



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32706 B1** (51) Cl. internationale : **C03C 17/36; F24J 2/48**  
(43) Date de publication : **02.10.2011**

- 
- (21) N° Dépôt : **33764**  
(22) Date de Dépôt : **12.04.2011**  
(30) Données de Priorité : **20.10.2008 ES P200802953**  
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/ES2009/000489 08.10.2009**  
(71) Demandeur(s) : **ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A., AVENIDA DE LA BUHAIRA ,2,E-41018 SEVILLA (ES)**  
(72) Inventeur(s) : **VILLUENDAS YUSTE, Francisco ; ALCAÑIZ GARCÍA, Carlos ; ALONSO ESTEBAN, Rafael ; PELAYO ZUECO, Javier ; SUBIAS DOMINGO, Jesús Mario ; HERAS VILA, Carlos ; MARTINEZ SANZ, Noelia**  
(74) Mandataire : **CABINET PATENTMARK**

- 
- (54) Titre : **REVETEMENT ABSORBANT SOLAIRE SELECTIF ET METHODE DE FABRICATION**  
(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN ENROBAGE ABSORBANT SÉLECTIF SOLAIRE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION, LEQUEL ENROBAGE PRÉSENTE DES PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION SOLAIRE ET D'ÉMISSIVITÉ FAIBLE. L'ENROBAGE COMPREND UN SUBSTRAT (1) CONSTITUÉ D'UN MATÉRIAU MÉTALLIQUE, DIÉLECTRIQUE OU CÉRAMIQUE, AU MOINS UNE COUCHE MÉTALLIQUE HAUTEMENT RÉFLÉCHISSANTE (2) DANS L'INFRAROUGE MOYEN/LOINTAIN APPLIQUÉE SUR LE SUBSTRAT LUI CONFÉRANT AINSI DES PROPRIÉTÉS D'ÉMISSIVITÉ FAIBLE, UNE STRUCTURE (3) CONSTITUÉE DE PLUSIEURS COUCHES DIÉLECTRIQUES ET MÉTALLIQUES ALTERNÉES (3) DONT L'ÉPAISSEUR EST INFÉRIEURE AU NANOMÈTRE, LAQUELLE STRUCTURE EST APPLIQUÉE SUR LA COUCHE MÉTALLIQUE RÉFLÉCHISSANTE, ET AU MOINS UNE COUCHE DIÉLECTRIQUE (4) QUI AGIT COMME UNE COUCHE ANTI-REFLET POUR

LE SPECTRE SOLAIRE. L'ENROBAGE EST UTILISÉ EN TANT QU'ENROBAGE ABSORBANT SÉLECTIF DANS DES TUBES ABSORBANTS POUR DES CAPTEURS SOLAIRES CYLINDRIQUES ET PARABOLIQUES, DANS DES PANNEAUX SOLAIRES DESTINÉS À L'EAU CHAUDE, AU CHAUFFAGE OU À LA RÉFRIGÉRATION DOMESTIQUE, QUE CE SOIT SOUS LA FORME DE TUBES ABSORBANTS OU SOUS LA FORMES DE STRATES ABSORBANTES, DANS DES SYSTÈMES DE CAPTAGE DE CENTRALES THERMO-ÉLECTRIQUES SOLAIRES DE TYPE À TOUR, ET DANS DES SYSTÈMES DE CAPTAGE DE SYSTÈMES "DISCO-STIRLING".

## RÉSUMÉ

### REVÊTEMENT ABSORBANT SOLAIRE SÉLECTIF ET MÉTHODE DE FABRICATION

Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité et sa méthode de fabrication. Le revêtement comprend un substrat(1) en matériau métallique, diélectrique ou céramique, au moins une couche métallique hautement réfléchissante (2) en infrarouge semi-éloigné déposée sur le substrat (1) qui fournit un faible taux d'émissivité, une structure de multicouches diélectriques et électriques alternées (3) d'une épaisseur subnanométrique appliquée sur la couche métallique réfléchissante, et au moins une couche diélectrique (4) qui fait office de couche anti-reflets pour le spectre solaire. Le revêtement peut être appliqué en tant que revêtement absorbant sélectif pour recouvrir des tubes absorbeurs pour collecteurs solaires cylindrico-paraboliques ; des panneaux solaires pour production d'eau chaude, chauffage ou refroidissement domestique, aussi bien sous forme de tubes absorbeurs que de plaques absorbantes ; des systèmes de captage de centrales thermoélectriques solaires de type tour ; et des systèmes de captage des systèmes « disco-stirling ».

32706

1

## **REVÊTEMENT ABSORBANT SOLAIRE SÉLECTIF ET MÉTHODE DE FABRICATION**

03 OCT 2011

### ASPECT TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un revêtement absorbant solaire sélectif qui comprend : (i) un substrat, une ou plusieurs couches métalliques qui lui confèrent un faible taux d'émissivité, (ii) une structure de multicouches diélectriques et métalliques alternées d'une épaisseur subnanométrique au sein de laquelle se produit l'absorption de l'énergie solaire, et (iii) une couche ou structure multicouches qui lui confère des propriétés anti-reflets.

L'invention comprend également la méthode et le processus de fabrication et d'utilisation dudit revêtement absorbant solaire sélectif.

### ANTÉCÉDENTS DE L'INVENTION

Le captage de l'énergie solaire à usage thermique prend de plus en plus d'ampleur sur les plans technologique et économique, tant en termes de production d'eau chaude, de chauffage ou de refroidissement domestique, que de production d'énergie électrique dans les centrales solaires thermoélectriques.

Ces systèmes requièrent un maximum d'absorption d'énergie solaire et un minimum de pertes d'énergie possibles. C'est pourquoi ils sont composés de tuyaux à vide ou de structures similaires qui réduisent les pertes par conduction et par convection et sont dotés de revêtements caractérisés par une grande capacité d'absorption d'énergie solaire et un faible taux d'émissivité, en vue de réduire les pertes énergétiques dues au rayonnement thermique de l'infrarouge éloigné.

