento di rotazione attorno a due assi ortogonali, e concentrano la radiazione solare su un "ricevitore" montato nel punto focale. Il calore ad alta temperatura viene normalmente trasferito ad un fluido ed utilizzato in un motore, posizionato al di

sopra del ricevitore, dove viene prodotta direttamente energia meccanica o elettrica

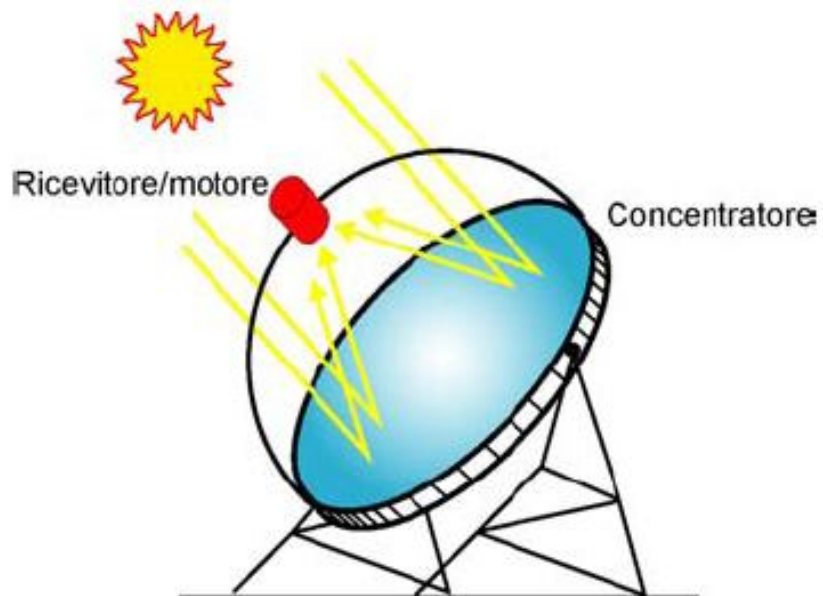


Fig. 1.5 Schema di sistema a disco parabolico



Fig. 1.6 Impianto a disco parabolico

Capitolo 2

Impianti con collettori parabolici lineari

Essendo gli impianti con collettori parabolici lineari quelli maggiormente utilizzati, ed essendo oltretutto quelli di cui noi vogliamo andare a caratterizzare i tubi ricevitori, andremo ad analizzare brevemente i componenti principali di questa tipologia d'impianto.

2.1 Gli specchi parabolici

Gli specchi parabolico lineari, hanno lo scopo di concentrare la radiazione solare diretta su di un tubo ricevitore che si trova nel fuoco della parabola.

La struttura degli specchi è costituita da pannelli sandwich con un "cuore" interno in alluminio "a nido d'ape" (honeycomb) di circa 2.5 cm di spessore e due strati superficiali, pelli, in fibra di vetro; la caratteristica di questo tipo di strutture è di associare una elevata rigidezza ad un basso peso. La superficie riflettente è ottenuta facendo aderire alla pelle esterna un sottile specchio di vetro (Figura 2.1).

I pannelli così ottenuti sono fissati ad una struttura di supporto in acciaio in grado di ruotare per seguire il percorso del sole.

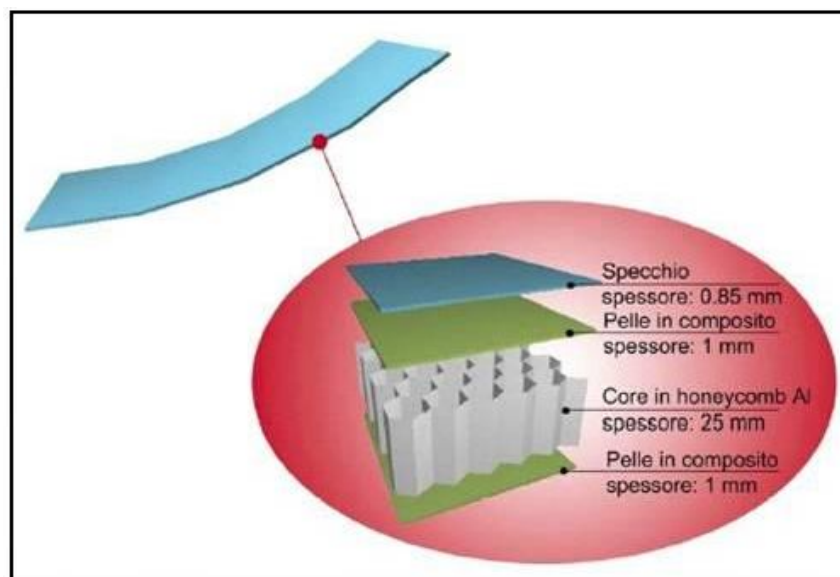


Figura 2.1 Struttura pannello riflettente

2.2 Il tubo ricevitore

Il tubo ricevitore, situato sul fuoco della parabola, ha lo scopo di raccogliere l'energia solare concentrata su di esso e di trasferirla al fluido termovettore.

Il singolo modulo del ricevitore, della lunghezza di circa 4 m, è costituito da due tubi concentrici, uno esterno in vetro del diametro di circa 12 cm e uno interno in acciaio del diametro di 7 cm.

Nell'intercapedine tra i due viene mantenuto un elevatissimo grado di vuoto per ridurre al minimo le perdite di calore verso l'esterno. I due elementi sono collegamenti alle estremità da due soffietti metallici in modo da permettere le dilatazioni termiche differenziali. Il tubo interno in acciaio è rivestito da uno speciale rivestimento selettivo, in grado di assicurare il massimo assorbimento nello spettro della luce solare e la minore emissione alla radiazione infrarossa; la presenza del rivestimento è fondamentale al raggiungimento della temperatura di esercizio dell'impianto di 550°C (Figura 2.2).



Figura 2.2 prototipo di un tubo ricevitore

2.3 Il fluido termovettore

Il fluido termovettore utilizzato nell'impianto solare termodinamico ENEA (quello a cui fa riferimento pure il tubo ricevitore descritto nello scorso paragrafo) è una miscela eutettica di sali fusi costituita per il 60% da NaNO_3 e per il 40% da KNO_3 . Questo fluido presenta notevoli vantaggi rispetto all'olio minerale utilizzato come fluido termovettore negli impianti di Kramer Junction: la miscela di sali fusi, a differenza dell'olio minerale non è ne infiammabile ne tossica ed inoltre ha un comportamento stabile fino a 600°C, ciò permette sia di raggiungere le alte temperature di funzionamento dell'impianto, pari a 550°C,

sia di effettuare l'accumulo termico impiegando lo stesso fluido termovettore come fluido di stoccaggio. Ulteriori vantaggi legati all'utilizzo dei sali fusi sono dovuti al ridotto impatto ambientale, alla loro economicità ed alla grande disponibilità.

A fronte dei vantaggi sopra riportati i sali fusi presentano lo svantaggio di solidificare alla temperatura di circa 230°C. Questo limita la temperatura inferiore di funzionamento dell'impianto a 290°C ed impone una maggiore complessità impiantistica e di gestione per evitare la formazione di tappi solidi.

2.4 L'accumulo termico

Una tecnologia per la produzione di energia elettrica può essere considerata matura solo se è in grado di erogare energia elettrica in funzione della domanda. Attualmente nel campo delle energie alternative rinnovabili l'unica tecnologia in grado di svolgere un tale compito è l'idroelettrica, grazie alla presenza dei bacini di accumulo.

L'energia solare è caratterizzata sia da discontinuità di breve durata, legate al passaggio di nuvole, sia da discontinuità di lunga durata, legate al ciclo giorno/notte ed a nuvolosità persistente. Nel caso degli impianti a tecnologia solare termodinamica di concezione ENEA, si è ovviato a tale inconveniente con l'introduzione dell'accumulo termico: l'energia solare raccolta sotto forma di fluido caldo nel serbatoio svolge la stessa funzione dell'accumulo di acqua nei bacini idroelettrici, permettendo quindi di produrre energia elettrica svincolandosi dall'effettiva disponibilità di energia solare.

L'accumulo termico in grandi serbatoi è reso economicamente possibile grazie all'utilizzo dei sali fusi, i quali per le loro caratteristiche fisiche (elevata capacità termica e bassa pericolosità alle alte temperature) possono essere impiegati anche come fluido per lo stoccaggio termico (thermal storage) in modo diretto senza la necessità di un doppio circuito.

Capitolo 3

CSP (Concentrating Solar Power)

3.1 La Tecnologia CSP per la produzione elettrica

Gli impianti CSP trovano attualmente un'applicazione concreta solo nella produzione di elettricità; anche nel breve-medio termine questa sarà con ogni probabilità la principale applicazione. Come per le altre forme di energia rinnovabile di recente introduzione (escludendo quindi gli impianti idroelettrici e geotermoelettrici), gli impianti CSP per affermarsi devono fronteggiare un'agguerrita competizione sul piano dei costi di generazione dell'energia.

La presenza di un crescente mercato dell' "energia verde" che prevede forme di incentivazione

economica basati, per esempio, sul meccanismo dei "certificati verdi", consente di superare, nei casi favorevoli e in considerazione del costo crescente dell'energia da fonti fossili, il gap di competitività rispetto a produzioni convenzionali.

In ogni caso il problema di ridurre il costo di produzione e di aumentare il valore di mercato dell'energia prodotta rimangono gli aspetti principali per acquisire quote di mercato. Per diminuire il costo di generazione si può agire sostanzialmente su due aspetti:

- ridurre i costi specifici di investimento;
- aumentare l'efficienza di produzione.

Per aumentare il valore di mercato dell'energia prodotta si può invece aumentare la "dispacciabilità" della produzione, rendendola cioè meno dipendente dalla variabilità della fonte solare; ciò comporta l'introduzione di un sistema di accumulo, o l'utilizzazione di un sistema integrato solare/combustibile fossile.

In realtà i tre aspetti (riduzione dei costi d'investimento, aumento dell'efficienza, aumento della "dispacciabilità") sono conflittuali e va quindi trovato un compromesso; il fatto che non sia ancora stato trovato il "compromesso vincente" porta al fatto che esistono ancora varie linee tecnologiche in lizza.

Anche quando si sarà trovato un "compromesso vincente" rimarrà pur sempre spazio per vari produttori e per innovazioni specifiche (un po' come accade per la tecnologia automobilistica o, in modo più calzante, per la tecnologia eolica).

3.2 I due principali problemi sul tappeto: la temperatura e la continuità di esercizio

Due sono i principali aspetti limitanti l'attuale tecnologia CSP: la temperatura raggiungibile e la continuità di servizio. Per quanto riguarda la temperatura raggiungibile, come già detto gran parte degli impianti commerciali attuali usano collettori parabolici lineari e utilizzano come fluido termovettore un olio sintetico. Questo tipo di fluido consente temperature operative non superiori a 400°C; ciò limita il rendimento termodinamico del gruppo di generazione a vapore.

Per quanto riguarda invece la continuità di esercizio, per rendere la produzione elettrica meno dipendente dalla variabilità intrinseca della fonte solare la tecnologia attuale prevede di realizzare impianti "ibridi", in cui al campo solare si affianca un bruciatore a gas che fornisce energia quando la radiazione solare è insufficiente. In alternativa si può utilizzare il calore solare per produrre vapore integrativo da utilizzare in un impianto termoelettrico convenzionale; in questo caso però la quota di produzione solare in rapporto al totale è, per motivi tecnici, relativamente bassa, generalmente da pochi % a valori dell'ordine del 15%.

Volendo realizzare impianti solari "puri", la soluzione è invece l'introduzione di un sistema di accumulo termico, che consente di eliminare gli effetti dei transitori di breve durata dovuti a irregolarità nell'irraggiamento solare e di svincolare in parte il diagramma di produzione dal diagramma di irraggiamento solare, come mostrato in Figura 3.1 ove si assume nei due casi la stessa potenza elettrica installata; il risultato è che la presenza dell'accumulo porta a campi solari più ampi a parità di potenza elettrica, con una maggiore produzione e un maggior numero di "ore equivalenti annue", che possono passare dalle 1.500 ore tipiche di un impianto senza accumulo alle 2.000-4.000 o più di un impianto con accumulo.

Un accumulo di grandissime dimensioni consentirebbe di produrre energia virtualmente in modo continuo; in realtà è più opportuno limitarsi ad accumuli di entità pari a 5-10 ore di funzionamento a potenza nominale, che consentono comunque di programmare al meglio la produzione elettrica concentrandola nei periodi di richiesta più elevata (aumentandone quindi il valore di mercato).

Infatti, come si può notare dai diagrammi illustrati in Figura 3.2 il picco di richiesta elettrica in Italia è generalmente spostato nelle ore pomeridiane-serali, quindi ritardato di circa 6 ore rispetto al picco di irraggiamento solare. Questo aspetto è spesso ancora più marcato nei paesi in via di sviluppo.

In generale, sulla base di sistemi di previsione meteo fino a 2-3 giorni – che stanno iniziando a essere introdotti nei sistemi di gestione del parco di generazione elettrica - è addirittura possibile ottimizzare la produzione per renderla disponibile solo o principalmente nelle ore in cui l'energia viene pagata di più.

Un sistema di accumulo consente di produrre potenza su richiesta, contribuendo al margine di potenza della rete.

Volendo quindi dotare un impianto solare di sistema di accumulo, la scelta più naturale è quella di utilizzare un serbatoio che accumuli il fluido termovettore impiegato nei collettori solari; l'olio sintetico normalmente utilizzato in questi ultimi ha però un costo relativamente elevato e, presentando sia rischi di impatto ambientale in caso di fuoriuscita che rischi di incendio, non è il fluido più idoneo per l'utilizzo in un sistema d'accumulo.

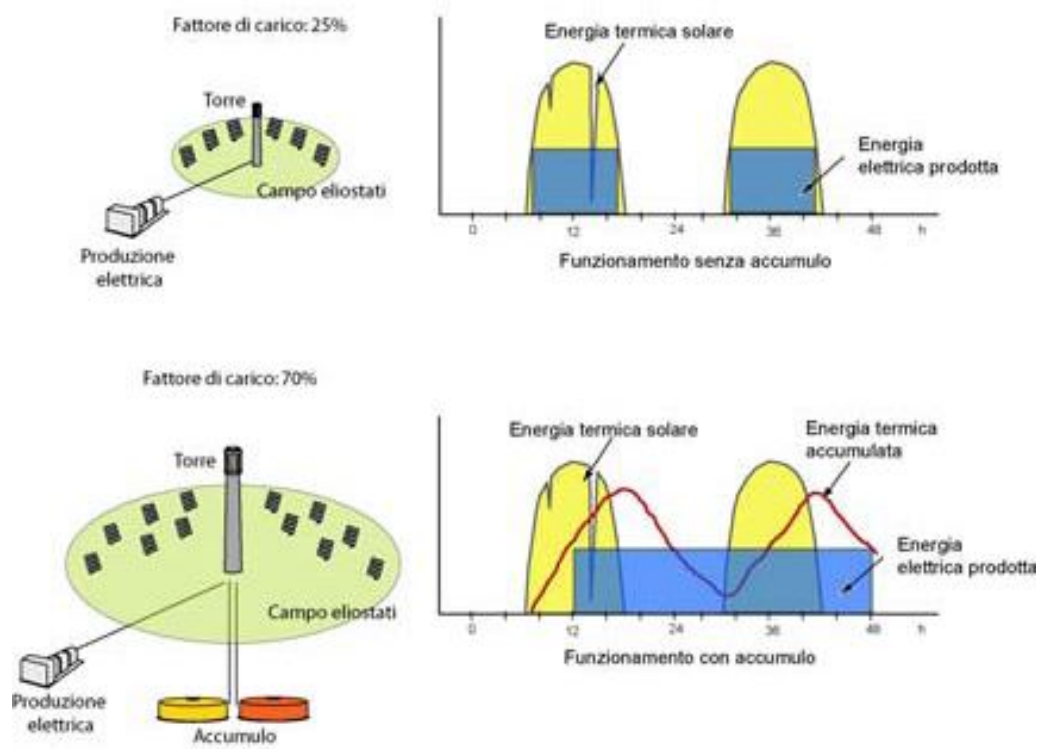


Figura 3.1 Schema della produzione senza e con sistema di accumulo

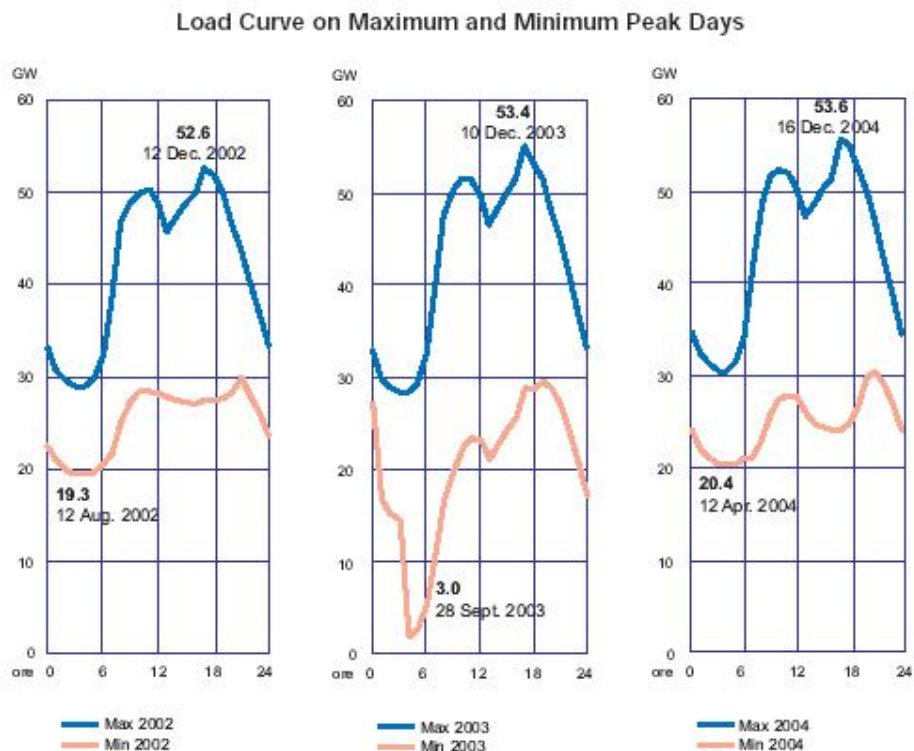


Figura 3.2 Diagrammi di carico della rete italiana nel 2003
(nota: il 28 sett. 2003 avvenne il black-out generale)

Si sta quindi sperimentando nel mondo l'utilizzo di fluidi alternativi agli oli sintetici, quali l'acqua, con produzione diretta del vapore, e le miscele di sali fusi. Mentre l'acqua consente in linea di principio alte temperature (in impianti a torre), ma non consente di realizzare significativi sistemi di accumulo termico, i sali fusi consentono sia un notevole aumento della temperatura massima di esercizio (da 390 a 550°C) che la realizzazione di accumulo termico a costo competitivo.

I sistemi Concentrating Solar Power (CSP) adoperano degli assorbitori solari per convertire la luce solare in energia elettro-termica. Il programma CSP ha il compito di ridurre il costo tecnologico delle parabole, attraverso l'energia solare. Uno degli approcci è quello di aumentare la temperatura d'esercizio da 400°C a 500°C (o maggiore). Per far sì che questo sistema appena descritto sia efficiente, bisogna avere a disposizione un coating selettivo che sia in grado ad alte temperature di avere un'elevata assorbanza solare ed una bassa emittanza termica a 500°C.

Per garantire la stabilità del coating (rivestimento) in aria, quest'ultimo deve essere messo in un ambiente sottovuoto. I coating attuali non hanno le caratteristiche e la stabilità richieste per poter operare ad alte temperature. Per

una conversione foto-termica efficiente la superficie che assorbe la luce solare deve quindi avere un'alta assorbanza solare (α) ed una bassa emittanza termica (ϵ) alla temperatura di esercizio. Una bassa riflettanza ($\rho \approx 0$) a lunghezze d'onda (λ) $\leq 3\mu\text{m}$ ed un'alta riflettanza a lunghezze d'onda ($\rho \approx 1$) a $\lambda \geq 3\mu\text{m}$ che caratterizzino spettralmente la superficie selettiva, come mostrato in Figura 3.3. Le temperature d'esercizio possono essere catalogate come basse ($T < 100^\circ\text{C}$), medie ($100^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$), e alte temperature ($T > 400^\circ\text{C}$). I CSP operano a temperature medie e alte. Le parabole ideali per superfici selettive dovrebbero essere economiche e facili da montare, chimicamente e termicamente stabili in aria ad elevate temperature, ($T > 500^\circ\text{C}$) ed avere un'assorbanza solare ≥ 0.98 ed un'emittanza termica ≤ 0.05 at 500°C .

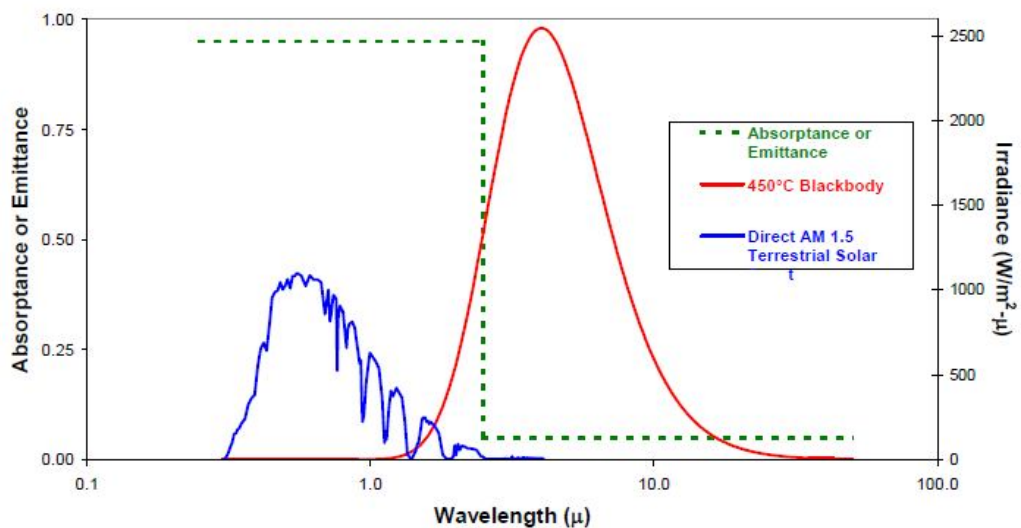


Figura 3.3 Performance spettrale di un assorbitore solare selettivo ideale.

Capitolo 4

Caratterizzazione di una superficie selettiva

Le performance di un eventuale assorbitore solare devono essere caratterizzate dalla sua assorbanza solare e dalla sua emittanza termica. Usando la legge di Kirckoff, l'assorbanza spettrale può essere espressa in termini di riflettenza totale $\rho(\lambda, \theta)$ per materiali opachi,

$$\alpha(\lambda, \theta) = 1 - \rho(\lambda, \theta) \quad (4.1)$$

e

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T), \quad (4.2)$$

dove $\rho(\lambda, \theta)$ è la somma della riflettenza diffusiva e collimante, λ è la lunghezza d'onda, θ è l'angolo di incidenza della luce e T è la temperatura data. Gli sviluppi dei materiali spettralmente selettivi dipendono dalla possibilità di caratterizzare le proprietà ottiche. Usando spettrofotometri standard, la riflettenza solare è misurata in una lunghezza d'onda di 0.3-2.5 μm ad un angolo di incidenza $\theta=0$. "Per esperienza questo porta a previsioni irreali di alta efficienza ad alte temperature perché l'emittanza è sistematicamente sottostimata." L'emittanza è tipicamente misurata a temperatura ambiente, sebbene sia misurabile ad altre temperature. L'emittanza è spesso ricavabile adattando il valore della riflettenza alla curva del corpo nero

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{\lambda_{\min}=0}^{\lambda_{\max}=\infty} [1 - \rho(\lambda, T)] B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (4.3)$$

Dove $\sigma = 5.6696 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ è la costante di Stefan-Boltzmann e $B(\lambda, T)$ è l'irradianza spettrale della curva del corpo nero ottenuta da

$$B(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[e^{\left(\frac{c_2}{\lambda T} \right)} - 1 \right]} \quad (4.4)$$

Dove $c_1=3.7405 \times 10^8 \text{ W}\mu\text{m}^4\text{m}^{-2}$ e $c_2=1.43879 \times 10^4 \mu\text{m K}$ sono rispettivamente la costante di Planck e la costante di radiazione.

La performance effettiva di un assorbitore ad alte temperature potrebbe non coincidere all'emittanza calcolata. Questo perché un piccolo errore nella valutazione di ρ può portare grandi errori per piccoli valori di ε .

In più per alcuni materiali l'emittanza misurata a due differenti temperature potrebbe essere differente. Per esempio a λ_{max} la lunghezza d'onda massima di un corpo nero in funzione della temperatura è:

$$\lambda_{\text{max}}(\mu) \times T(\text{K})=2898 (\mu\text{K}). \quad (4.5)$$

L'emittanza deve quindi essere misurata a alla temperatura d'esercizio prevista.

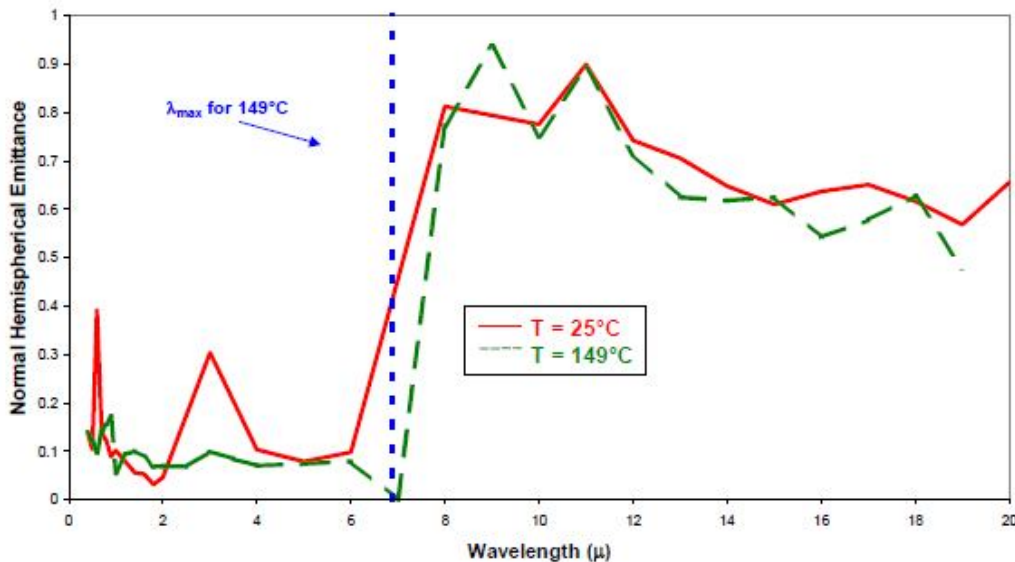


Figura 4.1 Emittanza spettrale in funzione della temperatura per l'alluminio

L'emittanza è una proprietà della superficie e dipende dalle condizioni del materiale di quest'ultima, inclusa la rugosità superficiale, gli strati superficiali, e gli strati di ossido. La ricopertura di solito replica ad alcuni gradi la rugosità superficiale dei sub-strati. Per facilitare lo sviluppo è quindi importante misurare l'emittanza di ciascuna combinazione di sub-strati come nei sub-strati non ricoperti quando si sviluppa una ricopertura selettiva solare. In più, le ricoperture selettive possono degradarsi ad alte temperature a causa del carico termico (ossidazione), alta umidità o condensazione d'acqua sulla superficie dell'assorbitore (idratazione ed idrolisi), corrosione atmosferica (inquinamento) processi diffusivi (sostituzione interstrato), reazioni chimiche, e scarsa aderenza interstrato calcolando l'emittanza dai dati spettrali presi a temperatura ambiente

assumendo che le caratteristiche spettrali non cambino all'aumento della temperatura. Questo è valido solo se il materiale è invariato e non cambia di fase, si rompe o si ossida ad alte temperature. È importante prima di usare le emittanze per le alte temperature calcolate dai dati a temperatura ambiente, che i dati calcolati siano verificati con misure dell'emittanza ad alte temperature per ciascun coating selettivo. Lo stratagemma da utilizzare è quello di porre basse emittanze ϵ per l'utilizzo ad alte temperature, perché le perdite termiche per irradiazione dell'assorbitore, aumentano proporzionalmente alla quarta potenza della temperatura; inoltre è importante misurare l'emittanza alle temperature e condizioni d'esercizio.

Oltre all'efficienza iniziale, un altro fattore molto importante è la stabilità a lungo termine per i rivestimenti assorbitori. Ad alte temperature, l'emittanza termica è la sorgente principale di perdite, e la richiesta di bassa emittanza, spesso porta a progetti complessi che sovente si degradano alla temperatura di esercizio. Esiste un criterio di prestazione (PC) stilato dall'International Energy Agency (IEA), sviluppato per i collettori selettivi piatti. Il PC descrive l'influenza nel cambio di assorbanza solare ($\Delta\alpha_s$) ed emittanza ($\Delta\epsilon$) sulla frazione solare:

$$PC = -\Delta\alpha_s + 0.25 \cdot \Delta\epsilon \leq 0.05, \quad (4.6)$$

assumendo una vita dell'impianto di 25 anni ed una diminuzione della frazione annua solare del 5%. Il periodo di esercizio per questo criterio è eseguito esponendo l'assorbitore per 200 h a 250°C. Se il materiale sopravvive, è successivamente esposto per 75 h a 300°C, seguito da un'esposizione di 600 h a 40°C col 95% di umidità relativa (RH), e poi 85 h a 60°C con 95% RH.

Un criterio diverso è stato sviluppato per testare la durata di esercizio per le applicazioni CSP. La stabilità termica a volte è basata sulle proprietà termiche dei singoli materiali od ai parametri della temperature di processo, e i dati effettivi di durabilità son poco conosciuti per i coating dedicati alle alte temperature.

La durabilità e la stabilità termica son tipicamente testate scaldando i rivestimenti selettivi, tipicamente in un forno sottovuoto ma a volte in aria, per una durata relativamente bassa (100 s) rispetto alla vita desiderata dell'impianto (5-30 anni). Questa procedura spesso maschera i processi di cascata e le interazioni durante l'esposizione. La degradazione degli assorbitori per alte temperature di solito aumenta l'emittanza; quindi l'emittanza in aumento è un indice di degradazione dell'assorbitore, nel caso normale in cui l'emittanza cambia con l'esposizione. In più, mentre l'emittanza di molti materiali dopo l'esposizione ad alte temperature non ritorna all'emittanza misurata (ad esempio in una vernice), per alcuni materiali (come il Boral, una lega di boro- alluminio)

l'emittanza cambia ad alte temperature e ritorna al valore originale dopo il raffreddamento a temperatura ambiente.

Oltretutto , è importante verificare per ciascun rivestimento selettivo che l'emittanza non cambi durante il ciclo di riscaldamento. La capacità deve essere costruita per permettere ai rivestimenti selettivi di essere esposti e misurati alle proprie temperature e condizioni di esercizio per un lungo periodo, di modo da determinare la durata e la stabilità termica dei materiali. Poi un criterio deve essere sviluppato per le temperature alte che raggiungono i rivestimenti selettivi presi in considerazione.

Capitolo 5

Descrizione delle tipologie di assorbitori

I rivestimenti delle superfici di assorbitori selettivi si dividono in sei categorie:

- intrinseci
- tandem di metalli semiconduttori
- assorbitori multistrato
- rivestimenti di composti metallo-dielettrici
- superfici texturing
- rivestimenti trasmettitori-solari selettivi su un assorbitore tipo corpo nero.

Gli assorbitori intrinseci usano un materiale con proprietà intrinseche con dati di selettività spettrale desiderata.

I tandem di metalli semiconduttori assorbono radiazioni di lunghezze d'onda brevi a causa della bandgap (gamma energetica in un solido con assenza di elettroni) dei semiconduttori ed hanno bassa emittanza termica grazie allo strato metallico.

Gli assorbitori multistrato usano riflessi multipli fra gli strati che assorbono la luce e possono essere costruiti ad hoc per essere assorbitori efficienti.

I rivestimenti di composti metallo-dielettrici -cermets- consistono in fini particelle metalliche poste in un materiale dielettrico o ceramico.

Le superfici texturing possono produrre un'alta assorbanza solare attraverso riflessi multipli fra aghi, dielettrici, o microstrutture porose.

I rivestimenti trasmettitori-solari selettivi su un assorbitore tipo corpo nero sono usati tendenzialmente in applicazioni a basse temperature.

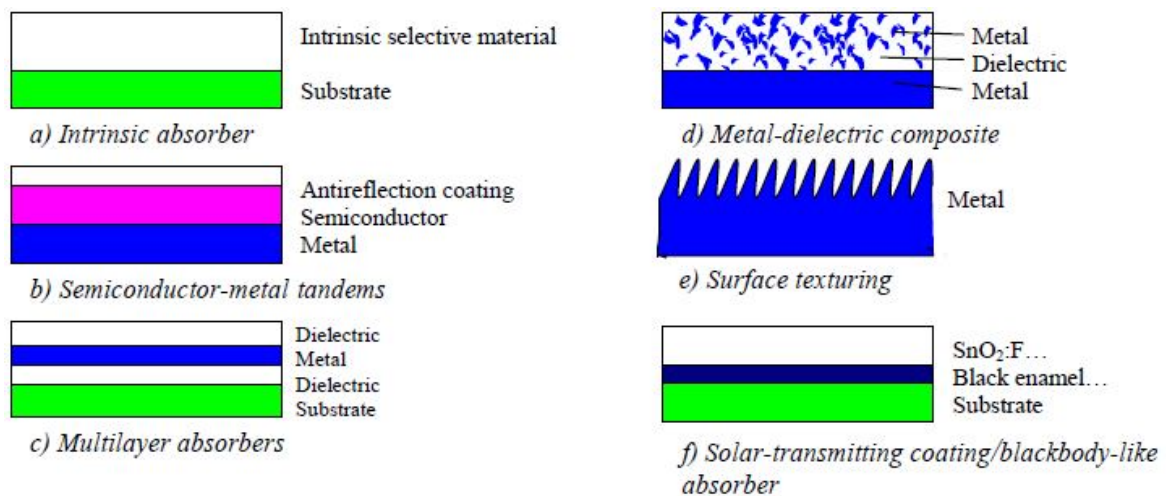


Figura 5.1 Disegno schematico delle sei tipologie di rivestimenti e trattamenti superficiali per gli assorbitori energetici selettivi

5.1 Intrinseci o “mass absorbers”

Sono assorbitori in cui la selettività è una proprietà intrinseca del materiale, sono strutturalmente più stabili ma con minore efficienza ottica rispetto ai multistrato. I metalli utilizzabili sono: W, MoO₃-drogato Mo, Si drogato con B, CaF₂, HfC, ZrB₂, SnO₂, In₂O₃, Eu₂O₃, ReO₃, V₂O₅, e LaB₆. Naturalmente questi materiali non sono dei selettori solari perfetti, ma alcune proprietà selettive approssimative. Le proprietà intrinseche di selettori solari si trovano nei materiali di transizione e semiconduttori, entrambi abbisognano di grandi modifiche per poter essere utilizzati come assorbitori intrinseci. Il carburo di afnio (HfC) potrebbe essere utile come assorbitore solare ad alte temperature per il suo elevato punto di fusione. Comunque l'HfC richiede cambiamenti strutturali o di composizione del reticolo o uno strato antiriflesso (AR) per ottenere le proprietà desiderate. Il singolo strato AR che è stato adoperato contiene SiO, SiO₂, Si₃N₄, TiO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂, Nd₂O₃, MgO, MgF₂, e SrF₂. L'AR può anche essere composto di da due sottili strati di materiali che abbiano proprietà combinate di rifrazione, per esempio, ioduro di tallio e fluoruro di piombo. Storicamente, le ricerche negli assorbitori intrinseci non sono mai state molto produttive perché non ci sono materiali intrinseci con proprietà ideali; ma i materiali intrinseci sono sempre più in uso come componenti di assorbitori ad alte temperature nei rivestimenti multistrato e compositi.

5.2 Tandem di metalli semiconduttori

I semiconduttori con delle bandgap che vanno da circa ~ 0.5 eV ($2.5 \mu\text{m}$) a 1.26 eV ($1.0 \mu\text{m}$), assorbono piccole lunghezze d'onda, e il metallo in discussione fornisce una bassa emittanza per dare la selettività spettrale desiderata al tandem di metallo-semiconduttore. Semiconduttori di interesse sono il Si (1.1 eV), Ge (0.7 eV), e PbS (0.4 eV). Sono necessari dei film sottili di semiconduttori con alta porosità o dei rivestimenti AR perché i semiconduttori utili hanno un elevato indice di riflessione, che hanno una perdita di riflettività altamente dannosa. Quelli a base di silicio prodotti grazie ad una deposizione di vapore chimico (CVD) sono ben conosciuti e sono utilizzabili per temperature medie ed alte.

5.3 Assorbitore multistrato

Gli assorbitori multistrato o catoste di interferenza multistrato possono essere progettati con lo scopo di diventare assorbitori selettivi efficienti. L'effetto di selezione avviene tramite i riflessi multipli che attraversano gli strati fino all'ultimo strato dielettrico (E) ed è indipendente dalla selettività del dielettrico. Uno strato riflettente sottile semitrasparente (D), tipicamente un metallo, separa due strati di dielettrico (C ed E). L'ultimo strato riflettente (D) ha un'alta riflettività nella regione degli infrarossi (IR) ed è meno riflessivo nel campo visivo. Lo strato di dielettrico C riduce la riflettività visiva. Lo spessore di questo dielettrico determina la forma e la posizione della curva di riflettività. Uno strato aggiuntivo metallico semitrasparente (B) riduce ulteriormente la riflettività nella regione visibile, e un dielettrico aggiuntivo (A) aumenta l'assorbimento nel campo del visibile ed allarga la regione di alta assorbimento. Le catoste di interferenza multistrato hanno alta assorbimento solare, bassa emittanza termica e sono stabili a temperature elevate ($\geq 400^\circ\text{C}$). molti assorbitori multistrato usano diversi tipi di materiali (ad esempio Mo, Ag, Cu, Ni) e strati di dielettrici (ad esempio Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZnS) presenti nella letteratura riguardante le applicazioni per alte temperature.



Figura 5.2 Struttura schematizzata di un assorbitore multistrato

5.4 Rivestimenti di composti metallo-dielettrici

I rivestimenti composti metallo-dielettrici o tandem assorbitore-riflettore hanno un rivestimento con molta assorbanza nella regione solare (cioè son neri) che risulta trasparente nell'IR, depositato sopra ad un substrato metallico con alta riflettività nell'IR. I composti metallo-dielettrici, o cermet, sono molto assorbenti grazie a fini particelle metalliche nella matrice del dielettrico o del materiale ceramico, oppure un ossido poroso impregnato col metallo. Questi film sono trasparenti nella regione termica IR, mentre sono fortemente assorbenti nella regione solare grazie alle transizione intrabanda nel metallo e la risonanza delle particelle piccole. Quando viene depositato su di uno specchio riflettente, il tandem forma una superficie selettiva con assorbanza solare elevata e bassa emittanza termica. L'elevata assorbanza può essere intrinseca, migliorata dalla geometria, o entrambi i casi. L'accoppiamento metallo-dielettrico offre una vasta gamma di impiego, e può essere adattato ai requisiti del caso cambiando lo spessore del dielettrico, la concentrazione di particelle, forma, dimensione ed orientazione. L'assorbanza solare può essere aumentata applicando uno strato AR, che può anche fornire protezione (per esempio contro l'ossidazione per degradazione termica). C'è una vasta gamma di tecniche per produrre i composti di ricopertura come l'electroplating, l'anodizzazione, la pigmentazione inorganica di deposizioni vaporose (PVD). Una sottoclasse di questa categoria è la combinazione di semiconduttori in polvere e riflettori, dove le proprietà selettive-solari dei semiconduttori, ossidi metallici inorganici, pigmenti neri organici, e vernice di pigmenti selettivi di polvere metallica possono essere presi in considerazione.

I rivestimenti selettivi di pigmenti metallici in allumina usano rivestimenti ossidi ottenuti dall'anodizzazione fosforica dell'alluminio. Il rivestimento ossido è formato di due parti (Figura 5.3.a), ovvero uno strato compatto ed uno strato poroso di allumina, dove i pori sono perpendicolari all'alluminio. I pori possono essere impregnati con Ni, V, Cr, Co, Cu, Mo, Ag, e W come particelle a bacchetta di 30-50nm di diametro e 300 nm di lunghezza.

Nei graded cermet (Figura 5.3.b), la riflettenza dal cermet è ridotta da un aumento graduale della quantità di volume metallico, quindi dell'indice di riflessione, come funzione della distanza dalla superficie alla base del film. Le tecniche di PVD o CVD possono essere usate per molti graded cermet. Controllando la deposizione coi parametri PVD, l'ossido può essere depositata con una microstruttura colonnare porosa, e riempiendo le inclusioni o i pori con del metallo tramite evaporazione o sputtering.

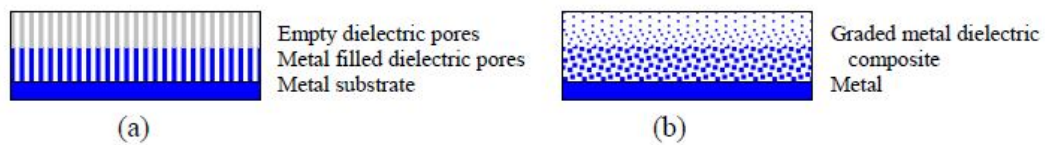


Figura 5.3 Schema dei due differenti rivestimenti solari selettivi metallo-dielettrici.

Nel cermet, l'assorbanza solare è principalmente determinata dalla risposta delle particelle assorbenti. Si ha un cambio di assorbanza quando il raggio delle particelle, r , cambia. L'efficienza dell'assorbanza diminuisce proporzionalmente all'aumento del raggio con un andamento legato ad r^{-1} . Cermet spessi sono necessari a raggiungere la stessa bassa riflettenza nella regione visibile come visto per le particelle più grosse. L'emittanza termica aumenta con l'incremento dello spessore del cermet a causa dell'assorbimento IR. Diminuendo lo spessore e aumentando la concentrazione metallica in egual proporzione si riduce l'emittanza. Il diametro del poro ottimale, $d_p = 0.08 \mu\text{m}$, è stato determinato con studi cinetici per il rivestimento di nickel con pigmenti di allumina, ma questo risultato non è stato incorporato nel materiale. Particelle più piccole dipendono dai effetti di interferenza e sono più sensibile alle variazioni di spessore. Le proprietà ottiche del cermet possono essere migliorate usando uno spessore ottimale di quest'ultimo e un giusto diametro delle particelle. La matrice riduce il rapporto di ossidazione a 300°C al 75% del solo dendritico. L'allumina è conosciuta per essere un materiale ceramico stabile ad alte temperature, ma anche SiO_2 e AlN sono in uso. In più, gli strati di ZrO_2 possono trovare applicazione come dielettrici medi nel cermet, come assorbitori selettivi multistrato o come copertura AR grazie all'elevato indice di riflessione, all'alta costante dielettrica, bassa conduttività termica, e resistenza alla corrosione. Usando metalli con bassa velocità di ossidazione o agglomeranti ceramici stabili ad alte temperature, si può aumentare la durata del cermet.

