



Universidad de Sevilla
FACULTAD DE FÍSICA

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE MULTICAPAS BASADO EN CrAlN PARA ABSORCIÓN SOLAR SELECTIVA

Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (US-CSIC)



Trabajo de Fin de Grado
Doble Grado en Física y en Ingeniería de Materiales

Autor:
Francisco Romero Lara

Dirigido por:
Carlos López Cartes
Teresa Cristina Rojas Ruiz

Septiembre 2020

Índice general

Siglas	III
Resumen	v
1. Motivación y Antecedentes	1
2. Introducción	3
2.1. Energía Solar	3
2.1.1. Energía de concentración solar	4
2.1.2. Absorbedores solares	4
2.2. Interacción Radiación-Materia	6
2.2.1. Propiedades ópticas de los materiales	6
2.2.2. Espectro solar	7
2.2.3. El concepto de selectividad espectral	8
2.3. Recubrimientos Solares Selectivos (SSC)	10
2.3.1. Tipos de mecanismos para selectividad espectral	10
2.3.2. SSC en forma de multicapa basados en CrAlN	10
2.4. Síntesis por Pulverización Catódica	12
2.4.1. <i>Magnetron sputtering</i>	13
2.4.2. <i>Magnetron sputtering</i> reactivo	14
2.4.3. Fuentes de corriente para <i>magnetron sputtering</i>	15
3. Metodología	17
3.1. Síntesis de Capas	17
3.1.1. Preparación de los sustratos	17
3.1.2. Descripción del equipo	18
3.1.3. Acondicionamiento previo a la síntesis	19
3.1.4. Preparación de capas	20
3.2. Caracterización Morfológica y Composicional	21

3.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	21
3.2.2. Microscopio de transmisión electrónico (TEM)	23
3.2.3. Difracción de rayos X (XRD)	24
3.2.4. Espectroscopía Raman	25
3.3. Caracterización de las Propiedades Ópticas	26
3.4. Estudio de la Estabilidad Térmica	27
4. Resultados y Discusión	28
4.1. Descripción Previa	28
4.2. Caracterización Morfológica y Composicional	30
4.2.1. Imágenes SEM y TEM	30
4.2.2. Mapas de composición elemental X-EDS	32
4.2.3. Difractograma de rayos X	35
4.3. Caracterización Óptica	36
4.4. Estudio de la Estabilidad Térmica	39
4.4.1. Apariencia externa	39
4.4.2. Difractogramas de rayos X de las muestras calentadas	40
4.4.3. Espectros Raman	41
4.4.4. Propiedades ópticas tras el calentamiento	42
5. Conclusiones	46

Siglas

CSP concentrating solar thermal power. [1](#), [2](#), [3](#), [4](#), [11](#), [45](#), [46](#), [47](#)

DC direct current. [15](#), [16](#)

DC-P pulsed direct current. [15](#), [16](#), [18](#), [19](#), [20](#)

EELS electron energy loss spectroscopy. [23](#)

EPMA electron probe microanalyzer. [29](#)

FTIR Fourier transform infrared. [27](#)

HAADF high angle annular dark field. [24](#), [33](#)

HiPIMS high power impulse magnetron sputtering. [2](#), [16](#), [18](#), [20](#), [21](#), [30](#), [32](#), [34](#), [46](#), [47](#)

HTF heat transfer fluid. [4](#)

IR infrarrojo. [2](#), [5](#), [6](#), [8](#), [27](#), [28](#), [37](#), [38](#), [44](#), [45](#), [46](#), [47](#)

NIR near infrared. [27](#)

PC performance criterion. [9](#), [45](#)

PV photovoltaics. [3](#)

PVD physical vapor deposition. [12](#)

RBS Rutherford backscattering spectroscopy. [29](#)

RES renewable energy source. [2](#), [3](#)

RF radiofrecuencia. [15](#), [16](#), [18](#), [20](#)

sccm standard cubic centimeters per minute. [19](#)

SEM scanning electron microscope. [21](#), [22](#), [23](#), [29](#), [30](#), [31](#), [32](#)

SSC solar selective coatings. [1](#), [5](#), [6](#), [9](#), [10](#), [11](#), [36](#), [37](#)

STEM scanning transmission electron microscope. [24](#), [32](#), [33](#)

TEM transmission electron microscope. [23](#), [24](#), [27](#), [30](#), [31](#), [32](#), [33](#), [34](#), [35](#)

UV ultravioleta. [6](#), [8](#), [27](#), [37](#), [38](#)

Vis visible. [6](#), [8](#), [21](#), [27](#), [28](#), [37](#), [38](#), [46](#)

X-EDS energy-dispersive X-ray spectroscopy. [22](#), [23](#), [24](#), [29](#), [32](#), [33](#), [34](#), [35](#)

XRD X-ray diffraction. [24](#)

Resumen

El estudio de los recubrimientos para absorción solar selectiva supone un tema de gran actualidad en el contexto del desarrollo de fuentes de energía renovable. Estos recubrimientos tienen como objetivo aumentar la eficiencia en el proceso de transformación de energía solar a eléctrica. En concreto, este trabajo pretende desarrollar y estudiar un recubrimiento basado en un sistema de capas de espesores nanométricos de compuestos de CrAlN. Dichos nitruros han surgido recientemente en la literatura como candidatos prometedores para el diseño de estos recubrimientos.