Par conséquent, les revêtements absorbants sélectifs jouent un rôle capital tant sur le plan domestique que sur celui de la production d'énergie électrique. Il existe de nombreux antécédents de revêtements absorbants tels que ceux décrits dans les brevets WO2005/121389, US4582764, US4628905, US5523132, US2004/0126594, US2005/0189525, US2007/0209658, WO97/00335, et autres. Dans tous brevets, le revêtement absorbant se compose d'une couche métallique qui lui confère un faible taux d'émissivité, d'une ou plusieurs couches de matériaux diélectriques dopés avec des éléments métalliques dits « cermets » qui absorbent le rayonnement solaire, et d'une couche diélectrique qui fait office de structure anti-reflets. Certains d'entre eux contiennent également une couche diélectrique supplémentaire qui empêche la diffusion des différents matériaux. Les couches de cermets sont des couches absorbantes à taux de réfraction complexe dont la capacité d'absorption est fournie par l'élément métallique codopant, caractérisé par une concentration constante ou progressive au sein de chacune des couches.

Les cermets sont généralement des oxydes ou des nitrures métalliques dopés avec des éléments métalliques (Mo, Ni, Ti, Ta, Al, etc.), habituellement déposés à l'aide de techniques de co-dépôt par pulvérisation cathodique réactive dite « sputtering réactif ». Le co-dépôt par pulvérisation réactive consiste en l'évaporation simultanée de deux matériaux par pulvérisation en présence d'un gaz réactif (oxygène, azote, etc.) résiduel dans la chambre de dépôt en plus du gaz inerte. Ce gaz résiduel réagit avec l'un des matériaux évaporés pour former le composite diélectrique correspondant, une partie de l'autre composite étant déposée sous forme métallique. Le gaz réactif réagit avec le matériau qui forme le composite diélectrique ainsi qu'avec le métal dopant, de sorte que pour obtenir le cermet doté d'un taux d'absorption adéquat, un contrôle très rigoureux de la stoechiométrie du processus s'avère nécessaire. Celle-ci est conditionnée par la composition et les pressions partielles des gaz de la chambre à vide en fonction de la consommation de gaz réactif. Elle dépend par conséquent de la vitesse d'évaporation, c'est-à-dire de la puissance des cathodes et de leur état. Le contrôle minutieux de la stoechiométrie du processus est donc une tâche complexe qui requiert certains mécanismes de réalimentation et peut conditionner négativement les propriétés des revêtements.

Par ailleurs, une partie du métal codopant réagit également avec le gaz réactif et forme des composites diélectriques. En conséquence, ce métal ne contribue pas à l'absorption de la couche et de grandes concentrations de métal codopant s'avèrent nécessaires. Cette technique présente cependant des limitations concernant le choix des matériaux métalliques codopants dans la mesure où ceux-ci doivent avoir des affinités avec le gaz réactif beaucoup plus réduites que le métal principal qui constitue le composite diélectrique.

#### DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention a pour but de résoudre toutes les difficultés susmentionnées, dans la mesure où chacune des couches de cermets est remplacée par une structure de multicouches métalliques et diélectriques alternées d'une épaisseur très réduite (inférieure à 10 nm, généralement inférieure à 1 nm). Les couches diélectriques sont déposées par pulvérisation réactive comprenant du gaz inerte et du gaz réactif dans la chambre ou une partie de celle-ci où lesdites couches diélectriques sont déposées. Les couches métalliques sont pour leur part déposées par pulvérisation par courant continu en introduisant le gaz inerte exclusivement dans la chambre ou une partie de celle-ci où lesdites couches métalliques sont déposées. Il n'est donc pas nécessaire de procéder à un contrôle minutieux de la stoechiométrie du processus, car le dépôt des couches diélectriques requiert une composition des gaz garantissant la réaction totale du métal évaporé et la nature métallique des couches alternées est déterminée par le gaz inerte introduit en tant que gaz du processus. Étant donné que le dépôt des deux types de matériaux est effectué dans des chambres différentes ou dans des parties isolées d'une même chambre de dépôt, le mélange de gaz est minime et la réaction

chimique du matériau qui constitue les couches métalliques n'a pas lieu. De même, comme le dépôt des couches diélectriques et métalliques s'effectue à des endroits différents et selon une composition de gaz différente, il n'y a aucune limitation concernant la composition des couches diélectriques et métalliques. Il est même possible de partir du même matériau métallique de départ en formant des couches diélectrique à partir d'un élément métallique (oxydes ou nitrures d'un métal, par exemple) et des couches métalliques à partir de ce même élément.

Le revêtement solaire sélectif objet de la présente invention a été conçu pour absorber l'énergie solaire et la transformer en chaleur à un faible taux d'émissivité ; pour faciliter et consolider le processus de fabrication et en renforcer la fiabilité ; et pour élargir les possibilités liées à sa conception et à son optimisation. Le revêtement déposé sur un substrat, métallique ou diélectrique, qui en garantit la stabilité mécanique et thermique comprend notamment les éléments suivants :

- Au moins une couche métallique hautement réfléchissante au niveau de l'infrarouge éloigné (domaine spectral situé entre 5 et 50  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde) responsable de la faible émissivité du revêtement, déposée sur le substrat.
- Une structure multicouches déposée sur la couche réfléchissante, responsable de l'absorption du rayonnement solaire, composée de couches métalliques et diélectriques alternées d'une épaisseur très réduite (inférieure à 10 nm, généralement inférieure à 1 nm), pouvant être homogène aussi bien pour les couches métalliques que pour les couches diélectriques, sur toute la structure, différenciée selon les zones ou d'une épaisseur variant progressivement le long de la structure.
- Au moins une couche diélectrique déposée sur la structure multicouches absorbante qui fait office de couche anti-reflets.

Parmi les matériaux du substrat compris dans la présente invention figurent des éléments métalliques tels que l'acier, l'acier inoxydable, le cuivre et l'aluminium, ainsi que des éléments non-métalliques comme le verre, le quartz, ou des matériaux céramiques et polymériques. Le substrat peut subir des traitements comme l'oxydation de la couche superficielle ou des traitements thermiques et de nettoyage destinés à optimiser l'adhésion du revêtement, et donc sa stabilité mécanique et environnementale.