Una struttura a doppio film di cermet è stata sviluppata attraverso simulazioni al computer e analisi fondamentali, e risulta avere un elevato coefficiente di conversione foto-termico rispetto alle superfici su cui è applicato uno strato uniforme di cermet o una struttura a graded film. La radiazione solare è effettivamente assorbita internamente e con interferenza di fase nel rivestimento a doppio cermet. La tipica struttura a doppio cermet è rappresentato nella Figura 5.4 ed è composto da: uno strato AR aumenta l'assorbimento solare; uno strato assorbente composto di due strati omogenei di cermet, uno strato di cermet con una bassa quantità volumetrica di metallo (low-metal-volume fraction LMVF) ed uno strato con alta quantità volumetrica di metallo (high-metal-volume fraction HMVF); ed uno strato metallico riflettore di infrarossi per ridurre l'emittanza del substrato.

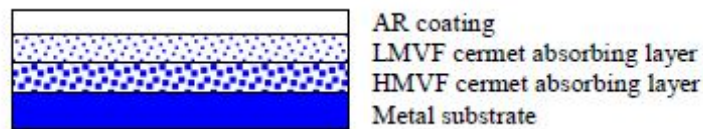


Figura 5.4 Disegno schematico della struttura doppio-cermet.

5.5 Superficie texturing

Il texturing della superficie è una tecnica comune per ottenere la selettività spettrale con l'intrappolamento ottico della luce solare. La superficie incisa appare ruvida e nonostante sembri riflettere assorbe la luce solare. L'emissanza può essere sistemata modificando la microstruttura del coating con trattamento di irradiazione di ioni. La superficie di un materiale può mostrare proprietà selettive se ha una rugosità adatta, perché le proprietà di selettività dipendono dal rapporto tra le deviazioni medio alte e la distanza auto correlata alla lunghezza d'onda. Se propriamente orientati i materiali incisi possono migliorare l'assorbimento e l'emissività di un materiale spettralmente selettivo.

5.6 Rivestimenti trasmettitori-solari selettivi su un assorbitore tipo corpo nero

I rivestimenti trasmettitori-solari selettivi su un assorbitore tipo corpo nero possono essere pesantemente drogati (ad esempio con $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{In}_2\text{SO}_3:\text{Sn}$, e $\text{ZnO}:\text{Al}$) sopra ad un assorbitore con una durata estesa. Su di alcuni collettori piatti si è usato uno smalto nero come materiale assorbitore. Un semiconduttore drogato potrebbe essere utile con trasmettitori-solari selettivi per alte temperature.

Capitolo 6

Gamma di temperature per Materiali Assorbitori

Per le applicazioni CSP la superficie spettralmente selettiva potrebbe essere termicamente stabile a 400°C, idealmente in aria, ed ha un'assorbanza solare maggiore di 0.95 e emittanza termica minore di 0.15 a 400°C. I rivestimenti assorbitori a per temperature medie sono riassunti nella Tabella 6.1 ed i rivestimenti per temperature alte nella Tabella 6.2. i risultati ottenuti sono in funzione dei α/ϵ , dove l'emittanza è solitamente riportata a 100°C [$\alpha/\epsilon(100^\circ\text{C})$]. In pratica, la misura dell'emittanza fatti da uno strumento Gier-Dunkle sono misurati a temperatura ambiente e un filtro è utilizzato per simularle misure a 100°C. comunque l'emittanza può essere misurata a varie temperature.

Le temperature di emittanza citate per 100°C o meno, sono più indicative della capacità termica dello strumento utilizzato per misurare l'emittanza piuttosto che la stabilità termica dell'assorbitore. I valori dell'emittanza a 100°C sono citati nella Tabella 6.1 e nella Tabella 6.2.

I valori dell'emittanza ad alta temperatura sono differenziati fra calcolati e misurati.

Tabella 6.1 Superfici selettive per temperature medie

Rank	Material	Substrate	Fabrication	Absorptance α	Emissance ϵ (100°C)	Stability (°C)		Commercial Product
						Vacuum	Air	
2	TSSS ¹	Al	Paint	0.92	<0.015	<135		Solariselect
2	PbS	Al	Evaporation Pyrolysis	0.93-0.99	0.21-0.10		200	
2	NiCrO _x	SS ² Cu/ Polyamide	Sputtering	0.8 0.92-0.93	0.14 0.06	<200 <200		
2	Colored SS	SS	Chemical conv.	0.62-0.93	0.1	<200		SEL, INCO
2	Black nickel NiS-ZnS	Steel Ni coated steel	Electrodeposition	0.88-0.96	0.03-0.10	<200		Maxorb
3	Ni-Sn	Cu	Electrodeposition /Sol-gel	0.92-0.98	0.08-0.25	300		Black Crystal
3	Graphitic films α -C:H /Cr α -C:H	Cu	MF-pulsed	0.92	0.025	250		
		Al	PVD/PECVD	0.876	0.061	250		
3	Ge in silicon Si binder PbS	Cu or SS	Paint	0.91	0.7	300		
				0.83	0.7			
				0.96	0.7			
3	Ag dielectric	Al	Biomimetic sol-gel			300		
3	Black copper BiCu-Cu ₂ O-Cu	Cu	Electrodeposition	0.97-0.98	0.02	370	250	
3	Black chrome Cr-Cr ₂ O ₃	Ni-Cu Cu steel	Electrodeposition	0.97	0.09	400	350	MTI ChromeCoat Energie Solaire
3	Mo/ Cr ₂ O ₃			0.95	<0.30		425	
3	TiN _x O _y	Cu	ARE	0.92	0.06	400		Thermomax
2	CuFeMnO ₂ /silica	Glass, Si	Sol-gel	0.6	-0.29-0.39			
1	Cr, Fe, Mo, SS, Ta, Ti, W silicides	Bulk Cu Sputtered Cu	DC reactive sputtering	0.76-0.82	0.02-0.3	400	250	
				0.81-0.86				
1	Cr, Fe, Mo, SS, Ta, Ti, W carbides	Bulk Cu Sputtered Cu	DC reactive sputtering	0.76-0.81	0.02	400	250	
				0.84-0.90				
3	Ni-NiO _x	Al	reactive sputtering	0.96	0.10	300		Sunstrip
3	Ni pigmented Al ₂ O ₃	Al	Anodization	0.85-0.97	0.08-0.21	300-400		TeknoTerm Energi Showa

Rank =Should material be investigated for CSP applications 1= Yes, 2=No, 3=Maybe

TSSS¹= Thickness-sensitive spectrally selective

SS²=stainless steel

6.1. Superfici selettive per temperature medie ($100^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$)

6.1.a. Tandem semiconduttore-metallo

I semiconduttori di solfuro di piombo (PbS) sono stati preparati sull'alluminio per vari processi. La superficie di PbS è stabile a temperatura ambiente ed ha una buona adesione. Lo spessore ottimale di PbS per raggiungere un'interferenza distruttiva alla massima lunghezza d'onda solare fornisce $\alpha/\varepsilon(100^{\circ}\text{C})=0.93-0.99/0.21-0.038$. I test mostrano che il PbS evaporato sull'alluminio è stabile se sottovuoto per una vasta gamma di temperature inclusa quella di esercizio di 300°C . L'uso di un PbS poroso e di un coating AR coatings può ridurre ulteriormente la riflettanza. Con condizioni stabili solo fra la temperatura ambiente e 300°C , il PbS non può essere utilizzato per le applicazioni CSP.

6.1.b Coating di composto metallo-dielettrico

6.1.b.1 Conversione chimica

6.1.b.1.1. L'acciaio inossidabile è colorato dalla formazione di un film sottile quando viene immerso in una soluzione acida di cromo o di zolfo. La colorazione blu ha la maggiore selettività [$\alpha/\varepsilon(100^{\circ}\text{C})=0.90/0.10$] per l'acciaio inossidabile convertito chimicamente con blu, oro, rosso, verde e grigio. Anche con l'aggiunzione di uno strato aggiuntivo di Mylar, lacquer, Cr_2O_3 , Si_3N_4 , e vetro, l'assorbimento solare diminuisce dopo i 200°C . L'acciaio nero prodotto con la stessa metodologia con $\alpha/\varepsilon(100^{\circ}\text{C})=0.90/0.23$ è stabile per 7000 h a 200°C . A causa della stabilità solo a basse temperature, l'acciaio colorato o annerito non può essere utilizzato per le applicazioni CSP.

6.1.b.1.2. Il nickel nero (NiS-ZnS) è formato dall'elettrodeposizione di nickel su di un substrato di metallo, in presenza di zinco e solfuri. Gruppi differenti hanno modificato il bagno di elettrodeposizione e il processo per produrre un coating dove $\alpha/\varepsilon(100^{\circ}\text{C})=0.88-0.96/0.03-0.10$ per $T < 200^{\circ}\text{C}$. Il nickel nero si degrada in ambienti umidi e se esposto a temperatura di 200°C e quindi anch'esso non va bene per le applicazioni CSP. Mason e Brendel hanno riscontrato che introducendo una microruvidità topologica in Maxorb, hanno aumentato l'assorbimento solare $\alpha/\varepsilon(100^{\circ}\text{C})=0.97/0.08$ del loro nickel nero. Il Maxorb ha passato i test nelle seguenti condizioni: 7 giorni a 50°C e 90% umidità relativa, e 200 cicli termici fra -50°C e 100°C . Il Black Crystal™ o Black Forest™, è una lega metallica di Ni-Sn non-ossidato adoperato come coating selettore solare su di uno strato di rame. Più o meno tutti i selettori solari

di nickel nero contengono ossidi di nickel. La sua alta assorbanza solare, $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.92-0.98/0.08-0.25$ con la stabilità termica oltre i 300°C , è il risultato della morfologia micro superficiale che intrappola il sole. Questo rivestimento è prodotto combinando due processi: l'elettrodeposizione della lega metallica microcristallografica e applicando un cappotto di sol-gel. Questo processo, contemplando una operazione in soluzione, ha il problema di contenere acqua nella suddetta. In pratica il materiale sotto l'esercizio a temperature date dalla concentrazione solare, si ossida in aria. Nel tubo sottovuoto questo materiale rilascia quindi dei gas che a diminuire il sottovuoto producendo perdite per cessione di calore. È quindi ovvio che il nickel nero non è adatto per il sistema in tubi sottovuoto.

6.1.b.1.3. la superficie selettiva in rame nero textured (BICu-Cu₂O:Cu) prodotta con trattamenti termici del rame [il substrato di rame viene messo in un bagno di HNO₃, seguito da un'ossidazione in un bagno alcalino (K₂S₂O₈)], ha un $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.97-0.98/0.02$. Il rame nero è termicamente stabile a $T < 250^\circ\text{C}$ in condizioni ambiente e $< 370^\circ\text{C}$ se sottovuoto. Il rame nero ha dei buoni ultravioletti (UV), umidità, e stabilità ambientale per 600 h in aria fino a $\sim 230^\circ\text{C}$ - 250°C . Il texturing di una superficie selettiva aumenta l'assorbanza solare e l'emittanza, e aumenta la stabilità termica solo se sottovuoto (fino a $T < 350^\circ\text{C}$). L'aumento dell'area superficiale della superficie emittente con un trattamento ion-beam può migliorare l'emittanza. Comunque la stabilità termica di questo materiale è al di sotto dei 400°C quindi non va bene per il CSP.

6.1.b.1.4. Il cromo nero (Cr-Cr₂O₃), un cermet elettrodepositato Cr-Cr₂O₃ su un substrato di Ni, Fe, Cu, acciaio inossidabile, ha un $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.97/0.09$ per temperature $< 300^\circ\text{C}$. Il cromo nero è commercialmente prodotto dalla MTI su una base Ni-plated Cu negli sStati Uniti, dalla ChromeCoat Danese su rame, e su acciaio inossidabile dalla Energie Solaire in Svizzera. Tutti questi tre materiali hanno passato la flat-plate IEA Task X service lifetime e il criterio di performance. I ricercatori hanno riscontrato che uno strato di Ni fra il substrato e il coating di cromo nero, dà maggiore stabilità oltre i 400°C . L'ossidazione dei cristalli metallici di Cr e la loro crescita in densità è la principale causa di degrado per questi coating selettivi. Ad alte temperature, la diffusione del Ni dal substrato contribuisce alla degradazione ottica.

Quando la concentrazione di Cr⁺³ è stata ridotta nel bagno classico per il cromo nero, è stato riscontrato nei provini da laboratorio una stabilità in aria per 3908 h a 350°C e per 670 h a 400°C . La riflettenza dopo l'esposizione a 350°C in aria, è approssimativamente equivalente a quella successiva all'esposizione a 400°C in un ambiente sottovuoto. I trattamenti termici hanno stabilito che il cromo nero fallisce otticamente a 500°C - 600°C dopo 1 h in sia in aria che sottovuoto e il coating fallisce meccanicamente staccandosi dal substrato a 600°C in aria. Son

possibili dei miglioramenti con l'aggiunta di una superficie AR e se lo strato metallico è usato all'interferenza per agire come riflettore IR al posto di un substrato di Cu o Al, perché il Cu e l'Al si diffondono dal substrato alle temperature a cui opera il CSP. Lo strato di selettore solare in cromo nero può essere modificato aggiungendo in miscela del Molibdeno, fino al 20% del contenuto di cromo. L'assorbanza è stabile per una proporzione di Mo/Cr pari al 0.6% al valore di 0.95 per 146 h fino a 425°C in aria. Questi processi sono fatti in soluzione, e come nel caso precedente possono rilasciare gas nell'intercapedine facendo diminuire il sottovuoto causando perdite per trasferimento termico.

6.1.b.1.5. La superficie selettiva formata da nickel stabile (Ni)-pigmentato con un cermet di allumina (Al_2O_3) su substrati di alluminio predisposto per collettori piani ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.85\text{-}0.97/0.08\text{-}0.21$ per $300^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$, ed è prodotto dalla Teckno Energi in Svezia e dalla Showa in Giappone. Sono composti da una anodizzazione fosforica anodica di I cui pori sono impregnati con Ni, ma altri metalli come V, Cr, Co, Cu, Mo, Ag, Si, e W possono essere usati. Un cermet cobalto-pigmentato Al_2O_3 è stabile fino a 400°C in aria ed ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.92/0.28$, benché la sua emittanza si maggiore del massimo desiderato di 0.15. comunque il cermet anodizzato Si- Al_2O_3 non va bene per gli assorbitori solari selettivi perché non c'è nessuno spessore che possa garantire una buona assorbanza solare, mentre si ha sempre una bassa emittanza termica. Lo strato arrotolato di alluminio TeknoTerm rolled-aluminum ha scanalature pronunciate; le scanalature sono evidenti sulla superficie del rivestimento. Lo spessore degli strati piani di allumina è cruciale per l'angolo di assorbanza solare, questo non è il caso per gli strati base di nickel-pigmentato. Son stati fatti molti studi cinetici sulle barre di alluminio che rimangono dopo la rimozione di allumina per incisione per determinare la dimensione ottimale delle barrette, ma i risultati non son mai stati usati per migliorie dei prodotti in commercio. La durata delle superfici selettive è accorciata dall'esposizione alle alte temperature, dall'umidità e dall'inquinamento atmosferico per esempio dal diossido di zolfo. Questo coating selettivo è anche sensibile alle abrasioni. L'aggiunta di un coating meccanico trasparente reduce la degradazione per abrasioni, alte temperature, ed attacchi chimici. L'aggiunta di depositi pirolitici di fluoro o ossido di stagno con antimonio drogato ($\text{SnO}_2\text{:F}$ or $\text{SnO}_2\text{:Sb}$) migliora le performance del coating. I campioni di $\text{SiO}_2\text{/SnO}_2\text{:F/Ni-Al}_2\text{O}_3$ hanno un $\alpha=0.94$ e $\varepsilon=0.15$ e non mostrano degradazioni nelle proprietà con temperature fino a 300°C per 24 h. I campioni di $\text{SnO}_2\text{:Sb/Ni-Al}_2\text{O}_3$ hanno un $\alpha=0.92$ e $\varepsilon=0.21$ e resistono alle temperature di 450°C per 2 h. un ossido di alluminio nickel-pigmentato con una struttura a doppio strato ha un grande angolo potenziato di assorbanza solare grazie agli effetti dati dalle interferenze dei film sottili, e funziona meglio del coating graded-index nickel/ossido di

nickel. Benché gli studi cinetici siano stati fatti fino a 500°C per tempi da 1 a 500 h mostrando stabilità nelle particelle di nickel, per colpa della diffusione di alluminio dal substrato di Al, alle temperature di esercizio alte del CSP il nickel stabile (Ni)-pigmentato con un cermet di allumina (Al₂O₃) su substrati di alluminio non va bene per questo tipo di operazioni.

6.1.b.2. Coating verniciati

6.1.b.2.1. La vernice coating Thickness-sensitive spectrally selective (TSSS) è un'alternativa per le applicazioni a basse temperature dei coating selettivi. Le vernici coating chiamate Solariselect[®] sono spettralmente sensibili $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.92/0.38$ quando si applicano su substrati di alluminio dello spessore di 2-3 μm . Due prodotti per collettori piani e basse temperature sono stati messi in commercio recentemente: Solarect-Z[™] sviluppato dal National Institute of Chemistry in Ljubljana, Slovenia e la vernice SolkoteHI/SORB-II[™] venduto dalla SOLEC (Solar Energy Corporation), USA. Sono disponibili diverse tipologie di vernici con diverse concentrazioni volumetriche di pigmenti (pigment-to-volume concentration, PVC) con concentrazioni dal 27% al 39% di pigmenti di FeMnCuO_x e resine phenoxy. L'ottimizzazione delle proprietà ottiche data dalla verniciatura TSSS per coating [$\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C}) \geq 0.92 / < 0.015$] è stata ottenuta aggiungendo biossido di silicio e silano (SiH₄) in una frazione PVC del 35%. Questa vernice è stabile fino a 135°C, ma lo strato inizia a gasificare a 220°C. Una formula più costosa di vernice può migliorare la stabilità. Senza addurre migliorie alla stabilità, le vernici TSSS non vanno bene per applicazioni concentrate.

6.1.b.2.2. Una vernice a semiconduttore-pigmentato, formata da piccole particelle di Ge, Si, o PbS mischiati con un agglomerante di silicone ad alta temperatura, è stata progettata per assorbitori a basso costo. L'agglomerante di silicone è stabile in aria fino a 350°C per al massimo 12 h, ed è stato usato per vernici emissive fino a >1000°C. nonostante l'angolo di incidenza normale, l'assorbanza solare di questa vernice è molto alta [$\alpha(\text{PbS})=0.96$, $\alpha(\text{Ge})=0.91$, $\alpha(\text{Si})=0.83$], la totale emittanza emisferica della vernice è maggiore di 0.70 dalla temperatura ambiente a 300°C grazie all'emittanza dell'agglomerante di silicone. L'emittanza dell'agglomerante in questione è troppo alta e non adatta al CSP.

6.1.b.2.3. Le "polveri spinel" e i film CuFeMnO₄ sono preparati con un processo sol-gel da acetato di Mn e Fe- con cloruro di Cu. Per i film in silice di CuFeMnO₄, 3-aminopropyl-triethoxysilane (3-APTES) e tetraethoxysilane (TEOS) sono stati usati in proporzione molare 1:1 (Mn:Cu:Fe):silice. I film sono stati depositati con dip-coating e invecchiati termicamente a 500°C. Il risultante coating (Mn:Cu:Fe)/3-APTES ha una struttura composita di Cu_{1.4}Mn_{1.64} spinel

ed uno strato inferiore amorfo di SiO_2 . la concentrazione di Fe varia da una quantità bassa ($\text{Mn:Fe}=2.6:1$) ad una alta di Mn/Fe ($\text{Mn:Fe}=1.5:1$). La composizione dei grani superiori corrisponde ad un rapporto quasi stechiometrico 3:3:1 dei (Mn:Cu:Fe) precursori. Il film ha $\alpha/\epsilon(100^\circ\text{C}) \approx 0.6/0.29-0.39$, dove α è troppo bassa e ϵ troppo alta. Questo è causato da differenze di spessore nel film. Lo strato assorbitore del spinel film (200 nm) è troppo sottile rispetto allo strato amorfo sottostante di SiO_2 (800 nm). Usando il TEOS ed un catalizzatore di base differente (NH_3)_{aq} aumenta l' α (>0.93), ma l'emittanza termica è troppo alta comunque a causa della grande presenza di particelle sferiche di SiO_2 (400-420 nm). Questi film non vanno bene per i coating solari selettivi, ma sostituendo l' SiO_2 ad alta emittanza con uno strato trasmettitore di IR (cioè non emettitore) ZrO_2 , TiO_2 , o CeO_2 si potrebbero migliorare le proprietà e rendere questa tipologia di coating adatta al CSP.

6.1.b.3. Cermet Depositati

6.1.b.3.1. Il NiCrO_x reattivo sputterato su un substrato di acciaio inossidabile ha riflettanza vicina allo zero a $0.8 \mu\text{m}$ ed un alta riflettanza negli infrarossi. Il substrato di acciaio NiCrO_x ha $\alpha/\epsilon(60^\circ\text{C})=0.8/0.14$. una superficie selettiva sputterata di Ni-Cr su un depositato di rame su poliammidi ha $\alpha/\epsilon(60^\circ\text{C})=0.92-0.93/0.06$ ed un uso stabile fino a 200°C . In condizioni generiche, le costruzioni organiche non hanno la stabilità termica desiderata. Il NiCrO_x va giusto bene per operazioni a basse temperature.

6.1.b.3.2. I coating selettivi possono essere fatti di ricoperture di film spray grafitici con una $\alpha=0.80-0.90$ e $\epsilon=0.5-0.6$ come il diamond-like carbon (DLC), a carbonio vitreo, o come la graffite bulk. Un idrogenato di carbonio amorfo durable (a-C:H)/Cr si di un substrato di rame è stato prodotto su scala industriale per le medie frequenze (MF) con una tecnologia plasma pulsante con $\alpha/\epsilon(100^\circ\text{C})=0.92/0.025$ è ha passato i requisiti per le applicazioni a bassa temperatura della IEA Task X. È stata prodotta una superficie ottica selettiva con coating di tungsteno, cromo e titanio, contenente un film C:H su un substrato di alluminio combinando PVD e le deposizioni di vapore chimico migliorate dal plasma (PECVD). Anche se lo spessore dello strato e la stechiometria non son stati migliorati, i valori sperimentali sono promettenti, con un' $\alpha/\epsilon(100^\circ\text{C})=0.876/0.061$. Gli studi di invecchiamento accelerato in aria a 220°C e 250°C passano i criteri di performance, e il tempo di esercizio è previsto essere di più di 25 anni per i collettori piani; comunque, la stabilità di temperatura di questo materiale è troppo bassa, quindi per il programma CSP non va bene.

6.1.b.3.3. un film di argento dielettrico è stato preparato in un composto di depositi sol-gel con tecniche biomimetiche, dove la forma batterica *Pseudomonas stutzeri* AG259 è usata come precursore. La forma batterica, che è originariamente isolata che era originariamente isolata dalla miniera d'argento, accumula argento in una parete cellulare. I film sottili vengono depositati su di uno strato di alluminio. Il film è stato stabilizzato e le sue proprietà ottiche corrette con trattamenti termici fra 300°-400°C. il coating risultante è duro e resistente a graffi metallici con un coltello. La matrice del materiale può essere considerate come un carbone idrogenato amorfo (a-C:H) drogato con altre cellule organiche, principalmente fosforo, zolfo, calcio, potassio e cloro. Le celle batteriche incubate con ioni Au^{3+} precipitano facilmente con nanoparticelle di oro. Precipitati *Bacillus subtilis* 168 precipita nanoparticelle d'oro che possono essere trasformate in oro cristallino ottaedrale contenenti zolfo e fosforo. Un fungo acid-loving della specie *Vericillium* cresciuto in HAuCl_4 può ridurre il AuCl_4 a 20-nm-di diametro le particelle d'oro all'interno e sulla superficie. Il cambiamento da batteri a funghi ha il vantaggio di un processo più semplice e manipolare, alti livelli di produzione, e la possibilità di coprire una grande superficie. La tecnologia dei materiali biomimetici è agli esordi e presenta ottime aspettative, però non è molto pratica perché non contempla lavori a breve termine. Prima che si possano adoperare assorbitori di questo genere deve essere fatto ancora molto lavoro.

6.1.b.3.4. Gli assorbitori con del cermet TiN_xO_y depositato attraverso activated reactive evaporation (ARE) su un substrato di rame, sono utilizzabili per sopra i 200°C senza concentrazione ed hanno un'emittanza di 0. misurata a 300°C. Il $\text{SiO}_2/\text{TiN}_x\text{O}_y/\text{Cu}$ ha $\alpha/\epsilon(100^\circ\text{C})=0.94/0.044$ ed è stabile sottovuoto fino a 400°C. Questi coating sono stabili in elevati sottovuoto, ma degradano (soprattutto nell'emittanza) velocemente quando sono esposti all'aria. Dopo l'esame dei meccanismi di degradazione, sono stati fatti dei miglioramenti nell' $\alpha/\epsilon(100^\circ\text{C})=0.94/0.08-0.12$ scambiando il Cu con l'Al ed aggiungendo uno strato AR di SiO_2 , ma la costruzione richiede ancora delle migliorie. Il substrato di rame generalmente implica applicazioni su superfici piane ed il rame non è adatto alle alte temperature delle applicazioni. L'ossidazione del rame è l'ultimo stage di 4 passaggi. Primo, il film di TiN_xO_y strutturalmente solo e chimicamente cambiato da TiN e TiO senza interagire col substrato. Secondo, il TiN e il TiO ossidano in forma cristallina rutilo TiO_2 e il rame diventa mobile irrugosendo l'interfaccia film riflettente. Terzo, il substrato-film quasi-liquido cresce attraverso i pori formando nella regione dell'interfaccia e ossida sulla superficie del film. Questo distrugge le proprietà selettive e la stabilità meccanica del film. Il quarto ed ultimo step è la ricostruzione della stabilità chimica amorfa di ossidi di titanio e di ossidi di rame cristallino con crateri di 1- μm ubicati nei pori che si sono formati precedentemente. Comunque la

formazione di ossido di rame è operativo solo a temperature elevate; nel range operative di 350°C, la superficie più calda è ricca di nitrogeno, e non ricca di ossigeno, come detto nelle vecchie letterature, e gli ioni di Ti sono progressivamente rimpiazzati dal Cu diffuso dal substrato. Il Thermomax™, un cermet TiN_xO_y commerciale posto su un substrato di rame, è prodotto da una compagnia tedesca chiamata TiNOx. Il Thermomax ha un $\alpha/\varepsilon(100^\circ C)=0.92/0.06$ per temperature fino a 400°C sottovuoto ed una vita di 30 anni. La ion-assisted deposition (IAD) è stata anche usata per formare una superficie selettiva densa ed uniforme di TiN_xO_y . Le performance del cermet TiN_xO_y sono migliorabili, con l'aggiunta di una ricopertura AR ed uno strato metallico IR, al posto del substrato di Cu o Al.

6.1.b.3.5. Le superfici selettive ottenute da carburi metallici e silicati sono stabili alle alte temperature grazie alla loro natura refrattaria e bassa pressione di vapore. Il cromo, il ferro, il molibdeno, l'acciaio inossidabile, il tallio, il titanio, il silicato di tungsteno, ed i carburi sono sputterati reattivamente a corrente continua (DC) su del rame bulk evaporato. A temperatura ambiente si è osservata per i silicati su granelli di rame un'assorbanza solare di 0.76-0.82 ed un'emittanza termica di 0.02-0. Sul rame sputterato, α aumenta a 0.81-0.86 perché alcuni coating di rame hanno riflettanza minore dei substrati di rame bulk. Il silicato di acciaio inossidabile e di titanio ha delle buone qualità ottiche ($\alpha=0.87$ e $\varepsilon=0.045$) essendo l'acciaio inossidabile su Ni evaporato. Similmente, i carburi sul rame bulk ha $\alpha=0.76-0.81$ e $\varepsilon=0.02$, e su rame sputterato, $\alpha=0.84-0.90$ e $\varepsilon=0.035-0.06$. il carburo di molibdeno sul metallo bulk -sputterato ha le proprietà ottiche maggiori ($\alpha=0.90$ and $\varepsilon=0.035$). Il film di carburo di titanio Titanium è particolarmente instabile e cambia apparentemente se tenuto qualche giorno a temperature ambiente. Comunque, liberando nitrogeno durante i primi minuti di sputtering migliora l'adesione, lo scorrimento, e le proprietà di usura del carburo di titanio. I film con resistività di 0.1Ω cm hanno le proprietà migliori per poter essere assorbitori solari. I film sul rame sputterato mostra diversi effetti d'invecchiamento. Non è stato riscosso alcun deterioramento dopo 250 h a 250°C e 400°C in aria per i film su rame bulk, dato che i film su rame sputterato iniziano a deteriorare leggermente a 250°C. L'assorbanza solare possono essere aumentate, facendo una pila multistrato di metallo puro e film di carburo metallico. È stata osservata in questo caso un'assorbanza solare di 0.89-0.93 ed un'emittanza termica di 0.03-0.04 a temperature ambiente, ma una pila è leggermente meno stabile ad elevate temperature, a causa dell'interdiffusione fra gli strati. Le fette ed i carburi sono d'interesse delle applicazioni CSP, specialmente con l'aggiunta di strati AR per aumentare α e con uno strato termostabile riflettivo al posto dello strato di rame per aumentare la durata.

6.1.b.3.6. Il Sunstrip è un graded cermet di NiO_x prodotto in Svezia tramite uno sputtering magneto-reattivo, con uno strato riflettente di Ni ed uno strato AR, con le seguenti proprietà: $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.96/0.10$ per le applicazioni non concentrate a bassa temperatura. Questo materiale ha passato i criteri di performance e vita utile dei test IEA Tas]. L'assorbitore nickel-ossido di nickel non completa le condizioni per uno strato graded-index, ma con l'aggiunta un coating AR si hanno proprietà ottiche accettabili. Le scanalature nel substrato di nickel-ossido di nickel con coating di allumina, non sono più apparenti dell'alluminio nickel-pigmentato anodizzato ad un angolo di incidenza maggiore di 40° ; quindi l'orientazione delle scanalature potrebbe essere significativa. Questo tipo di cermet va quindi bene per collettori di materiali convenienti per basse temperature, ma la loro durata alle alte temperature dev'essere determinata. Come già dimostrato, i cermet con nickel non hanno una stabilità termica sufficiente per poter essere utilizzati in applicazioni CSP alle alte temperature.

6.2. Superfici selettive per temperature alte ($T > 400^\circ\text{C}$)

6.2.a. Tandem semiconduttore-metallo

Gli assorbitori di tandem semiconduttore-metallo sono stabili alle alte temperature e sono stati prodotti dalla CVD. Il sistema ottico tre-parti è composto da uno strato riflettente, uno assorbitore ed uno antiriflesso. Lo strato riflettente è d'argento, a causa della sua bassa emittanza termica, e l'assorbitore è di silicio. Il substrato di acciaio inossidabile è ricoperto da una barriera sottile di Cr_2O_3 per resistere agli stress termici ciclici e per evitare la diffusione fra l'argento ed il substrato. L'argento è depositato e ricoperto da un sottile strato di ossido di cromo. Il film di argento si agglomera a 300°C e oltre, ma con l'aggiunta dello strato di ossido di cromo, l'argento è stabile fino a 825°C in un ambiente di elio prevenendo così la diffusione nello strato assorbitore di silicio. Il silicio è depositato tramite una silane pyrolysis a 640°C , che è seguita da una ricopertura con un antiriflesso di Si_3N_4 . Non sono stati riscontrati deterioramenti nelle proprietà ottiche dopo l'esposizione a 650°C sottovuoto per 20 h e 200 cicli da temperatura ambiente a 500°C . Per questa costruzione, l'assorbanza teorica massima si ha a 427°C ed è di $\alpha=0.91$, con $\varepsilon \leq 0.09$; si possono trovare anche valori più alti di assorbanza, ma di contro si avrebbero ε troppo alte. Sono stati suggeriti dei miglioramenti con l'aggiunta di germanio per aumentare l'assorbanza solare. Le migliori performance sono state calcolate per $0.5\text{-}\mu\text{m}$ Ge e $2.0\text{-}\mu\text{m}$ Si con uno strato di Si_3N_4 AR ottenendo $\alpha=0.890$, $\varepsilon_C(300^\circ\text{C})=0.0389$, e $\varepsilon_C(500^\circ\text{C})=0.0545$. Un assorbitore selettore solare di $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{a-Si}/\text{Al}$ che utilizza boro-drogato silicio amorfo con $\alpha=0.79\text{-}0.81$ e $\varepsilon_C(100^\circ\text{C})=0.12\text{-}0.16$ dovrebbe essere stabile fino a 400°C in aria. I tandem assorbitori sono stati fatti anche con boro amorfo o leghe amorfe di boro e silicio, boro e germanio, e boro e molibdeno con assorbanza solare fra l'87% ed il 94% ed una temperatura d'esercizio fra i 100°C ed i 500°C . Gli assorbitori tandem con silicio, germanio e boro con uno strato AR potrebbero essere d'interesse per gli assorbitori CSP.

6.2.b. Multistrato

6.2.b.1. Lo sputtering magneto DC di SnO_x , Cr, CrO_x , ossidi di acciaio inossidabile, film di AlN_x su specchi metallici, SS, e forme vitree multilayer spectral selective absorbers (MSSA) sono descritte nella Tabella 3. Il film è stato ricotto a 500°C in aria e quindi dovrebbe essere stabile fino a 500°C . Il film di AlN_x ha le migliori proprietà solari selettive dei MSSA considerati; visto che il

processo non è stato ottimizzato, saranno necessari miglioramenti con uno strato AR.

L'ossido di stagno (SnO_2) è un selettore solare eccellente, è in grado di proteggere e di funzionare come strato AR a causa della sua durezza e inerzia. L'elevata riflettanza solare è ottenuta sotto i $1.1 \mu\text{m}$ e la bassa riflettanza solare oltre i $1.1 \mu\text{m}$. Il $\text{SnO}_x\text{:F}$ è abbastanza flessibile perchè la profondità minima attorno al bordo plasma è accordabile. La selettività spettrale dipende principalmente dalle condizioni di preparazione, drogatura e spessore del film. È stato fatto un riflettore spettrale selettivo tramite spray pyrolysis, con un processo economico e semplice, tramite pyrolytically depositing di fluoro drogato e ossido di stagno ($\text{SnO}_x\text{:F}$) sopra ad un substrato riscaldato ed anodizzato di alluminio ($380^\circ\text{-}450^\circ\text{C}$). per aumentare le proprietà selettive solari, si potrebbe rimpiazzare l'alluminio anodizzato con uno strato metallico di argento. La sostituzione con l'argento è comunque necessaria per le applicazioni alle alte temperature, perché l'argento si agglomera a temperature di 300°C e oltre. In più, i coating assorbitori solari compositi dove lo strato di vetro è ricoperto tramite spray con ossido di stagno antimonio-drogato, ossido di iodio stagno-drogato, o ossido di ferro seguito da un secondo strato di ossido di stagno antimonio-drogato, ossido di stagno fluoro-drogato, o ossido di indio stagno-drogato, mostrano un assorbanza di al massimo 0.85 ed un emittanza inferiore a 0.2 nel range delle radiazioni solari fra 0.2 e 2μ . Nonostante le ricerche su questi assorbitori solari siano preliminari, e la stabilità termica vada certificata, si può comunque asserire per quanto detto, che vanno bene per le applicazioni CSP.

Tabella 6.3 Superfici selettive multistrato

Multilayer Film	Absorptance	Emittance (100°C)
Cr-CrO _x	0.88	0.20
Al-CrO _x -Cr ₂ O ₃	0.83	0.13
Al-AlN _x -AlN	0.97	0.10
Ag-Sn _x O _x -SnO ₂	0.90	0.26
Stainless-steel oxides	0.90	0.26

6.2.b.2. I coating selettivi di ossido di rame (CuO) sono utilizzati per i collettori piani, spruzzandovi sopra una soluzione diluita di nitrato rameico su di un foglio di alluminio riscaldato e convertito per riscaldamento sopra i 170°C in ossido rameico nero con $\alpha/\epsilon(80^\circ\text{C})=0.93/0.11$. Dei dischi di argento, nickel e platino, sono altamente lucidati e galvanizzati con uno strato sottile di CuO e ossido di cobalto (Co_3O_4). Uno strato sottile di CuO ($2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}$) su argento lucidato da un'assorbanza del 76% con un emittanza del 11% circa; su nickel lucidato,

$\alpha/\varepsilon(164^\circ\text{C})=0.81/0.17$. Oltre i 600°C per al massimo 3 h in aria, l'argento cristallizzato, e oltre 800°C , la lega di rame e platino. Di contro, sul platino, il CuO ha un'eccellente stabilità a 600°C in aria, ma il rame si lega anche del platino oltre gli 800°C . lavori più recenti coinvolgono la galvanizzazione del CuO su SS e un substrato di Cu da usarsi in collettori lineari concentrati riflettenti Fresnel. Le proprietà ottiche sono $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.91/0.18$. I coating selettivi devono essere stabili fino a 400°C , con un'adesione eccellente al substrato; ma questo è stato testato solamente a $\sim 250^\circ\text{C}$ in aria. Il coating selettivo CuO è promettente per il suo scopo solo se ne venisse riscontrata la stabilità termica a 400°C . Le migliorie delle proprietà termiche di questo tipo di coating Cu/CuO sono state eseguite con l'aggiunta di altri elementi. I materiali sono stati depositi tramite la tecnica economica del spin-coating o spruzzando soluzioni resinate metallo-organiche sul substrato e asciugando e calcinando il substrato fra i 400°C e gli 800°C . le soluzioni resinate sono state prodotte trattando un acido organico di mercaptano col sale metallico desiderato o combinazione di Sali metallici; risultando legato negli atomi di metallo a solfuri o ad ossigeno, che è legato al carbonio. La parte organica è completamente bruciata dando fuoco al film di resina, lasciando un film metallico, un ossido di metallo, o cermet. Un coating multistrato fatto da: uno strato assorbitore composto da 55%-65% Ag, 34.3%-44.7% CuO, e 0.3%-0.7% di ossido di rodio (Rh_2O_3); uno strato diffusivo (fra lo strato assorbitore e il substrato) di ossido di cerio (CeO_2); ossido e un substrato metallico o vitreo, mostra alta assorbanza, bassa emittanza, e resistenza alla degradazione fra temperature di 300°C e 600°C . Film come questi mantengono la loro assorbanza di 0.9 e la loro emittanza termica di 0.1 per 2000 h a 500°C in aria. Cambiando il coating selettore solare con uno strato assorbitore composto da 50%-75% Ag, 9%-49.9% CuO, e 0.1%-1% Rh/ Rh_2O_3 , con 0%-15% Pt; un interstrato di Ag o Ag/Pt (fra lo strato assorbitore e il substrato); e un substrato metallico o vitreo; ed infine uno strato AR di CeO_2 per migliorare la resistenza alla degradazione. Il coating ha un range operative utile dai 300°C ai 600°C ed è stato testato a 700°C in aria per 2845 h. un coating soale-selettivo fatto di 15%-35% CuO, 5%-15% ossido di cobalto (CoO), e 60%-75% di ossido di manganese (Mn_2O_3) oltre un substrato coperto di Pt di acciaio inossidabile ha delle migliori proprietà con i valori dell'assorbanza fra lo 0.88 e il 0.92 e un'emittanza di 0.06-0.12. sono resistenti alle degradazioni fino a 700°C per 700 h in aria ed hanno un range operativo utile dai 300°C ai 600°C . Il CuO e particolarmente, i composti metallo-organici di (cioè, Ag/CuO/ Rh_2O_3 , Ag/Pt/CuO/Rh/ Rh_2O_3 , e CuO/ CoO / Mn_2O_3) su un substrato di acciaio inossidabile coperto di Pt si promettono economici, adatti alle alte temperature ed adatti alle applicazioni concentrate.

6.2.b.3. I coating di boruri metallici refrattari VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , LaB_6 , e WSi_2 , TiSi_2 vengono depositati con uno sputtering magnetico con DC. Il coating in questione ha buone proprietà antiabrasive e chimiche e un controllo termico solare alle alte temperature. La temperatura di fusione per il bulk NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 , e LaB_6 è di 3040° , 3040° , 3230° , e 2720°C , rispettivamente, ed è vicina a 2300°C per i silicati. La riflettenza dei coating a $10.6\ \mu\text{m}$ è di 0.90 o maggiore, ad eccezione del TaB_2 , che ha la riflettenza minore a 0.86.

È stato progettato un coating termicamente controllato a sei strati, dove i criteri di progetto prevedono $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C}) < 0.3 / > 0.3$, con la maggiore riflettenza possibile pari a $10.6\ \mu\text{m}$. Il coating è stato costruito con uno strato base di ZrN e uno strato superiore di $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

È stato progettato un coating assorbitore multistrato che assorbe molto ed emette negli infrarossi con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C}) = 0.99/0.95-0.97$ ($8-12\ \mu\text{m}$) e $0.95-0.97$ ($3-5\ \mu\text{m}$). Questo coating è stato progettato per applicazioni spaziali ed ha un'emittenza troppo alta; ma grazie alla sua alta temperatura di fusione questo materiale potrebbe essere interessante per le applicazioni CSP. L'aggiunta di un coating selettivo altamente drogato (tipo, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{In}_2\text{SO}_3:\text{Sn}$, e $\text{ZnO}:\text{Al}$), potrebbe essere una buona soluzione per ridurre l'emittenza.