Junto con el desarrollo de este sistema de multicapas, se pretende también ganar conocimiento en la novedosa técnica de *magnetron sputtering* de impulsos de alta potencia, la cual permite sintetizar capas nanométricas de un determinado compuesto con un gran control de la composición, estructura y espesor, dando mejores resultados que otras técnicas de pulverización catódica. El recubrimiento sintetizado será caracterizado composicional, morfológica y ópticamente mediante diversas técnicas bien conocidas y empleadas en todo tipo de investigaciones a escala nanométrica. Por último, será puesta a prueba su estabilidad al ser sometido a las elevadas temperaturas propias de su aplicación industrial. El objetivo final será obtener un recubrimiento que actúe como absorbedor solar selectivo y que no pierda dicha propiedad al ser sometido a altas temperaturas.

1. Motivación y Antecedentes

El desarrollo de recubrimientos multicapas a base de CrAlN permiten la mejora de la eficiencia de los receptores de radiación solar en un contexto de producción de energía eléctrica mediante concentración solar ([concentrating solar thermal power \(CSP\)](#)), siempre que sean capaces de funcionar a alta temperatura ($> 500^{\circ}\text{C}$). Dicho recubrimiento consistirá en la deposición sucesiva de varias láminas delgadas de nanómetros de espesor sobre un sustrato metálico, en este caso acero AISI 316L, sobre el cual se debe buscar una buena adhesión, con la vista puesta en su aplicación industrial. Las ventajas de estas láminas nanométricas es que presentan propiedades muy distintas y ajustables con respecto a las propiedades que uno podría encontrarse en dicho material a escala macroscópica.

Mediante el control de la estequiometría de las capas, se consigue modificar las propiedades ópticas del material, pudiendo alterar incluso su carácter, haciéndolas más metálicas o más semiconductoras. Lo que se pretende es conseguir que prácticamente toda la radiación solar pueda ser convertida en energía térmica, que posteriormente será transformada en electricidad, maximizando la absorción en el rango de longitud de onda de la radiación solar concentrada y minimizando las pérdidas por emisión térmica hacia fuera del sistema. Esto es lo que se conoce como selectividad espectral, y lo que da el nombre de recubrimiento solar selectivo ([solar selective coatings \(SSC\)](#)). Otro objetivo crucial es la búsqueda de la estabilidad térmica y resistencia a la oxidación del *stack*. En otras palabras, de nada sirve desarrollar un *stack* que presente una buena selectividad espectral si al someterlo a temperaturas superiores a los 500°C pierde dicha selectividad.

El desarrollo de este sistema multicapas o *stack* no es posible sin un conocimiento profundo de la técnica de síntesis adecuada. Por tanto, la optimización del *stack* requiere de un estudio de la técnica de síntesis y de cómo influyen sus parámetros de control en la estructura y las propiedades de las capas depositadas.

Este trabajo se encuadra dentro del proyecto de investigación “Recubrimientos para aplicaciones en energía y alta temperatura” llevada a cabo por el grupo de “Tribología y protección de superficies” del ICMS (US-CSIC). Las primeras fases de investigación consistieron en el estudio de la técnica de síntesis por *magnetron sputtering* y el desarrollo

de esta hacia un mayor control y una mejora de las propiedades de las capas depositadas. La variante más reciente y prometedora es la de *magnetron sputtering* de impulsos de alta potencia ([high power impulse magnetron sputtering \(HiPIMS\)](#)). El sistema multicapas de partida es el que aparece en la figura 1.1. Consiste en una capa superficial de alúmina antirreflejante y protectora, una capa interna de CrAlN con vacantes de N reflectora del [infrarrojo \(IR\)](#) y absorbedora y el resto de capas de CrAlN, también absorbedoras, que disminuyen las pérdidas por reflexión. El problema que presenta el *stack* 1 es que su capacidad de absorción se degrada de forma considerable al alcanzar los 700°C haciéndolo inviable para la mejora de la eficiencia en procesos de [CSP](#) a temperaturas superiores. Este trabajo pretende desarrollar un *stack* que mejore la estabilidad térmica manteniendo la selectividad, mediante el uso de capas de CrAlN sin vacantes.