La présente invention fait également référence à un revêtement absorbant l'énergie solaire et réfléchissant l'infrarouge semi-éloigné qui contient une ou plusieurs couches métalliques sur le substrat hautement réfléchissantes d'infrarouge semi-éloigné, une structure de fines multicouches métalliques et diélectriques alternées, et une ou plusieurs couches diélectriques qui font office de structure anti-reflets pour l'énergie solaire. Le revêtement mentionné dans l'invention est caractérisé par le fait que la ou les couches métalliques hautement réfléchissantes déposées sur le substrat comprennent un matériau métallique du groupe formé par l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le tungstène (W), le palladium (Pd), ou un alliage/mélange desdits métaux.

L'invention est également caractérisée par le fait que les couches de matériau diélectrique de la structure multicouches absorbante comprennent des oxydes métalliques et/ou des nitrures d'éléments métalliques dont le taux de réfraction est compris entre 1,4 et 2,4. Le revêtement de l'invention est caractérisé par le fait que les oxydes métalliques sont sélectionnés dans le groupe formé par les oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium, de titane, de silice, de nickel, de chrome, d'indium ou des mélanges de ceux-ci, et par le fait que les nitrures d'éléments métalliques sont sélectionnés dans le groupe formé par des nitrures de silice, de chrome, d'aluminium, ou des mélanges de ceux-ci.

Le revêtement de l'invention est par ailleurs caractérisé par le fait que les couches métalliques de la structure multicouches absorbante comprennent un matériau métallique sélectionné dans le groupe formé par l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le tungstène (W), le palladium (Pd), ou un alliage/mélange desdits métaux.

L'invention fait également référence à la présence d'une ou plusieurs couches diélectriques faisant office de structure anti-reflets qui comprennent des oxydes métalliques et/ou des nitrures d'éléments métalliques dont le taux de réfraction est compris entre 1,4 et 2,4. Le revêtement de l'invention est aussi caractérisé par le fait que les oxydes métalliques sont sélectionnés dans le groupe formé par les oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium, de titane, de silice, de nickel, de chrome, d'indium ou des mélanges de ceux-ci, et par le fait que les nitrures d'éléments métalliques sont sélectionnés dans le groupe formé par des nitrures de silice, de chrome, d'aluminium, ou des mélanges de ceux-ci.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « alliage métallique » toute combinaison possible que lesdits métaux peuvent former entre eux ou avec d'autres métaux.

Conformément à une autre caractéristique de l'invention, l'épaisseur de chacune des couches métalliques réfléchissantes de l'infrarouge semi-éloigné et de chacune des couches de matériau diélectrique de la structure anti-reflets est comprise entre 1 et 500 nm. Par ailleurs, l'épaisseur de chacune des couches métalliques et diélectriques de la structure multicouches absorbante est inférieure à 10 nm, le nombre total de couches de la structure multicouches étant supérieur à 20. La structure multicouches peut être déterminée en tant que zone homogène où toutes les couches diélectriques sont composées du même matériau et ont la même épaisseur et où toutes les couches métalliques sont composées du même métal et ont la même épaisseur, dans des zones différenciées. Chacune de ces zones peut être déterminée en tant que zone homogène différant des autres zones pour ce qui est du matériau constitutif des couches diélectriques et/ou du métal constitutif des couches métalliques et/ou de l'épaisseur de chacune des couches diélectriques ou métalliques ; ou en tant que zone progressive où l'épaisseur des couches métalliques et/ou diélectriques varie progressivement. La structure multicouches sera de préférence déterminée avec au moins deux zones différenciées dont la composition et/ou l'épaisseur des couches seront différentes.

Le nombre total de couches du revêtement sera donc supérieur à 25, soit une épaisseur totale comprise entre 100 nm et 2000 nm.

L'invention est également caractérisée par le fait que les différentes couches du revêtement sont déposées à l'aide de techniques de dépôt physique en phase vapeur sous vide (PVD, *Physical Vapor Deposition*) comme l'évaporation thermique, le canon à électrons, l'implantation ionique ou « sputtering » par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), ou à l'aide de bains électrolytiques (la technique préférentielle étant celle du *sputtering*).

La présente invention a également pour objet l'utilisation du revêtement dans le cadre de tubes absorbeurs des collecteurs cylindrico-paraboliques des centrales solaires thermoélectriques.

La présente invention concerne également l'utilisation du revêtement dans le cadre de panneaux solaires destinés à la production d'eau chaude, au chauffage ou au refroidissement domestique, tant sous forme de tubes absorbeurs que de plaques absorbantes.

La présente invention considère aussi l'utilisation du revêtement dans le cadre de systèmes de captage dans des centrales solaires thermoélectriques de type tour, où l'énergie solaire réfléctée par une multitude d'héliostats est concentrée dans le système de captage situé dans une tour.

Enfin, la présente invention mentionne l'utilisation du revêtement dans le cadre du système de captage des systèmes de « disco-stirling ».

Pour illustrer les avantages et les propriétés du revêtement objet de la présente invention et afin de faciliter la compréhension des caractéristiques de cette dernière, nous allons procéder ci-après à une description détaillée d'une réalisation préférentielle d'un revêtement à l'aide d'une série de schémas qui accompagnent le présent mémoire descriptif et qui, à titre indicatif et non exhaustif, représentent les éléments suivants :

La Fig. 1 est un schéma de la coupe transversale d'un revêtement conforme à l'invention dont les couches diélectriques et métalliques de la structure multicouches absorbante sont composées du même matériau et ont la même épaisseur sur toute la structure.

La Fig. 2 est un schéma de la coupe transversale d'un revêtement conforme à l'invention dont la structure multicouches absorbante est divisée en deux zones et dont les couches diélectriques et métalliques ont une composition et une épaisseur différentes dans chaque zone.

La Fig. 3 est un schéma de la coupe transversale d'un revêtement conforme à l'invention dont la structure multicouches absorbante est divisée en plusieurs zones et dont les couches diélectriques et métalliques ont une composition et une épaisseur différentes dans chaque zone.