Un film di bulk ZrB_2 preparato dal CVD è un selettore solare con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C}) = 0.67-0.77/0.08-0.09$. Il ZrB_2 si ossida lentamente a 400°C in aria, e richiede un coating protettivo alle alte temperature. Il coating AR composto da Si_3N_4 AR aumenta l'assorbanza solare a $0.88-0.93$ mentre aumenta l'emittenza solo a 100°C da 0.08 a 0.10 . Gli studi fatti con invecchiamento alle temperature di 400°C e 500°C in aria, mostrano che il coating di $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrB}_2$ è stabile fino a $1000\ \text{h}$. Gli studi d'invecchiamento in aria a 600°C mostrano un lieve incremento nell'emittenza dopo le $300\ \text{h}$ a causa dell'ossidazione del Si_3N_4 . Il CVD ZrB_2 è un selettore solare per le alte temperature stabile, che con uno strato AR può essere usato per le applicazioni CSP.

6.2.c. Composti metallo-dielettrici

6.2.c.1. Strato cermet singolo

6.2.c.1.1. I cermet selezionati di Ni, Co, Mo, W, Pt- Al_2O_3 sono stabili sottovuoto per applicazioni da 350°C a 800°C , a seconda del materiale utilizzato. Gli studi di ottimizzazione per i film di cermet sputterati $650\text{-}\text{Å}$ -thick $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ su acciaio inossidabile molibdeno-coperto nickel-plated con un coating AR $780\text{-}\text{Å}$ -thick SiO_2 AR risultano inizialmente con $\alpha=0.94$ e $\varepsilon=0.07$. I film di $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ sono stabili in aria fino a 350°C - 400°C , a seconda del substrato. Con l'aggiunta di un coating AR SiO_2 AR il film è stabile fino a 500°C sottovuoto.

Con l'esperienza degli impianti Solar Energy Generating Systems (SEGS) si è potuta analizzare l'affidabilità e la durata in esercizio dei collettori parabolici a tubi ricevitori su heat collection element (HCE) che sono le questioni più importanti per il futuro di queste tipologie d'impianto. Al momento la Solel Solar Systems, una Srl Israeliana, produce l'unico HCE in commercio. Il progetto HCE usa un ricevitore sottovuoto fabbricato in acciaio inossidabile ricoperto da un coating, un vetro Pyrex[®] ricoperto da uno strato AR, ed una guarnizione fra vetro e metallo. Il cermet solare Mo-Al₂O₃ depositato tramite uno sputtering piano a frequenze radio (RF) ha buone proprietà ottiche $\alpha/\varepsilon_M(350^\circ\text{C})=0.96/0.16$ per $350^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ sottovuoto. Un coating Al₂O₃-Mo-Al₂O₃ (AMA) su di un substrato di Mo con $\alpha/\varepsilon_C(500^\circ\text{C})=0.85/0.11$ resistiti a 500 h a 920°C sottovuoto. Alla temperatura di circa ~900°C, l'AMA sopra ad un substrato di acciaio inossidabile Mo-coperto si rompe a causa della diffusione di Fe e Cr dall'acciaio. Mentre il coating di cermet Mo-Al₂O₃ ha dimostrato buone proprietà in HCE sottovuoto, mostrando durata limitata solo se esposto all'aria alle temperature d'esercizio dalla parabola. Quando il tubo che garantisce il sottovuoto è compromesso, dopo l'esposizione all'aria a temperature sopra i 300°C, il cermet di Mo-Al₂O₃ degrada e copre il tubo di vetro con un precipitato bianco opaco che fa sembrare il tubo fluorescente. Questa rapida degradazione ha risvolti sia sui costi operazionale che su quelli di manutenzione (O&M). la mancanza d'aria nella guarnizione fra vetro e metallo sembra essere la prima causa di fallimento nella perdita di sottovuoto esponendo il coating cermet all'ossigeno. La Solel ha sviluppato un nuovo HCE, un tubo ricevitore migliorato chiamato l'Universal Vacuum Collector (UVAC). L'UVAC usa un nuovo multistrato di Al₂O₃-base cermet che non utilizza Mo, migliorato da un coating AR che sembrerebbe avere un'assorbanza del 97%-98% ed emittanza 0.1-0.07 a 400°C, che è stabile in aria con umidità ad alta temperatura quasi senza degradazione dei parametri ottici. Il test delle performance e della durata dei tubi UVAC è ancora in corso.

6.2.c.1.2. Il tungsteno è molto idoneo per i cermet coating selettivi, a causa della sua buona selettività e dell'elevata temperature di fusione. Il CVD, una tecnologia di deposizione a basso costo, è stata usata per produrre film cermet di W-WO_x-Al₂O₃ amorfo. Dopo la ricottura a 800°C per 1 h in idrogeno, il film di W-Al₂O₃ su di un substrato di Cu ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.85/0.04$ per $T=500^\circ\text{C}$. L'emissività spettrale emisferica del platino a 0.9 μm aumenta da 0.21 a 0.26 ± 0.04 fra 900°-1200°. Il cermet RF-sputtered Pt-Al₂O₃ con una composizione uniforme e selezionata di Pt con strati di Al₂O₃ AR e composizione Al₂O₃-Pt-Al₂O₃ è stabile in aria a 600°C con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.90-0.97/0.08$. L'aggiunta di uno strato poroso AR di SiO_x può aumentare l'assorbanza solare al di sopra di questo limite di 0.98. I cermet selezionati con Mo Mo son stati usati per le applicazioni CSP. Rimpiazzando il Ni col Mo con W, Pt, o altri materiali con

alta temperature di fusione, può aumentare la temperatura a cui il cermet può essere adoperato.

6.2.c.1.3. Ci sono molte tecniche di elettrodeposizione usate per preparare il cobalto nero ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$, Co_xO_y) inclusa la deposizione diretta di Co_3O_4 ; depositando Co, metallo e ossidandolo termicamente, chimicamente, o con una combinazione di elettrolisi; e la deposizione spray di cobalto nero. I ricercatori usando processi diversi e combinazione di ossidi di cobalto, hanno riscontrato stabilità in aria per $400^\circ\text{-}650^\circ\text{C}$ da 80-1000 h. In più, galvanizzando Co_3O_4 su argento, è stato riscontrato essere in ottime condizioni dopo 12 h a 900°C in aria, e il Co_3O_4 sul platino mostra l'assenza di leghe o perdita di nerezza dopo 26 h a 1100°C in aria. Il nickel-cobalto nero ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.95/0.10$ ed è meno caro del Co nero, ma ha migliore resistenza alle alte temperature ed alla corrosione rispetto al nickel nero. L'ossido di cobalto sui metalli nobili è stabile in aria per 1005 h a 500°C con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.86\text{-}0.88\text{-}/0.1\text{-}0.2$. L'aggiunta di manganese (Mn) aumenta la riflettenza oltre 1200 nm e riduce l'emittanza termica. Aggiungendo silicio colloidale l'assorbanza termica viene aumentata tra 400 e 800 nm ed aumenta l'emittanza alle basse temperature; ma a 300°C , l'emittanza è la stessa che si ha in assenza di silice. Questo da $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.88\text{-}0.90/0.09\text{-}0.17$ e $\varepsilon_M(300^\circ\text{C})=0.18\text{-}0.29$. Il film protettivo di ossido titanio-stagno viene depositato fototermicamente dando un'assorbanza di 0.94 ed emittanza di 0.34 dopo 100 h di trattamento termico a 400°C . La struttura a cobalto nero è un buon coating selettore assorbitore alle alte temperature (400°C).

6.2.c.1.4. Il molibdeno nero (Mo-MoO_2) è una struttura composta da una matrice di MoO_2 in cui il Mo puro è incluso, dando un $\alpha/\varepsilon_C(500^\circ\text{C})=0.85/0.33$. quando viene passivato con Si_3N_4 , la selettività spettrale cresce a $\alpha/\varepsilon_C(500^\circ\text{C})=0.94/0.30$. Il film è stato testato per 2000 h a 500°C sottovuoto e 1500 h a 350°C in aria, senza deterioramento delle proprietà ottiche. Un film era stato precedentemente passivato con Al_2O_3 o Si_3N_4 ed era stato testato per 160 h a 500°C in aria senza deterioramenti misurabili della riflettenza IR. Sono necessarie ulteriori ricerche, ma il molibdeno nero è un buon candidato per le applicazioni CSP alle alte temperature (500°C).

6.2.c.1.5. I film tungsteno nero (W-WO_x) son stati preparati tramite CVD su diversi substrati dando $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.83/0.15$, dove $\varepsilon_C(300^\circ\text{C})=0.22$ e $\varepsilon_C(500^\circ\text{C})=0.28$. Le proprietà ottiche del tungsteno nero sono strettamente dipendenti dai parametri di deposizione. Comparato al molibdeno, il tungsteno ha una maggiore selettività spettrale e maggiore resistenza all'ossidazione. La decomposizione per sublimazione o la fusione di WO_2 e l'ossidazione intermedia del tungsteno, avviene a temperature oltre 1500°C . La temperature di galvanizzazione del film di tungsteno nero è maggiore della temperature di

esercizio prevista di 500°C. Dagli studi fatti le proprietà selettive sono stabili fino a 800°C. il tungsteno nero, come il molibdeno nero potrebbe essere un buon selettore solare per le alte temperature.

6.2.c.2. Strati cermet multipli

6.2.c.2.1. Una struttura a doppio strato cermet (Figura 15) sviluppata per i coating solari selettivi, ha un'efficienza fototermica maggiore che con un singolo strato di cermet graduato. Un cermet doppio strato Mo-Al₂O₃ depositato tramite co-evaporazione sottovuoto su di un substrato di rame ha un $\alpha/\varepsilon_c(350^\circ\text{C})=0.96/0.08$. È stato studiato uno strato a singolo cermet SS-AlN, W-AlN, o Mo-AlN ed ha eccellenti proprietà ottiche con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.92/0.06-0.10$. Un cermet coating doppio W-AlN e Mo-AlN è stato depositato tramite sputtering reattivo DC. I doppi coating con $\alpha/\varepsilon_c(350^\circ\text{C})=0.92-0.94/0.08-0.10$ per W-AlN e Mo-AlN sono stabili a 500°C sottovuoto per 1 h. Lo sputtering reattivo DC ha una velocità di deposizione maggiore e meno costo d'equipaggiamento rispetto all'RF, ed il doppio strato cermete è più facile da depositare rispetto allo strato graded-cermet. Il cermet doppio strato costa dalle 5 alle 10 volte meno rispetto al coating Solel RF Mo-Al₂O₃. Il film selettore solare doppio-cermet ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.95/0.05$ e $\alpha/\varepsilon_c(350^\circ\text{C})=0.96/0.10$. La TurboSun in Cina ha prodotto nel 1997 3.5 milioni di collettori solari sottovuoto U-shaped all-glass per i collettori in uso a basse temperature e con acqua calda nella loro doppia camera reattiva DC per ricopertura magnetica con sputtering. Questi tubi di vetro doppio cermet SS-AlN sono termicamente stabili fra i 350°C-500°C sottovuoto e costano meno dei tubi Solel. I doppi cermet W/AlN o Mo/AlN sono stati prodotti per poter essere stabili alle alte temperature (più di 500°C), ma vi si possono ancora applicare dei miglioramenti per ottimizzarne le proprietà.

I calcoli di ottimizzazione sono stati per l'appunto fatti utilizzando del MgF₂ che ha un basso indice di riflettanza ed uno strato doppio-AR per migliorarne l'assorbanza. Tramite i calcoli si è riscontrato che un doppio cermet ottimizzato di Al-AlON con MgF₂ e un doppio strato AR di AlON, ha le stesse performance solari con uno strato AR di MgF₂ [$\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.989/0.059$]. L'emittanza termica si può ulteriormente ridurre con l'aggiunta di "ossidi-liberi" di alluminio, rame, argento o platino. I tubi che usano un doppio cermet di W/AlN possono essere utili per le applicazioni CSP.

6.2.c.2.2. Sono stati fatti degli studi di ottimizzazione su dei cermet a Quattro strati AR di V-Al₂O₃, W-Al₂O₃, Cr-Al₂O₃, Co-SiO₂, Cr-SiO₂, e Ni-SiO₂, dove il gradiente composizionale metallico della frazione di volume (VF) varia da 0.5 a 0.8. Indipendentemente dal materiale, il valore 0.7 VF da i risultati migliori, con

$\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.97/0.13-0.05$. Una superficie selettiva di cermet Ni:SiO₂ è stata prodotta in co-sputtering, con VF dal 10%-90% dal sopra (AR) al sotto (strato base) su alluminio e substrati di rame. I film son stati preparati con $\alpha=0.90-0.96$ e $\varepsilon=0.03-0.14$. L'effetto del coating AR è quello di minimizzare l'effetto di interferenza ottica all'interno del film e di aumentare l'assorbanza solare del 4% da 0.92 a 0.96. I film sottili di cermet Cr-SiO su substrato metallico mostrano selettività spettrale. Gli studi di invecchiamento in aria in un range che copre 400°-800°C in un atmosfera di argon per 1000 h (42 giorni) mostrano che la struttura cambia il primo giorno e poi rimane inalterata. La situazione non dovrebbe cambiare nel lungo periodo, perché non son stati notati altri cambiamenti in 40 giorni, anche dopo la ricottura alla temperatura di 800°C. Come la struttura a doppio cermet, pure questa è adatta al CSP, anche se son necessarie ulteriori ricerche per provvedere dei miglioramenti.

6.2.c.3. Materiali usati come cermet o multistrato

6.2.c.3.1. Le leghe termodinamicamente stabili quasicristallo-stampate (cioè film di AlCuFe, AlCuRu, e AlMnPd) possono essere utilizzate come assorbitori selettivi. "I materiali con punto icosaedrico o altri cristalli con simmetrie irrazionali sono detti "quasicristalli"". Le leghe di AlMn prodotte tramite fusione spinning mostrano cinque volte la simmetria rotazionale, che è incompatibile con con la simmetria di transizione dei cristalli. La riflettanza da 300 nm a 20 μm è di 0.6 ed è quasi indipendente dalla lunghezza d'onda per tutti i quasicristalli di ordini stabili icosaedrici. I quasicristalli mostrano elevata stabilità termica e chimica. I quasicristalli non mostrano proprietà selettive ma le pile di film sottili (10-12-nm) mostrano le proprietà desiderate su di superfici altamente riflettenti o all'interno di cermet. I film sottili depositati tramite sputtering di AlCuFe e AlCuFeCr su un film ruvido di rame e silicio sono prodotti come assorbitori. I coating dielettrici AR di allumina e vetro float sono necessari per fornire delle proprietà ottiche adeguate. I film sottili (10-nm) di quasicristallo messi fra uno strato di dielettrico ed un substrato di rame sono annunciati avere $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.91/0.05$. Ad un angolo d'incidenza vicino al normale le proprietà riscontrate sono $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.90/0.025$. L'emittanza vicino al normale è generalmente minore rispetto a quella emisferica.. I film e gli assorbitori Thick-sputtered sul silicio hanno dimostrato un'eccellente stabilità contro l'ossidazione in aria per 450 h a 400°C. La stabilità dell'umidità dipende molto dal materiale. La combinazione AlCuFeCr/vetro float è stabile, ma quella AlCuFe/allumina si distrugge rapidamente. Gli assorbitori cermet prodotti con un fill factor di 0.2-0.4 quasicristalli in una matrice dielettrica di TiO₂, HfO₂, Y₂O₃, e Al₂O₃ da un $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.86-0.92/0.031-0.05$ con $\varepsilon_c(550^\circ\text{C})=0.05-0.12$. I cermet di quasicristalli in una matrice dielettrica di Al₂O₃ (che include

anche TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , e CeO_2) prodotti con tecnica sol-gel dove il liquido è applicato per spraying o spin coating e trattato termicamente in aria da 500° a 600°C hanno proprietà ottiche comparabili. Aggiungendo un film dielettrico con un basso indice di rifrazione (AlF_xO_y) viene aumentata l'assorbanza solare. Il costo dei selettori solari quasicristallini è quello di un film sputterato da metalli elementari, perché il film è sputterato da un target circolare con fette a forma di torta di metalli elementari (Al, Cu, Fe, e Cr) ruotando a 10 Hz. Le fette sono di dimensione appropriata per dare la stechiometria desiderata con l'asse di rotazione centrato nel mezzo. Teoricamente i quasicristalli possono raggiungere un'elevata assorbanza solare (>0.9) ed una bassa emittanza termica (<0.05 at 400°C) con stabilità ad alta temperatura (500°C). Sono necessarie ulteriori ricerche per i cermet ed i film sottili di quasicristalli, ma questi materiali potrebbero comunque essere utilizzabili per le applicazioni CSP.

6.2.c.3.2. Grazie al loro elevato indice di rifrazione e le stabilità notevoli sia meccanica che chimica, i cermet di TiO_2 e ZrO_2 più additivi di metalli nobili come Au e Pd si possono utilizzare come selettori solari. I cermet assorbitori selettivi (33% Au/67% TiO_2) prodotti tramite la tecnica economica sol-gel hanno buone proprietà ottiche di assorbanza fino a 0.85. La durezza termica è stata testata in forno e temperature oltre i 500°C a condizione ambiente senza degradazione delle performance. I cermet sottili di oro/titano e oro/silicio hanno elevata assorbanza solare e bassa emittanza. Sono state fatte prove anche su cermet di rame, platino, argento e palladio ma le proprietà ottiche ottenute non sono quelle desiderabili. I cermet d'oro danno i migliori risultati perché hanno il maggior coefficiente di assorbimento intrinseco. La selettività è migliorata introducendo maggiori contenuti di metallo e effetti di interferenza.

Il cermet Au/MgO depositato tramite RF sputtering su acciaio inossidabile coperto di molibdeno da $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.90-0.93/0.04-0.1$. Tale materiale è stato riscaldato in aria a 400°C per 64 h, e si pensa che possa essere termicamente stabile fino a 400°C , vedendo separatamente la stabilità del MgO e quella dell'Au. Il sistema a coating multistrato consiste nominalmente di un quarto d'onda di spessore di Mo e MgF_2 ($\text{MgF}_2/\text{Mo}/\text{CeO}_2$ su Mo, $\text{MgF}_2/\text{Mo}/\text{MgF}_2/\text{Mo}/\text{MgF}_2$ su Mo, $\text{MgF}_2/\text{CeO}_2/\text{Mo}/\text{MgF}_2/\text{CeO}_2$ su Mo, e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ su Mo) depositato tramite evaporazione electron-beam è stabile fino a 540°C sottovuoto con $\alpha=0.85-0.91$ e $\varepsilon_M(260^\circ\text{C}$ e $538^\circ\text{C})=0.06-0.16$. I cermet o i film multistrato di Au/ MgF_2 o CeO_2 possono essere d'interesse grazie alle performance ed alla stabilità dei film di Mo/ MgF_2 . I risultati iniziali hanno incoraggiato lo sviluppo di un coating sol-gel di TiO_2 , dove l'MnO è stato sostituito col materiale nobile più costoso. Il coating selettore solare con Sn-drogato $\text{In}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ ha $\alpha/\varepsilon_C(121^\circ\text{C})=0.90/0.081$. In aggiunta, i cermet sono stati fatti anche per altre applicazioni con Au o Pt e SiO_2

che può anche essere usato come assorbitore. Nel 1977, un film di coating assorbitore era stato stimato con un costo di \$0.88/ft²; comparato al prezzo attuale del metallo, il prezzo è di circa \$1.63/ft², e analogamente i film contenenti platino costano \$2.55/ft². I cermet selettori solari fatti di Au o Pt e ZrO₂ possono essere di grande interesse visto che lo ZrO₂ ha tre fasi dipendenti dalla temperatura. La fase monoclinica è formata fra la temperatura ambiente ed i 1150°C, quella tetragonale è stabile nel range 1150-2370°C, e la fase cubica è presente a temperature superiori ai 2370°C. Le fasi tetragonale e cubica possono essere stabilizzate a temperatura ambiente con differenti concentrazioni di Y₂O₃, Al₂O₃, CeO₂, ed altri materiali. In generale, i coating d'oro e quelli di platino hanno le caratteristiche per poter operare alle alte temperature ed usando il processo sol-gel si utilizza una tecnica fattibile ed a basso costo.

6.2.c.3.3. I carburi, gli ossidi ed i nitriti metallici di titanio, zirconio e niobio, hanno un alto grado di selettività spettrale. I composti del IV gruppo dei metalli sono rappresentati con la formula generica MC_xO_yN_z, M=Ti, Zr, o Hf, e x + y + z < 2. In questi film di tandem assorbitori-riflettori, dei composti studiati, i composti substechiometrici di TiN_x, ZrN_x, e ZrC_xN_y (su argento) hanno le migliori combinazioni di assorbanza solare e bassa emittanza termica. L'assorbanza e l'emittanza calcolate dalla riflettenza sono riassunte nella Tabella 4. TiN_x e ZrN_x hanno quasi le stesse proprietà, ma per il HfN_x l'assorbanza è minore e l'emittanza maggiore. Lo ZrC è il miglior film di carburo puro. Aggiungendo carbonio in forma di carbonitruro di zirconio (ZrC_xN_y) si aumenta l'assorbanza del 6%. L'ossigeno, sia come subossido (TiO_x e ZrO_x) o sostituito nei nitriti e carbonitrirti (ZrO_xN_y or ZrC_xO_yN_z) aumenta l'emittanza e diminuisce l'assorbanza. Un'eccezione importante è il film d'ossido di Zr con un'assorbanza di 0.93. L'assorbanza solare è aumentata dell'8% rimpiazzando lo strato riflettente di alluminio con un alluminio dendritico ultrafine. L'assorbanza è aumentata anche del 5% grazie all'aggiunta di uno strato AR di AlO_x. I valori dell'assorbanza e dell'emittanza calcolate sono confermati dalle misure ad alta temperatura eseguite su un numero di provini di riflettenza normale e totale emittanza. A seconda del provino, c'è una buona coincidenza sia coi valori a temperatura ambiente che con quelli a 400°-600°C. È stata studiata la stabilità termica di questi tandem di assorbitori-riflettori, e molti di questi assorbitori sono sopravvissuti ad un periodo di riscaldamento di 500 h sottovuoto a temperature fino a 700°C. L'aggiunta di una sottile barriera diffusiva di Al₂O₃ aumenta la stabilità in aria da 125°C a 175°C. La stabilità del film tandem ad alta temperatura sottovuoto è limitata dall'agglomerazione del film riflettente, per l'argento di 350°C. L'uso di strati sottili di Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, o altri ossidi metallici stabilizza l'alluminio e l'argento, inibendo le agglomerazioni ad alta temperatura. Le agglomerazioni sono state inibite fino a 800°C, ma l'argento perde stabilità quando raggiunge

500°C. Le proprietà ottiche selettive del ZrC_xN_y sputterato su dell'acciaio inossidabile coperto di alluminio sono termicamente stabili dalla temperatura ambiente ai 600°C (probabilmente sottovuoto, ma non è specificato). Gli assorbitori selettivi sputterati con struttura $Al_2O_3/ZrC_xN_y/Ag$ hanno delle buone proprietà selettive con $\alpha/\epsilon_C(325^\circ C)=0.91/0.05$ a 700°C sottovuoto e 175°C in aria. Gli assorbitori sputterati $ZrO_x/ZrC_x/Zr$ hanno $\alpha/\epsilon(20^\circ C)=0.90/0.05$ e sono termicamente stabili sottovuoto su substrati di acciaio inossidabile e quarzo fino a 600°C e 800°C rispettivamente. Le leghe tipo "raney nickel" sono preparate con co-sputtering di nickel, zirconio, o molibdeno con alluminio. Dopo l'attaccatura dell'alluminio sul film di $ZrAl_3$ sia avrà una struttura molto fine con assorbanza pari a 0.95 ed un'emittanza calcolata a 327°C di 0.29.

Tabella 6.4 Composizione e proprietà degli assorbitori $MC_xO_yN_z$ selezionati

AR layer	Absorbing layer	Reflective layer	α^1	$\epsilon(327^\circ C)^1$
	ZrO _x	Ag	0.72	0.42
	TiO _x	Ag	0.80	0.067
	CrO _x	Ag	0.74	0.079
	ZrN _x	Ag	0.86	0.039
	TiN _x	Ag	0.80	0.034
AlO _x	TiN _x	Ag	0.94	0.170
	HfN _x	Ag	0.76	0.027
	ZrC	Ag	0.81	0.075
	ZrO _x N _y ²	Ag	0.93	0.071
	ZrC _x N _y	Ag	0.88	0.040
	ZrC _x N _y	Al ³	0.85	0.074
	ZrC _x N _y	Al ³	0.93	0.071
AlO _x	ZrC _x N _y	Ag	0.91	0.048
ZrO _x	ZrC _x N _y	Ag	0.64	0.014
	ZrC _x O _y N _z	Ag	0.66	0.020
	ZrAl ₃ ⁴	Ag	0.97	0.290

¹ Numerical integration from normal reflectance data, AM2

² Sputtered Zr film "oxidized in hot air"

³ Ultra-fine dendritic aluminum

⁴ "Raney"

I metodi per combinare le caratteristiche morfologiche controllate con la selettività intrinseca meritano ulteriori investigazioni. Questo lavoro è stato interrotto nel Settembre del 1976 e non è mai stato ricominciato. Una ricerca recente incorpora le proprietà selettive dei pori e crea un selettore solare a temperatura stabile (400°C) con un volume sottovuoto al 22%-26% depositato tramite evaporazione reattiva di Ti, Zr, e Hf con nitrogeno e ossigeno su substrati di Cu, Mo o Al con uno strato AR di SiO₂. Gli assorbitori solari possono essere prodotti tramite sputtering reattivo di nitriti di zirconio, ittrio,

cerio, torio e europio (cioè, ZrN, YN, CeN, TiN, e EuN), che sono trasparenti agli infrarossi, resistenti alle abrasioni, inerti, molto duri, e stabili a temperature in eccesso di 500°C per lunghi periodi di tempo. Un brevetto recente include cermet di ZrN, TiN, HfN, CrN, o $Ti_xAl_{1-x}N$ in una matrice dielettrica di Al_2O_3 (il brevetto include TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , e CeO_2) fatti con la tecnica sol-gel, dove il liquido è applicato tramite spray o spin coating e trattato termicamente in aria da 500°C a 600°C. In più, si può coprire un substrato con una superficie sottile di ossinitruri metallici (niobio, tantalio, vanadio, zirconio, titanio e molibdeno) tramite un liquame di alogenuro metallico in un liquido volatile e convertendo l'alogenuro metallico in ossido metallico o ossinitruro riscaldando con ossigeno e azoto. Questi materiali hanno alcuni dei più alti punti di fusione presenti in natura, con l'HfC che ha il più elevato punto di fusione a 3316°C. Le proprietà ottiche di questi materiali hanno un altissimo livello di flessibilità, e con ulteriori ricerche, compresa la sostituzione dell'argento con un materiale riflettente più stabile, potranno essere utilizzati per gli assorbitori del programma CSP.

6.2.c.3.4. Il nitruro di titanio (TiN) e il nitruro di titanio e alluminio ($Ti_{1-x}Al_xN$) hanno un'elevata durezza, migliorano la resistenza ad usura, corrosione e ossidazione. Il $Ti_{1-x}Al_xN$ è resistente a corrosione in aria per temperature alte (750°-900°C), dal momento che il TiN ossida a 500°C. L'emittanza nominale del TiN va da 0.40 a 0.14. I film a singolo strato di $Ti_{1-x}Al_xN$ depositati tramite sputtering magnetico reattivo su rame ed alluminio raggiungono $\alpha(100^\circ C)=0.80$, ma il valore dell'emittanza non è riportato. Un'assorbanza elevata può essere raggiunta progettando un assorbitore multistrato posto su di un film di $Ti_{1-x}Al_xN$ combinato con un coating AR, o usando uno strato gradiente. La microstruttura è colonnare, quindi un cermet fatto di pori con il diametro di 30 nm è fattibile. Variando il contenuto di alluminio e azoto cambia la durezza, il colore, le proprietà ottiche la composizione, la microstruttura, la dimensione dei pori e del grano. Questi materiali hanno un alto grado di flessibilità nelle proprietà ottiche e con ulteriori ricerche potranno essere dei pratici assorbitori per il programma CSP.

6.2.c.4. Vernici cermet

6.2.c.4.1. I coating selettori-solari per le alte temperature includono gli ossidi metallici termicamente stabili e misture ferritiche ed hanno un'assorbanza solare maggiore di 0.9 a lunghezza d'onda da 0.35 a 3.0 micron ed un'emittanza solare maggiore di 0.45 a lunghezze d'onda maggiori di 3 micron. Gli ossidi metallici sono generalmente rappresentati come M_bO_c , dove M può essere nickel, cobalto, stronzio e molibdeno e dove b è un numero da 1 a 3 e c un numero da 1 a 4 (per

esempio Co_3O_4). Le ferriti sono ossidi multipli di ossido ferrico rappresentate dalla formula $\text{M}'\text{Fe}_2\text{O}_4$, dove M' è al massimo 1 e come i quattro differenti metalli mono- o di-valenti selezionabili fra nickel, zinco, litio, molibdeno, manganese, cobalto, rame, stronzio, bario, alluminio, gadolinio e ittrio dove il ferro è allo stato +3 di ossidazione. Naturalmente la ferrite include magnetite (Fe_3O_4), ematite (Fe_2O_3), jacobtite ($\text{Fe}+\text{Mn}_3\text{O}_4$), e altro. La ferrite può anche essere prodotta da ossidi metallici e ossidi di ferro (per esempio: $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $2(\text{CoO}\dots\text{Ba})\dots8\text{Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , $(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, e $(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.45}\text{Ni}_{0.175}\text{Zn}_{0.375}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Il coating può essere direttamente depositato tramite un arco plasma o una fiamma spray su di una lega disponibile alle alte temperature o essere diffusa all'interno di un silicato organico, verniciata su di un substrato, e trattata in aria da 200°C a 300°C . L'assorbanza resta maggiore di 0.90 anche dopo un'esposizione per 24 h a 700°C in aria per i coating assorbitori preparati usando silicati commerciali, comunque la stabilità dell'emittanza non è riportata. L'assorbanza resta a 0.95 sotto i 4 micron, oltre ripete il ciclo ad alta temperatura (riscaldato fino a 980°C - 1060°C e raffreddato a temperatura ambiente per 1 h) per una lega nickel-molibdeno ricoperto da una ferrite litio-zinco (avente la composizione $(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$) tramite un sistema a spray arco plasma. È stato calcolato che alla concentrazione solare di 1000, questi coating di ossidi metallici ferritici sono più efficienti dei coating con assorbanza 0.85 e l'emittanza di 0.1 fino 870°C . A 680°C , i coating di ossidi metallici ferritici hanno un guadagno di energia equivalente con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.9/0.1$. Anche alla concentrazione solare di 40, i coating di ossidi metallici ferritici [$\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.9/0.9$] sono più efficienti fino a 257°C di un coating selettivo con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.85/0.1$. Comunque, aumentando l'assorbanza fino a 0.9 con emittanza 0.1, il coating è più efficiente del 6% rispetto ai coating di ossidi metallici ferritici a 260°C . La stabilità ad alta temperatura e i calcoli sulla concentrazione solare rendono questi coating adatti per il programma CSP. In aggiunta, utilizzando i coating trasmettitori solari selettivi per migliorare l'emittanza potrebbe essere utile.

6.2.c.4.2. I cermet e le vernici possono essere fatti da particolati solidi di allumina ferro-drogata sferoidale, Masterbeads,[®] prodotta dalla Norton Chemical Company, che ha buone proprietà ottiche di assorbanza oltre lo spettro di insolazione solare e favorisce le proprietà meccaniche e termiche fino a 1000°C . Sono state valutate diverse alternative di solidi particolati, inclusi Al_2O_3 , SiC , TiO_2 , ZrO_2 , e SiO_2 , per essere utilizzati in ricevitori centrali fatti di particolati solidi, dove una tenda di particolati free-falling nella cavità assorbe l'energia solare. Solo un particolato incontra i criteri necessari. Questo è il Masterbeads[®] con un'assorbanza del 93%, fatto dell'86% di allumina, 2%-4% silicio, 6%-8% ossidi di ferro, e 4%-5% titanio formato in particelle di bauxite semisferica tramite il processo Norton. Analogamente alla vernice (cioè,

particelle di FeMnCuO_x nella vernice TSSS, Ge, Si, o PbS in fasci di silicio ad alta temperatura, e spinelli di polvere CuFeMnO_4 in un film di silicio), distribuendo i particolati solidi di Masterbeads[®] in uno strato trasmettitore IR (cioè non-emettitore ZrO_2 , TiO_2 , o CeO_2), la vernice Masterbeads[®] può essere sviluppata.

Recentemente, una sfera di silicio con una grande distribuzione di particelle, e porosità uniforme e dimensione controllata è stata prodotta con un processo sol-gel usando un processo brevettato di drying multistadio sviluppato dai ricercatori della Shell. Nonostante questi processi siano stati sviluppati per altri obiettivi, possono essere un metodo economico per produrre particelle solide per una vernice assorbente a particelle solide. Un altro metodo produce dei gusci solidi con lo spazio sferico interno che può essere usato per la vernice a particelle solide. Un polimero con grandi proprietà di assorbimento d'acqua viene gonfiato con acqua ed è portato in contatto con polvere per formare uno strato di polvere su tutta la superficie delle particelle di polimero gonfiato. Questa particella è poi asciugata ed incendiata. La polvere può essere di argilla, metallo e suoi ossidi, carburi, nitriti, boruri, dove il materiale è scelto in base alle sue proprietà solari selettive e termiche. I polimeri coperti con polvere di ZrO_2 o AlN con i loro rispettivi miscugli di sinterizzati sono scaldati a 1650°C e 1820°C , rispettivamente. La sfera risultante ha una grande durezza e resistenza alle alte temperature (maggiore di quelle a cui vengono scaldati).

Le proprietà di assorbimento solare possono essere date da un cermet fatto con dei pigmenti di base luminosa a scaglie (bright flake-based metal BFM). Il BFM comprende una sezione interna a scaglie con rigidità sostanziale data da forza monoassiale di compressione maggiore della corrispondente forza a trazione monoassiale. La parte interna è fatta di uno strato riflettente centrale (40 to 150 nm) ed uno strato di supporto dielettrico (10 to 100 nm) sul lato opposto di quello riflettente. Una varietà di strati outer-coating può essere formata attorno alla sezione centrale a scaglie, come uno strato dielettrico ed assorbente con spessore dipendente dalle desiderate caratteristiche ottiche del pigmento. Il metodo per produrre i pigmenti tipo-scaglia (flake-type) è stato migliorato con un metodo ad alto volume di produzione che è più economico, duraturo ed efficiente del metodo precedente. Un BFM flake-cermet può essere progettato dove sia la matrice flake che quella ceramica sono scelte per le loro proprietà selettive e ad alta temperatura. Le nanoparticelle o i nanogusci possono essere fatti per assorbire o riflettere ad una specifica lunghezza d'onda e spettro infrarossi. Le particelle sono omogenee in dimensione e comprendono strati interni non-conduttori che sono circondati da uno strato esterno che conduce elettricità. La lunghezza d'onda di massima assorbenza o scattering è determinata dalla quantità di strati non-conduttori rispetto ai gusci conduttori esterni. Le particelle sono sinterizzate da un unico metodo a soluzione di fase che

unisce l'insieme di atomi conduttori, ioni, o molecole allo strato non-conduttore attraverso molecole lineari.

Questo passaggio può essere seguito dalla crescita del metallo sull'insieme per formare un guscio conduttore coerente che incapsuli il cuore. Una mistura di questa composizione di nano particelle può essere fatta nei cermet o nella vernice per assorbire o riflettere la luce attraverso lo spettro.

Non è presente in letteratura, ad eccezione delle citazioni sui brevetti, che questo tipo di coating sia stato messo in pratica; ma a seconda del materiale su cui vengono applicati e le proprietà delle particelle solide e lo strato legante, i BFM-cermet, o i grappoli di nano gusci, possono essere utilizzati per le applicazioni ad alta temperatura CSP. In più, la "vernice" di particelle solide può essere coperta con un coating trasmettitore solare selettivo, per produrre un coating assorbitore a da lta temperature per il programma CSP.

6.2.c.4.3. Una vernice nera di silicone refrattario Pyromark® series 2500, prodotta dalla Tempil Division della Big Three Industries, è stata utilizzata recentemente per un veicolo di ritorno da un programma spaziale e su pannelli ricevitori a Solar One in Barstow, CA. La vernice ha un'elevata assorbanza solare ed emittanza $\alpha/\varepsilon_M(1000^\circ\text{C})=0.97/0.9$. Un coating spruzzato che è stato vetrificato a 540°C è capace di raggiungere temperature fino a 1371°C . L'assorbanza solare se deteriora nel tempo, se la temperatura di vetrificazione è sotto i 540°C . Visto che la vernice non è selettiva solare, coprire la vernice con un coating trasmettitore solare come un semiconduttore pesantemente drogato (ad esempio, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{In}_2\text{SO}_3:\text{Sn}$, e $\text{ZnO}:\text{Al}$) può essere utile per produrre coating assorbitori ad alta temperatura appropriati per le applicazioni CSP.

6.2.d. La superficie selettiva solare di tipo texturing con una microstruttura aghiforme, dendritica, o porosa è mostrata per le superfici a singolo-materiale sulla stessa scala della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questa selettività geometrica non è molto sensibile agli effetti severi dell'ambiente circostante, ma la superficie può essere danneggiata per abrasione. Una disposizione densa di whiskers a W ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.98/>0.26$ per $T\approx 550^\circ\text{C}$. I metalli sputter-etched, dove il titanio è usato come materiale seme, danno una buona selettività. Il rame textured è adatto per le alte temperature solo in tubi sottovuoto, e tende all'alluminio texture fallito a causa del provino surriscaldato. L'acciaio inossidabile textured ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.93\pm 0.02/0.22\pm 0.02$ per $T>440^\circ\text{C}$, $\varepsilon_C(400^\circ\text{C})=0.24\pm 0.02$. Il nickel textured è meno stabile, con $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.92\pm 0.02/0.09\pm 0.02$ per $T<300^\circ\text{C}$. Il nickel levigato è stabile in aria fino a 440°C , ma il nickel textured ossida quando riscaldato in aria a 350°C . Il cromo textured ha $\alpha/\varepsilon(100^\circ\text{C})=0.80-0.90/0.10-0.30$ per $T<500^\circ\text{C}$. L'ossidazione in aria ad alta temperatura causa un aumento di α e ε a causa della

formazione di ossido di cromo. Altri metalli sono stabili in aria ad alta temperatura ($>600^{\circ}\text{C}$) incluso il molibdeno, rodio, platino, tungsteno, carburo di niobio e oro. Gli ossidi di nickel e cobalto sono stati osservati essere stabili in aria oltre gli 800°C . Il silicio amorfo, il germanio, e GaAs sono stati trattati con perossido d'idrogeno o con ioni reattivi o attacco sputtering per produrre superfici selettive altamente assorbenti. La microstruttura irruvidita può essere protetta dalle abrasioni tramite un coating protettivo come il sol-gel coating. Una serie di brevetti hanno prodotto dei composti selettivi per coating dalla microstruttura organica e in modo densamente discreto inorganica. Nell'invenzione, il metallo o il semiconduttore inorganico dendritico o i whiskers (con un diametro da 1 a 5000 nm) sono incapsulati in un polimero, e successivamente la struttura composta è spellata dal substrato. Questo ha il vantaggio di fornire protezione alla microstruttura, ma lo svantaggio di diminuire il range di temperatura a quello del polimero selezionato, quindi questo tipo di coating è inutilizzabile per le applicazioni CSP. Una superficie di un singolo materiale può mostrare proprietà selettive se ha la rugosità adatta; comunque la protezione dalle abrasioni è da prendere in esame. Generalmente i coating selettivi a singolo materiale vanno bene per le applicazioni CSP. In più è importante considerare la rugosità della superficie quando si progettano le proprietà selettive solari di un materiale.

Capitolo 7

Conclusioni riguardanti l'analisi ottica

Son state sviluppate molte superfici in grado di operare a temperature al di sopra dei 400°C.

I cermet Al_2O_3 Ni-pigmentato, Ni-NiO_x graduato, Mo nero graduato o W- Al_2O_3 e il doppio SS-AlN, sono disponibili in commercio, ma molti non adempiono alle richieste del programma CSP. Per le applicazioni del programma CSP parabolico, la selettività spettrale deve essere stabile fino a 500°C, preferibilmente in aria, e deve avere un'assorbanza di 0.950-0.98 ed un'emittanza termica di 0.1 a 400°C. I cermet ad alta temperatura ed i cermet multistrato hanno la probabilità di raggiungere questi obiettivi. Usando metalli e dielettrici stabili alle alte temperature (per esempio, W, Au, Pd, Pt, ZrO₂, MgO, MnO, SnO_x:F, AlN, AlON, CeO₂, o TiO₂), incorporando strati AR multipli e un coating cermet multiplo con l'appropriato texturing, i materiali possono essere migliorati o avvicinarsi alle richieste delle conche paraboliche. Molti materiali hanno le proprietà ottiche adatte e possono avere un esercizio duraturo a 500°C. molte delle ricerche sviluppate non son mai state applicate all'utilizzo industriale per diverse ragioni. Generalmente, è facile fare operazioni di ricopertura su superfici piane in laboratorio, ma lo stesso coating su superfici tubolari a volte non è adatto.

Con ulteriori ricerche i cermet multistrato ed a strati multipli di quasi cristalli;; ZrB₂; ZrC_xN_y; Ti_{1-x}Al_xN; CuO composti metallo-organici; Cr-SiO, MnO, Au o Pt-TiO₂, ZrO₂, MgF₂ o MgO cermets; e "Black Co, Mo, e W" hanno i requisiti potenziali per poter essere utilizzati come superfici selettive ad alta temperatura ed essere adatti alle applicazioni CSP. In più, i coating assorbitori fatti di particelle solide, M_bO_c+ M'Fe₂O₄, BFM, e nano gusci possono essere d'interesse. I coating selettori solari fatti con strati cermet multipli di quasicristalli, o ossidi di zirconio e titanio e nitruri che incorporano superfici texturing e strati multipli AR sono adatti per incontrare le caratteristiche ottiche e di durata richieste dal CSP. Come primo step, può essere fatta la modellazione ottica delle superfici potenziali per alte temperature per identificare e selezionare lo spessore del coating e la composizione dei candidati più promettenti. Il candidato (o i candidati) più promettente deve essere costruito e testato. La capacità deve essere costruita per permettere la selettività spettrale del coating per essere esposto e misurato alla temperatura e condizioni d'esercizio per un lungo periodo di tempo per determinar la durata e la stabilità termica del materiale. In aggiunta, deve essere sviluppato un criterio per le superfici selettive ad alta temperatura per le applicazioni concentrate.