La Fig. 4 est un schéma de la coupe transversale d'un revêtement conforme à l'invention dont la structure multicouches absorbante comprend une seule zone dont les couches diélectriques et métalliques ont une épaisseur qui varie progressivement au sein de la zone.

La Fig. 5 représente la réflectance au sein du domaine spectral visible-infrarouge de la structure de l'exemple 1 ainsi que le spectre d'énergie solaire et le spectre d'émission thermique à 400°C.

La Fig. 6 représente la réflectance au sein du domaine spectral visible-infrarouge de la structure de l'exemple 2 ainsi que le spectre d'énergie solaire et le spectre d'émission thermique à 400°C.

Les références numériques des figures précédentes correspondent aux parties et éléments suivants :

- 1.- Substrat
- 2.- Couche métallique réfléchissante
- 3.- Structure multicouches absorbante
- 4.- Structure diélectrique anti-reflets
- 5.- Couche diélectrique
- 6.- Couche métallique
- 7.- Zone 1 de la structure multicouches
- 8.- Zone 2 de la structure multicouches
- 9.- Zone n de la structure multicouches

#### Description détaillée des schémas

Comme l'indiquent les figures 1 à 4, le revêtement absorbant sélectif de rayonnement solaire objet de la présente invention comprend au moins un substrat (1), au moins une couche métallique réfléchissante (2) responsable du faible taux d'émissivité, une structure multicouches (3) composée de couches diélectriques (5) et métalliques (6) alternées qui fait office de structure absorbante du rayonnement solaire, et au moins une couche diélectrique (4) qui fait office de structure anti-reflets.

Le substrat (1) peut être composé d'un matériau métallique ou diélectrique, ou d'une combinaison des deux, qui assure la stabilité mécanique du revêtement.

La couche métallique réfléchissante (2) est composée d'au moins une couche de métal hautement réfléchissant de l'infrarouge semi-éloigné (2,5-20  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde) déposée à même le substrat.

La structure multicouches absorbante (3) est composée d'une série de couches diélectriques (5) et métalliques (6) alternées déposées sur la couche métallique réfléchissante (2) dont l'épaisseur et/ou la composition peuvent être identiques ou différentes :

- a) Les couches diélectriques (5) peuvent être toutes identiques (même matériel et même épaisseur), de même que les couches métalliques (6), donnant lieu à une structure multicouches composée d'une seule zone différenciée (voir Fig. 1).
- b) Il peut par ailleurs exister deux types de couches diélectriques (5) dont la composition et/ou l'épaisseur sont différentes et deux types de couches métalliques (6) dont la composition et/ou l'épaisseur sont également différentes, donnant lieu à une structure absorbante composée de deux zones différenciées, la première (7) étant constituée de couches métalliques et diélectriques d'un type et la seconde (8) étant composée de couches métalliques et diélectriques de l'autre type (voir Fig. 2).

- c) Il peut exister différents types de couches diélectriques (5) et différents types de couches métalliques (6), donnant lieu à une structure composée de  $n$  zones,  $n$  étant un nombre illimité de zones dont la structure multicouches absorbante est composée d'une première zone (7), d'une deuxième zone (8) et de zones successives allant jusqu'à la zone  $n$ , la dernière (9), chacune d'entre elles étant formée d'un type de couche diélectrique et d'un type de couche métallique (voir Fig. 3).
- d) La structure absorbante peut aussi être composée de couches diélectriques (5) et de couches métalliques (6) dont l'épaisseur varie progressivement le long de la structure, donnant lieu à une zone unique, mais dont l'épaisseur des couches métalliques et/ou diélectriques est variable (voir Fig. 4).

La structure anti-reflets (4) est constituée d'au moins une couche diélectrique responsable des propriétés anti-réflexion de l'énergie solaire.

Les Fig. 1 - 4 représentent des réalisations concrètes de revêtements absorbants sélectifs conformes à l'invention où un substrat (1) a été recouvert d'une couche métallique réfléchissante (2), elle-même recouverte d'une structure absorbante multicouches (3) constituée d'une seule zone, de deux zones, de  $n$  zones et d'une zone unique dont l'épaisseur des couches diélectriques et métalliques est variable, et d'une couche anti-reflets (4) disposée sur la structure multicouches.

Les substrats (1) correspondent à des matériaux métalliques comme l'acier, l'acier inoxydable, le cuivre, l'aluminium, ou à des matériaux diélectriques comme le verre, le quartz, des matériaux céramiques ou polymériques, ou leur combinaison.

Pour les couches métalliques réfléchissantes (2), on utilise des métaux tels que l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le tungstène (W), le palladium (Pd), un mélange de deux d'entre eux ou plus, ou encore un alliage desdits métaux. Ces couches métalliques (2) ont une épaisseur comprise entre 5 et 1000 nm.

Les couches de matériau diélectrique (5) des différents types de structures multicouches absorbantes ont un taux de réfraction compris entre 1,4 et 2,4. Pour l'obtenir, on utilise des oxydes métalliques et/ou des nitrures d'éléments métalliques comme les oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium, de titane, de silice, de silice-aluminium, de nickel, de chrome, de niobium et de tantale ou des mélanges de ceux-ci, ainsi que des nitrures de silice, de chrome et d'aluminium ou des mélanges de ceux-ci. L'épaisseur des couches de matériau diélectrique (5) est inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 1 nm, le nombre de couches diélectriques est supérieur à 10, et l'épaisseur totale des couches diélectriques de la structure multicouches absorbante (3) est comprise entre 5 et 1000 nm.

Pour la réalisation des couches métalliques (6) des différents types de structures multicouches absorbantes, on utilise des métaux tels que l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le

tungstène (W), le palladium (Pd), ou un alliage/mélange desdits métaux. L'épaisseur des couches métalliques (6) est inférieure à 10 nm, de préférence inférieure à 1 nm, le nombre de couches métalliques est supérieur à 10, et l'épaisseur totale des couches métalliques de la structure multicouches absorbante (3) est comprise entre 5 et 1000 nm.

Les couches qui forment la structure anti-reflets (4) ont un taux de réfraction compris entre 1,4 et 2,4. Pour l'obtenir, on utilise des oxydes métalliques et/ou des nitrures d'éléments métalliques comme les oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium, de titane, de silice, de silice-aluminium, de nickel, ou des mélanges de ceux-ci, ainsi que des nitrures de silice et d'aluminium ou des mélanges de ceux-ci. L'épaisseur des couches de matériau diélectrique de la structure anti-reflets est comprise entre 5 et 1000 nm.

Finalement, pour renforcer l'adhérence entre le revêtement et le substrat, celui-ci peut subir différents traitements, comme l'oxydation de la couche superficielle ou des traitements thermiques et de nettoyage destinés à optimiser l'adhésion du revêtement, et donc sa stabilité mécanique et environnementale.

Ainsi, pour obtenir le revêtement de l'invention, un substrat (1) de matériau métallique ou diélectrique est recouvert d'une première couche métallique (2), elle-même recouverte ensuite de la première couche qui forme la structure multicouches absorbante, qui peut être composée soit de matériau diélectrique (5) soit de matériau métallique (6). Cette première couche est suivie du reste des couches métalliques (6) et diélectriques (5) alternées, dont l'épaisseur et/ou la composition peuvent être identiques ou différentes, afin de former la structure multicouches absorbante. La dernière couche de la structure multicouches absorbante est ensuite recouverte par les différentes couches qui composent la structure anti-reflets.

Pour ajouter successivement les différentes couches (2, 4, 5, 6...) au substrat (1) transparent, on utilise principalement un procédé de dépôt de métaux et/ou composites diélectriques comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Parmi les techniques de PVD, celle de la « pulvérisation magnétron » est préférée.

Les taux d'absorbance solaire et d'émissivité thermique sont déterminés à l'aide d'une étude spectroscopique du revêtement qui permet d'analyser la réflectance du domaine spectral visible-infrarouge, le spectre d'énergie solaire et le spectre d'émission thermique à 400 °C. Les valeurs de réflectance de la zone du spectre solaire sont faibles, c'est-à-dire que l'absorbance est élevée (supérieure ou égale à 95%) et les valeurs de réflectance de la zone d'émission thermique sont élevées, ce qui veut dire que l'émissivité est faible (inférieure ou égale à 0,2).

Le processus décrit peut évidemment adopter d'autres variantes, bien connues des experts en la matière, qui dépendront du type de matériaux utilisés et des utilisations des revêtements obtenus.

Le revêtement absorbant solaire sélectif de l'invention peut être utilisé pour recouvrir des matériaux laminaires ou des tubes sélectionnés dans le groupe formé par l'acier, l'acier inoxydable, le

cuivre, l'aluminium ou des matériaux céramiques dans l'élément absorbant de centrales solaires thermoélectriques de type tour ou de systèmes « disco stirling », ou encore dans le tube absorbeur de centrales solaires thermoélectriques à collecteurs cylindrico-paraboliques.

Nous proposons ci-après quelques exemples de revêtements conformes à l'invention assortis de leurs propriétés relatives à la réflectance et à l'absorbance à différentes longueurs d'onde. Ces exemples permettent de visualiser les propriétés des revêtements.

**EXEMPLE 1.** *Revêtement absorbant sélectif doté d'une structure absorbante composée de deux zones à base de molybdène (Mo) et d'oxyde de silice-aluminium (SiAlO<sub>x</sub>).*

Un substrat (1) d'acier inoxydable 304 est recouvert d'une couche de Mo de 300 nm. Cette couche de Mo est à son tour recouverte de la structure multicouches absorbante composée de deux zones différenciées, dont la première a une épaisseur totale de 52 nm et est composée de 285 couches de SiAlO<sub>x</sub> d'une épaisseur de 0,08 nm alternées avec 285 couches de Mo d'une épaisseur de 0,1 nm, et la deuxième a une épaisseur totale de 57 nm et est composée de 390 couches de SiAlO<sub>x</sub> d'une épaisseur de 0,08 nm alternées avec 390 couches de Mo d'une épaisseur de 0,06 nm. L'épaisseur moyenne de chacune de ces couches est obtenue sur la base des données fournies par une microbalance à cristal de quartz. La structure multicouches absorbante est ensuite recouverte d'une couche anti-reflets de SiAlO<sub>x</sub> d'une épaisseur de 87 nm.

Les taux d'absorbance solaire et d'émissivité thermique sont déterminés à l'aide d'une étude spectroscopique du revêtement de l'exemple 1. La Fig. 5 représente la réflectance du domaine spectral visible-infrarouge, le spectre d'énergie solaire et le spectre d'émission thermique à 400 °C. Les valeurs de réflectance de la zone du spectre solaire sont faibles, c'est-à-dire que l'absorbance est élevée, et les valeurs de réflectance de la zone d'émission thermique sont élevées, ce qui veut dire que l'émissivité est faible. Une fois les valeurs globales déterminées, on obtient une absorbance solaire d'environ 97,5% et une émissivité d'environ 0,15 à 400 °C. Le revêtement convient donc parfaitement pour une utilisation dans des collecteurs solaires thermiques et des collecteurs solaires CCP pour centrales thermoélectriques.

**EXEMPLE 2.** *Revêtement absorbant sélectif doté d'une structure absorbante composée de deux zones à base de nickel (Ni) et d'oxyde de silice-aluminium (SiAlO<sub>x</sub>).*

Un substrat (1) d'acier inoxydable 304 est recouvert d'une couche de Ni de 110 nm. Cette couche de Ni est à son tour recouverte de la structure multicouches absorbante composée de deux zones différenciées, dont la première a une épaisseur totale de 78 nm et est composée de 340 couches de SiAlO<sub>x</sub> d'une épaisseur de 0,085 nm alternées avec 340 couches de Ni d'une épaisseur de 0,145 nm, et la deuxième a une épaisseur totale de 55 nm et est composée de 490 couches de SiAlO<sub>x</sub> d'une épaisseur de 0,08 nm alternées avec 490 couches de Ni d'une épaisseur de 0,03 nm. L'épaisseur moyenne de chacune de ces couches est obtenue sur la base des données fournies par

une microbalance à cristal de quartz. La structure multicouches absorbante est ensuite recouverte d'une couche anti-reflets de  $\text{SiAlO}_x$  d'une épaisseur de 67 nm.