Capitolo 8

Ottimizzazione dei metodi di preparazione dei provini per l'analisi al SEM

8.1 Introduzione

Ora che è stata conclusa la nostra ricerca di dati riguardanti l'analisi delle caratteristiche ottiche delle superfici selettive, il nostro obiettivo è quello di preparare dei provini che possano essere analizzati al SEM (scanning electron microscope) e nei quali si possano esaminare, per mezzo di questo microscopio, le caratteristiche del sottilissimo strato di coating (di 0,1 o 0,2 μm) che riveste la superficie dei tubi in acciaio per un impianto a collettori parabolici lineari.

L'analisi non può essere eseguita al microscopio ottico, perché l'ingrandimento ottenibile con quest'ultimo non permette di mettere a fuoco zone di pochi micron.

Il nostro obiettivo è quindi quello di ottimizzare il metodo per preparare i provini in modo che possano essere sottoposti alle analisi SEM.

8.2 Il SEM

L'immagine fornita da un microscopio elettronico viene formata in un tubo a raggi catodici e sincronizzato con un fascio di particelle cariche, soprattutto elettroni, che operano una scansione sulla superficie dell'oggetto. Lo schema dell'apparato è rappresentato in Figura 8.1

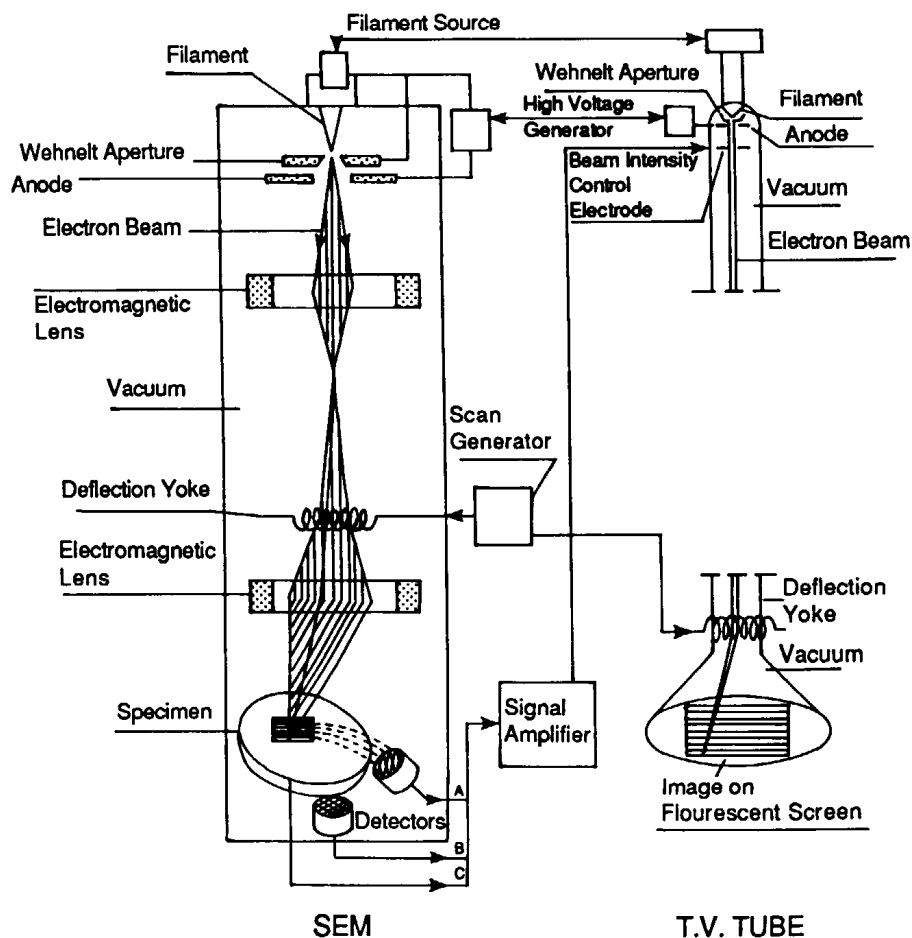


Figura 8.1 Rappresentazione schematica di un SEM

Gli elettroni vengono generati da una sorgente che emette particelle cariche per effetto termoionico e che è costituita in generale da un filamento di tungsteno o esaboruro di lantanio. Gli elettroni vengono accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0.3 e 30 kV. Quindi un sistema di lenti elettromagnetiche fornisce nel piano del campione un'immagine rimpicciolita della sorgente. Gli elettroni passano nel sistema di scansione dove sono deflessi da campi magnetici che permettono una scansione della superficie del campione.

Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo permettendo così di visualizzare l'immagine.

Gli elettroni del fascio incidente, primari, danno luogo a vari effetti, quali l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi, che costituiscono due dei segnali più comunemente usati, raggi X e radiazione nelle regioni UV, visibile e IR (figura 8.2).

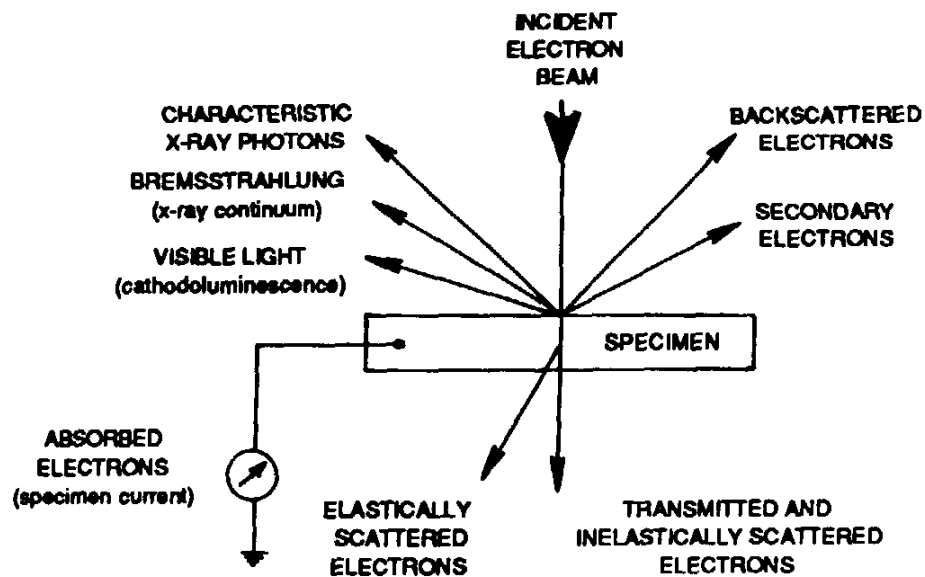


Figura 8.2: Tipi di segnale generati dall'interazione tra elettrone e campione

Per l'osservazione di un campione, è necessario creare il vuoto all'interno del microscopio ($P = 10^{-4} / 10^{-5}$ mbar) in modo da ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas.

La risoluzione spaziale ottenibile in immagini da elettroni retrodiffusi (back-scattered) è inferiore a quella ottenibile con gli elettroni secondari. Tuttavia le immagini da elettroni retrodiffusi consentono di ottenere il cosiddetto contrasto di fase, cioè la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione.

La forma del volume di emissione degli elettroni retrodiffusi dipende a parità di energia degli elettroni incidenti e dal numero atomico medio del campione. Questo fatto viene impiegato soprattutto nell'analisi di materiali compositi dove la diversità di numero atomico viene visualizzata con diverse tonalità di grigio: i campioni e le regioni dei campioni emettono tanto maggiormente elettroni retrodiffusi quanto maggiore è il loro numero atomico medio e perciò appaiono più chiare nelle immagini.

Lo schema della sezione del volume di formazione delle radiazioni prodotte dall'interazione tra elettroni e materia è mostrata in figura 8.3.

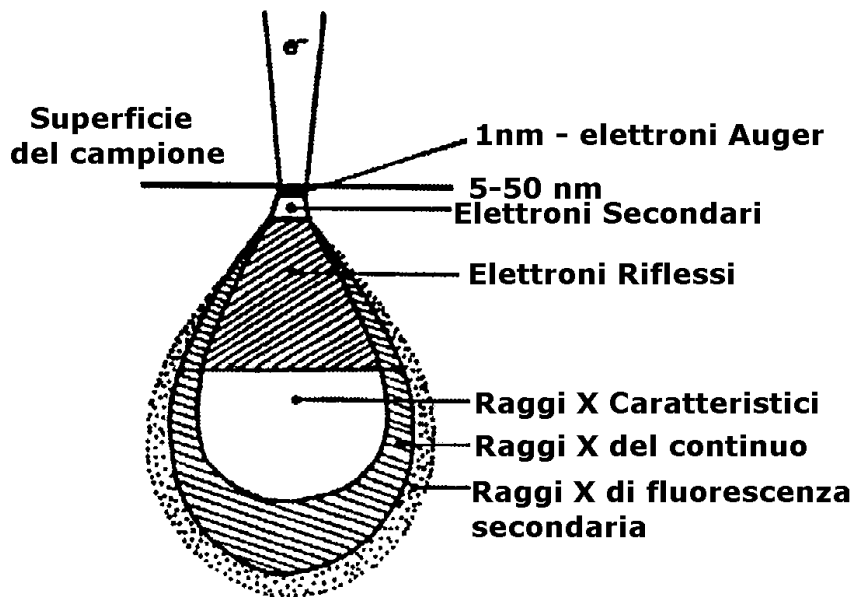


Figura 8.3 Sezione del volume di formazione delle varie radiazioni prodotte dall'interazione tra elettroni e materia

8.2.1 Caratteristiche tecniche del SEM

Le caratteristiche tecniche del SEM che è stato usato nelle nostre analisi, ovvero un Carl Zeiss EVO 50, sono le seguenti:

Risoluzione	2.0nm a 30kV (SE with LaB6 option)
Voltaggio di Accelerazione	Da 0.2 a 30 kV
Ingrandimento	Da 5X a 1,000,000X
Campo di vista	6 mm alla "Analytical Working Distance" (AWD)
Analisi ai raggi X	8.5 mm AWD and 35° take-off angle
Available Detectors	SE in HV - Everhart-Thornley SE in VPSE BSD in all modes - quadrant semiconductor diode
Dimensioni della camera	365 mm X 255 mm
5 assi motorizzati	X = 100 mm (+50mm, -50mm) Y = 125 mm (+65 mm, - 60 mm) Z = 55 mm (35 mm motorizzato) T = 0° - 90° R = 360° (continuo) Stage controllato per mezzo di mouse o di un joystick opzionale e pannello di controllo

Image Processing	Risoluzione: più di 3072 x 2304 pixel. Acquisizione del segnale tramite integrazioni e medie
Image Display	Monitor singolo flicker-free XVGA con l'immagine SEM mostrata a 1024 x 768 pixel
Sistema di Controllo	Smart-SEM con Windows, operante con mouse, tastiera e pannello di controllo opzionale.
Catodo	In tungsteno

L'ingrandimento è dato dal rapporto tra lunghezza del display e lunghezza dell'area sottoposta a scansione.

La risoluzione di un microscopio a scansione, è la minima distanza tra due particolari di un'immagine che possono essere distintamente osservati, dipende da vari fattori quali la lunghezza d'onda della radiazione usata per l'osservazione, poiché due oggetti distanti tra loro meno di una lunghezza d'onda si comportano, a tutti gli effetti, come un unico centro di diffusione.

La risoluzione di un SEM è limitata a 200 Angstrom.

La profondità di campo, minima e massima distanza di focalizzazione, è notevole per il SEM. La profondità di campo può essere migliorata riducendo la divergenza del fascio (operando, ad esempio, sulle dimensioni dell'apertura finale).



Figura 8.4 Carl Zeiss EVO 50

8.2.2 Analisi chimica qualitativa e quantitativa

Nel SEM è possibile usare uno o più degli 8 tipi diversi di segnale indicati in tabella 8.1.

Tabella 8.1: Tipi di radiazioni, segnali e relative informazioni nel SEM

Radiation	Signal	Location	Information
Emission	Secondary electrons	Within 5 μm of surface	Topography of surface
Reflection	Backscattered electrons	Within 1 or 2 μm of surface	Nature of specimen
Transmission	Transmitted electrons	Thin foils and films	Thickness and composition
Absorption	Specimen current	Through specimen	Complementary to preceding information
Beam induction	Current in external circuit	Within specimen	Semiconductors
Cathodoluminescence	Photons of selected wavelength	Light	Various phases in a specimen
X rays	Selected wavelengths of X rays	Kinds of atoms	Spectrochemical analysis
Auger	Auger electrons, selected wavelengths	Auger electrons	Chemical elements present

Una fonte di notevoli informazioni è rappresentata dai raggi X, fotoni di radiazione elettromagnetica ad alta energia e bassa lunghezza d'onda. Nell'analisi microscopica della spettrometria a raggi X si possono impiegare uno spettrometro a lunghezza d'onda (WDS), o uno spettrometro a dispersione di energia (EDXS). Nell'analisi del SEM si usa comunemente lo spettrometro a dispersione di energia.

Quando un fascio di elettroni con energia sufficiente incide su un solido, gli elettroni interagiscono con gli elettroni degli atomi eccitandoli a livelli con energie più alte. La diseccitazione degli elettroni causa l'emissione dei raggi X. I raggi X possono essere emessi generando un background continuo di raggi X (Brehmstrahlung) e un salto di livello atomico che dà lo spettro caratteristico dei raggi X, tipico degli elementi presenti sul campione esaminato. La lunghezza d'onda dei raggi X caratteristici ha un'energia pari alla differenza tra lo stato iniziale e finale dell'atomo: le lunghezze d'onda dei raggi X caratteristici di una certa specie chimica sono legate ad un livello di energia discreto (E).

La figura 8.5 indica le fasi che portano all'emissione dei raggi X.

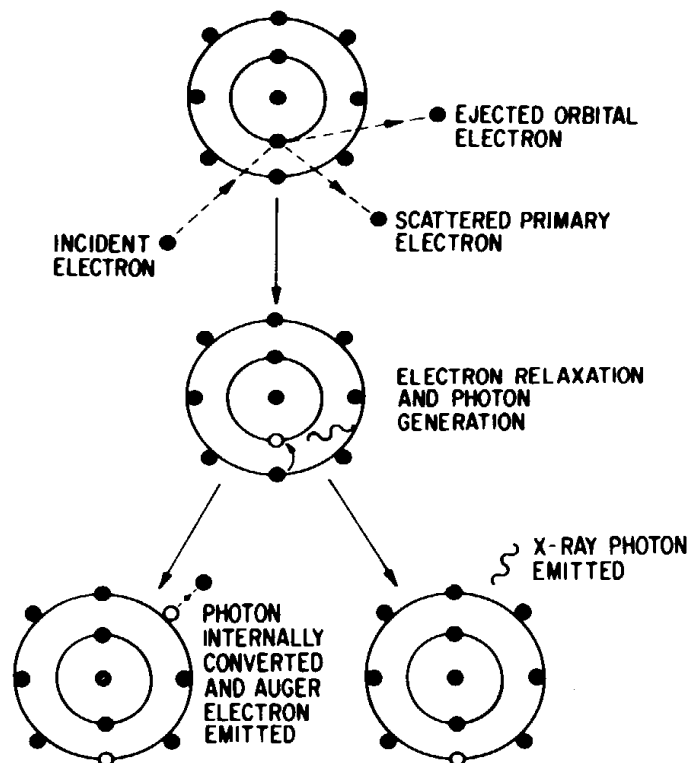


Figura 8.5: Eccitazione dell'elettrone che manifesta raggi X caratteristici o elettroni Augers.

Esaminando quindi i raggi X caratteristici si può risalire agli elementi presenti ottenendo un'analisi chimica qualitativa.

Il rivelatore è costituito da un monocristallo di Si drogato con Litio al quale viene trasferita l'energia dei fotoni X (da cui la denominazione di spettroscopia X a dispersione di energia EDXS).

Questa tecnica presenta tra i vantaggi quello di non essere distruttiva: il campione, infatti, non viene modificato nel corso dell'analisi, ma viene in parte alterato solo durante la preparazione che richiede alcuni accorgimenti.

La prima richiesta è che il campione sia stabile quando è portato alla bassa pressione presente all'interno del microscopio. Per questo sostanze contenenti fasi volatili devono essere preventivamente essiccate o degassate.

Il secondo e più importante requisito è la conducibilità elettrica del campione: per renderlo conduttivo si può deporre uno strato sottile conduttivo sulla superficie nel modo più uniforme possibile.

I materiali usati per questa deposizione sono l'oro e il carbonio. L'oro che viene "sputterato" ha però la controindicazione che non può essere sottoposto ad analisi EDXS, poiché le sue linee caratteristiche rischiano di sovrapporsi con quelle degli elementi effettivamente presenti nel campione.

8.3 Ottimizzazione dei metodi di preparazione dei provini per le analisi al SEM

Son state analizzate delle lastre di rame (campioni per l'ottimizzazione del metodo) con uno strato di coating depositato e da queste lastre abbiamo dovuto studiare e ottimizzare il sistema per ottenere dei provini in cui si potesse osservare correttamente lo strato di coating al SEM.

8.3.1 Coating in sezione

I primi provini son stati ottenuti tagliando con un microtomo(Figure 8.6 a ed 8.6 b) delle lamine di circa un centimetro per 2 partendo dalle lastre in nostra dotazione dei materiali 7 e 17.



Figura 8.6 a Microtomo



Figura 8.6 b Disco tagliente del microtomo

I pezzi così ottenuti son stati poi piegati a “V” ed inseriti sia a freddo che a caldo all'interno di cilindri di resina per mezzo di una pressa rappresentata in Figura 8.7.



Figura 8.7 Pressa

Una volta inglobata la lamina all'interno della resina le superfici dei provini sono state levigate con carte abrasive e panni diamantati. Nella seguente fotografia è rappresentato uno dei provini risultanti dalle operazioni appena descritte.



Figura 8.8 Provino risultante

Per poter essere analizzati al SEM questi provini sono stati ricoperti da un sottile strato d'oro tramite Sputtering.

Lo Sputtering viene eseguito sottovuoto e viene fatto inserendo il materiale di rivestimento nella camera a vuoto come catodo sotto forma di piastra metallica. Dopo che la camera è stata svuotata, viene introdotto il gas di processo (argon per il suo elevato peso atomico).

Si applica un alto voltaggio e si immette il gas.

Gli ioni positivi di argon subiscono il processo di accelerazione sul catodo negativo ed in seguito espellono gli atomi della piastra metallica (materiale evaporante), che successivamente scendono sui substrati già presenti nella camera e li condensano.

L'impatto degli atomi sul materiale evaporante producono "Sputtering", come risultato dell'accelerazione data dalla subentrante particella.

A differenza di molte altre tecniche di deposizione sottovuoto, non c'è fusione di materiale, quindi tutti i metalli e leghe possono essere depositati con una alta efficienza ed un alto controllo.

Con tali provini l'analisi condotta al SEM non ha dato dei risultati particolarmente soddisfacenti. Infatti il taglio delle lastre, seppur eseguito con microtomo (strumento di elevatissima precisione) e la successiva lucidatura ha prodotto comunque una sbavatura del metallo sul coating come si può vedere nella Figura 8.9. Questo provoca il ricoprimento del coating rendendo impossibile l'osservazione.

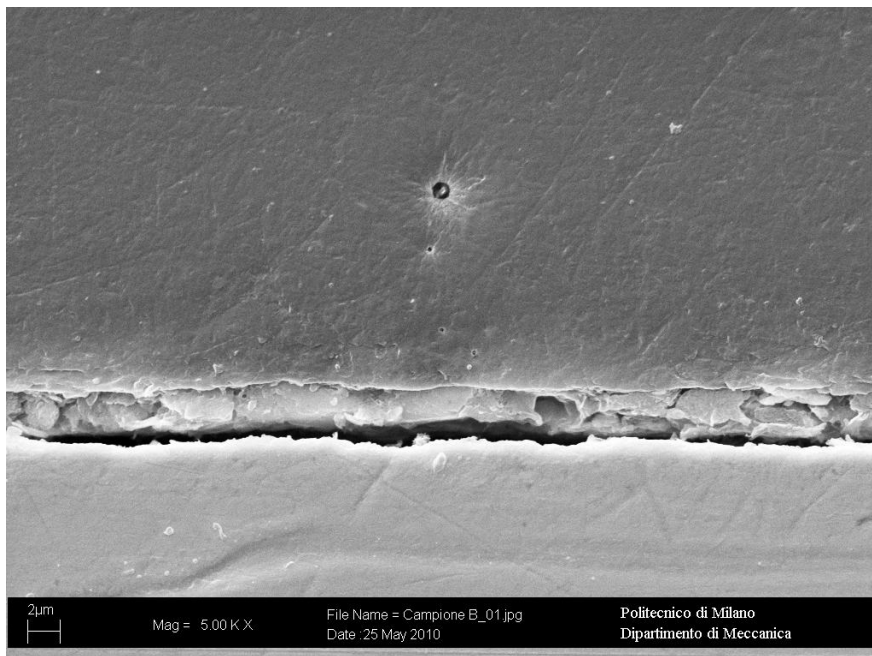


Figura 8.9 Provino B di materialeEU7

Per poter rendere efficiente l'analisi si è provato quindi a costruire i provini nello stesso modo, però facendo seguire alla lucidatura un attacco chimico con acido nitrico al 65%.

L'attacco è stato fatto durare circa 15 secondi, il tempo necessario per rimuovere la parte di rame "sbavato" sul coating, ed una quantità di circa 30-50 μm di substrato.

Il coating essendo un ossido non è stato deteriorato dall'acido, e quindi una volta analizzato al SEM si è potuto osservarlo nitidamente.

In figura 8.10 ed 8.11 sono rappresentati il materiale 7 e 17 visti al SEM.

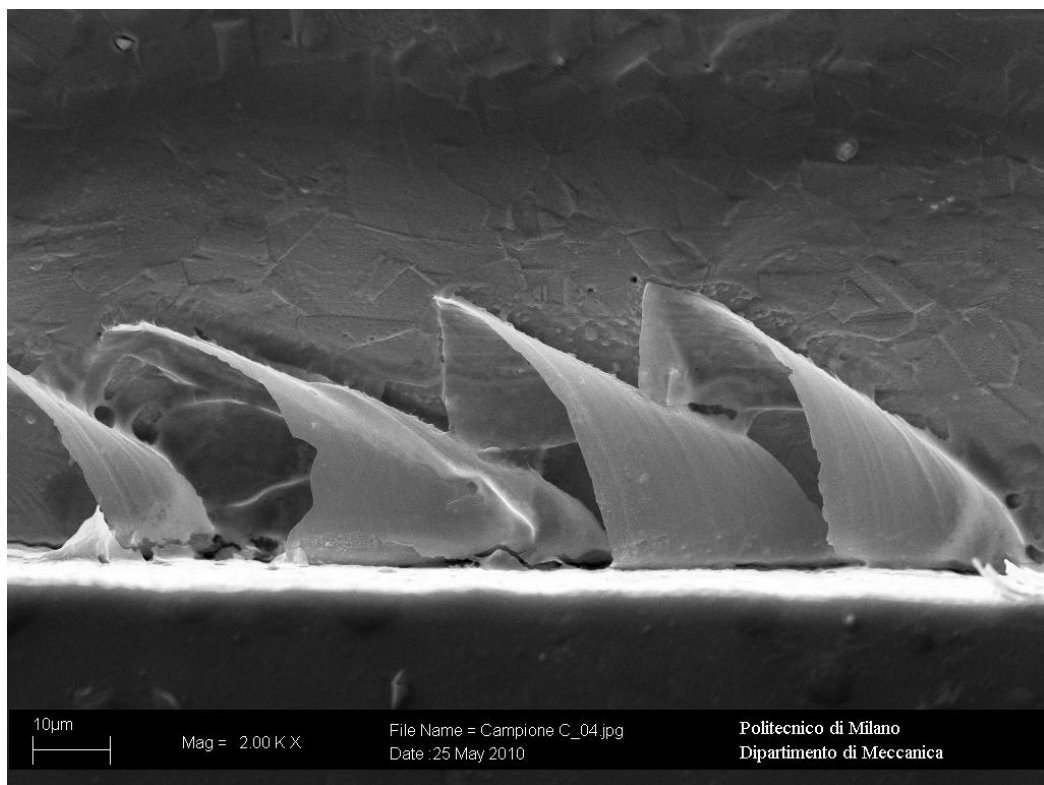


Figura 8.10 Provino di materiale EU7 attaccato chimicamente (campione C)

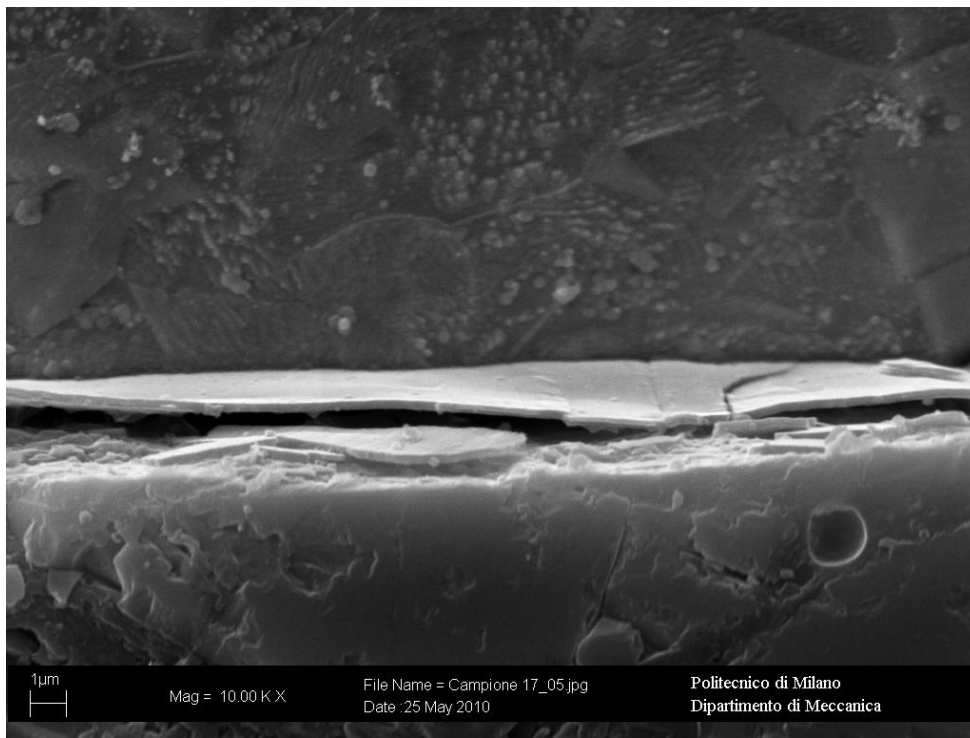


Figura 8.11 Provino di materiale EU17 attaccato chimicamente (campiono 17)

Riassumiamo di seguito i risultati dei vari provini costruiti per l'analisi al microscopio a scansione elettronica:

campione	materiale	sezionatura	resina	lucidatura	attacco	risultato
7	7	microtomo	fenolica a caldo	carte fino a grana 1200	no	non visibile
17	17	microtomo	fenolica a caldo	carte fino a grana 1200	sì	visibili layer leggermente ripiegati
A	7	microtomo	araldite a freddo	carte fino a grana 1200	no	Non visibile, rame spalmato
B	7	microtomo	araldite a freddo	dischi al diamante	no	non visibile
C	7	microtomo	araldite a freddo	dischi al diamante	sì	visibili layer leggermente ripiegati

Si può osservare che la buona riuscita delle osservazioni al SEM è dovuta maggiormente all'attacco chimico eseguito sul provino lucidato, indipendentemente dal tipo di lucidatura e dal tipo di inclusione nella resina.

8.3.2 Coating estratto dal materiale base

Altre analisi son state eseguite anche su dei provini costituiti da coating estratto dal substrato dei materiali 7 e 17.

Per la preparazione del coating estratto il substrato di rame è stato sciolto in acido nitrico, il layer rimanendo senza supporto si è frammentato in piccole scaglie per un materiale e in polvere per l'altro.

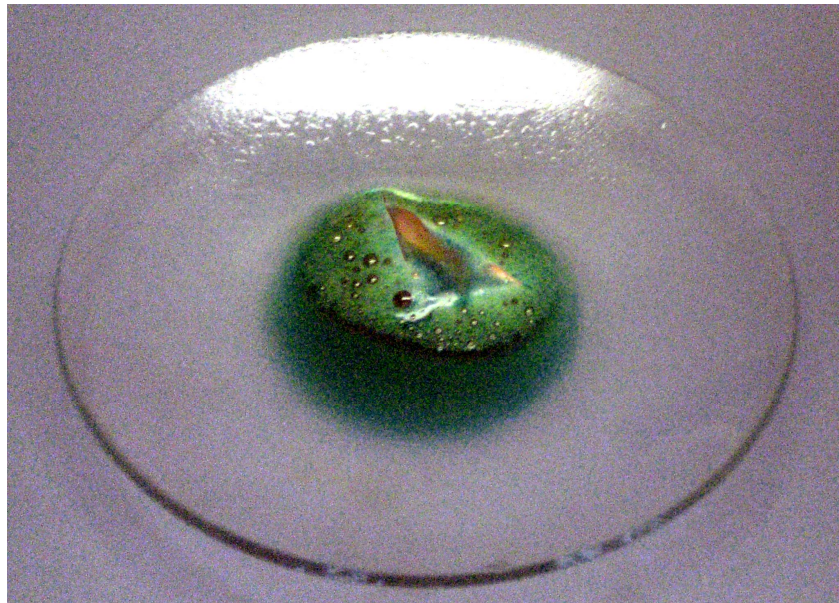


Figura 8.12 Frammento del campione EU7 mentre si scioglie in HNO_3

Queste sono state lavate dai residui dell'acido e deposte su un supporto per l'osservazione al SEM.

Nel provino chiamato Polvere-02 rappresentato in Figura 8.13 ed ottenuto sciogliendo in acido il materiale 7, si possono osservare delle piccole scaglie sovrapposte, che risultano essere ben visibili e quindi ben analizzabili. Queste polvere di dimensione ultra fine, risulta quindi essere ben osservabile al SEM, però non si può più riconoscere la superficie del coating che era vicina al rame, e quella esterna.

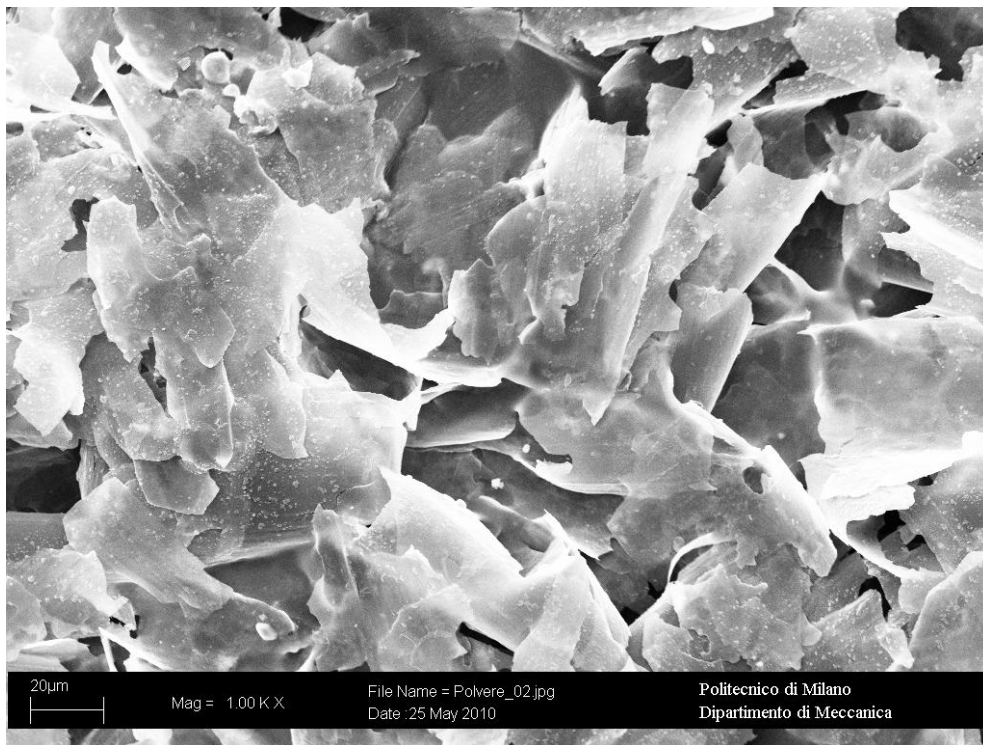


Figura 8.13 Polvere 02

Nel provino chiamato Polvere-03 rappresentato nella Figura 8.14 ottenuto sciogliendo il materiale 17, si possono invece osservare delle grosse scaglie singole e piatte su cui, preparando opportunamente il campione, è attuabile un'analisi al SEM sulla superficie interna ed esterna del coating.

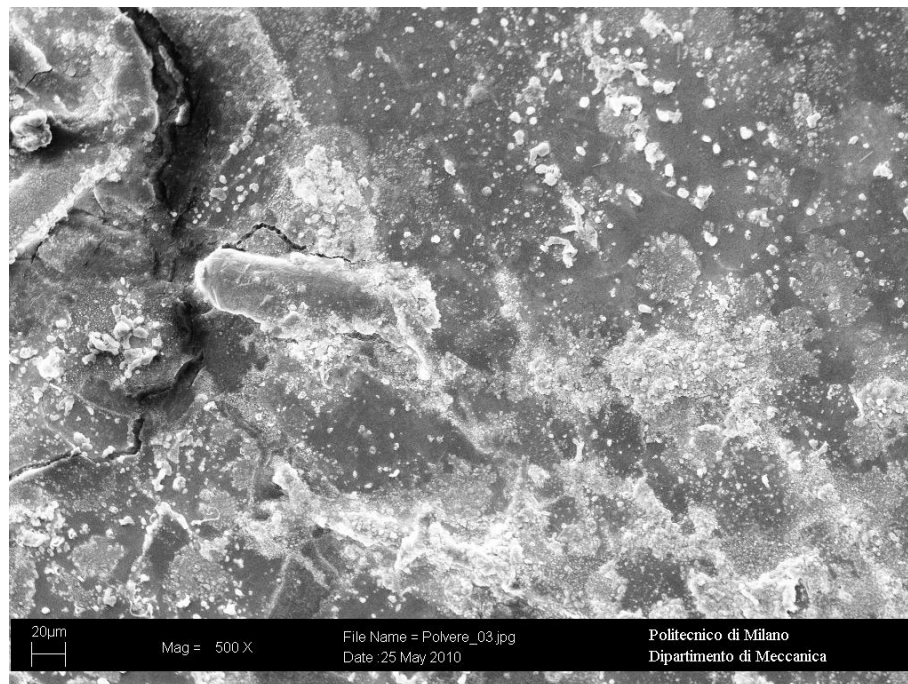


Figura 8.14 Polvere 03

Nelle due figure seguenti, la 8.15 e la 8.16, si possono vedere i due tipi di polveri ricavati dall'attacco chimico, viste con uno stereo microscopio con un ingrandimento di 10X.

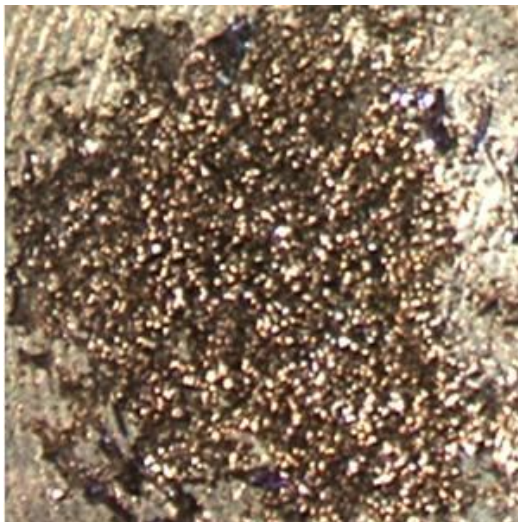


Figura 8.15 Polvere 02

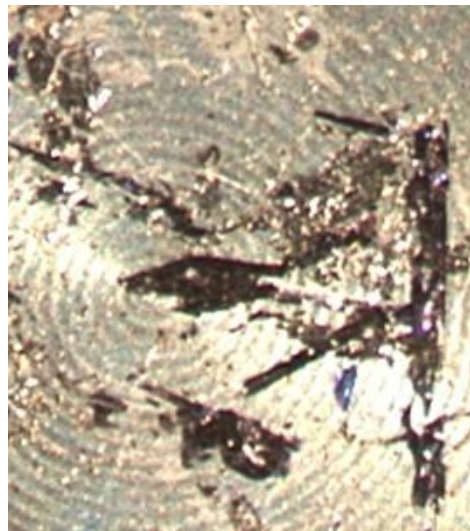


Figura 8.16 Polvere 03

Le schegge di materiale 17 (Figura 8.16) risultano essere argentate nella parte che era vicino al substrato di rame e blu sulla superficie esterna.

Dalle analisi chimiche quantitative a qualitative, su entrambi i materiali si sono riscontrate elevate percentuali di cromo e di ossigeno.

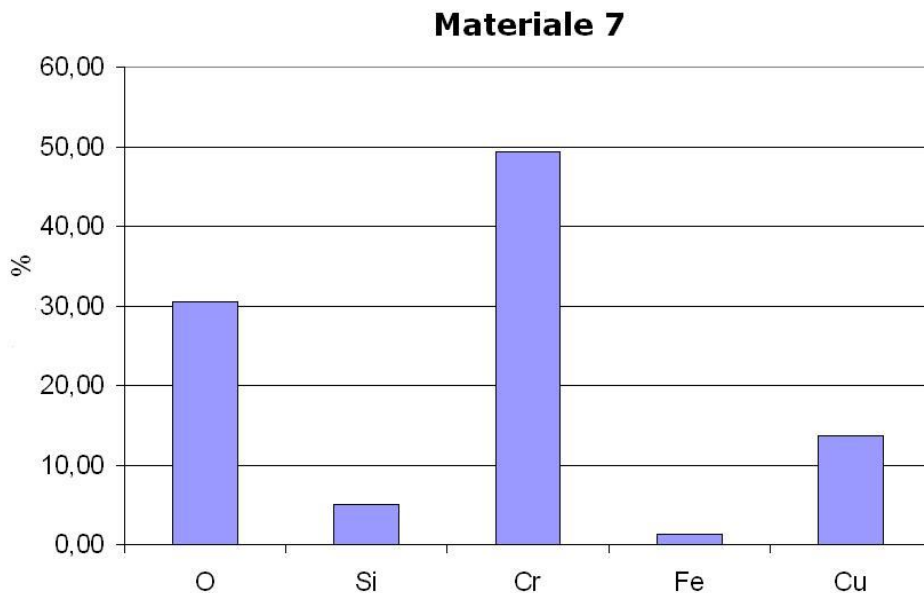


Figura 8.17 Quantità di elementi presenti nel coating del materiale EU7 (coating estratto)

Le piccole quantità di rame sono dovute a delle tracce di substrato residue.

Nelle analisi riguardanti il coating del materiale 17, che ci era stato dichiarato essere del $TiNO_x$, non si sono invece riscontrate tracce di Titanio, e l'andamento percentuale dei componenti è risultato essere molto simile a quello del materiale 7.

Si deve però precisare come non sia possibile effettuare un'analisi quantitativa affidabile poiché lo spot di analisi dell'edxs è di $1\mu m$, mentre le dimensioni del coating è molto inferiore.

Ciò risulta molto problematico nell'analisi della sezione del layer, poiché non risulta possibile investigare la zona esterna o quella interna, e l'analisi risulta sempre inficiata dalla presenza del materiale base, o della resina (tracce di Calcio).

L'analisi edxs risulta quindi affidabile solo in maniera qualitativa, volta ad individuare gli elementi presenti e non le percentuali della composizione.

Capitolo 9

Analisi dei campioni di materiale allo stato invecchiato ed allo stato non invecchiato

9.1 Introduzione

Tutte le tipologie di materiali messe a nostra disposizione ci son state fornite allo stato invecchiato e non invecchiato per poter essere analizzate.

Segue l'elenco dei materiali che andremo ad analizzare con le rispettive composizioni dei layer che ci son stati dichiarati:

- EU6: substrato di alluminio con coating di materiale non specifico ed uno strato AR di SiO₂;
- EU7: substrato di rame con coating di materiale non specificato;
- EU9: substrato di alluminio con coating di materiale non specificato;
- EU10: substrato di rame con coating di CrOxNy;
- EU17: substrato di rame con coating di TiNOx.

Gli obiettivi che si vogliono raggiungere con questa analisi sono:

- conoscere la composizione chimica degli strati di cermet;
- misurarne lo spessore;
- studiarne l'apparenza morfologica;
- evidenziare le differenze fra i campioni standard e quelli invecchiati.

Son stati quindi analizzati i provini allo stato prima e dopo la ricottura.

9.2 Trattamento termico

Il trattamento termico è stato fatto facendo permanere i provini per 9 giorni a 350°C sottovuoto ($P_r = 8.6 \cdot 10^{-5}$ mBar; $T_{\text{box}} = 350^\circ\text{C}$: $T_{\text{forno}} = 398^\circ\text{C}$).

Nella Figura 9.1 è riportato il Forno in cui è stato eseguito l'invecchiamento



Figura 9.1 Il forno

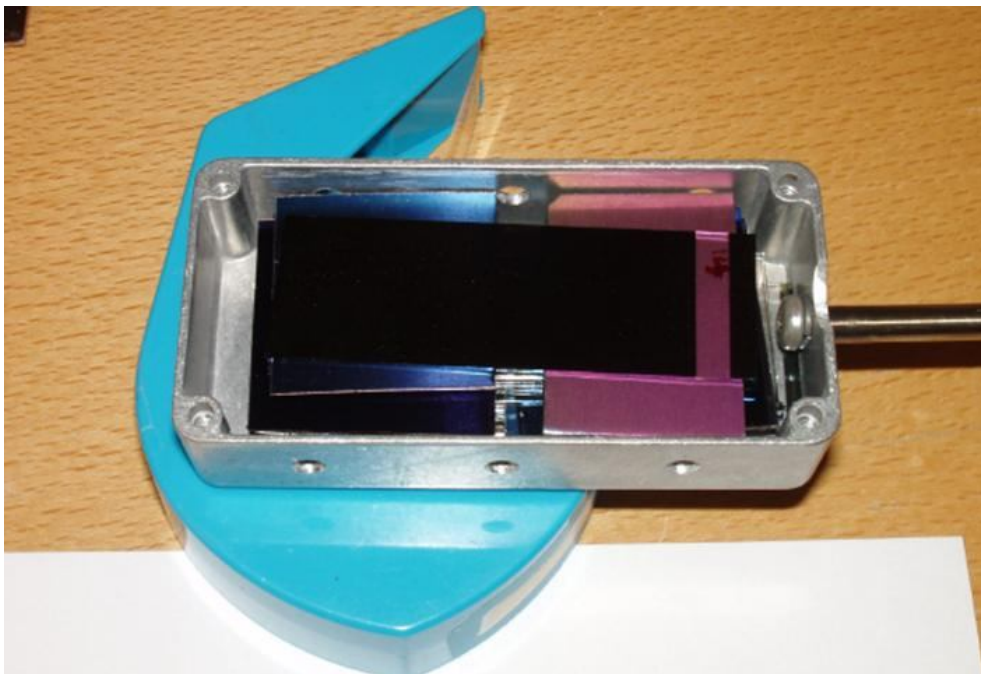


Figura 9.2 Box che contiene il provino all'interno del forno

9.3 Metodi di preparazione dei provini

Si sono preparati per ogni materiale tre tipologie di provini:

1. provini per l'analisi superficiale;
2. provini per l'analisi della sezione;
3. provini per l'analisi del coating estratto.