Les taux d'absorbance solaire et d'émissivité thermique sont déterminés à l'aide d'une étude spectroscopique du revêtement de l'exemple 2. La Fig. 6 représente la réflectance du domaine spectral visible-infrarouge, le spectre d'énergie solaire et le spectre d'émission thermique à 400 °C. Les valeurs de réflectance de la zone du spectre solaire sont faibles, c'est-à-dire que l'absorbance est élevée, et les valeurs de réflectance de la zone d'émission thermique sont élevées, ce qui veut dire que l'émissivité est faible. Une fois les valeurs globales déterminées, on obtient une absorbance solaire d'environ 97,5% et une émissivité d'environ 0,08 à 400 °C. Le revêtement convient donc parfaitement pour une utilisation dans des collecteurs solaires thermiques et des collecteurs solaires CCP pour centrales thermoélectriques.

**RENDICATIONS MODIFIÉES**  
**reçues par le Bureau international le 11 mars 2010 (11.03.10)**

RENDICATIONS

- 1.- Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité comprenant un substrat (1) en matériau métallique, diélectrique ou céramique, au moins une couche métallique hautement réfléchissante (2) d'infrarouge semi-éloigné déposée sur le substrat (1), une structure multicouches absorbante (3) déposée sur la couche métallique réfléchissante (2), composée de couches diélectriques (5) et de couches métalliques (6) alternées, et au moins une couche diélectrique anti-reflets (4), déposée sur la structure multicouches absorbante (3) **caractérisé par le fait que** les couches diélectriques (5) de la structure multicouches absorbante (3) peuvent avoir une épaisseur et/ou une composition identiques ou différentes et que les couches métalliques (6) de la structure multicouches absorbante (3) peuvent avoir une épaisseur et/ou une composition identiques ou différentes, l'épaisseur de chacune des couches métalliques (6) et diélectriques (5) de la structure multicouches absorbante (3) étant inférieure à 10 nm et, de préférence, inférieure à 1 nm (l'épaisseur globale de la structure multicouches absorbante (3) est comprise entre 5 et 1000 nm), et par le fait que les couches de nature diélectrique du revêtement absorbant solaire sélectif sont déposées par pulvérisation réactive comprenant du gaz inerte et du gaz réactif dans la chambre ou une partie de celle-ci où lesdites couches diélectriques sont déposées. Les couches métalliques du revêtement absorbant solaire sélectif sont pour leur part déposées par pulvérisation par courant continu en introduisant le gaz inerte exclusivement dans la chambre ou une partie de celle-ci où lesdites couches métalliques sont déposées.
2. - Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que la structure multicouches absorbante (3) comprend une zone homogène avec les couches diélectriques (5) de même composition et épaisseur et les couches métalliques (6) de même composition et épaisseur.
3. - Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que la structure multicouches absorbante (3) est constituée de deux zones homogènes ou plus, de sorte que les couches diélectriques (5) diffèrent d'une zone à l'autre sur le plan du matériau et/ou de l'épaisseur et les couches métalliques (6) diffèrent d'une zone à l'autre sur le plan du matériau et/ou de l'épaisseur.
- 4.- Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité qui, conformément aux revendications 2 et 3, est caractérisé par le fait que dans une zone homogène, les couches métalliques (6) ont toutes une épaisseur différente et/ou les couches diélectriques (5) ont toutes une épaisseur différente.

5.- Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité qui, conformément à la revendication 4, est caractérisé par le fait que l'épaisseur des couches métalliques (6) et/ou diélectriques (5) varie progressivement le long de la zone.

6. - Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité qui, conformément aux revendications 2 et 3, est caractérisé par le fait que dans une zone homogène, les couches métalliques (6) ont toutes une épaisseur identique et les couches diélectriques (5) ont toutes une épaisseur identique.

7. - Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que le substrat (1) est un matériau métallique du groupe formé d'acier, d'acier inoxydable, de cuivre ou d'aluminium ou de leur combinaison.

8. - Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 7, est caractérisé par le fait que le substrat (1) en matériau métallique a été soumis à des traitements pour l'oxydation de la couche superficielle ou à des traitements thermiques.

9. - Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que le substrat (1) est un matériau diélectrique du groupe formé par du verre, du quartz, des matériaux polymériques ou des matériaux céramiques, ou leur combinaison.

10.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que les couches métalliques hautement réfléchissantes (2) comprennent un matériau métallique sélectionné dans le groupe formé par l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le tungstène (W), le palladium (Pd), un mélange de deux d'entre eux ou plus, ou encore un alliage desdits métaux.

11.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que les couches de matériau diélectrique (5) de la structure absorbante (3) comprennent des oxydes métalliques et/ou des nitrures d'éléments métalliques dont le taux de réfraction est compris entre 1,4 et 2,4.

12. - Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 11, est caractérisé par le fait que les matériaux diélectriques (5) sont des oxydes métalliques sélectionnés dans le groupe formé par des oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium, de titane, de silice, de nickel, de chrome, de niobium et de tantale ou des mélanges de ceux-ci, et/ou des nitrures d'éléments métalliques sélectionnés dans le groupe formé par des nitrures de silice, de chrome et d'aluminium, ou des mélanges de ceux-ci.

13.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que les couches métalliques (6) de la structure absorbante (3) comprennent un matériau métallique sélectionné dans le groupe formé par l'argent (Ag), l'or (Au), l'aluminium (Al), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le titane (Ti), le niobium (Nb), le tantale (Ta), le

tungstène (W), le palladium (Pd), un mélange de deux d'entre eux ou plus, ou encore un alliage desdits métaux.

14.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que les couches de matériau diélectrique anti-reflets (4) comprennent des oxydes métalliques et/ou des nitrures d'éléments métalliques dont le taux de réfraction est compris entre 1,4 et 2,4.

15.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 14, est caractérisé par le fait que les matériaux diélectriques anti-reflets (4) sont des oxydes métalliques sélectionnés dans le groupe formé par des oxydes d'étain, de zinc, d'aluminium, de titane, de silice, de nickel, de chrome, de niobium et de tantale ou des mélanges de ceux-ci, ou des nitrures d'éléments métalliques sélectionnés dans le groupe formé par des nitrures de silice, de chrome et d'aluminium, ou des mélanges de ceux-ci.