I provini per l'analisi superficiale sono stati semplicemente ottenuti tagliando delle piccole sezioni di materiale dal campione originale; questi provini sono stati fatti per poter ottenere delle analisi quantitative migliori e più precise rispetto alle analisi edxs dei provini in sezione.

Il metodo di preparazione dei provini in sezione è identico a quello ottimizzato indicato nel capitolo 8.

I campioni col substrato di alluminio, essendo l'acido nitrico non adatto all'attacco di questo elemento, si sono dovuti attaccare con altre sostanze.

Il campione di materiale EU6 prima e dopo l'invecchiamento, è stato attaccato chimicamente con una soluzione a base di 10% di acido cloridrico HCl e 1% di acido fluoridrico HF, mentre il campione di materiale EU9 prima e dopo l'invecchiamento è stato attaccato con dell'idrossido di sodio NaOH in soluzione acquosa che è una base forte.

Queste prove sono state fatte per osservare il miglior tipo di attacco.

Per rimuovere lo strato desiderato di alluminio, l'attacco chimico con decapaggio è dovuto durare 15 minuti, mentre con l'idrossido di sodio solo 10 secondi.

I campioni con substrato in rame sono stati attaccati invece con acido nitrico, come nei casi trattati nel capitolo precedente.

Dopo l'attacco chimico i provini sono stati lavati con acqua e successivamente asciugati con aria.



Figura 9.3 provini con materiali prima e dopo l'invecchiamento

Come si può notare nell'immagine 9.3 i provini che son stati preparati per l'analisi contengono il materiale prima e dopo l'invecchiamento.

I provini ottenuti tramite l'estrazione del coating son stati fatti per i campioni EU7, EU10 e EU17, ovvero quelli con substrato in rame, per mezzo di un attacco chimico con acido nitrico, e per i campioni EU6 e EU9, ovvero quelli col substrato in alluminio, tramite un attacco chimico con soda.

Per poter essere analizzati questi provini son stati ricoperti da un sottile strato d'oro tramite Sputtering.

9.4 Analisi dei provini al SEM

Andremo ora a mostrare i risultati ottenuti tramite le analisi al SEM dei provini da noi prodotti illustrando e commentando i campioni nel seguente ordine:

- provini per l'analisi superficiale;
- provini per l'analisi della sezione;
- provini per l'analisi del coating estratto;
- EDXS dell'analisi superficiale;
- EDXS dell'analisi in sezione.

9.4.1 Analisi dei provini costruiti col materiale EU6 prima e dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.4 è rappresentata l'analisi superficiale del provino col campione EU6 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.5 l'analisi superficiale dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Ciò che si evince osservando le linee parallele presenti sulla superficie è che queste molto probabilmente siano dovute alla rugosità del materiale base.

Un'altra cosa che si può notare sono delle micro-cricche superficiali.

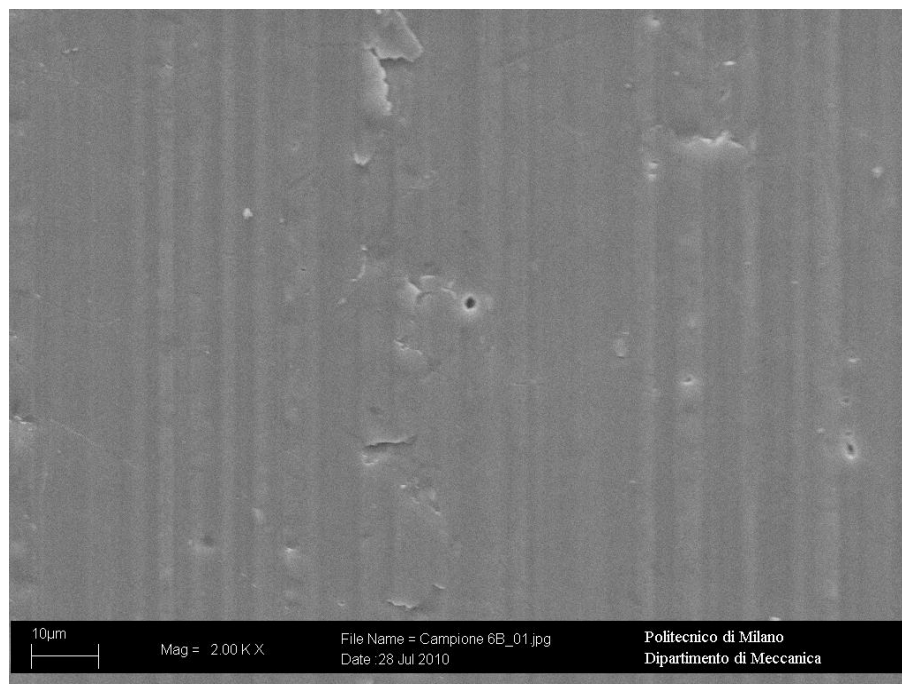


Figura 9.4 Analisi Superficiale del campione EU6 prima dell'invecchiamento

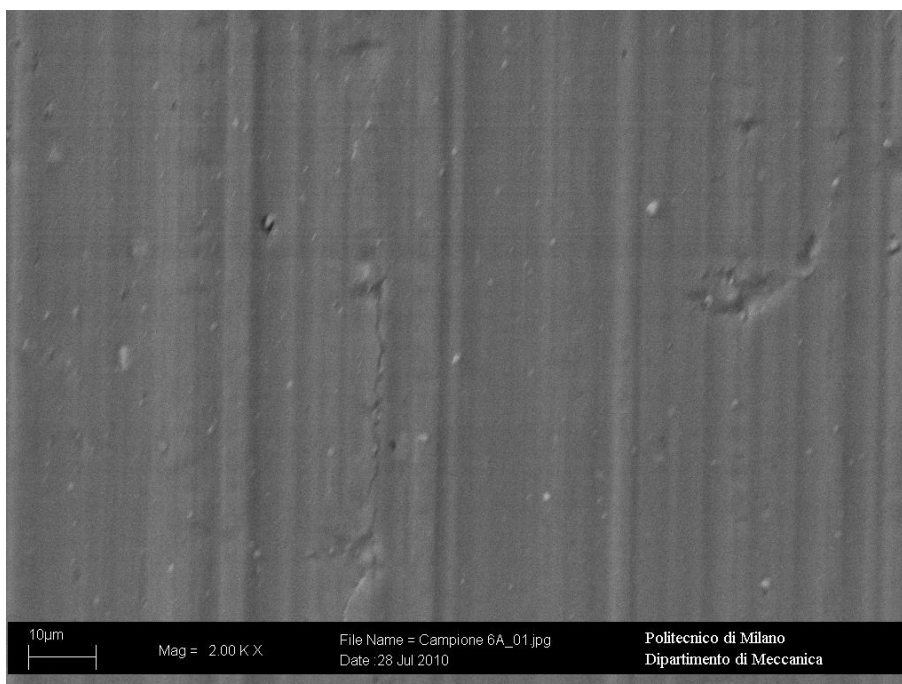


Figura 9.5 Analisi Superficiale del campione EU6 dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.6 è rappresentata l'analisi in sezione del provino col campione EU6 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.7 l'analisi in sezione dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

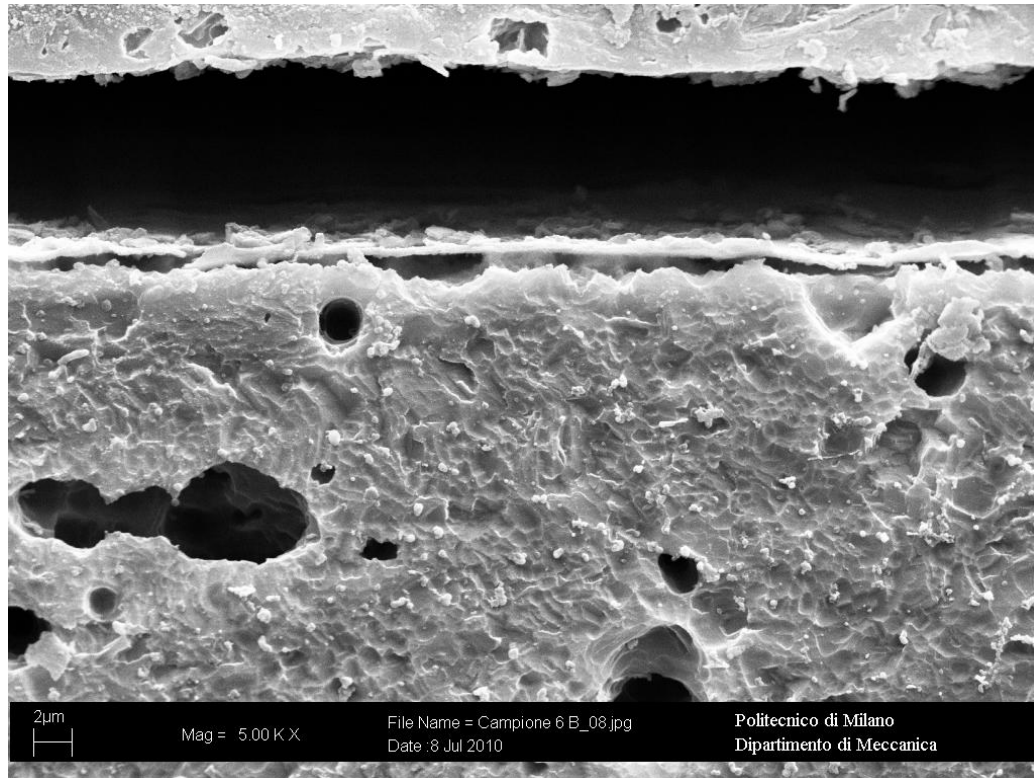


Figura 9.6 Analisi in sezione del campione EU6 prima dell'invecchiamento

La linea nera in questa figura è un vuoto che probabilmente è stato prodotto dall'attacco chimico, la parte chiara sovrastante ad essa è la resina in cui sono inserite delle piccole scaglie del cermet e quella sottostante è l'alluminio su cui è disposto uno strato di coating che è di circa 0,2 µm.

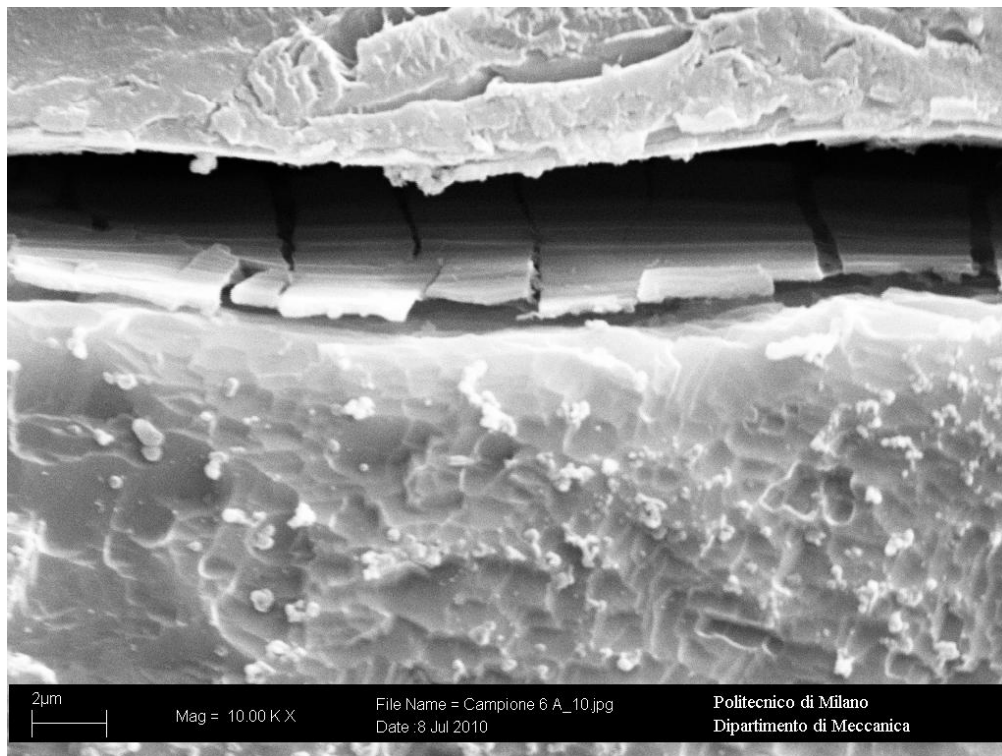


Figura 9.7 Analisi in sezione del campione EU6 dopo l'invecchiamento

Nel materiale invecchiato si può notare che il coating si è rotto in linee parallele e che la superficie è piatta.

Anche in questo caso delle scaglie di coating son rimaste incastrate nella resina e lo spessore è di circa $0,2 \mu\text{m}$.

Nell'immagine 9.8 è rappresentata l'analisi allo stereoscopio del coating estratto col campione EU6 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.9 l'analisi sempre allo stereoscopio del coating estratto dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Per estrarre il coating dei materiali EU6 ed EU9 è stata utilizzata della soda.

Ciò che si può notare da questa analisi è che prima dell'invecchiamento il coating si rompe in scaglie piccole, mentre nel materiale invecchiato le scaglie sono di dimensioni maggiori.

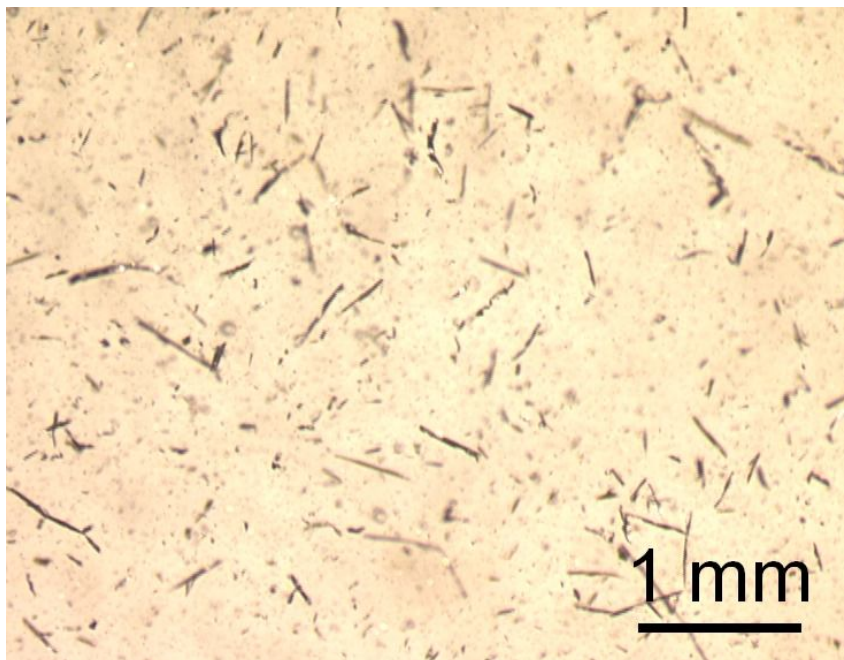


Figura 9.8 Analisi del coating estratto del campione EU6 prima dell'invecchiamento

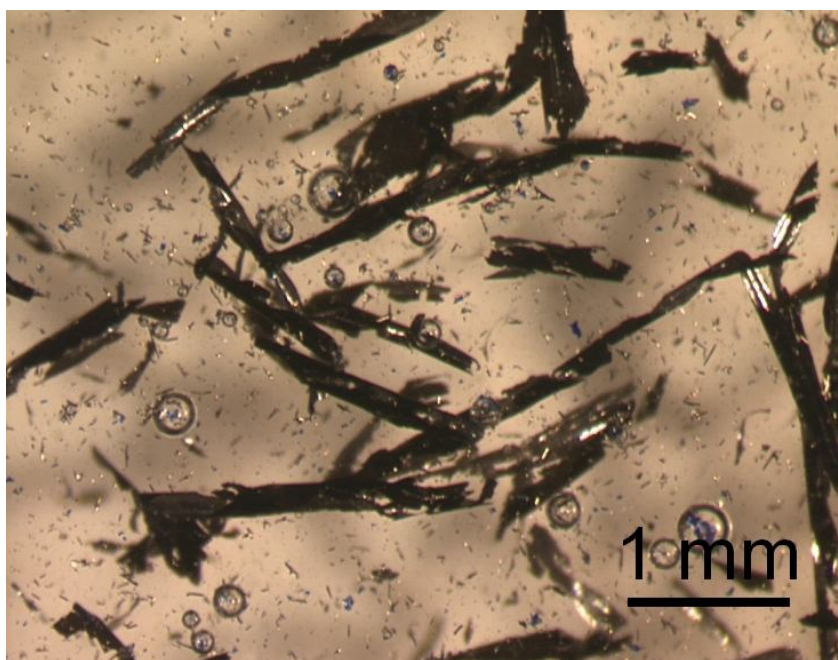


Figura 9.9 Analisi del coating estratto del campione EU6 dopo l'invecchiamento

Illustriamo ora in figura 9.10 le analisi EDXS riguardanti le analisi superficiali.

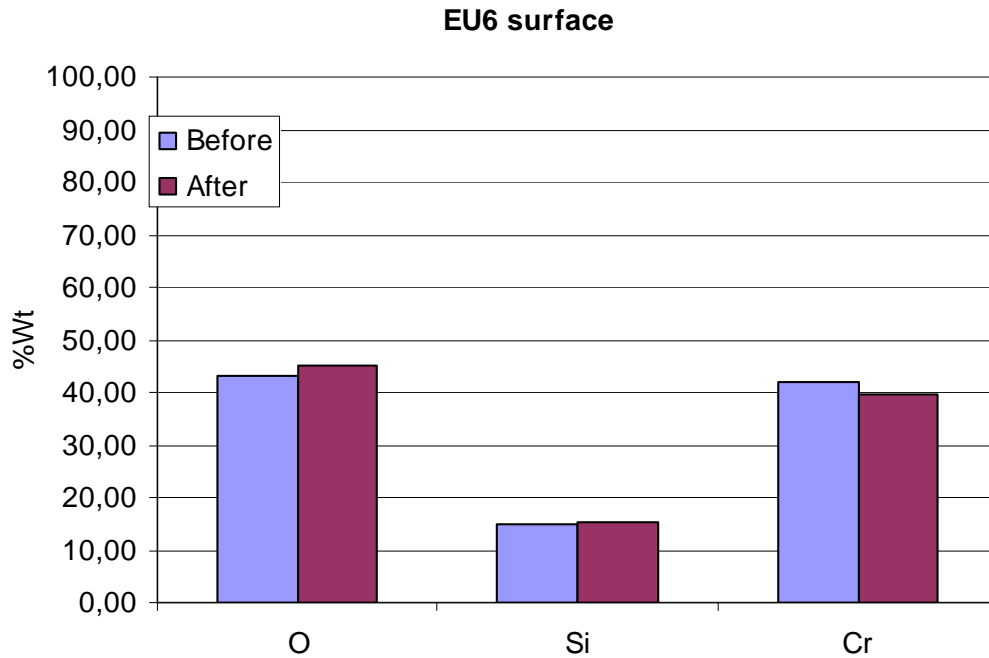


Figura 9.10 EDXS dei campioni di materiale EU6 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento

In queste analisi le percentuali degli elementi presenti nel coating non variano di molto dallo stato invecchiato a quello non invecchiato.

Nell'analisi EDXS fatta per i provini in sezione, per controllare bene la composizione chimica dello strato di coating invecchiato si è eseguita l'analisi su due differenti punti (A e B) che sono indicati nella seguente Figura 9.11

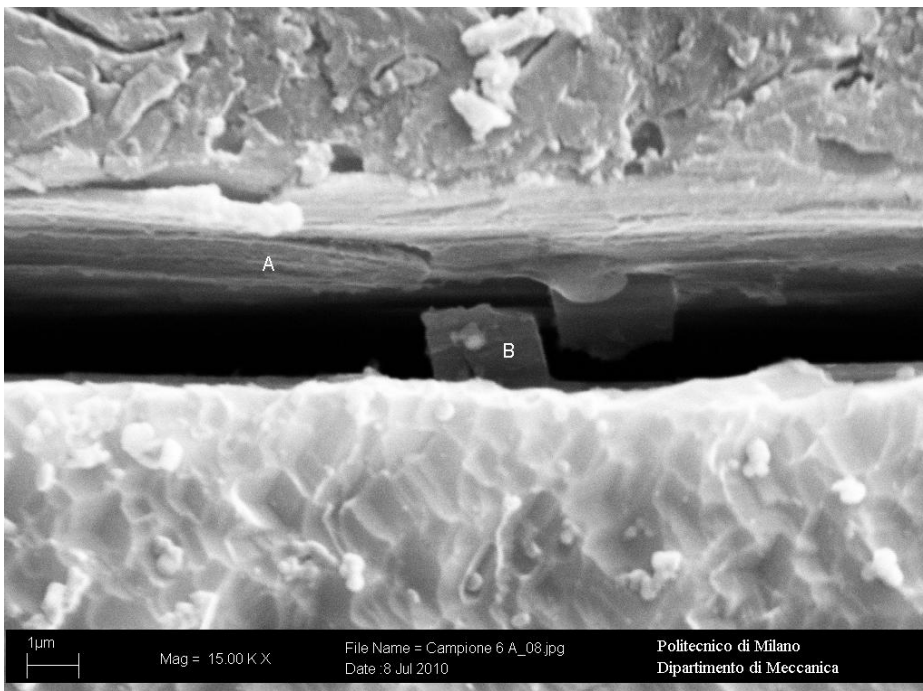


Figura 9.11 Campione EU6 dopo l'invecchiamento con i punti analizzati nell'EDXS

Per quanto concerne l'analisi chimica di questi strati si è potuto notare il seguente cambiamento di percentuali:

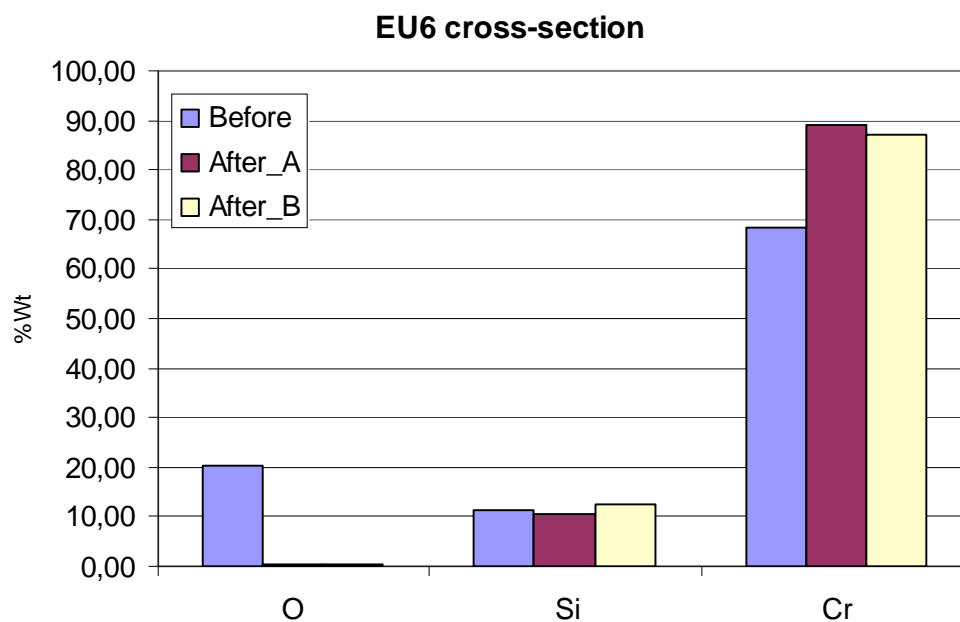


Figura 9.12 EDXS dei campioni di materiale EU6 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento

La prima colonna azzurra rappresenta le percentuali degli elementi prima dell'invecchiamento, quella viola e quella gialla fanno riferimento alle percentuali degli elementi dopo l'invecchiamento, rispettivamente nel punto A e nel punto B indicati nell'immagine 9.11.

Con l'invecchiamento si può notare una grande diminuzione della parte di Ossigeno presente nel cermet ed un aumento netto del cromo

C'è però da tenere in considerazione che tali analisi fatte sui provini in sezione sono poco affidabili; questo per il semplice fatto che l'area dello spot che esegue l'EDSX è di $1\mu\text{m}^2$ mentre lo spessore del coating è di circa $0,2\mu\text{m}$.

Lo spessore è infatti talmente piccolo da non rendere identificabili il silicio e l'ossigeno solo sulla superficie esterna.

La presenza di silicio e ossigeno è coerente con le informazioni disponibili.

9.4.2 Analisi dei provini costruiti col materiale EU7 prima e dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.13 è rappresentata l'analisi superficiale del provino col campione EU7 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.14 l'analisi superficiale dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Ciò che si evince osservando le linee parallele presenti sulla superficie è che queste molto probabilmente siano dovute alla rugosità del materiale base.

Il materiale EU7 prima e dopo l'invecchiamento ha la stessa morfologia superficiale.

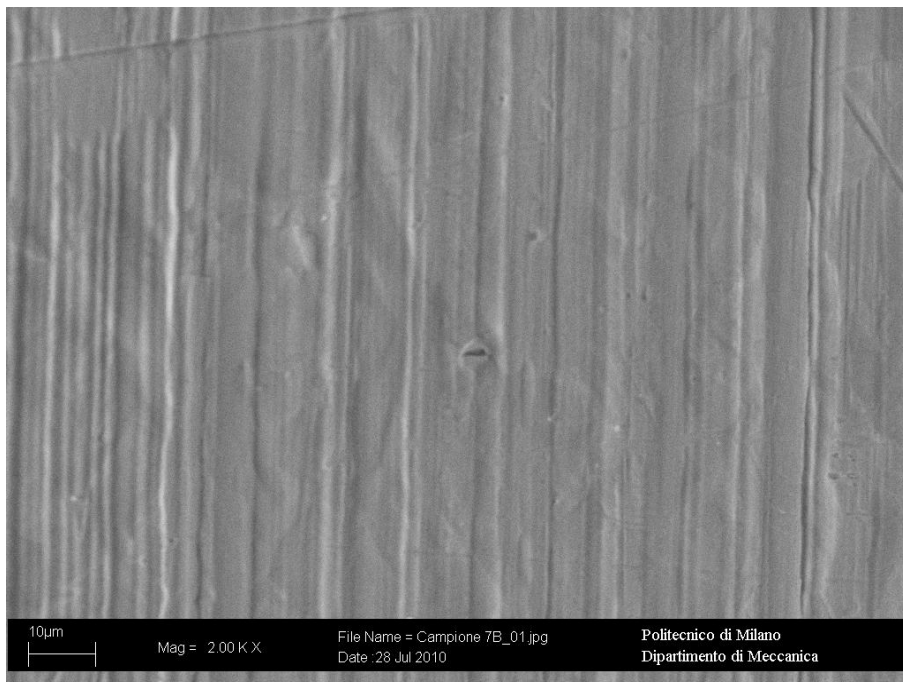


Figura 9.13 Analisi Superficiale del campione EU7 prima dell'invecchiamento

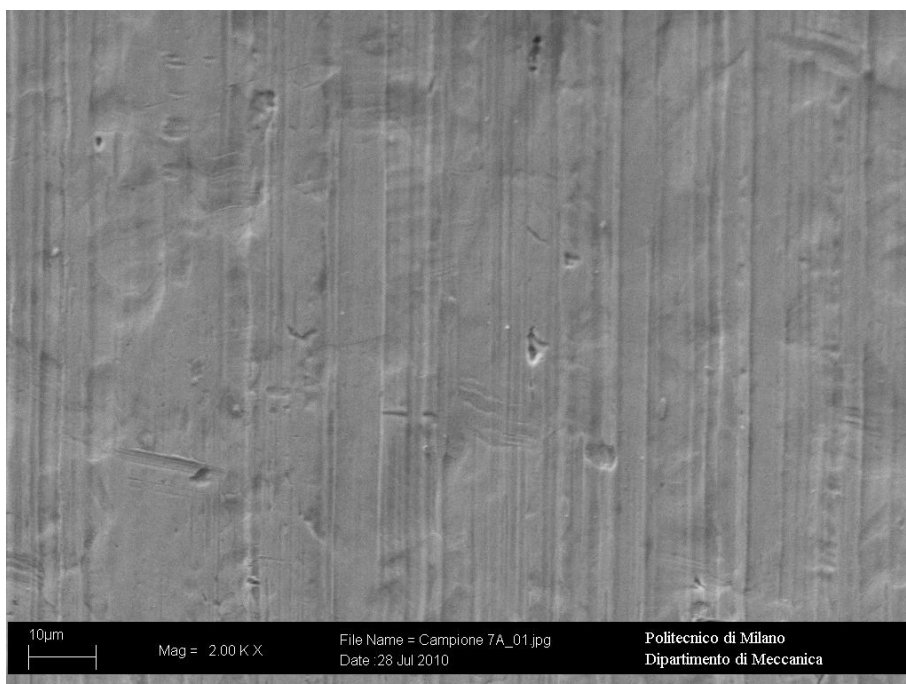


Figura 9.14 Analisi Superficiale del campione EU7 dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.15 è rappresentato il provino in sezione del campione EU7 prima dell'invecchiamento.

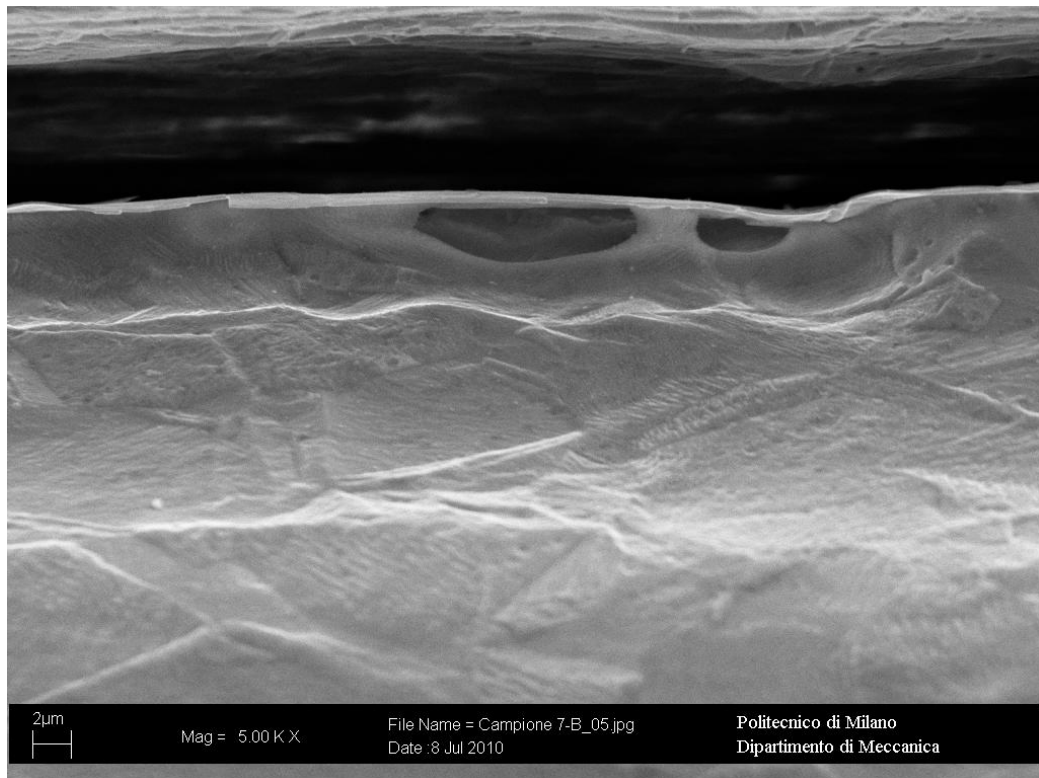


Figura 9.15 Analisi in sezione del campione EU7 prima dell'invecchiamento

Il coating sul substrato di rame non risulta frantumato in scaglie, ha una superficie molto liscia e ha uno spessore di 0.2 μm.

Nella Figura 9.16 è rappresentato il campione dello stesso materiale, ma allo stato invecchiato.

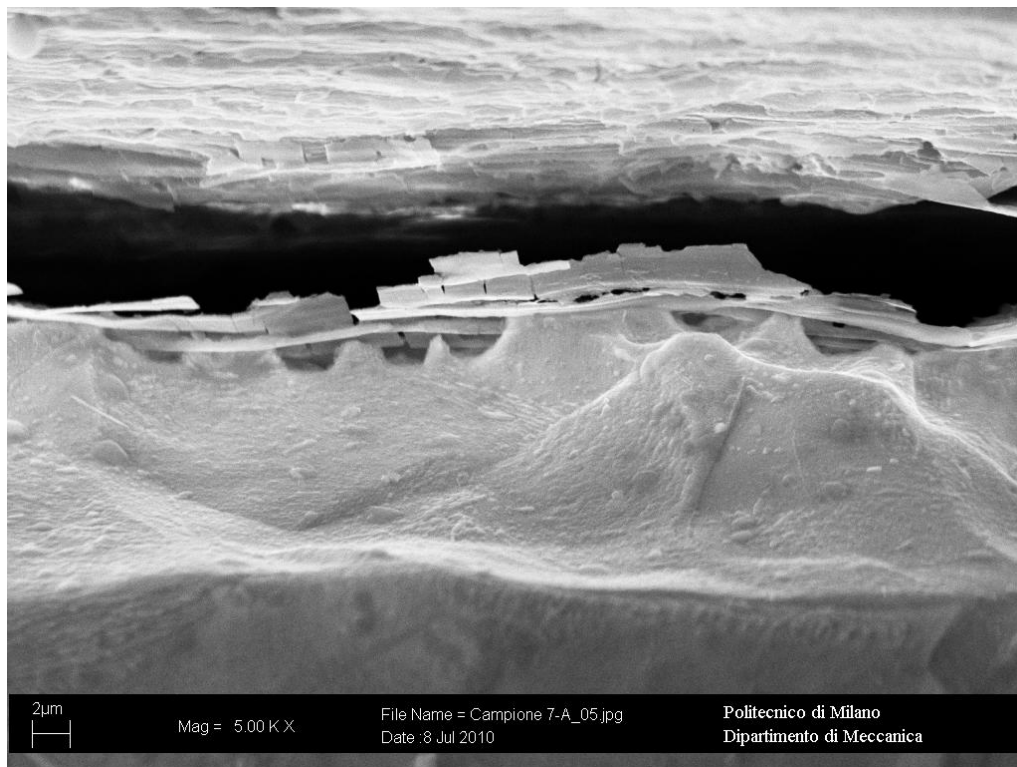


Figura 9.16 Analisi in sezione del campione EU7 dopo l'invecchiamento

Il coating risulta essere più fragile rispetto al caso precedente (Campione EU6 invecchiato) e inoltre la superficie è squamata.

Nell'immagine 9.17 è rappresentata l'analisi allo stereoscopio del coating estratto col campione EU7 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.18 l'analisi sempre allo stereoscopio del coating estratto dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Per estrarre il coating dei materiali EU7, EU10 ed EU17 è stato utilizzato dell'acido nitrico.

Ciò che si può notare da questa analisi è che prima dell'invecchiamento il coating si rompe in scaglie piccole, mentre nel materiale invecchiato le scaglie sono di dimensioni maggiori.

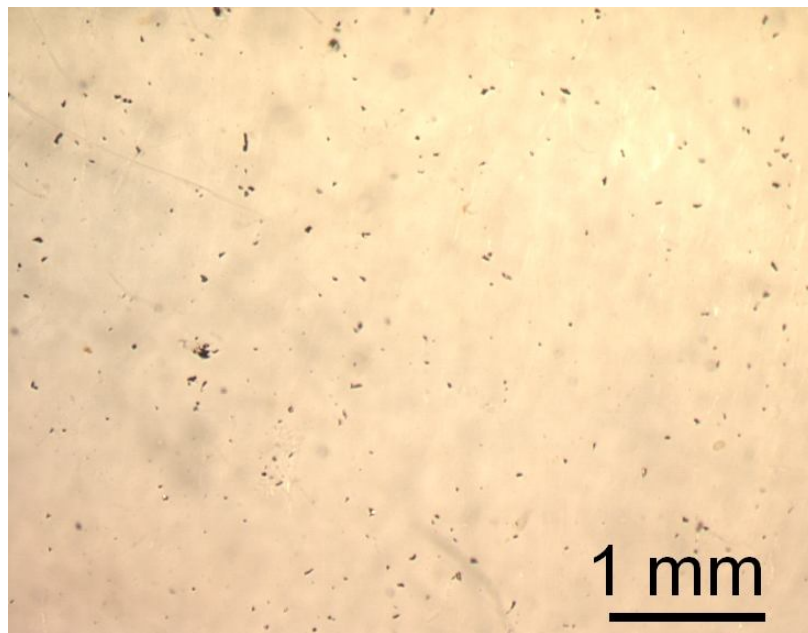


Figura 9.17 Analisi del coating estratto del campione EU7 prima dell'invecchiamento

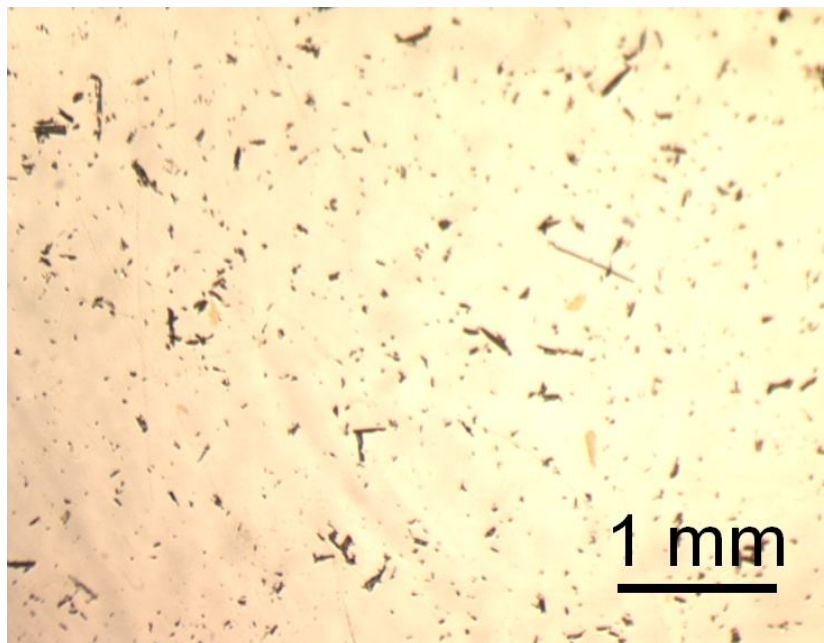


Figura 9.18 Analisi del coating estratto del campione EU7 dopo l'invecchiamento

Gli stessi provini son stati analizzati al SEM, ed il provino chiamato Polvere 7B, rappresentato in Figura 9.19, è stato ottenuto estraendo il coating del materiale 7 prima dell'invecchiamento.

Si possono osservare delle piccole scaglie sovrapposte, che risultano essere ben visibili e quindi ben analizzabili. Queste polvere di dimensione ultra fine, risulta quindi essere ben osservabile al SEM, però non si può più riconoscere la superficie del coating che era vicina al rame e quella esterna.

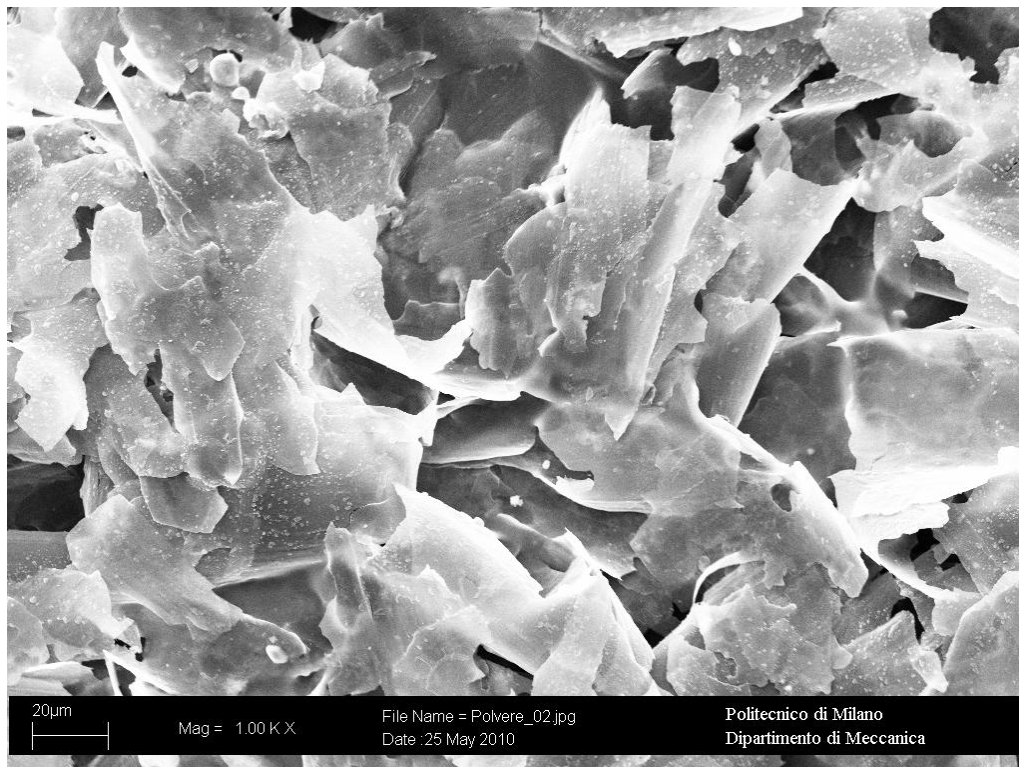


Figura 9.19 Analisi SEM del coating estratto del campione EU7 prima dell'invecchiamento

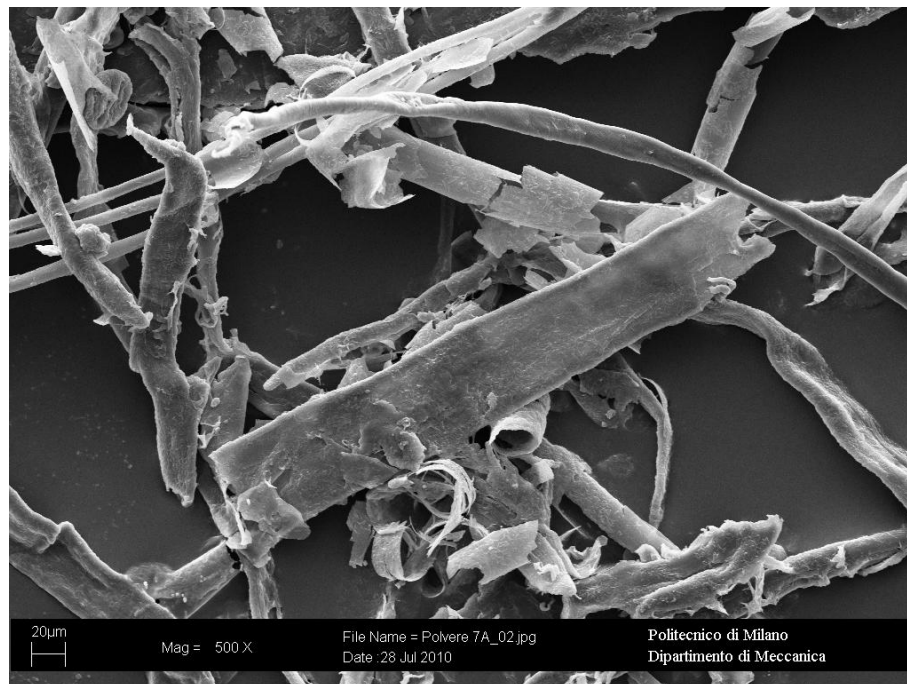


Figura 9.20 Analisi del coating estratto del campione EU7 dopo l'invecchiamento

Sia nel provino con le polveri del materiale 7 non invecchiato, che nel provino con le polveri dello stesso materiale allo stato invecchiato (Figura 9.20) le analisi chimiche condotte danno risultati attendibili.

Illustriamo ora in figura 9.21 le analisi EDXS riguardanti le analisi superficiali.

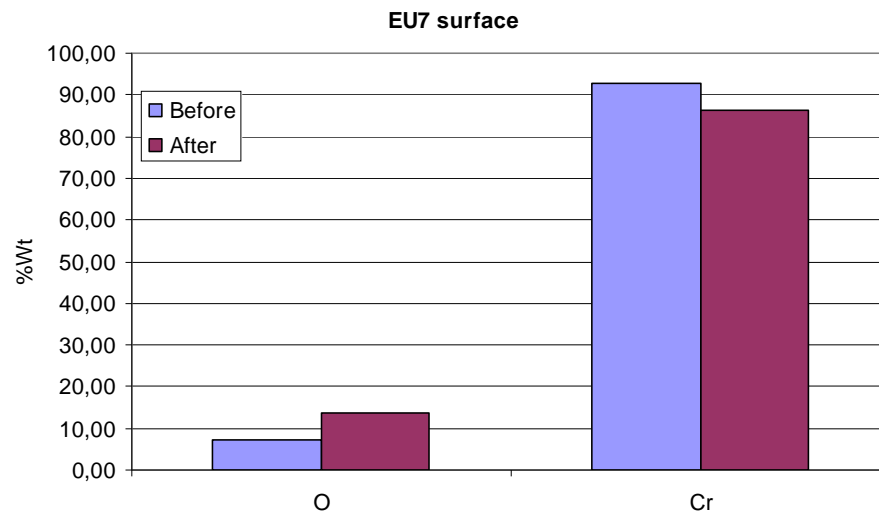


Figura 9.21 EDXS dei campioni di materiale EU7 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento

Per quanto concerne l'analisi chimica di dei campioni in sezione si è potuto notare il seguente cambiamento di percentuali:

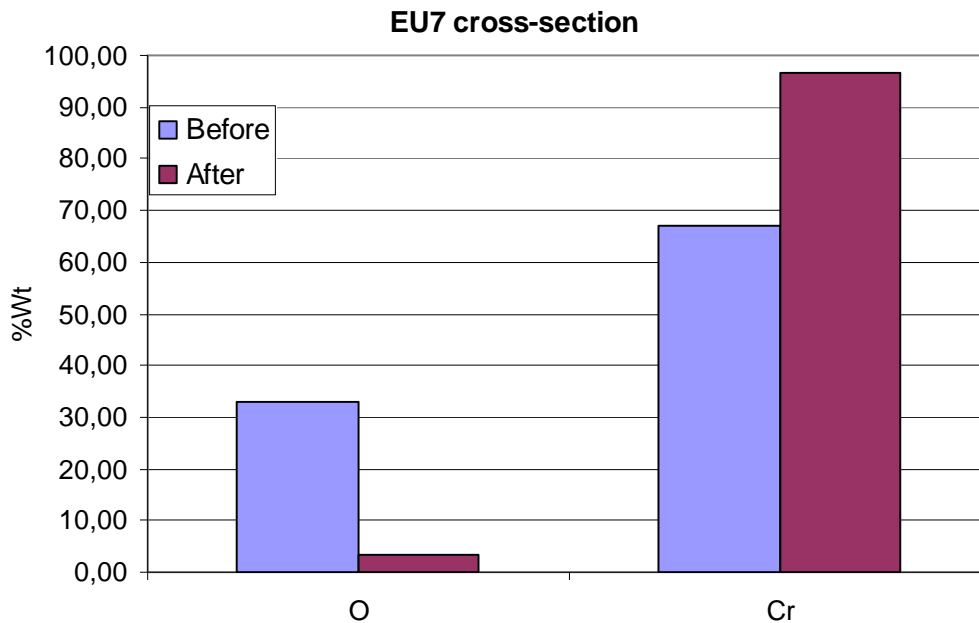


Figura 9.22 EDXS dei campioni di materiale EU7 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento

La prima colonna azzurra rappresenta le percentuali degli elementi prima dell'invecchiamento, quella viola fa riferimento alle percentuali degli elementi dopo l'invecchiamento.

Con l'invecchiamento si può notare una grande diminuzione della parte di Ossigeno presente nel cermet, ed un netto aumento del Cromo.

Il coating è quindi costituito da un ossido di cromo.

Anche in questo caso le analisi EDXS più attendibili sono sicuramente quelle eseguite sui provini per l'analisi superficiale.

9.4.3 Analisi dei provini costruiti col materiale EU9 prima e dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.23 è rappresentata l'analisi superficiale del provino col campione EU9 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.24 l'analisi superficiale dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

In questi coating sono presenti delle cricche.

Il materiale EU9 prima e dopo l'invecchiamento ha la stessa morfologia superficiale.

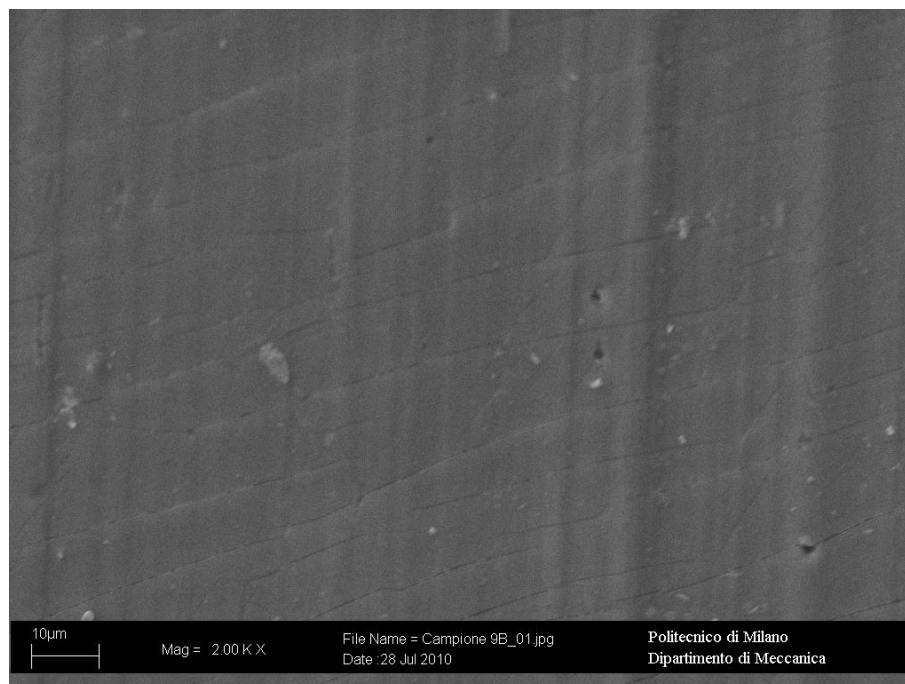


Figura 9.23 Analisi Superficiale del campione EU9 prima dell'invecchiamento

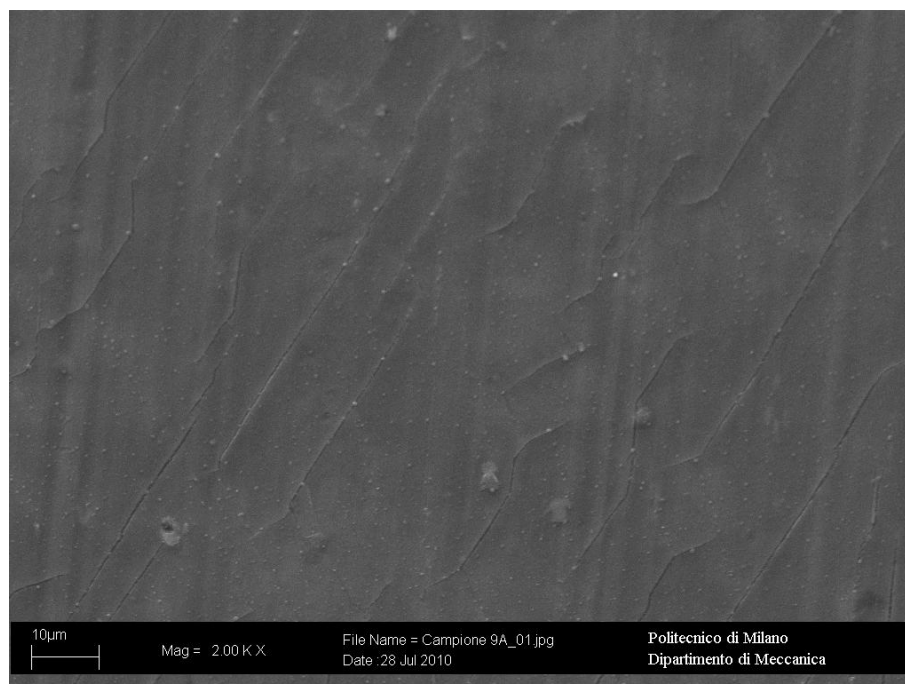


Figura 9.24 Analisi Superficiale del campione EU9 dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.25 è rappresentato il provino col campione EU9 in sezione prima dell'invecchiamento.

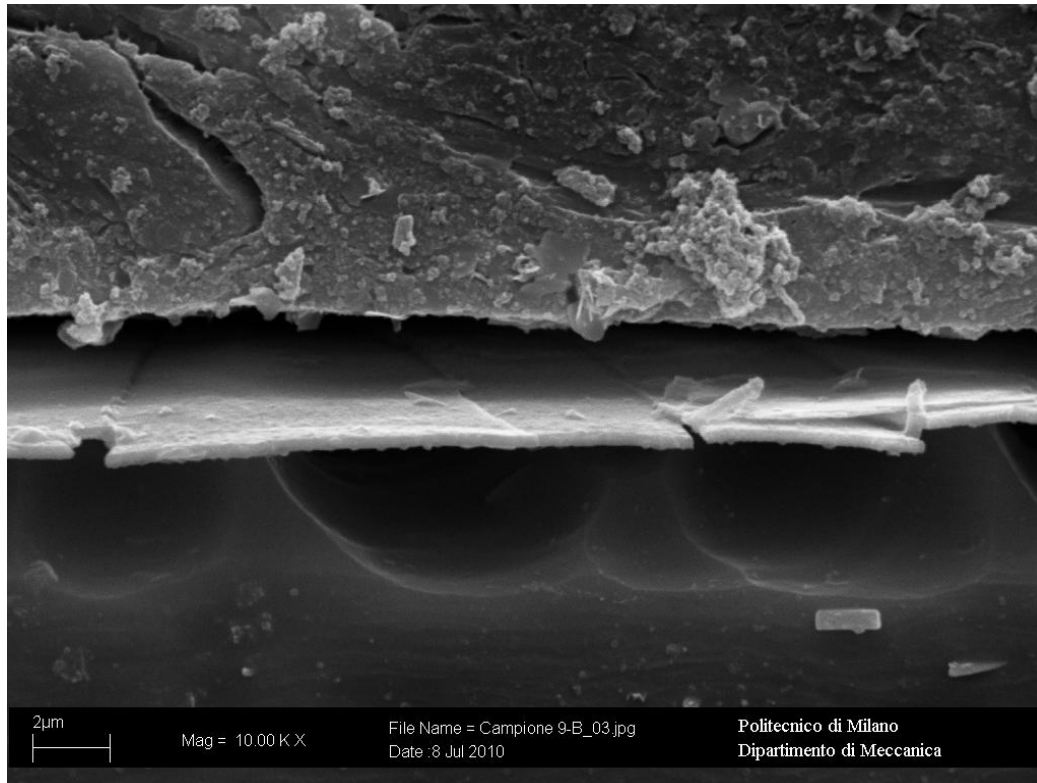


Figura 9.25 Analisi in sezione del campione EU9 prima dell'invecchiamento

Nella Figura 9.25 si nota che il coating, sul substrato di alluminio, ha delle linee parallele di frattura ed uno strato esterno sottile. Il suo spessore è di $0.3 \div 0.4 \mu\text{m}$.

Le analisi chimiche che mostreremo son state eseguite su due punti diversi A e B (visibili in Figura 9.26), ovvero sul coating e su di una scaglia di coating conficcata nella resina.

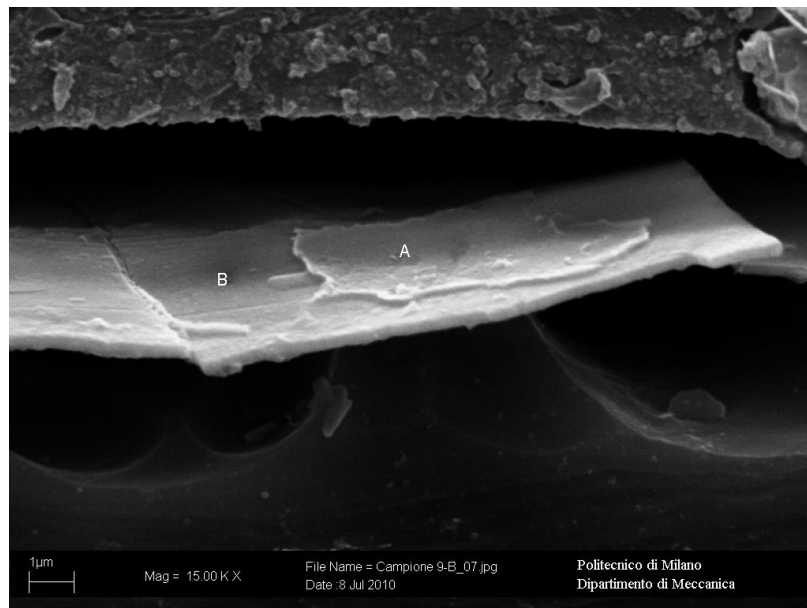


Figura 9.26 Analisi in sezione del campione EU9 prima dell'invecchiamento con i punti analizzati chimicamente in evidenza

Nella Figura 9.27 è rappresentato il campione dello stesso materiale, ma allo stato invecchiato.

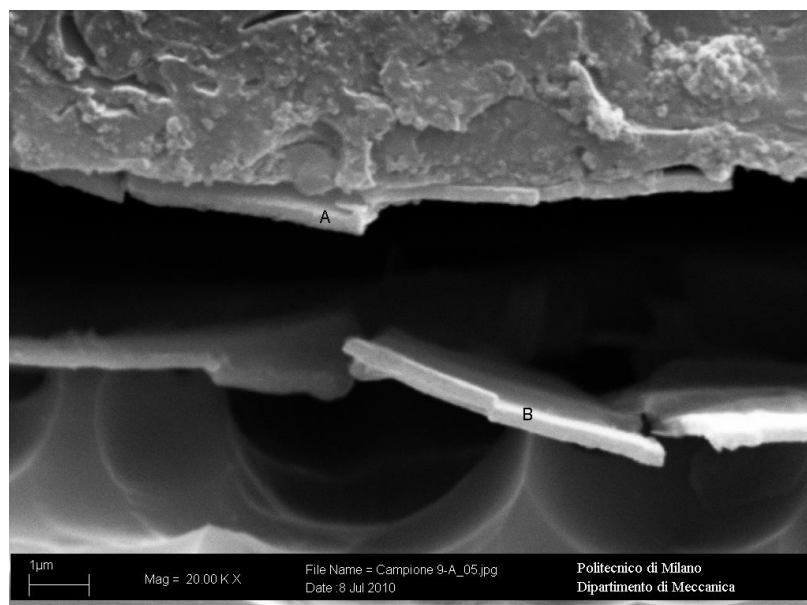


Figura 9.27 Analisi in sezione del campione EU9 dopo l'invecchiamento con i punti analizzati chimicamente in evidenza

Nella Figura 9.27 si possono notare delle linee parallele di frattura; i punti messi in evidenza in questa figura sono stati entrambi analizzati chimicamente.

Nell'immagine 9.28 è rappresentata l'analisi allo stereoscopio del coating estratto col campione EU9 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.29 l'analisi sempre allo stereoscopio del coating estratto dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Ciò che si può notare da questa analisi è che prima dell'invecchiamento il coating si rompe in scaglie piccole, mentre nel materiale invecchiato le scaglie sono di dimensioni maggiori.

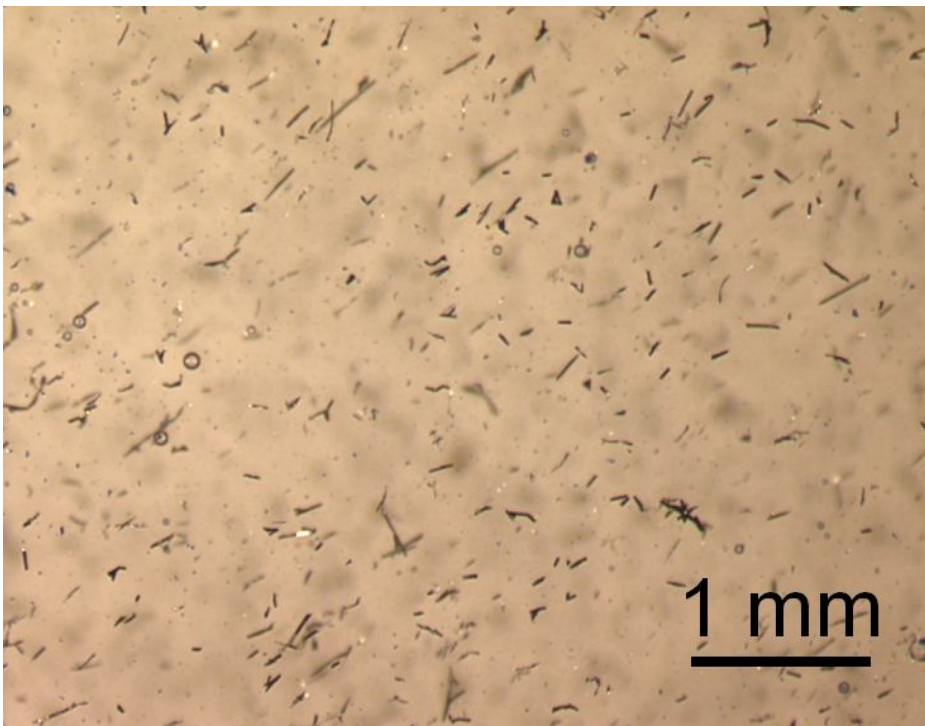


Figura 9.28 Analisi del coating estratto del campione EU9 prima dell'invecchiamento

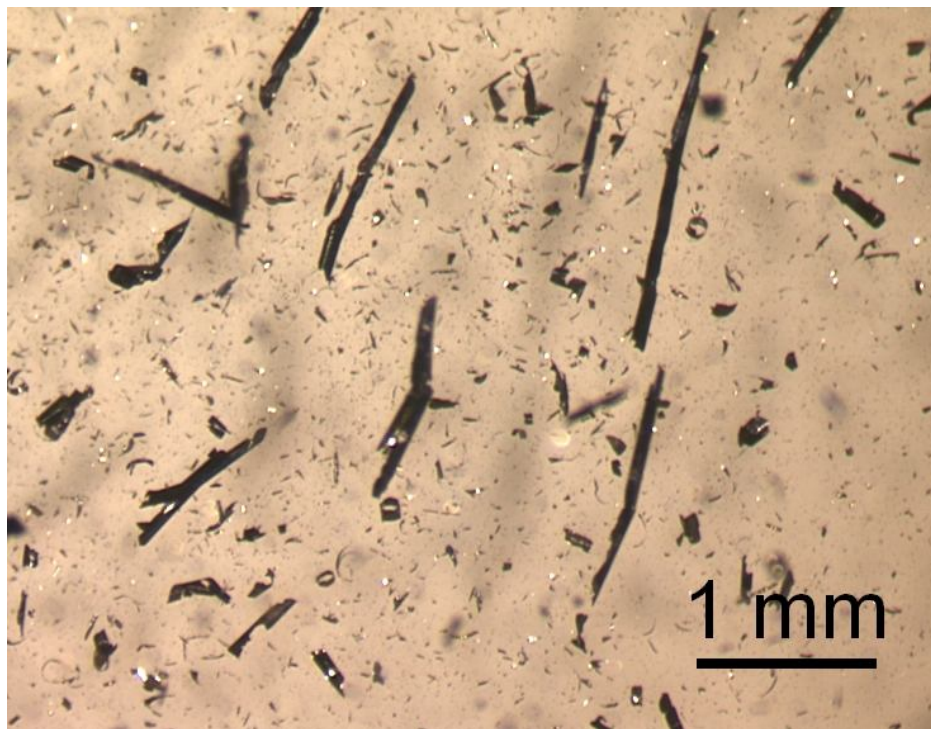


Figura 9.29 Analisi del coating estratto del campione EU9 dopo l'invecchiamento

Illustriamo ora in figura 9.30 le analisi EDXS riguardanti le analisi superficiali.

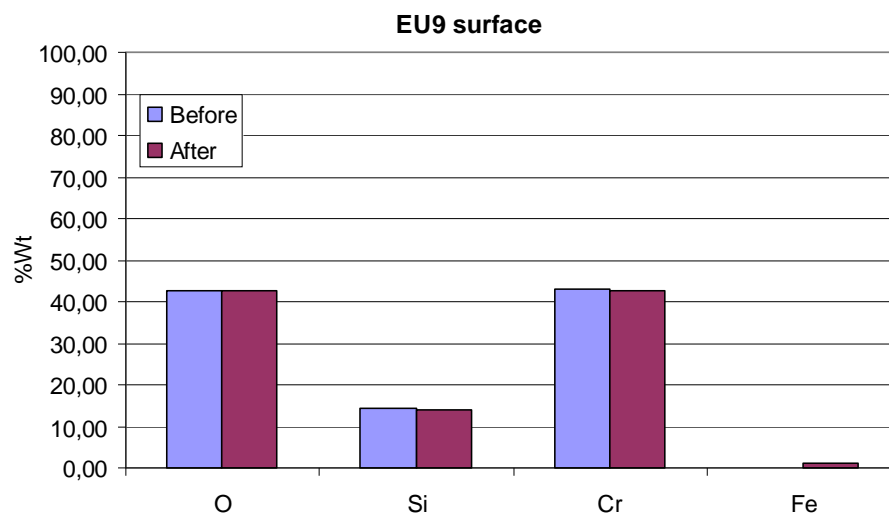


Figura 9.30 EDXS dei campioni di materiale EU9 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento

Per quanto concerne l'analisi chimica di dei campioni in sezione si è potuto notare il seguente cambiamento di percentuali

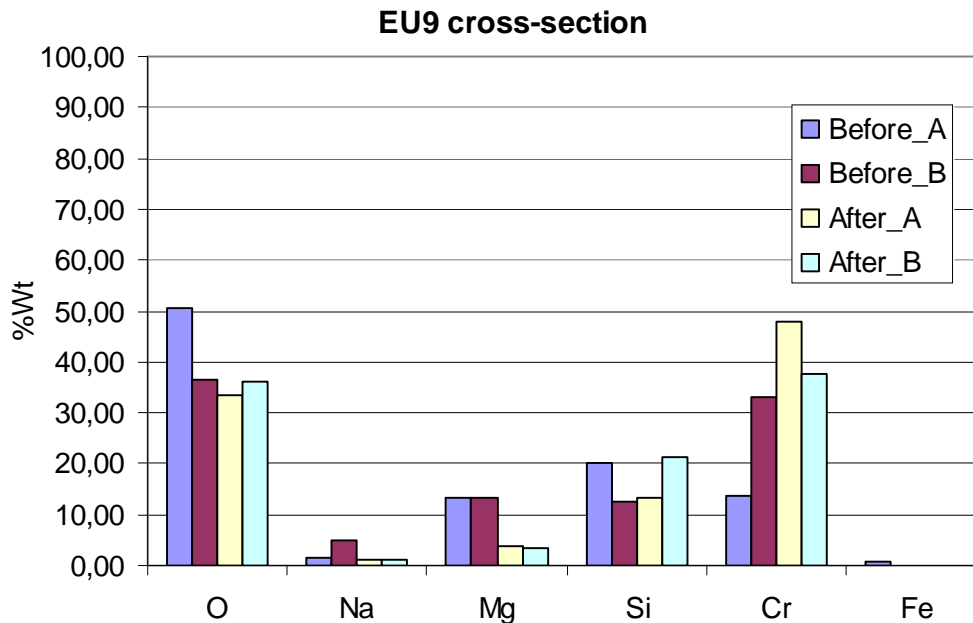


Figura 9.31 EDXS dei campioni di materiale EU9 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento

La prima colonna azzurra e quella viola rappresentano le percentuali degli elementi prima dell'invecchiamento, rispettivamente nel punta A e nel punta B indicati nell'immagine 9.26; quella gialla e quella verde fanno riferimento alle percentuali degli elementi dopo l'invecchiamento, rispettivamente nel punto A e nel punto B indicati nell'immagine 9.27.

Si nota la presenza nel coating di sodio e magnesio; dato che tali elementi non sono presenti nell'EDXS dell'analisi superficiale, probabilmente son dovuti a contaminazioni.

9.4.4 Analisi dei provini costruiti col materiale EU10 prima e dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.32 è rappresentata l'analisi superficiale del provino col campione EU10 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.33 l'analisi superficiale dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Ciò che si evince osservando le linee parallele presenti sulla superficie è che queste molto probabilmente siano dovute alla rugosità del materiale base. Il materiale EU10 prima e dopo l'invecchiamento ha la stessa morfologia superficiale.

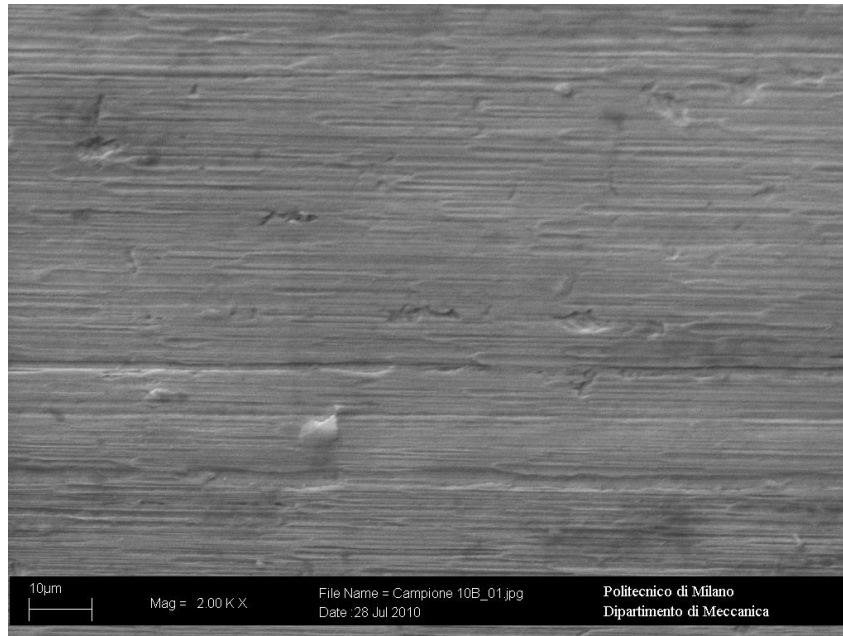


Figura 9.32 Analisi Superficiale del campione EU10 prima dell'invecchiamento

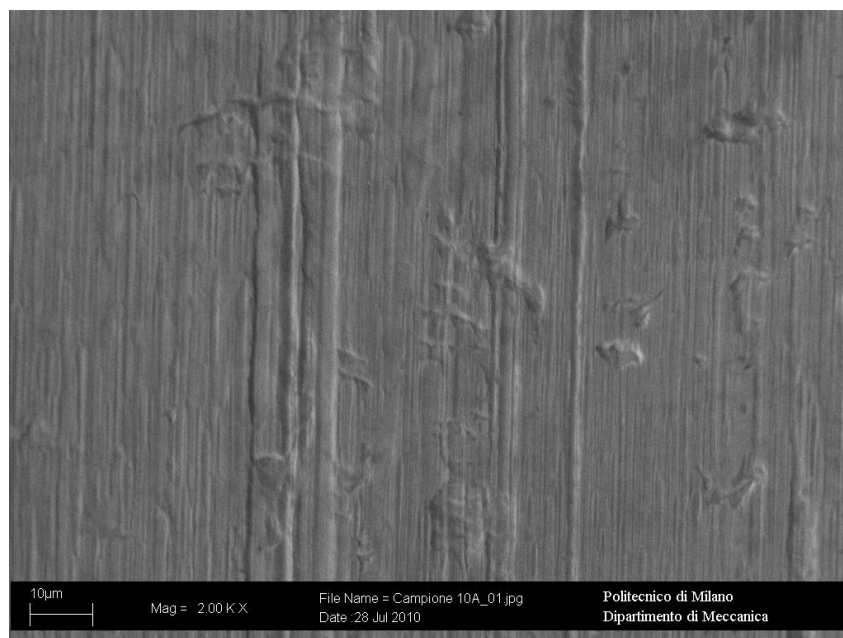


Figura 9.33 Analisi Superficiale del campione EU10 dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.34 è rappresentato il provino col campione EU10 in sezione prima dell'invecchiamento.

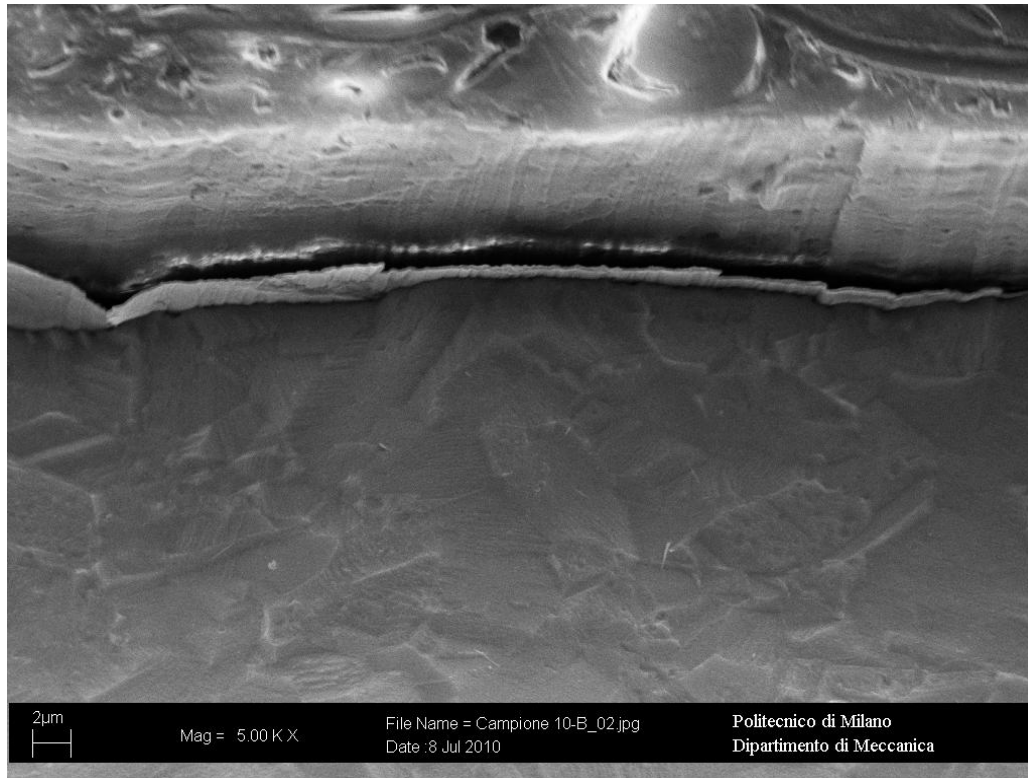


Figura 9.34 Analisi in sezione del campione EU10 prima dell'invecchiamento

Si può notare uno strato molto tenace di coating su rame.

Lo spessore è di circa $0,1 \div 0,2 \mu\text{m}$.

Nella Figura 9.35 è rappresentato il campione dello stesso materiale, ma allo stato invecchiato.

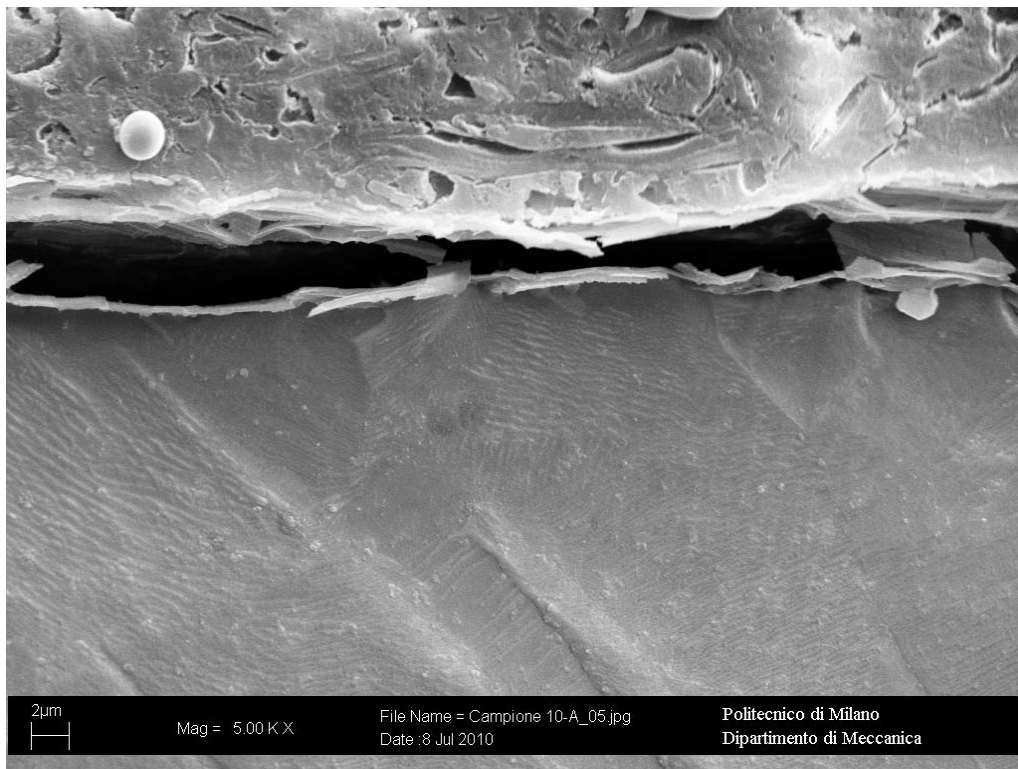


Figura 9.35 Analisi in sezione del campione EU10 dopo l'invecchiamento

Si nota nel campione invecchiato un infragilimento del cermet layer e delle rotture.

Nell'immagine 9.36 è rappresentata l'analisi allo stereoscopio del coating estratto col campione EU10 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.37 l'analisi sempre allo stereoscopio del coating estratto dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Ciò che si può notare da questa analisi è che prima dell'invecchiamento il coating si rompe in scaglie piccole, mentre nel materiale invecchiato le scaglie sono di dimensioni decisamente maggiori.

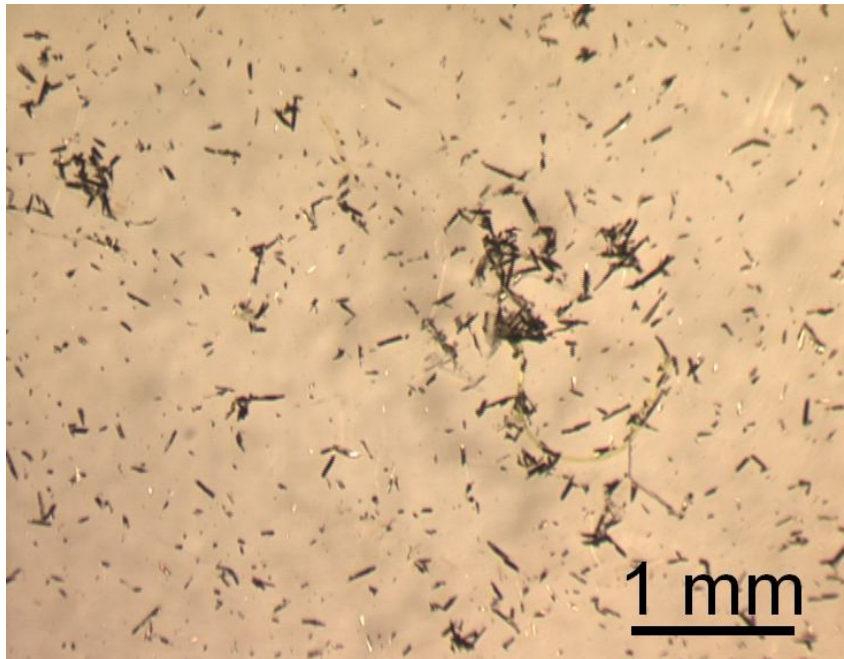


Figura 9.36 Analisi del coating estratto del campione EU10 prima dell'invecchiamento

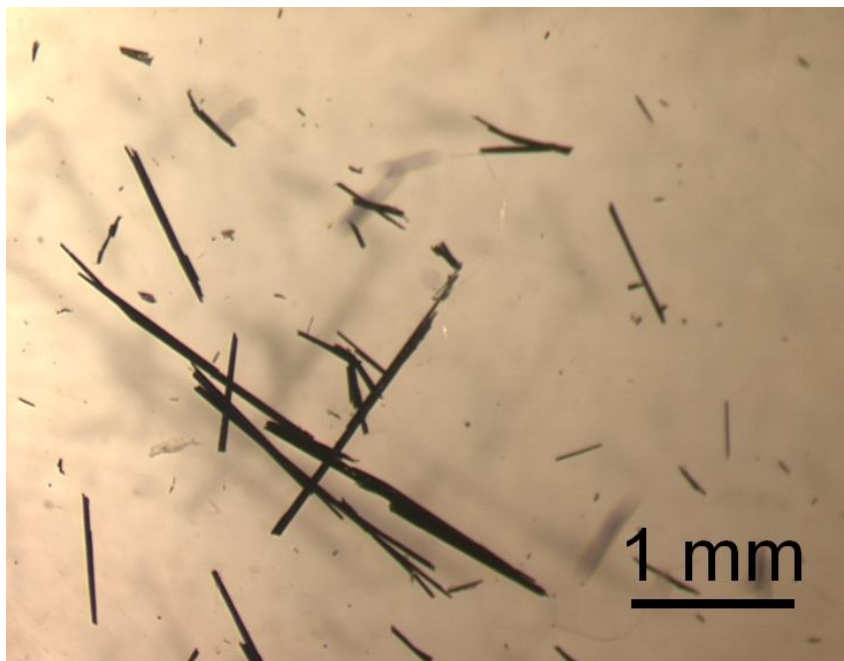


Figura 9.37 Analisi del coating estratto del campione EU10 dopo l'invecchiamento

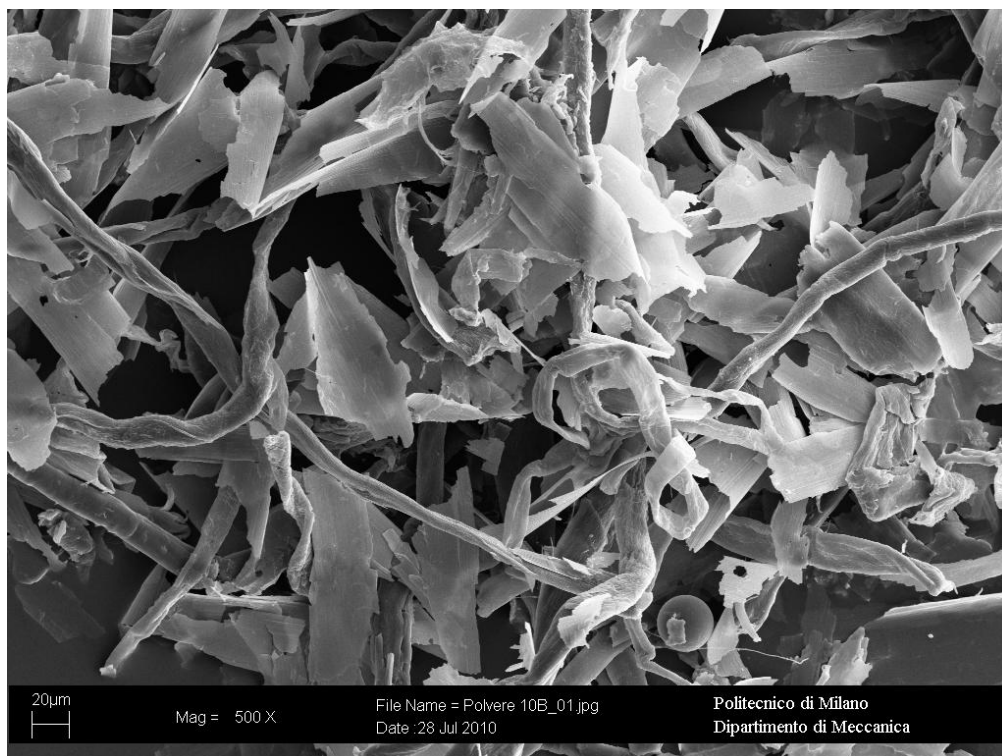


Figura 9.38 Analisi del coating estratto del campione EU10 prima dell'invecchiamento

Sia nel provino col coating estratto dal materiale 10 non invecchiato, che nel provino col coating estratto dello stesso materiale allo stato invecchiato (Figura 9.39) le analisi chimiche condotte danno risultati attendibili.