16.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que l'épaisseur de chacune des couches métalliques hautement réfléchissantes (2) est comprise entre 5 et 1000 nm.

17. - Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que l'épaisseur de chacune des couches de matériau diélectrique anti-reflets (4) est comprise entre 5 et 1000 nm.

18.- Revêtement absorbant solaire sélectif qui, conformément à la revendication 1, est caractérisé par le fait que son absorbance solaire est supérieure à 95% et son émissivité à 400 °C est inférieure à 0,2.

19.- Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité qui, conformément à la revendication 3, est caractérisé par le fait qu'il comprend un substrat (1) en acier inoxydable, une couche métallique hautement réfléchissante (2) en molybdène de 300 nm, une structure multicouches (3) constituée de deux zones différenciées dont la première a une épaisseur totale de 52 nm et est composée de 285 couches d'oxyde de silice et aluminium (SiAlOx) (5) d'une épaisseur de 0,08 nm alternées avec 285 couches de Molybdène (6) d'une épaisseur de 0,1 nm, et la deuxième a une épaisseur totale de 57 nm et est composée de 390 couches d'oxyde de silice et aluminium (SiAlOx) (5) d'une épaisseur de 0,08 nm alternées avec 390 couches de Molybdène (6) d'une épaisseur de 0,06 nm et une couche anti-reflets (4) de SiAlOx d'une épaisseur de 87 nm.

20.- Revêtement absorbant solaire sélectif doté de propriétés d'absorbance solaire et d'un faible taux d'émissivité qui, conformément à la revendication 3, est caractérisé par le fait qu'il comprend un substrat (1) en acier inoxydable, une couche métallique hautement réfléchissante (2) en nickel d'une épaisseur de 110 nm, une structure multicouches (3) constituée de deux zones différenciées dont la première a une épaisseur totale de 78 nm et est composée de 340 couches d'oxyde de silice et aluminium (SiAlOx) (5) d'une épaisseur de 0,085 nm alternées avec 340 couches de Nickel (6) d'une épaisseur de 0,145 nm, et la deuxième a une épaisseur totale de 55 nm et est composée de 490

couches d'oxyde de silice et aluminium (SiAlOx) (5) d'une épaisseur de 0,08 nm alternées avec 490 couches de Nickel (6) d'une épaisseur de 0,03 nm et une couche anti-reflets (4) de SiAlOx d'une épaisseur de 67 nm.