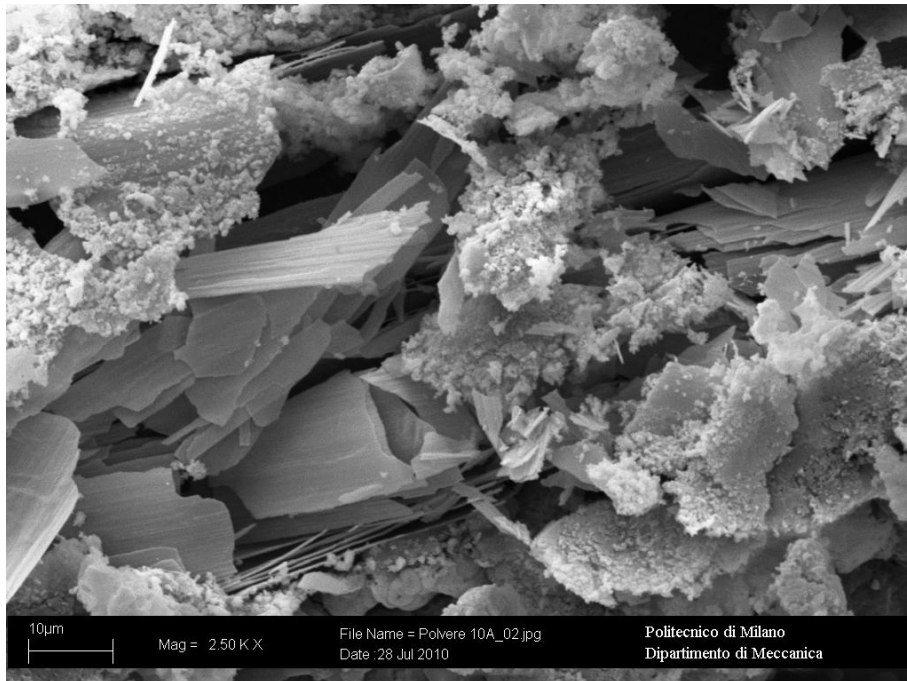


Figura 9.39 Analisi del coating estratto del campione EU10 dopo l'invecchiamento

Illustriamo ora in figura 9.40 le analisi EDXS riguardanti le analisi superficiali.

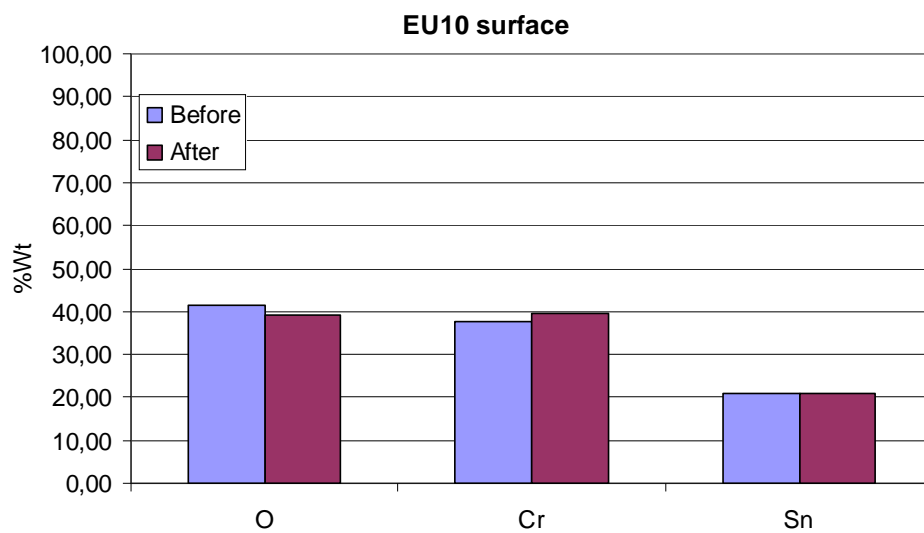


Figura 9.40 EDXS dei campioni di materiale EU10 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento

Per quanto concerne l'analisi chimica di dei campioni in sezione si è potuto notare il seguente cambiamento di percentuali

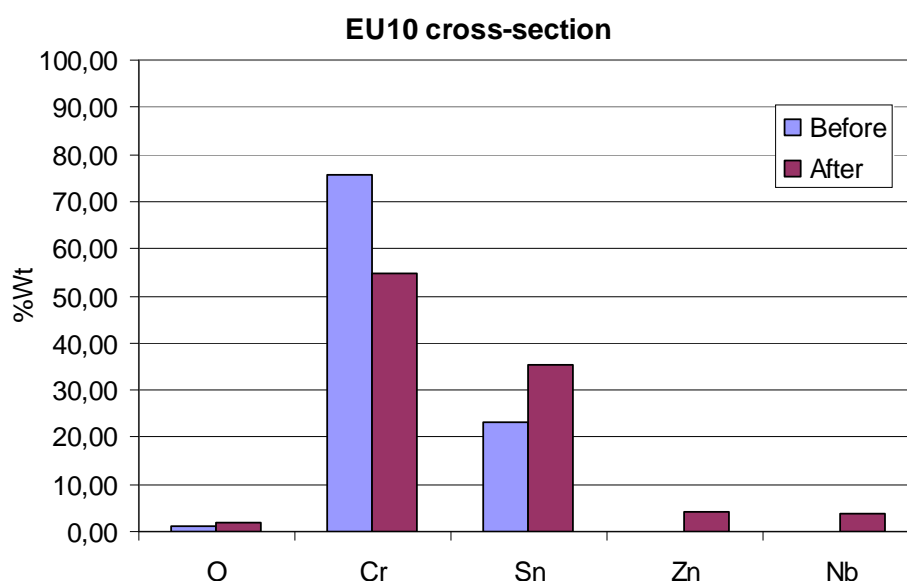


Figura 9.41 EDXS dei campioni di materiale EU10 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento

La prima colonna azzurra rappresenta le percentuali degli elementi prima dell'invecchiamento, quella viola fa riferimento alle percentuali degli elementi dopo l'invecchiamento.

La presenza di cromo e ossigeno è coerente con le informazioni disponibili sul coating, però la presenza di stagno non è dichiarata, e l'azoto che dovrebbe essere presente in realtà non risulta dalle nostre analisi.

Come sempre, sono decisamente più attendibili le analisi EDXS eseguite sui provini per l'analisi superficiale.

9.4.5 Analisi dei provini costruiti col materiale 17 prima e dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.42 è rappresentata l'analisi superficiale del provino col campione EU17 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.34 l'analisi superficiale dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

Ciò che si deduce osservando le linee parallele presenti sulla superficie è che queste molto probabilmente siano dovute alla rugosità del materiale base.

Il materiale EU17 prima e dopo l'invecchiamento ha la stessa morfologia superficiale.

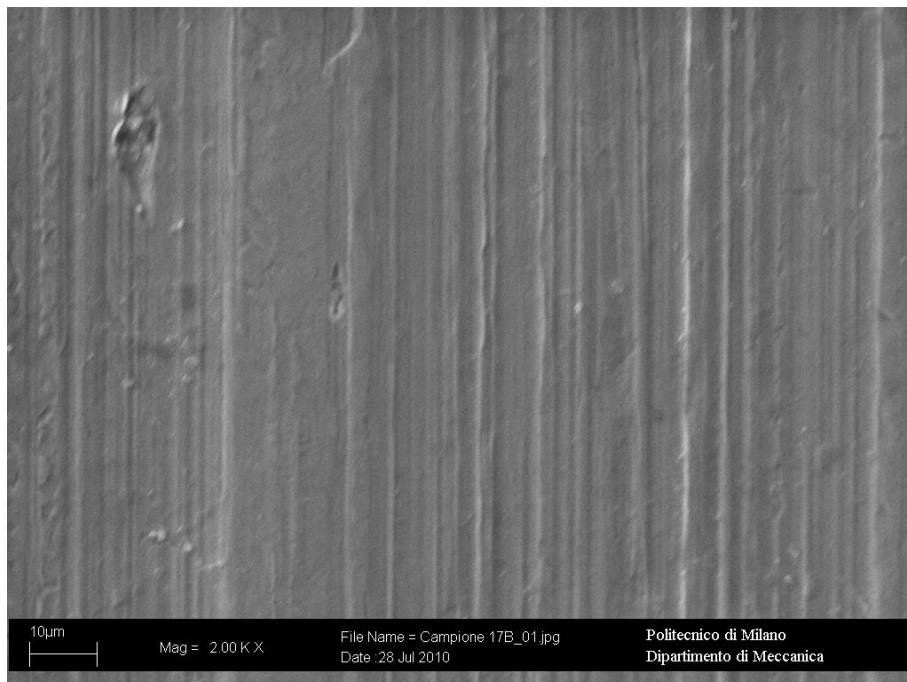


Figura 9.42 Analisi Superficiale del campione EU17 prima dell'invecchiamento

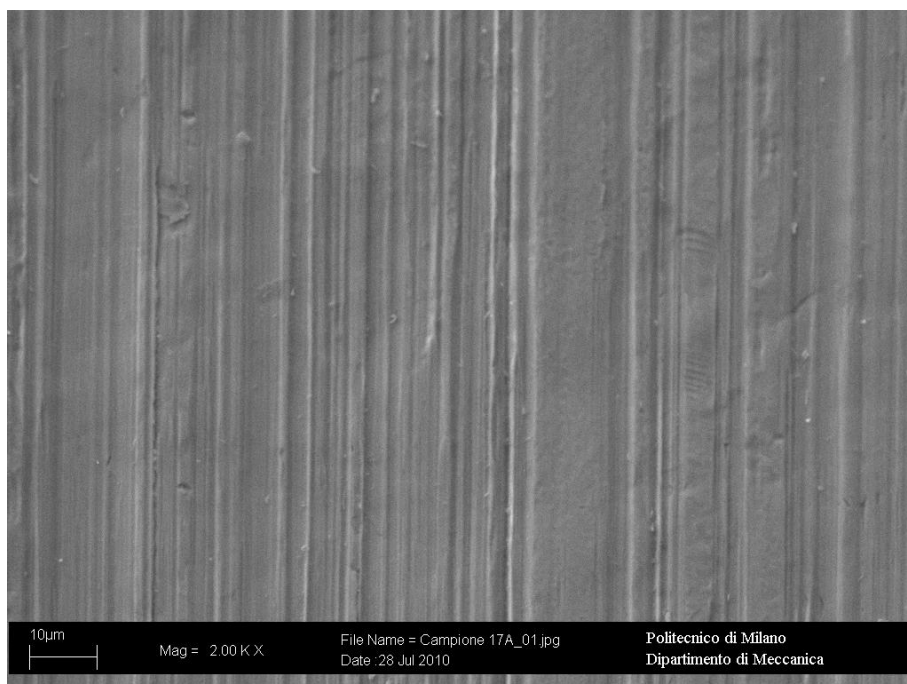


Figura 9.43 Analisi Superficiale del campione EU17 dopo l'invecchiamento

Nell'immagine 9.44 è rappresentato il provino col campione 17 in sezione prima dell'invecchiamento.

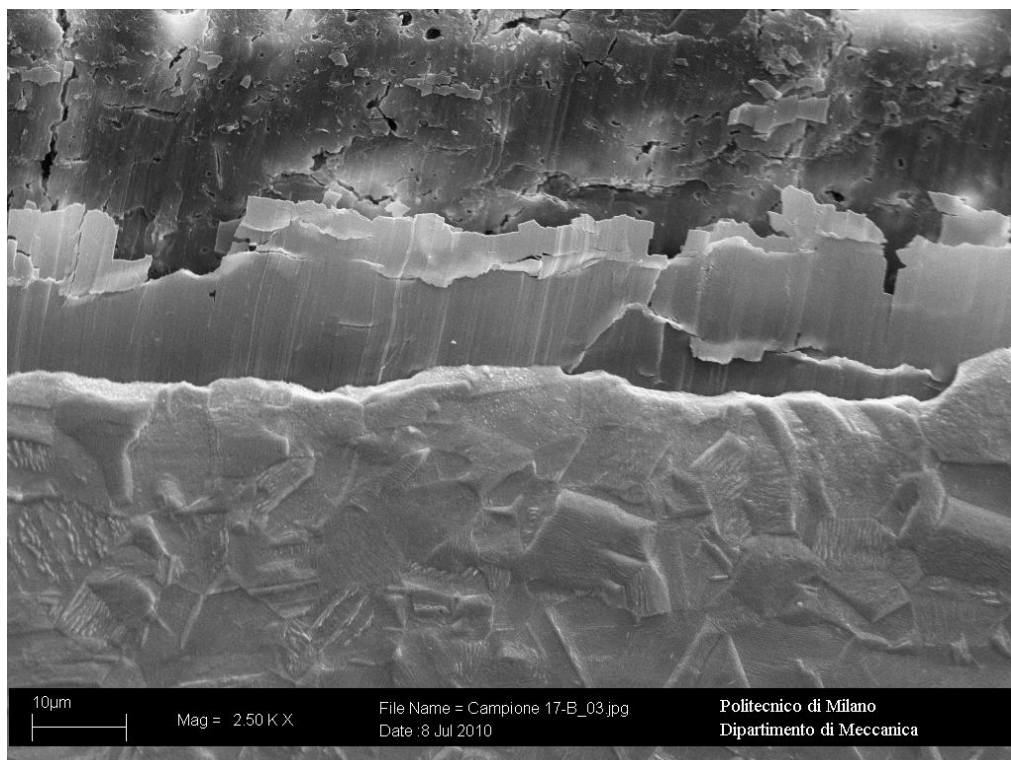


Figura 9.44 Analisi in sezione del campione EU17 prima dell'invecchiamento

Si può notare che il coating è tenace e che si rompe solo nelle parti al di fuori del substrato. Lo spessore è di circa $0,2 \mu\text{m}$.

Nella Figura 9.45 è rappresentato il campione dello stesso materiale, ma allo stato invecchiato.

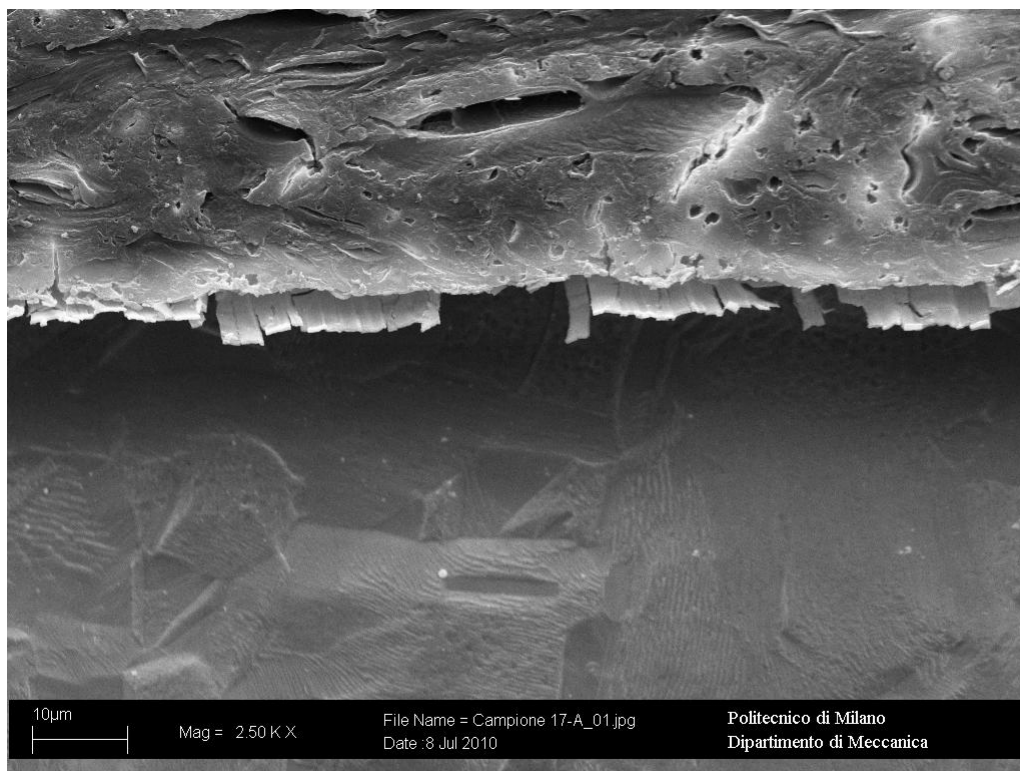


Figura 9.45 Analisi in sezione del campione EU17 dopo l'invecchiamento

Si può notare che allo stato invecchiato il coating diventa fragile e si rompe parallelamente.

Nell'immagine 9.46 è rappresentata l'analisi allo stereoscopio del coating estratto col campione EU17 prima dell'invecchiamento, e nell'immagine 9.47 l'analisi sempre allo stereoscopio del coating estratto dello stesso materiale dopo l'invecchiamento.

A differenza delle precedenti analisi allo stereoscopio, le scaglie sono di dimensioni maggiori allo stato prima dell'invecchiamento, e si possono riconoscere benissimo le superfici interne ed esterne del layer: le parti argentate sono quelle interne, e quelle blu le superfici esterne.

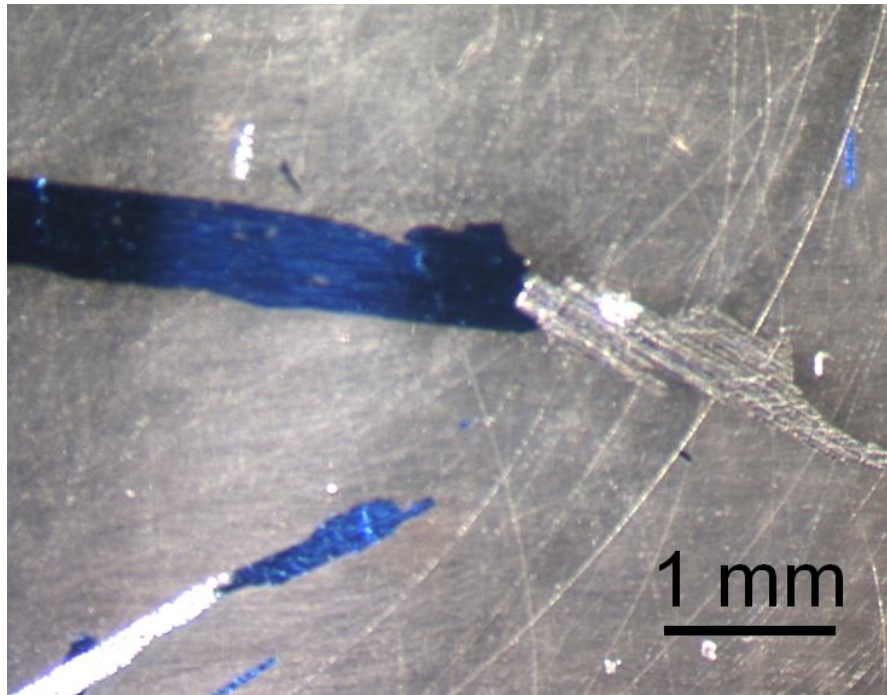


Figura 9.46 Analisi del coating estratto del campione EU17 prima dell'invecchiamento

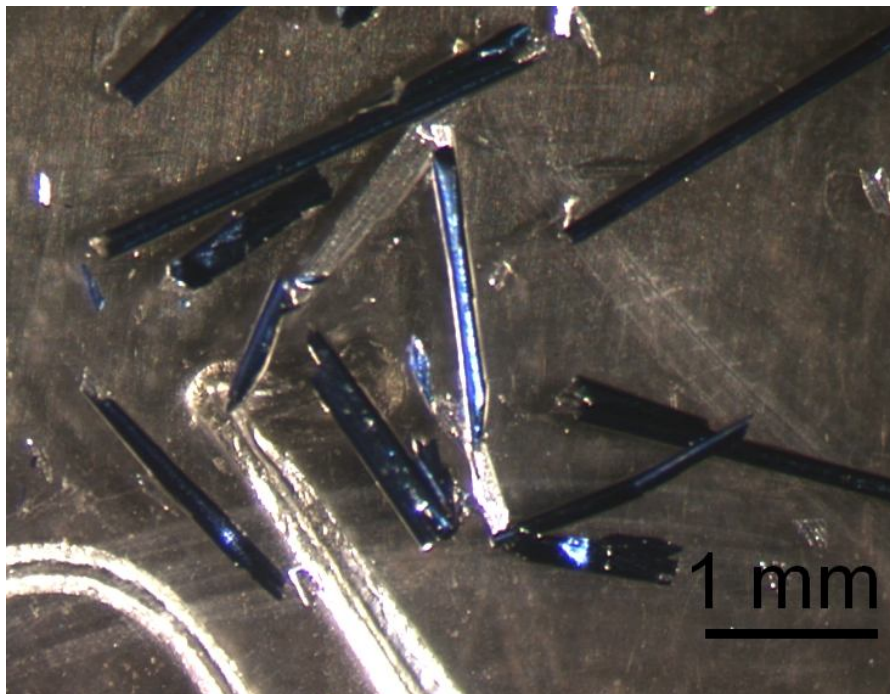


Figura 9.47 Analisi del coating estratto del campione EU17 dopo l'invecchiamento

Nel provino col coating estratto di materiale EU17 allo stato normale (Figura 9.48) e nel provino dello stesso materiale allo stato invecchiato (Figura 9.49) le analisi chimiche condotte han portato risultati coerenti con le EDXS riguardante i provini per l'esame superficiale che mostreremo nella pagina successiva

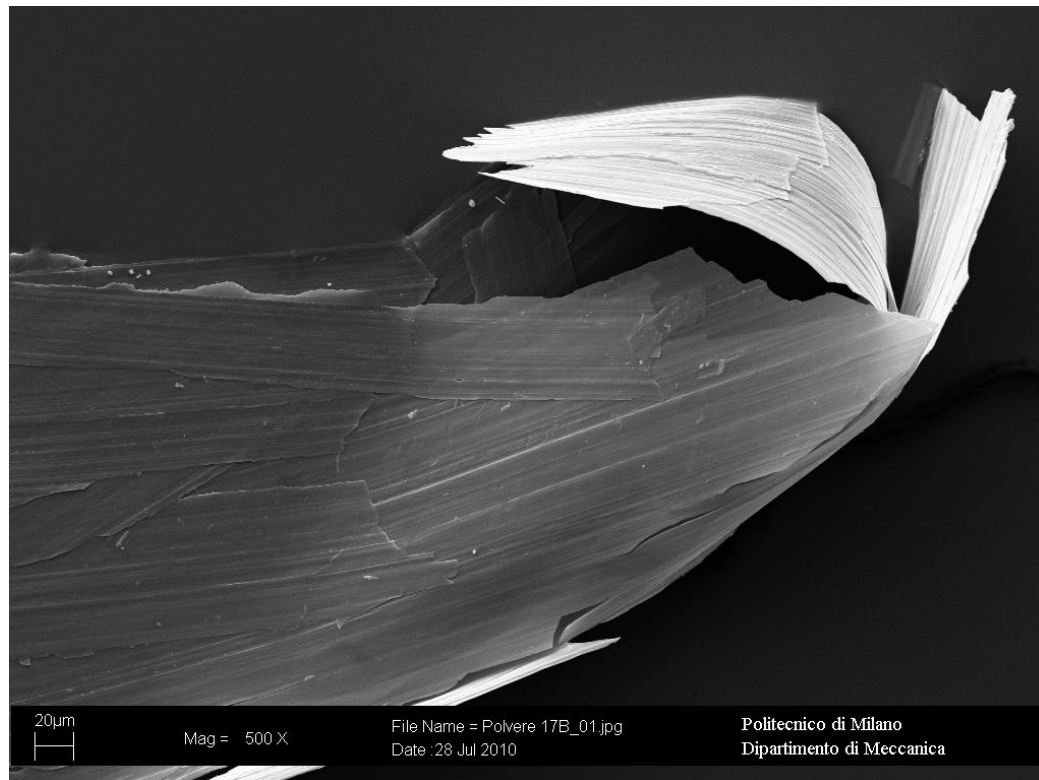


Figura 9.48 Analisi del coating estratto del campione EU17 prima dell'invecchiamento

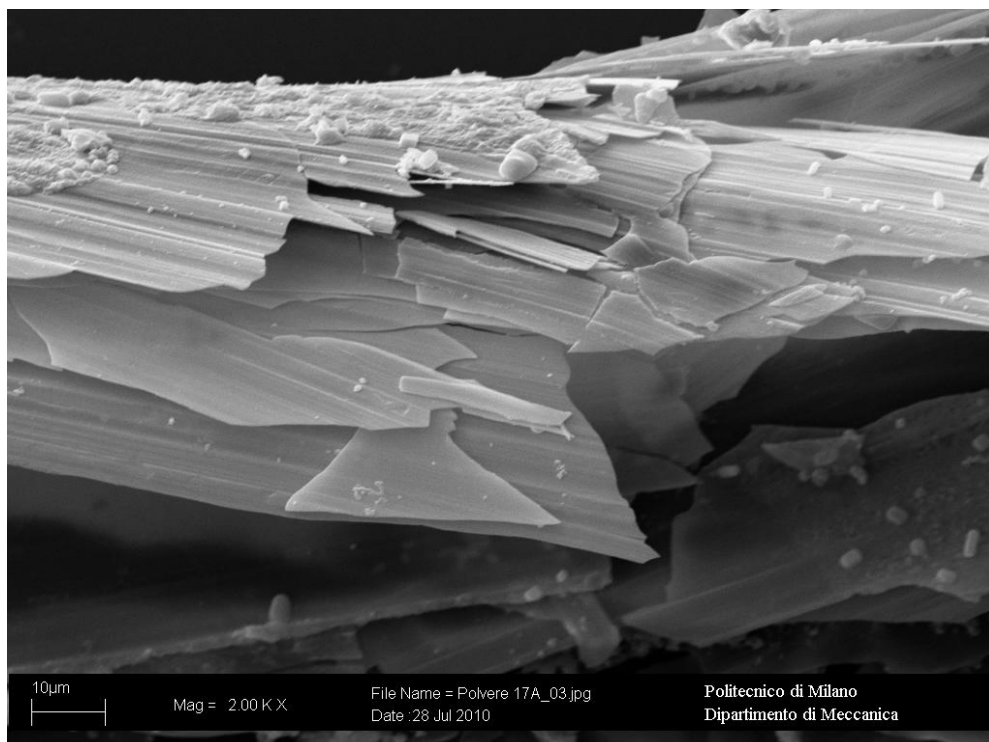


Figura 9.49 Analisi del coating estratto del campione EU17 dopo l'invecchiamento

Illustriamo ora in figura 9.50 le analisi EDXS riguardanti le analisi superficiali.

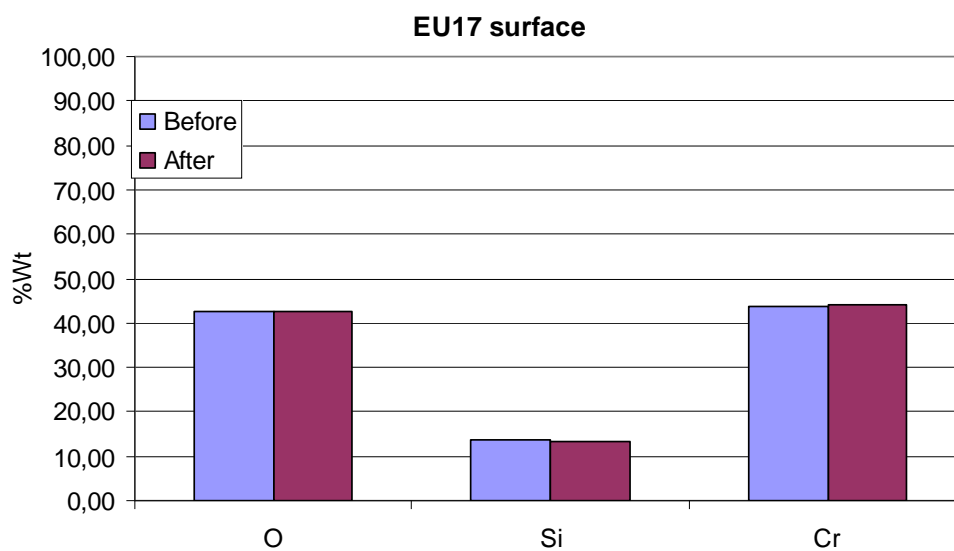


Figura 9.50 EDXS dei campioni di materiale EU17 per l'analisi superficiale prima e dopo l'invecchiamento

Per quanto concerne l'analisi chimica di dei campioni in sezione si è potuto notare il seguente cambiamento di percentuali

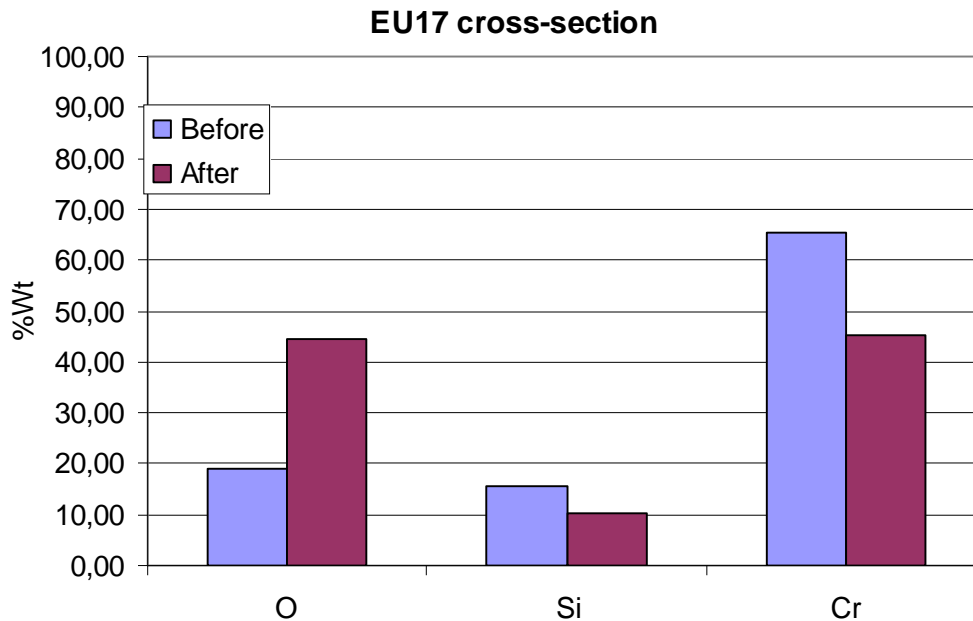


Figura 9.51 EDXS dei campioni di materiale EU17 per l'analisi in sezione prima e dopo l'invecchiamento

Le colonne azzurre rappresentano le percentuali degli elementi prima dell'invecchiamento, quelle viola fanno riferimento alle percentuali degli elementi dopo l'invecchiamento.

La prima considerazione da fare è che questo coating doveva essere fatto di $TiNO_x$, però di titanio non ce n'è, e le percentuali di silicio e di ossigeno probabilmente arrivano dalla presenza di uno strato AR.

Come nei casi precedenti, si può notare una maggiore omogeneità nelle percentuali riguardanti i provini per l'analisi superficiale, e sono quindi quelli da ritenere più attendibili.

9.5 Considerazioni riguardanti le analisi

Il trattamento d'invecchiamento sembra modificare in tutti i casi la fragilità del coating, lo spessore è sempre di circa $0,2 \mu m$, tranne che per il materiale 9, in cui è più o meno il doppio, e infine tramite il SEM non si possono dare analisi riguardanti il fenomeno della diffusione.

Gli elementi effettivamente presenti in composizione chimica sono riportati nella seguente Tabella 9.1.

Tabella 9.1 Elementi chimici presenti nei cermet layer

	Cr	O	Si	Sn	Paragone con le informazioni disponibili
EU6	√	√	√		La presenza di Silicio è coerente
EU7	√	√			
EU9	√	√	√		
EU10	√	√		√	Presenza di Stagno
EU17	√	√	√		Non si è trovato Titanio

Capitolo 10

Conclusioni

Lo scopo del lavoro è stato quello di individuare un materiale che sia adatto come coating per assorbitori solari a concentrazione per alte temperature.

I materiali che abbiamo studiato sono stati presi da tipologie di coating già esistenti, e sono stati sottoposti ad invecchiamento a 350°C sottovuoto per 9 giorni.

La parte riguardante l'analisi ottica di questi materiali è stata fatta dai nostri partners dell'università di Uppsala. È stata invece di nostra competenza l'analisi al SEM.

Grazie agli studi effettuati, si è potuto trovare il metodo per poter analizzare al SEM in modo ottimale i campioni dei vari materiali su cui abbiamo eseguito le analisi.

Tale metodo consiste nell'asportare parte del campione tramite microtomo, effettuare l'inglobatura in resina, con successiva lucidatura ed attacco chimico. Dopo sputtering con oro, viene effettuata l'analisi al SEM.

L'analisi superficiale permette di avere indicazioni sulla presenza di cricche o difetti superficiali e di effettuare analisi EDXS. L'analisi superficiale non ha messo in luce differenze nei campioni prima e dopo trattamento termico, in particolare si è osservato che nel materiale EU9 si notano delle cricche sul coating, mentre in tutti gli altri materiali si notano solamente delle righe parallele dovute alla rugosità della lamiera.

L'analisi in sezione ha permesso invece di studiare lo spessore del coating. Confrontando gli stati prima e dopo il trattamento termico si è osservato come dopo l'invecchiamento il coating risulti rotto in lamelle parallele; ciò potrebbe essere imputabile alla diversa dilatazione termica fra layer e materiale base. Poiché lo spot dell'analisi EDXS ha dimensioni maggiori del coating in sezione, le analisi effettuate su questa tipologia di campioni non risultano attendibili e significative

Nelle analisi del coating estratto si può notare come le scaglie siano di dimensioni inferiori prima dell'invecchiamento, mentre dopo l'invecchiamento il coating si rompe in frammenti di dimensioni maggiori; da questo si evince come i materiali base prima dell'invecchiamento, probabilmente, avessero delle tensioni residue.

È importante notare che per il materiale EU17 i frammenti di coating si rompono in pezzi molto più grossi rispetto agli altri materiali, ciò è indice di una maggiore resistenza.

I risultati ottenuti dai nostri colleghi di Uppsala riguardanti l'analisi ottica non evidenziano importanti differenze fra le varie tipologie di coating prese in esame e non vi sono nemmeno particolari differenze nello stesso materiale prima e dopo l'invecchiamento.

I risultati che abbiamo ottenuto dalle analisi SEM ci portano a dedurre che il miglior tipo di coating fra quelli presi in esame sia quello di TiNO_x, ovvero l'EU17; questo coating per poter essere adoperato alle alte temperature richiederà però un substrato di acciaio inossidabile.

Alla luce delle considerazioni appena fatte, la realizzazione dei nuovi campioni verrà effettuata su un substrato di acciaio inossidabile detensionato mediante trattamento termico di distensione.

Bibliografia

1. M. Falchetta E P. Monaci “Il Programma ENEA Sull’energia Solare A Concentrazione Ad Alta Temperatura” – 2005
2. Provisional Data On Operation Of The Italian Power System 2004 – GRTN
3. D. Nicolinia, A. Miliozzib, G. M. Giannuzzic “problematiche di natura termomeccanica e strutturale connesse alla progettazione di impianti solari termodinamici”. XXXVII convegno nazionale, 10-13 settembre 2008, Università di Roma “la sapienza”
4. C. Seiffert, T. Eisenhammer, M. Lazarov, R. Sizmann, and R. Blessing, “Test facility for solar selective materials,” ISES Solar World Congress, **2**, 321 (1993).
5. A. Brunotte, M. Lazarov, and R. Sizmann, “Calorimetric measurements of the total hemispherical emittance of selective surfaces at high temperatures,” A. Hugot-Le Goff, C. G. Granqvist, C. M. Lampert, eds., SPIE, **1727**, 149 (1992).
6. Y. S. Touloukian, D. P. Dewitt, and R. S. Hernicz, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 9, IFI/(Plenum Data Company, New York, 1972).
7. R. B. Pettit, “Total hemispherical emittance measurement apparatus for solar selective coatings,” SAND-75-0079, Albuquerque, NM: Sandia National Laboratory, 1975.
8. S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller, and M. Köhl, “Accelerated life testing of solar absorber coatings: testing procedure and results,” Solar Energy, **68**, 4, 313 (2000).
9. W. S. Duff and L. Hamasaki, “Experimental evaluation of selective surfaces evacuated solar collectors,” R. Campbell-Howe, T. Cortez, and B. Wilkins-Crowder, eds., Proceedings of American Solar Energy Conference, (American Solar Energy Society, Boulder, CO, 1998) p.345.
10. B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl, U. Frei, and S. Brunold, “Qualification test procedure for solar absorber surface durability,” Solar Energy Mater. & Solar Cells, **61**, 255 (2000).

11. H. Schellinger, M. Klank, M. Lazarov, O. Seibert, and R. Sizmann, "Monitoring the aging of solar absorbers," ISES Solar World Congress, **2**, 315 (1993).
12. O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley-Interscience Pub, New York, NY, 1981), p. 91.
13. B. O. Seraphin, in *Topics in Applied Physics*, Vol. 31, B. O. Seraphin, ed., (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1979) p. 18.
14. G. Pellegrini, "Experimental methods for the preparation of selectively absorbing textured surfaces for photothermal solar conversion," *Solar Energy Mater.*, **3**, 391 (1980).
15. B. O. Seraphin and A. B. Meinel, in *Optical Properties of Solids: New Developments*, B. O. Seraphin, ed., (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976) Chap. 17.
16. E. Randich and D. D. Allred, "Chemical vapor-deposited ZrB_2 as a selective solar absorber," *Thin Solid Films*, **83**, 393 (1981); E. Randich and R. B. Pettit, "Solar selective properties and high temperature stability of CVD ZrB_2 ," *Solar Energy Mater.*, **5**, 425 (1981).
17. H. Ehrenreich and B. O. Seraphin, *Symposium on the Fundamental Optical Properties of Solids Relevant to Solar Energy Conversion*, sponsored by National Science Foundation/Div. of Materials Research, Tuscon, AZ, 1975.
18. Y. S. Touloukian, D. P. Dewitt, and R. S. Hemicz, *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 9, IFI/(Plenum Data Company, New York, 1972).
19. R. B. Pettit, C. J. Brinker, and C. S. Ashley, "Sol-gel double-layer antireflection coatings for silicon solar cells," *Solar Cells*, **15**, 267 (1985).
20. A. F. Pereev and N. P. Frolova, "Antireflecting coatings for light-absorbing materials for the 0.4-5 μm spectral region," *Sov. J. Opt. Technol.*, **41**, 8, 453 (1974).

21. T. J. Moravec and R. A. Skogman, U.S. Patent No. 4,176,208, 27 November 1979.
22. O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley-Interscience Pub, New York, NY, 1981), p.126.
23. B. O. Seraphin, "Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion," *Thin Solid Films*, **39**, 87 (1976); **57**, 293 (1979).
24. Å. Andersson, O. Hunderi, and C. G. Granqvist, "Nickel pigmented anodic aluminum oxide for selective absorption of solar energy," *J. Appl. Physics*, **51**, 754 (1980).
25. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th Ed. (Pergamon, Oxford, 1980).
26. R. N. Schmidt, K. C. Park, R. H. Torberg, and J. E. Jensen, "High Temperature Solar Coatings," Part I, AST-TDR-63-579, Honeywell Corporation, Hopkins, MN, 1963; R. N. Schmidt, K. C. Park, and J. E. Jensen, "High Temperature Solar Coatings," Part II, ML-TDR-64-250, Honeywell Corporation, Hopkins, MN, 1964.
27. G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, in *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, C. G. Granqvist, Ed. (Pergamon, Oxford, UK, 1991) Chap. 4.
28. C. A. Arancibia-Bulnes, C. A. Estrada, and J. C. Ruiz-Suárez, "Solar absorptance and thermal emittance of cermet with large particles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 2489 (2000).
29. T. Tesfamichael, S. Andersson, T. Chibuye, and E. Wäckelgård, "Study of oxidation kinetics for metal-dielectric films using IR optical measurements," C. M. Lampert, C. G. Granqvist, M. Grätzel, S. K. Deb, eds., *SPIE*, **3138**, 146 (1997).
30. R. Karmhag, T. Tesfamichael, G. A. Niklasson, E. Wäckelgård, and M. Nygren, "Oxidation kinetics of nickel solar absorber nanoparticles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 400 (2001).

31. T. Tesfamichael, Ph.D. Thesis, "Characterization of selective solar absorbers; experimental and theoretical modeling," (University Printers, Uppsala, Sweden, 2001) Chap. 4.
32. P. Gao, L.J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira, and M. Andritschky, "Study of ZrO_2 - Y_2O_3 films prepared by rf magnetron reactive sputtering," *Thin Solid Films*, **377-378**, 32 (2000).
33. P. Gao, L.J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira, and M. Andritschky, "Characterization of ZrO_2 films prepared by rf magnetron reactive sputtering at different O_2 concentrations in the sputtering gases," *Vacuum*, **56**, 143 (2000).
34. Q. -C. Zhang and D. R. Mills, "Very low-emittance solar selective surfaces using new film structures," *J. Appl. Phys.*, **72**, (7), 3013 (1992); Q. -C. Zhang, D. R. Mills, A. Monger, U.S. Patent No. 5,523,132, 4 June 1996.
35. M. Kussmaul, M. J. Mirtich, and A. Curren, "Ion beam treatment of potential space materials at the NASA Lewis Research Center," *Surface & Coatings Technol.* **51**, 299 (1992).
36. J. J. Cuomo, J.F. Ziegler, and J.M. Woodall, "A new concept for solar energy thermal conversion," *Appl. Phys. Letters*, **26**, 10, 557 (1975).
37. R. B. Bannerot, "Moderately concentrating (not focusing) solar energy collectors," S. L. Sargent, ed., *Proceedings of the Workshop on Solar Collectors for Heating and Cooling of Buildings*, (ASME, New York, NY, 1974) p. 306.
38. O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley-Interscience Pub, New York, NY, 1981), p.19.
39. H. W. Lehmann and R. Widmer, "Profile control by reactive sputter etching," *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 2, 319 (1978).
40. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, W. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, "Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers," *Science*, **292**, 5523 (June 8, 2001).
41. C. G. Granqvist, "Spectrally selective surfaces for heating and cooling applications," Series ed. R. F. Potter, *Tutorial Texts in Optical*

-
- Engineering, Vol. TT 1, (SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1989) p. 59.
42. D. A. Williams, T. A. Lappin, and J. A. Duffie, "Selective radiation properties of particulate coatings," *J. Eng. Power*, **85A**, 213 (1963).
 43. T. J. McMahon and D. L. Stierwalt, "Cost-effective PbS-Al selective solar-absorbing panel," *SPIE*, **68**, 169 (1975); T. J. McMahon and A. K. Green, U.S. Patent No. 4,029,853, 14 June 1977.
 44. O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley-Interscience Pub, New York, NY, 1981), p.124.
 45. L. Aries and J-P, Traverse, U.S. Patent No. 4,405,414, 20 September 1983.
 46. H. Tabor, "Selective radiation. I. Wavelength discrimination: A new approach to the harnessing of solar energy," *Bull. Res. Council Isr.* **5A**, 119 (1956); H. Tabor, "Selective radiation. II. Wavefront discrimination: A new approach to the harnessing of solar energy," *Bull. Res. Council Isr.* **5A**, 129 (1956).
 47. W. F. Bogaerts and C. M. Lampert, "Materials for photothermal solar energy conversion," *J. Mat. Sci.* **18**, 2847 (1983).
 48. M. Koltun, G. Gukhman, and A. Gavrilina, "Stable selective coating "black nickel" for solar collector surfaces," *SEM* **33**, 41 (1994).
 49. E. Wäckelgård, "Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution," *SEM*, **56**, 35 (1998).
 50. S. N. Patel, O. T. Inal, A. J. Singh, and A. Schrer, "Optimization and thermal degradation study of black nickel solar collector coatings," *Solar Energy Mater.*, **11**, 381 (1985).
 51. J.J Mason and T.A. Brendel, "Maxorb—a new selective surface on nickel," *SPIE*, **324**, 139 (1982).
 52. R. Mahoney, Internal email, SunLab, Albuquerque, NM, 18 October, 2001.

-
53. D. D. Allerd, J. M. Reyes, and J. A. Piontkowski, U.S. Patent No. 4,582,764, 15 April 1986.
 54. P. Richharia and K. L. Chopra, "Stability investigations of a chemically converted textured black copper selective surface," *Solar Energy Mater.*, **19**, 365 (1989).
 55. P. Richharia, "Textured black copper solar selective absorber coatings," *Renewable Energy: Technology and the Environment, V2 Solar Thermal Technology*, A. A. M. Sayigh, ed., (Pergamon Press, Oxford, UK, 1992), p. 1035
 56. G. E. McDonald, "Spectral reflectance properties of black chrome for solar collector use," *Solar Energy*, **17**, 119 (1975).
 57. P. M. Driver, "An electrochemical approach to the characterization of black chrome selective surfaces," *SEM*, **4**, 1799 (1981).
 58. A. Ignatiev, P. O'Neill, and G. Zajac, "The surface microstructure - optical properties relationship in solar absorbers: black chrome," *SEM*, **1**, 69 (1979).
 59. G. B. Smith, R. C. McPhedran, and G. H. Derrick, "Surface structure and the optical properties of black chrome," *Appl. Phys. A*, **36**, 193 (1985).
 60. J. N. Sweet, R. B. Pettit, and M. B. Chamberlain, "Optical modeling and aging characteristics of thermally stable black chrome," *SEM*, **10**, 251 (1984).
 61. C. M. Lampert, "A chemical, structural, and optical characterization of a black chrome solar selective absorber," Ph.D. Thesis, Berkeley, CA: Lawrence Berkeley Laboratory, 1980.
 62. P. H. Holloway, K. Shanker, R. B. Pettit, and R. R. Sowell, "Oxidation of electrodeposited black chrome selective solar absorber films," SAND-80-1045. Albuquerque, NM: Sandia National Laboratory, 1980.
 63. A. Muehkratzer, G. P. Goerler, E. Erben, and H. Zeilinger, "Selection of a black chrome bath for continuous tube-plating and the properties of the coating deposited from it," *Solar Energy*, **63**, 125 (2000).

64. G. Zajac, G. B. Smith, and A. Ignatiev, "Refinement of solar absorbing black chrome microstructure and its relationship to optical degradation mechanisms," *J. Appl. Physics*, **51**, 10, 5544 (1980).
65. K. D. Lee, W. C. Jung, and J. H. Kim, "Thermal degradation of black chrome coatings," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **60**, 295 (2000).
66. R. B. Pettit and R. R. Sowell, "Black chrome solar selective coating," SAND-80-1480. Albuquerque, NM: Sandia National Laboratory, 1980.
67. C. M. Lampert, "Metallurgical analysis and high temperature degradation of the black chrome solar selective absorber," *Thin Solid Films*, **77**, 1, 73 (1980).
68. C. M. Lampert and J. Washburn, "Microstructure and optical properties of black chrome before and after exposure to high temperatures," P.J. Call, (ed.) Proc. 2nd Annual Conf on Absorber Surfaces for Solar Receivers, SERI/TP-49-182, Golden, CO: Solar Energy Research Institute, 19 (1979).
69. G. B. Smith and A. Ignatiev, "Black chromium-molybdenum: a new stable solar absorber," *Solar Energy Mat.*, **4**, 119 (1981).
70. S. Süzer, F. Kadirgan, H. M. Söhmen, A. J. Wetherilt, and İ. E. Türe, "Spectroscopic characterization of Al₂O₃-Ni selective absorbers for solar collectors," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **52**, 55 (1998).
71. T. Tesfamichael and E. Wäckelgård, "Angular solar absorptance and incident angle modifier of selective absorbers for solar thermal collectors," *Solar Energy Mater.*, **51**, 171 (1998).
72. T. Möller and D. Hönicke, "Solar selective properties of electrodeposited thin layers of aluminum," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **54**, 397 (1998).
73. F. Kadirgan, E. Wäckelgård, and M. Söhmen, "Electrochemical characterization of Al₂O₃-Ni thin film selective surface on aluminum," *Turk. J. Chem*, **23**, 381 (1999).
74. L. Li, "AC anodization of aluminum, electrodeposition of nickel and optical property examination," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **64**, 279 (2000).

-
75. J. Salmi, J.-P. Bonino, and R. S. Bes, "Nickel pigmented anodized aluminum as solar selective absorbers," *J. Mat. Sci.*, **35**, 1347 (2000).
 76. T. Möller, Th. Schwarz, and D. Hönicke, "Solar selective properties of electrolytically formed thin layers on aluminum," *J. Solar Energy Eng.*, **122**, 101 (2000).
 77. N. M. Nahar, G.H. Mo, and A. Ignatiev, "Development of an Al_2O_3 -Co selective absorber for solar collectors," *Thin Solid Films*, **172**, 19 (1989).
 78. T. Tesfamichael, W. E. Vargas, E. Wäckelgård, and G. A. Niklasson, "Optical properties of silicon pigmented alumina films," *J. Appl. Phys.*, **82**, 7, 3508 (1997).
 79. T. Tesfamichael, W. E. Vargas, E. Wäckelgård, and G. A. Niklasson, "A feasibility study of integrally colored Al-Si as a solar selective absorber," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **55**, 251 (1998).
 80. T. Tesfamichael, E. Wäckelgård, and A. Helgesson, "Impact of solar absorptance on collector performance investigated by dynamic collector testing and optical angular characterization of solar absorbers," *North Sun '99: Proceedings of the 8th International Biannual Conference on Solar Energy in High Latitudes, incorporating the Proceedings of the 25th Annual Conference of the Solar Energy Society of Canada*, (Solar Energy Society of Canada Inc., Ottawa, ON (Canada), 1999) p. 146.
 81. T. Tesfamichael and E. Wäckelgård, "Angular solar absorptance of absorbers used in solar thermal collectors," *Appl. Optics*, **38**, 19, 4189 (1999).
 82. A. Othonos, M. Nestoros, D. Palmerio, C. Christofides, R. S. Bes, and J. P. Traverse, "Photothermal radiometry on nickel (pigmented aluminum oxide) selective surface absorbing surface coatings," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **51**, 171 (1998).
 83. R. Karnhag, G. A. Niklasson, and M. Nygren, "Oxidation kinetics of small nickel particles," *J. Appl. Phys.*, **85**, 2, 1186 (1999).
 84. L. Li, "Formation of ultrafine metal particles and metal oxide precursor on anodized Al by electrolysis deposition," *J. Mater. Sci. Technol.*, **16**, 1, 50 (2000).

-
85. R. Karnhag, T. Tesfamichael, E. Wäckelgård, G. A. Niklasson, and M. Nygren, "Oxidation kinetics of nickel particles: comparison between free particles and particles in an oxide matrix," *Solar Energy*, **68**, 4, 329 (2000).
 86. T. Tesfamichael and A. Roos, "Treatment of antireflection on tin oxide coated anodized aluminum selective absorber surface," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **54**, 213 (1998).
 87. H. S. Varol and A. Hinsch, "SnO₂:Sb dip coated films on anodized aluminum selective absorber plates," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **40**, 273 (1996).
 88. T. Tesfamichael and E. Wäckelgård, "Angular solar absorptance and incident angle modifier of selective absorbers for solar thermal collectors," *Solar Energy*, **68**, 4, 335, (2000).
 89. B. Orel, Z. C. Orel, R. Jerman, and I. Radoczy, "Coil-coating paints for solar collector panels —II. FTIR spectroscopic investigations," *Solar & Wind Technol.*, **7**, 6, 713 (1990).
 90. B. Orel and Z. C. Orel, "FTIR spectroscopic investigations and the thermal stability of thickness sensitive spectrally selective (TSSS) paint coatings," *Solar Energy Mater.*, **22**, 259 (1991).
 91. Z. C. Orel and M. K. Gunde, "Spectrally selective paint coatings: Preparation and characterization," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **68**, 337 (2001).
 92. D. M. Mattox and R. R. Sowell, "High absorptivity solar absorbing coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 4, 793 (1974).
 93. R. B. Pettit and R. R. Sowell, "Solar absorptance and emittance properties of several solar coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 2, 596 (1976).
 94. L. Kaluža, A. Šurca-Vuk, B. Orel, G. Dražič, and P. Pelicon, "Structural and IR spectroscopic analysis of sol-gel processed CuFeMnO₄/silica films for solar absorbers," *J. Sol-Gel Sci & Technol.*, **20**, 61 (2001).

-
95. Y. Cao and X. Hu, "Absorbing film on metal for solar selective surface," *Thin Solid Films*, **375**, 155 (2000).
 96. Y. Cao, J. Tian, and X. Hu, "Ni-Cr selective surface based on polyamide substrate," *Thin Solid Films*, **365**, 49 (2000).
 97. B. Karlsson and T. Karlsson, "Optical properties of carbon for photo-thermal conversion," *UPTEC*, **8195R** (1981).
 98. G. L. Harding and S. Craig, "Composition and degradation of graded metal-carbon solar selective absorbing surfaces," *Solar Energy Mater.*, **4**, 413 (1981).
 99. F. Milde, M. Dimer, P. Gantenbein, C. Hecht, D. Pavic, and D. Schulze, "Industrial scale manufacture of solar absorbent multilayers by MF-pulsed plasma technology," *Proceedings of the 1999 42nd Annual Technical Conference*, (Soc. Vacuum Coaters, Albuquerque, NM, 1999) p. 163-168.
 100. R. Gampp, P. Glantenbein, Y. Kuster, P. Reimann, R. Steiner, P. Oelhafen, S. Brunold, U. Frei, A. Gombert, R. Joerger, W. Graf, and M. Köhl, "Characterization of a-C:H/W and a-C:H/Cr solar selective absorber," *SPIE*, **2255**, 92 (1994).
 101. A. Schöler, J. Geng, P. Oelhafen, S. Brunold, P. Gantenbein, and U. Frei, "Application of titanium containing hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti) as optical selective solar absorber coatings," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **60**, 295 (2000).
 102. R. Joerger, T. Klaus, E. Olsson, and C. G. Granqvist, "Spectrally selective solar absorbing surface coatings prepared by a biomimetic technique," *SPIE*, **3789**, 2 (1999).
 103. R. Joerger, T. Klaus, and C. G. Granqvist, "Biologically produced silver-carbon composite materials for optically functional thin-film coatings," *Adv. Mater.*, **12**, 6, 407 (2000).
 104. T. J. Beveridge and R. J. Doyle, *Metal Ions and Bacteria*, (Wiley, NY, 1989); G. Southam and T. J. Beveridge, *Geochim Cosmochim. Acta.*, **60**, 4369 (1996); D. Fortin and T. J. Beveridge, "From Biology to Biotechnology and Medical Applications," *Biomineralization*, E. Baeuerlein, ed., (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).

105. T.J. Beveridge and R.G.E. Murray, *J. Bacterial*, **141**, 876 (1980).
106. M. Sastry and R. Kumar, "Bioreduction of AuCl_4 Ions by the Fungus *Verticillium* sp. and surface trapping of the gold nanoparticles formed," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3585 (2001).
107. M. Lazarov, R. Sizmann, and U. Frei, "Optimization of SiO_2 - TiN_xO_y -Cu interference absorbers: numerical and experimental results," *SPIE*, **2017**, 345 (1993).
108. H. Schellinger, M. Lazarov, W. Assmann, B. Bauer, and C. Steinhausen, "Improved selective properties of SiO_2 - TiN_xO_y -Al tandem absorbers effected by tempering," *SPIE*, **2255**, 172 (1994).
109. H. Schellinger, M. Lazarov, H. Klank, and R. Sizmann, "Thermal and chemical metallic-dielectric transitions of TiN_xO_y -Cu absorber tandems," *SPIE*, **2017**, 366 (1993).
110. J. B. Metson, K. E. Prince, A. Bittar, and L. J. Tornquist, "XPS and SIMS characterization of TiN_xO_y solar absorber films," *Proceedings of the 11th National School and Conference of the Australian X-ray*, Melbourne, Australia, 180 (1999).
111. M. R. Jacobson, "State-of-the-art review of optical materials relevant to CSP technologies," *NREL Strategic Plan for Solar Optical Materials R&D*, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2000.
112. A. Bittar, D. Cochrane, S. Caughley, and I. Vickeridge, "Study of TiN_xO_y thin film selective surfaces produced by ion assisted deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 2, 223 (1997).
113. R. E. Hahn and B. O. Seraphin, "Sputtered metal carbide solar-selective absorbing surfaces," *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 905 (1975).
114. G. L. Harding, "Sputtered metal silicide solar selective absorbing surfaces," *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 65 (1978).
115. G. L. Harding, "Sputtered metal carbide solar-selective absorbing surfaces," *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 1070 (1976).

116. I. T. Ritchie, "The structure of reactively sputtered metal carbide and metal silicide solar selective absorbers," *Thin Solid Films*, **72**, 65 (1980).
117. W. A. Brainard and D. R. Wheeler, U.S. Patent No. 4,336,117, 22 June 1982; W. A. Brainard and D. R. Wheeler, U.S. Patent No. 4,341,843, 27 July 1982.
118. E. Wäckelgård and G. Hultmark, "Industrially sputtered solar absorber surface," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **54**, 165 (1998); G. Hultmark, U.S. Patent No. 6,171,458, 9 January 2001.
119. M. Adsten, R. Joerger, K. Järrendahl, and E. Wäckelgård, "Optical characterization of industrially sputtered nickel-nickel oxide solar selective surface," *Solar Energy*, **68**, 4, 325 (2000).
120. H. S. Gurev and B. O. Seraphin, "Progress in chemical vapor deposition of thin silicon films for solar energy conversion," *Proc 5th Intl. Conf. CVD*, J. M. Blocher Jr., H. E. Hinterman, and L. H. Hall, eds., (The Electrochemical Soc. Inc, Buckinghamshire, England, 1975) p. 667.; B. O. Seraphin, "Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion," *Thin Solid Films*, **39**, 87 (1976).
121. A. E. B. Presland, G. L. Price, and D. L. Trimm, "Hillock formation by surface diffusion on thin silver films," *Surf. Sci.*, **29**, 424, (1972); A. E. B. Presland, G. L. Price, and D. L. Trimm "The role of microstructure and surface energy in hole growth and island formation in thin silver films," *Surf. Sci.*, **29**, 435 (1972).
122. O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley-Interscience Pub, New York, NY, 1981), p. 128.
123. R. W. Griffith, "Amorphous semiconductors in photovoltaic and solar thermal conversion," *Sun Proceedings Intl, Solar Energy Society Congress*, 638 (1978).
124. A. Donnadiu and B. O. Seraphin, "Optical performance of absorber-reflector combinations for photothermal solar energy conversion," *J. Opt. Sci. Am.*, **68**, 292 (1978); B. O. Seraphin, "Chemical vapor deposition of spectrally selective surfaces for high temperature photothermal conversion," *Thin Solid Films*, **57**, 293 (1979).

-
125. M. Okuyama, K. Saji, T. Adachi, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, "Selective absorber using glow-discharge for amorphous silicon for solar photothermal conversion," *Solar Energy Mat.*, **3**, 405 (1980).
 126. D. D. Allerd, J. M. Reyes, and J. A. Piontkowski, U.S. Patent No. 4,582,764, 15 April 1986.
 127. O. A. Panchenko, A. A. Goncharov, and B. V. Stetsenko, "The spectral selective absorber layers created by the DC reactive magnetron sputtering," *Probl. At. Sci. Technol., Ser.: Plasma Phys.*, **132**, 16, 253 (1999).
 128. O. A. Panchenko, A. A. Goncharov, and B. V. Stetsenko, "Selective absorber systems based on Sn, Cr oxides, and Al nitride," *Int. Conf. Coat. Glass, High-Perform. Coat. Transparent Syst. Large-Area High-Vol. Appl.*, Pulker, H. K., Schmidt, H., Aegerter, M. A., (Elsevier Science, Amsterdam, 1999) p. 287.
 129. M. Mwamburi and E. Wäckelgård, "Doped tin oxide coated aluminum solar selective reflector systems," *Solar Energy*, **68**, 4, 371 (2000).
 130. E. M. Griest, U.S. Patent 4,286,009, 25 August 1981.
 131. H. C. Hottel and T. A. Unger, "The properties of copper oxide-aluminum black surface absorber of solar energy," *Solar Energy*, **3**, 3, 10 (1959).
 132. P. Kokoropoulos, E. Salam, and F. Daniels, "Selective radiation coatings: Preparation and high temperature stability," *Solar Energy*, **3**, 4, 19 (1959).
 133. Md. Kamrul and A. Khan, "Copper oxide coatings for use in a linear solar Fresnel reflective concentrating collector," *Renewable Energy*, **17**, 603 (1999).
 134. R. J. Farrauto, J. C. Williams, and H. Myers, U.S. Patent 4,321,300, 23 March 1982.
 135. K. Aykan, R. J. Farrauto, C. F. Jefferson, and R. D. Lanam, U.S. Patent 4,416,916, 22 November 1983.
 136. C. F. Jefferson, U. S. Patent 4,437,455, 20 March 1984.

-
137. M. Martin, J. W. Johnston, and W. D. Bennet, "Multilayer coatings and optical materials for tuned infrared emittance and thermal coating," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **555**, 3 (1999).
 138. E. Randich and R. B. Pettit, "Solar selective properties and high temperature stability of CVD ZrB₂," *Solar Energy Mater.*, **5**, 425 (1981).
 139. T. S. Sathiaraj, R. Thangaraj, A. A. Sharbaty, M. Bhatnagar, and O. P. Agnihotri, "Ni-Al₂O₃ selective cermet coatings for photothermal conversion up to 500°C," *Thin Solid Films*, **190**, 241 (1990).
 140. M. Lanxner and Z. Elgat, "Solar selective absorber coating for high service temperatures, produced by plasma sputtering," *Proc. Photo-Opt. Instrum. Engr.* **1272**, 240 (1990).
 141. R. E. Peterson and J. W. Ramsey, "Thin coatings in solar-thermal power systems," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1, 174 (1975).
 142. R. Mahoney, "HCE issues; cermet preliminary results, optical properties, and construction forum 2001," Presentation at Solar Forum 2001, *Solar Energy: The Power to Choose*, April 21–25, Washington, DC.; R. Mahoney, Internal email, SunLab, Albuquerque, NM, 18 October, 2001.
 143. A. Berghaus, A. Djahanbakhsh, and L. K. Thomas, "Characterization of CVD-tungsten-alumina cermets for high-temperature selective absorbers," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **54**, 19 (1998).
 144. P. R. C. Goard, "Application of hemispherical surface pyrometers to the measurement of the emissivity of platinum (a low-emissivity material)," *J. Sci. Instrum.*, **43**, 256 (1966).
 145. H. G. Craighead, R. Bartynski, R. A. Buhrman, L. Wojcik, and A. J. Stevens, "Metal/insulator composite selective absorbers," *Solar Energy Mater.*, **1**, 105 (1979).
 146. J. A. Thornton and J. A. Lamb, "Evaluation of cermet selective absorber coatings deposited by vacuum sputtering," SERI Final Subcontract Report SERI/STR-255-3040, Golden, CO: Solar Energy Research Institute, March 1987.

-
147. H. G. Craighead, R. E. Howard, J. E. Sweeney, and R. A. Buhrman "Graded-index Pt-Al₂O₃ composite solar absorbers," *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 1, 29 (1981).
 148. G. McDonald, "A preliminary study of a solar selective coating system using black cobalt oxide for high temperature solar collectors," *Thin Solid Films*, **72**, 83 (1980).
 149. G. B. Smith, A. Ignatiev, and G. Zajac, "Solar selective black cobalt: preparation, structure, and thermal stability," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4186 (1980).
 150. K. Chidambaram, L. K. Malhotra, and K. L. Chopra, "Spray-pyrolised cobalt black as a high temperature selective absorber," *Thin Solid Films*, **97**, 365 (1982).
 151. C. Choudhury and H. K. Sehgal, "High temperature degradation in cobalt oxide selective absorber," *Solar Energy*, **30**, 3, 291 (1983).
 152. D. F. Shepard and R. J. Fenolia, U.S. Patent 4,904,353, 27 February 1990.
 153. F. Kadirgan and M. Söhmen, "Development of black cobalt selective absorber on copper on solar collectors," *Turk. J. Chem.*, **23**, 345 (1999)
 154. S. Süzer, F. Kadirgan, and H. M. Söhmen, "XPS characterization of Co and Cr pigmented copper solar absorbers," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **56**, 183 (1999).
 155. N. Karuppiah and S. John, "Characterization of electrodeposited nickel-cobalt based selective coatings for solar thermal energy conversion," *Bulletin of Electrochemistry*, **16**, 2, 71 (2000).
 156. K. J. Cathro, "Preparation of cobalt-oxide-based selective surfaces by a dip-coating process," *Solar Energy Mater.*, **9**, 433 (1984).
 157. E. Barrera, T. Viveros, A. Montoya, and M. Ruiz, "Titanium-tin oxide protective films on a black cobalt photothermal absorber," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **57**, 127 (1999).

158. K. A. Gesheva, E. E. Chain, and B. O. Seraphin, "Black molybdenum photothermal converter layers deposited by pyrolytic hydrogen reduction of MoO_2Cl_2 ," *Solar Energy Mater.*, **3**, 415 (1980).
159. K. A. Gesheva, D. S. Gogova, and G. Stoyanov, "Black tungsten selective optical coating for photothermal solar energy conversion," *J. Phys. III France*, **2**, 1453 (1992).
160. G. E. Carver, H. S. Gurev, and B. O. Seraphin, "Passivating CVD molybdenum films against infrared reflection losses caused by oxidation," *J. Electrochem Soc.*, **125**, 7, 1138 (1978).
161. D. S. Gogova, "Optical and structural characterization of tungsten-based CVD metal oxide coatings," *Mat. Lett.*, **30**, 109 (1997).
162. L. K. Thomas, A. Berghaus, and M. R. Jacobson, "Preparation of W-WO_x -cermets for solar selective absorbers," *SPIE*, **2255**, 119 (1994).
163. O. A. Harizanov, K. A. Gesheva, and P. L. Stefchev, "Sol-gel and CVD-metal oxide coatings for solar utilization," *Ceram. Inter.*, **22**, 91 (1996).
164. Y. Yin and R. E. Collins, "Optimization and analysis of solar selective surfaces with continuous and multilayer profiles," *J. Appl. Phys.*, **77**, 12, 6485 (1995).
165. Q.-C. Zhang, Y. Yin, and D. R. Mills, "High efficiency $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ cermet selective surfaces for high temperature applications," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **40**, 45 (1996).
166. Q.-C. Zhang, "Solar selective coatings for solar thermal electricity," *Aust. & New Zeal. Physist*, **35**, 1, 16 (1998).
167. Q.-C. Zhang, "Direct current magnetron sputtered W-AlN cermet solar absorber films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 6, 2842 (1997).
168. Q.-C. Zhang, "Metal- AlN cermet solar selective coatings deposited by direct current magnetron sputtering technology," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 355 (1998).
169. Q.-C. Zhang, K. Zhao, B.-C. Zhang, L.-F. Wang, Z.-L. Shen, Z.-J. Zhou, D.-Q. Lu, D.-L. Xie, and B.-F. Li, "New cermet solar coatings

- for solar thermal electricity applications,” *Solar Energy*, **64**, 1-3, 109 (1998).
170. Q.-C. Zhang, “Stainless-steel—AlN cermet solar selective surfaces deposited by direct current magnetron sputtering technology,” *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **52**, 95 (1998).
171. Q.-C. Zhang, K. Zhao, B.-C. Zhang, L.-F. Wang, Z.-L. Shen, D.-Q. Lu, D.-L. Xie, Z.-J. Zhou, and B.-F. Li, “A cylindrical magnetron sputtering system for depositing metal-aluminum nitride cermet solar coatings onto batches of tubes,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 2, 628 (1998).
172. Q.-C. Zhang, “Recent progress in high-temperature solar selective coatings,” *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **62**, 63 (2000).
173. B. Lee, “The progress and prospect of middle/high temperatures evacuated tubular solar collector,” *Renewable Energy*, **24**, 539 (2001).
174. Q.-C. Zhang, “High efficiency Al-N cermet solar coatings with double cermet layer film structures,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 1938 (1999).
175. M. Farooq, A. A. Green, and M. G. Hutchins, “Simplified composite multilayer selective solar absorber surfaces: a comparison of V:Al₂O₃ and Ni:SiO₂ coatings,” *Towards a Renewable Future: Silver Jubilee Conference. Conference C73. Proceedings*. N. Pearsall, M. G. Hutchins, C. Buckle, eds., (Solar Energy Society, Oxford, UK, 1999), p. 297.
176. M. Farooq, A. A. Green, and M. G. Hutchins, “High performance sputtered Ni:SiO₂ composite selective solar absorber surfaces,” *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **54**, 67 (1998).
177. M. Djahanbakhsh, J. Eldring, B. Kluge, and L. K. Thomas, “Ageing of solar selective Cr-SiO absorbers,” *SPIE*, **2255**, 127 (1994).
178. T. Eisenhammer, “Quasicrystal films: numerical optimization as a solar selective absorber,” *Thin Solid Films*, **270**, 1 (1995).
179. A. Haugender, T. Eisenhammer, A. Mahr, J. Schneider, and M. Wendel, “Oxidation of quasicrystalline and crystalline AlCuFe thin films in air,” *Thin Solid Films*, **307**, 120, (1997).

-
180. T. Eisenhammer, H. Nolte, W. Assmann, and J. M. Dubois,, "Preparation and properties of solar selective absorbers based on AlCuFe and AlCuFeCr thin films: industrial aspects," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 435 (1999).
 181. T. Eisenhammer, H. Schellinger, and M. Lazarov, U.S. Patent No. 5,912,045, 15 June, 1999.
 182. P. C. Gibbons and K. F. Kelton, "Chap. 12. Toward Industrial Applications," Z. Stadnik, ed., *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer Series in Solid-State Sciences, (Springer, New York, 1999) p. 403.
 183. Á. Morales and J. I. Ajona, "Durability, performance and scalability of sol-gel front surface mirrors and selective absorbers," *J. Phys. IV France*, **9**, 3, 513 (1999).
 184. J. C. C. Fan and P. M. Zavraky, "Selective black absorbers using MgO/Au cermet films," *App. Phys. Lett.*, **29**, 478 (1977); J. C. C. Fan, U.S. Patent No. 4,312,915, 26 January 1982; J. C. C. Fan, U.S. Patent No. 4,442,166, 10 April 1984.
 185. R. N. Schmidt and K. C. Park, "High-temperature space-stable selective solar absorber coatings," *Applied Optics*, **4**, 8, 917 (1965).
 186. P. H. Lissberger and R. G. Nelson, "Optical properties of thin film Au-MgF₂ cermets," *Thin Solid Films*, **21**, 159 (1974).
 187. J. C. C. Fan and F. J. Bachner, "Transparent heat mirrors for solar-energy applications," *Applied Optics*, **15**, 4, 1012 (1976).
 188. W. J. Kaiser and E. M. Logothetis, U.S. Patent No. 4,591,417, 27 May 1986.
 189. A. M. Gerber, U.S. Patent No. 4,855,984, 8 August 1989.
 190. J. J. Hanak, U.S. Patent No. 4,162,505, 24 July 1979.
 191. T. Adachi and T. Arakawa, U.S. Patent No. 4,381,233, 26 April 1983.
 192. J. Dickson, "Thin film coatings from metallo-organic solutions," *Proc. DOE/DS7 Thermal Power Systems Workshop on Selective Absorber*

- Coatings, P. Call, ed., SERI TP-31-061, Golden, CO: Solar Energy Research Institute, 1977, p. 359.
193. R. Blickensderfer, "Metal oxycarbonitride solar absorbers," Proc. DOE/DS7 Thermal Power Systems Workshop on Selective absorber coatings, P. Call, ed., SERI TP-31-061, Golden, CO: Solar Energy Research Institute, 1977, p. 371; R. Blickensderfer, D. K. Deardorff, and R. L. Lincoln, "Spectral reflectance of TiN_x and ZrN_x films as selective solar absorbers," *Solar Energy*, **19**, 429 (1977); R. Blickensderfer, U.S. Patent No. 4,098,956, 4 July 1978.
 194. K. D. Masterson and B. O Seraphin, "Investigation of high temperature performance of thin film, solar-thermal energy converters," Arizona Univ. Optical Science Center, Tuscon, AZ, (1976).
 195. D. M. Mattox and R. R. Sowell, "A survey of selective solar absorbers and their limitations," *Journal de Physique*, **C1**, n1, 42, (1981).
 196. H. Ihara, S. Ebisawa, and A. Itoh, "Solar-selective surface of zirconium carbide film," Proc. 7th Int. Vac. Cong. and 3rd Int. Conf. on Solid Surfaces, R. Dobrozensky, F. Ruderman, F. P. Viehbock, and A. Breth, eds., (1977) p. 1813.
 197. Y. Noguchi, K. Naka, A. Isao, K. Nakamura, S. Sawada, T. Tani, and S. Gonda, "Fabrication of ZrC_x/Zr and $Cr-CrO_x$ films for practical solar selective absorption systems," *SPIE*, **324**, 124 (1982).
 198. M. P. Lazarov and I. V. Mayer, U.S. Patent No. 5,670,248, 23 September 1997; M. P. Lazarov and I. V. Mayer, U S. Patent No. 5,776,556, 7 July 1998.
 199. A. H. Lettington and C. Smith, U.S. Patent No. 5,723,207, 3 March 1998.
 200. C. Z. Deng, K. C. Tsai, and D. Ghantous, U.S. Patent No. 5,980, 977, 9 November 1999.
 201. R. Wuhrer, W. Y. Yeung, M. R. Phillips, and G. McCredie, "Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminum nitride thin films: effect of aluminum content on coating," *Thin Solid Films*, **290-291**, 339 (1996).

-
202. G. B. Smith, P. D. Swift, and A. Bendavid, "TiN_x films with metallic behavior at high Ni/Ti ratios for better solar control windows," *App. Phys. Lett.*, **75**, 5, 630 (1999).
 203. A. Schüler, V. Thommen, P. Reimann, P. Oelhafen, G. Francz, T. Zehnder, M. Düggelin, D. Mathys, and R. Guggenheim, "Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films (Ti_{1-x}Al_xN)," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 3, 922 (2001).
 204. A. H. Muenker and A. R. Young II, U.S. Patent No. 4,211,210, 8 July 1980; A. H. Muenker and A. R. Young II, U.S. Patent No. 4,268,319, 19 May 1981.
 205. J. W. Griffin, K. A. Stahl, and R. B. Pettit, "Optical properties of solid particle receiver materials," *Solar Energy Mater.*, **14**, 395 (1988).
 206. Shell, "Modified manufacturing process yields uniform silica spheres," *NASA Tech. Briefs*, 20, February 2002; M. Afghan and J. Sponselee, U.S. Patent No. 4,640,807, 3 February 1987.
 207. R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U. S. Patent No. 5,648,165, 15 July 1997.
 208. M. Matsushita and S. Inamura, U.S. Patent No. 6,210,625, 3 April 2001.
 209. K. E. Coulter, T. Mayer, R. W. Phillips, and J. S. Matteucci, U.S. Patent No. 6,150,022, 21 November 2000; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,653,792, 5 August 1997; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,383,995, 24 September 1995; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,281,480, 25 January 1994; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,171,363, 15 December 1992; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,135,812, 4 August 1992; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,084,351, 28 January 1992; R. W. Phillips, T. Mayer, and G. S. Ash, U.S. Patent No. 5,059,245, 22 October 1991; G. S. Ash, U.S. Patent No. 4,434,010, 5 August 1984.
 210. R. N. Hubbard, T. D. Gulden, and M. T. Martin, U.S. Patent No. 6,235,105, 22 May 2001.
 211. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, and N. J. Halas, U.S. Patent No. 6,344,272, 5 February 2002.

-
212. W. R. Wade and W. S. Slemph, "Measurements of total emittance of several refractory oxides, cermets, and ceramics for temperature from 600°F to 2,000°F," NASA Technical Note D-99, (1962).
 213. E. Kimmel, "Refractory paints tame hot spots," Res. Dev., **28**, 3, (1986).
 214. C. Nelson and A. R. Mahoney, "The effect of vitrification temperature upon the solar average series 2500 black paint," SAND-86-0675, Albuquerque, NM: absorptance properties of Pyromark Sandia National Laboratory, 1986.
 215. J. J. Cuomo, J. F. Ziegler, and J. M. Woodall, "A new concept for solar energy thermal conversion," Appl. Phys. Lett., **26**, 10, 557 (1975).
 216. G. L. Harding and M. R. Lake, "Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature thermal collectors," Solar Energy Mater., **5**, 445 (1981).
 217. R. T. Kivaisi and L. Stensland, "Spectral selectivity of nickel and chromium rough surfaces," Appl. Phys. A, **27**, 233 (1982).
 218. H. G. Craighead and R. E. Howard, U.S. Patent No. 4,284,689, 18 August 1981; L. R. Gilbert, R. F. Messier, and R. Roy, U.S. Patent No. 4,252,865.
 219. M. K. Debe, U.S. Patent No. 5,645,929, 8 July 1997; M. K. Debe, U.S. Patent No. RE35,692, 16 December 1997; M. K. Debe, U.S. Patent No. 5,336,558, 9 August 1994.

Appendice

Lista dei simboli

Simbolo	Definizione
α	Assorbanza solare
θ	Angolo incidente di luce
d	Diametro del poro
eV	Electron Volt
h	Ore
μm	Micron
r	Raggio della particella
ρ	Riflettenza
T	Temperatura
ε	Emittanza termica
λ	Lunghezza d'onda
ΔE_w	Funzione lavoro

Lista delle abbreviazioni

AM	Air-mass
AR	Antireflective
ARE	Activated reactive evaporation
ASTM	American Society for Testing and Materials
BFM	Bright flake-based metal pigment
CRADA	Cooperative research and development agreement
CSP	Concentrated Solar Power
CVD	Chemical-vapor deposition
DC	Direct current
DLC	Diamond Like Carbon
DOE	Department of Energy
ELI	Energy Laboratories, Inc.
HCE	Heat collection element
HMVF	High-metal-volume fraction
IAD	Ion assisted deposition
IBAD	Ion-beam-assisted deposition
IEA	International Energy Agency
IR	Infrared
LMVF	Low-metal-volume fraction
MF	Medium-frequency
MSSA	Multilayer spectral selective absorbers
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NREL	National Renewable Energy Laboratory in Golden,CO
PC	Performance criterion
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PNNL	Pacific Northwest National Laboratories
PVD	Physical vacuum deposition
RF	Radio frequency
RH	Relative humidity in percent
SS	Stainless steel
Sun♦Lab	NREL and Sandia National Laboratory virtual laboratory under the DOE CSP program
III-V	Elements from the in the periodic chart from group IIIB (i.e., B, Al, Ga, In, and Th) and VB (i.e., N, P, As, Sb, Bi)
TSSS	Thickness-sensitive spectrally selective
UVAC	Universal Vacuum Collector
UV	Ultraviolet
VF	Metal volume fractions
VLS	Vapor-liquid-solid

Abbreviazioni dei materiali

a-C:H	Carbonio idrogenato amorfo
a-Si	Silicone amorfo
Ag	Argento
Al	Alluminio
AlCuFe	Lega di quasicristallo
AlCuFeCr	Lega di quasicristallo
AlCuRu	Lega di quasicristallo
AlMnPd	Lega di quasicristallo
Al ₂ O ₃	Ossido di alluminio o allumina
AlO _x	Subossido di Alluminio
AlON	Ossinitrito di alluminio
AlN	nitrito di alluminio
AlN _x	Subnitrito di alluminio
Al ₃ Ni	Lega Alluminio-nickel o Trialuminides
AMA	Al ₂ O ₃ -Mo-Al ₂ O ₃
Ar	Argon
Au	Oro
As	Arsenico
Bi	Bismuto
B	Boro
BiCu-Cu ₂ O:Cu	Rame nero
Ca	Calcio
CaF ₂	Fluoruro di calcio
CdO	Ossido di cadmio
CeO ₂	Ossido di cerio
CeN	Nitrito di cerio
CF ₄	Tetrafluoruro di carbonio
CH ₃ F	Methyl fluoruro
Co	Cobalto
CoO	Monossido di cobalto
Co ₃ O ₄	Ossido di cobalto
Co _x O _y	Subossido di cobalto
Co ₃ O ₄ /Co	Cobalto nero
Cr	Cromo
Cr ₃ C ₂	Carburo di cromo
Cr ₂ O ₃	Ossido di cromo
CrO _x	Subossido di cromo

CrN	Nitruro di cromo
Cr-Cr ₂ O ₃	Cromo nero
CuFeMnO ₄	Pigmento
Cu	Rame
CuO	Ossido di rame
Eu ₂ O ₃	Ossido di Europio
EuN	Nitruro di Europio
F	Fluoro
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Ossido di ferro o ematite
Fe ₃ O ₄	Magnetite
Fe+Mn ₃ O ₄	Jacobtite
Ga	Gallio
GaAs	Arsenato di gallio
Ge	Germanio
Hf	Hafnio
HfC	Carburo di Hafnio
HfN	Nitruro di Hafnio
HfN _x	Subnitrito di Hafnio
HNO ₃	Acido Nitrico
In	Indio
In ₂ O ₃	Ossido di Indio
In ₂ SO ₃	Solfuro di Indio
K ₂ S ₂ O ₈	Bagno alcalino di potassio
LaB ₆	Boruro di Lantanio
Li	Litio
Mg	Magnesio
Mg ₂ Ca	Lega calcio magnesio
MgF ₂	Fluoruro di magnesio
MgO	Ossido di Magnesio
Mn	Manganese
Mn ₂ O ₃	Ossido di manganese
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Ossido di Molibdeno
Mo-MoO ₂	Molibdeno Nero
Mylar	Marca di poliestere o PET
N	Azoto
Nb ₂ O ₅	Ossido di Niobio
NbB ₂	Boruro di Niobio
Nd ₂ O ₃	Ossido di Neodimio

$(\text{NH}_3)_{\text{aq}}$	Ammoniaca, acquosa
Ni	Nickel
NiCrO_x	Subossido di Nickel Cromo
NiS-ZnS	Nickel Nero
P	Fosfor
Pb	Piombo
PbS	Solfuro di Piombo
Pd	Palladio
PET	Polietilene Tereftalato o Poliestere
Pt	Platino
ReO_3	Ossido di Renio
Rh_2O_3	Ossido di Rodio
Sb	Antimonio
Si	Silicio
SiO	Monossido di Silicio
SiO_2	Diossido di Silicio o silica
Si_3N_4	Nitruro di Silicio
SiO_xN_y	Ossinitruro di Silicio
Sn	Stagno
SnO_2	Ossido di Stagno
Sn_xO_x	Subossido di Stagno
$\text{SnO}_x\cdot\text{F}$	Ossido di stagno Fluoro-dopato
SrF_2	Fluoruro di Stronzio
Ta	Tantalio
TaB_2	Boruro di Tantalio
TaC	Carburo di Tantalio
Ta_2O_5	Ossido di Tantalio
TaN	Nitruro di Tantalio
TEOS	Tetraethoxysilane
3-APTES	3-aminopropyl-triethoxysilane
Ti	Titanio
$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	Nitruro di Alluminio Titanio
TiB_2	Boruro di Titanio
TiN	Nitruro di Titanio
TiN_x	Subnitruro di Titanio
TiN_xO_y	Ossinitruro di Titanio
TiO_2	Ossido di Titanio o titania
TiO_x	Subossido di Titanio
TiSi_2	Silicato di Titanio
Tl	Tallio

V	Vanadio
VB_2	Boruro di Vanadio
V_2O_5	Ossido di Vanadio
W	Tungsteno
WC	Carburo di Tungsteno
WO_x	Ossido di tungsteno
W- WO_x	Tungsteno Nero
WSi_2	Silicato di Tungsteno
Y_2O_3	Ossido di Ittrio
YN	Nitruro di Ittrio
Zn	Zinco
ZnO	Ossido di Zinco
ZnS	Solfuro di Zinco
Zr	Zirconio
ZrAl_3	Trialluminto di Zirconio
ZrB_2	Boruro di Zirconio
ZrC	Carburo di Zirconio
ZrC_x	Subcarburo di Zirconio
ZrC_xN_y	Carbonitruro di Zirconio
$\text{ZrC}_x\text{O}_y\text{N}_z$	Carboxynitruro di Zirconio
ZrO_2	Ossido di Zirconio
ZrO_x	Subossido di Zirconio
ZrO_xN_y	Ossinitruro di Zirconio
ZrN	Nitruro di Zirconio