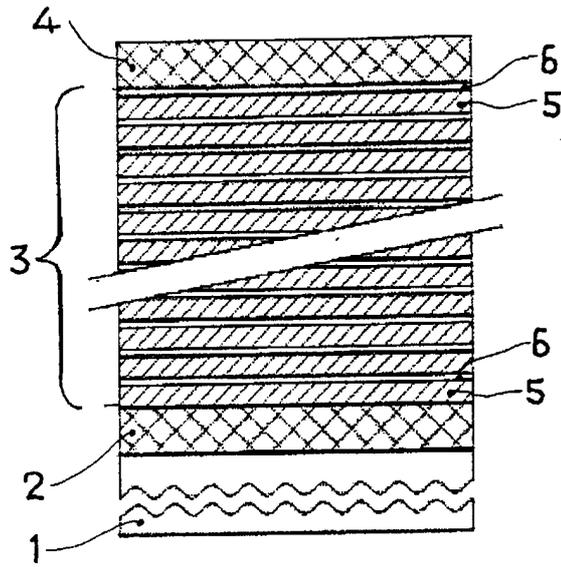


FIG. 1

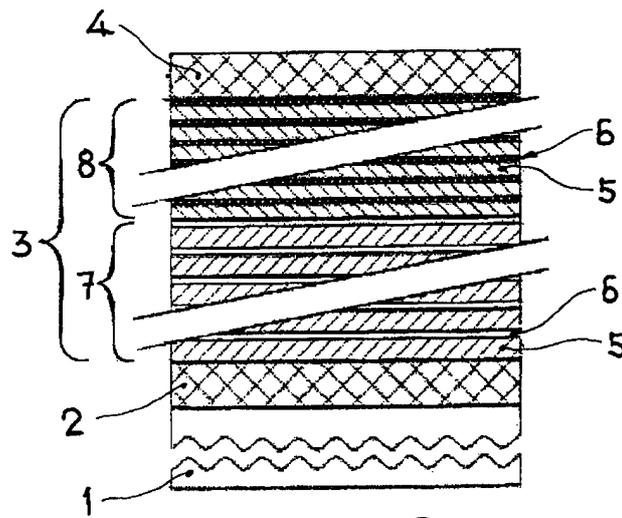


FIG. 2

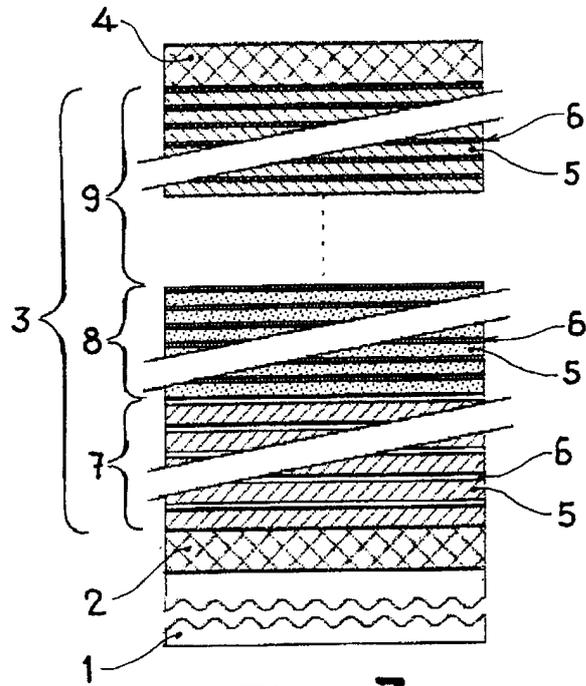


FIG. 3

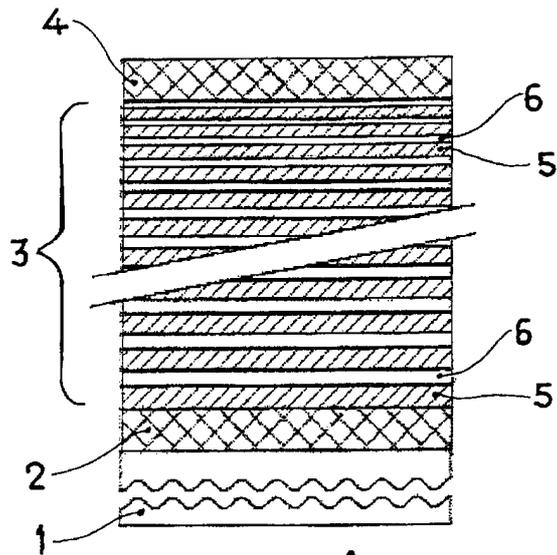


FIG. 4

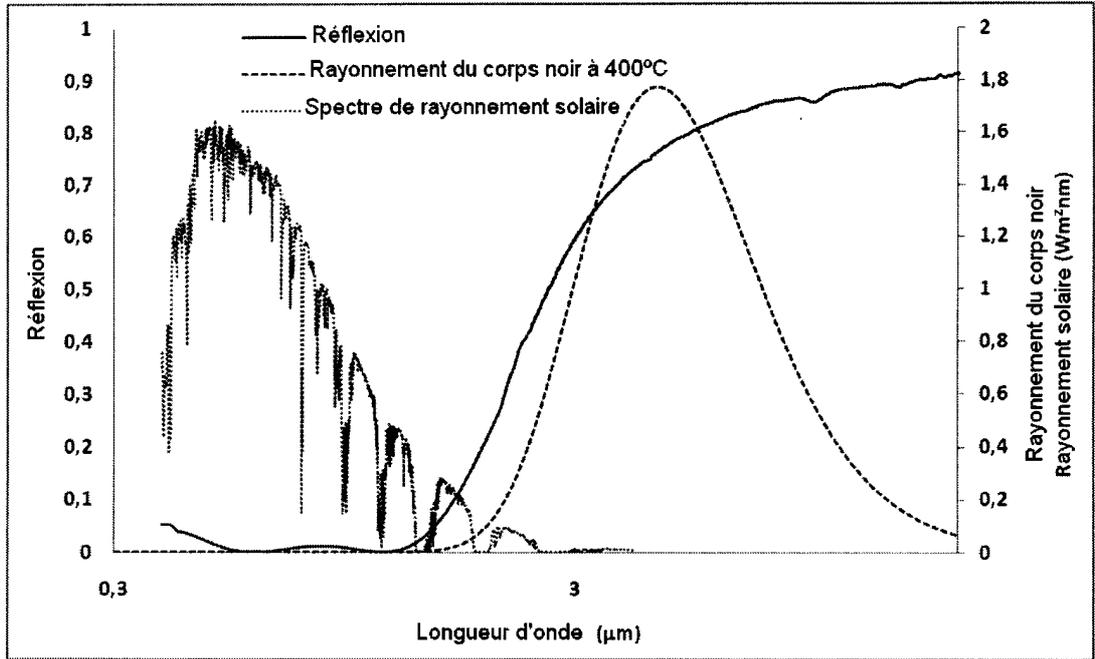


FIG. 5

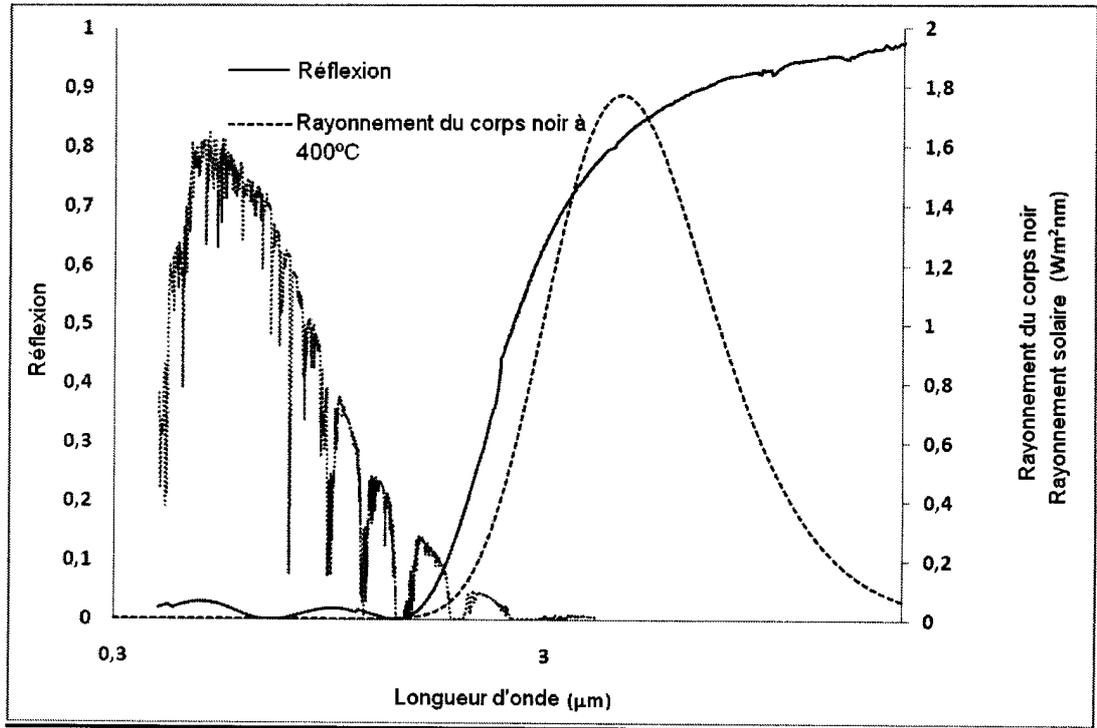


FIG. 6