Vacío	
Al ₂ O ₃	87 nm
Cr _{0.53} Al _{0.47} N _{1.12}	32 nm
Cr _{0.62} Al _{0.38} N _{1.00}	22 nm
Cr _{0.96} Al _{0.04} N _{0.89}	110 nm
Aceros (316L)	1 mm

Figura 1.1: Esquema del *stack* desarrollado en el grupo de tribología y protección de superficies del ICMS (US-CSIC). A partir de ahora pasará a denominarse *stack* 1.

En última instancia, este trabajo se dirige a la mejora de la conversión de energía solar en eléctrica que permita un aumento del uso de esta fuente de energía renovable ([renewable energy source \(RES\)](#)). En el contexto mundial de calentamiento global, efecto invernadero y contaminación en el que se encuentra sumergida la sociedad occidental actual, cualquier empuje hacia un mayor uso de [RES](#) y una menor dependencia de los combustibles fósiles debería ser una prioridad de cualquier gobierno de un país desarrollado. Por ello, es vital una mayor inversión en proyectos como este y en ciencia e investigación en general, para poder solventar los problemas que acucian cada vez más a la sociedad moderna.

En la siguiente sección se pasará a introducir más en detalle los aspectos hasta ahora mencionados sobre el desarrollo del sistema de multicapas de CrAlN para absorción solar.

2. Introducción

2.1. Energía Solar

La energía solar es la más abundante de las RES, $1,75 \cdot 10^5$ TW de potencia llegan a la Tierra provenientes del sol, de los cuales el 40 % son absorbidos por la atmósfera resultando en $1,05 \cdot 10^5$ TW repartidos por toda la superficie terrestre. Suponiendo que el 1 % del área de la Tierra es capaz de convertir esta energía en electricidad con tan solo el 10 % de rendimiento, se estaría hablando de 105 TW de fuente eléctrica. Teniendo en cuenta que la necesidad de energía estimada para el 2050 será de 25-30 TW y que todas las tecnologías de conversión solar poseen rendimientos superiores al 10 %, la energía solar puede ser la alternativa del futuro.

Sin embargo, existen dos importantes limitaciones que justifican el hecho de que la demanda energética global no pueda ser satisfecha solo con energía solar. La primera es la gran dependencia que existe con el clima y el estado meteorológico, pues la presencia de nubes incrementa el porcentaje de energía difusa, la cual no puede ser aprovechada, además del número de horas de luz solar. Por lo que la localización será vital y se deberá priorizar en regiones con elevada irradiancia solar directa. La segunda limitación parte de la primera, muchas de las regiones con mayor irradiancia solar corresponden a áreas remotas, lo cual requeriría desarrollar tecnologías de almacenamiento y transmisión de energía eficientes, para que esta pueda ser aprovechada en zonas industrializadas. [1]

Existen dos tipos de conversión de energía solar bien diferenciados y fundamentados en principios físicos muy distintos:

- **Conversión Fotovoltaica (photovoltaics (PV))**. Consiste en la generación de una corriente eléctrica mediante la excitación de los electrones de la banda de valencia a la de conducción de un semiconductor mediante el aporte energético de la radiación solar y su posterior conducción en una determinada dirección mediante uniones p-n. Para más información ver capítulo 9 de [1].
- **Conversión Térmica (CSP)**. También denominada energía de concentración so-

lar. Como su propio nombre indica, consiste en concentrar la radiación solar mediante superficies reflectantes en un mismo punto de una superficie absorbente que sea capaz de transferir la mayor cantidad de energía posible al fluido que circula en contacto con dicha superficie. Obteniendo de esta forma energía térmica que es transformada en electricidad como en cualquier otra central térmica. [1]

2.1.1. Energía de concentración solar

El proceso de obtención de energía térmica mediante **CSP** consiste en cinco etapas:

1. **Concentración.** La radiación solar incide sobre colectores reflectantes enfocándola en un mismo lugar. Existen cuatro posibles configuraciones de los colectores (figura 2.1), según el seguimiento del sol y la continuidad de los espejos.
2. **Absorción.** La radiación solar es transformada en calor por un absorbedor.
3. **Transferencia.** El calor es transportado desde el absorbedor por un fluido de transferencia de calor (**heat transfer fluid (HTF)**).
4. **Almacenamiento.** El calor puede ser almacenado en un sistema de almacenamiento de energía.
5. **Generación.** El **HTF** transfiere el calor haciendo girar turbinas y produciendo electricidad como en cualquier otra central.

Para más información sobre las características de cada etapa, ver [2]. Cada una de estas etapas son estudiadas para aumentar su rendimiento y así mejorar el rendimiento global del proceso. En concreto, este trabajo se centrará en la mejora del proceso de absorción.

2.1.2. Absorbedores solares

La función del absorbedor es la conversión eficiente de radiación solar a calor, que será transmitido al **HTF**. Los absorbedores se encuentran dentro del dispositivo conocido como receptor y cuyas principales configuraciones pueden ser consultadas en [2]. Grosso modo, un receptor estará compuesto por un tubo metálico por donde circule el **HTF** con un recubrimiento que actúe como absorbedor.

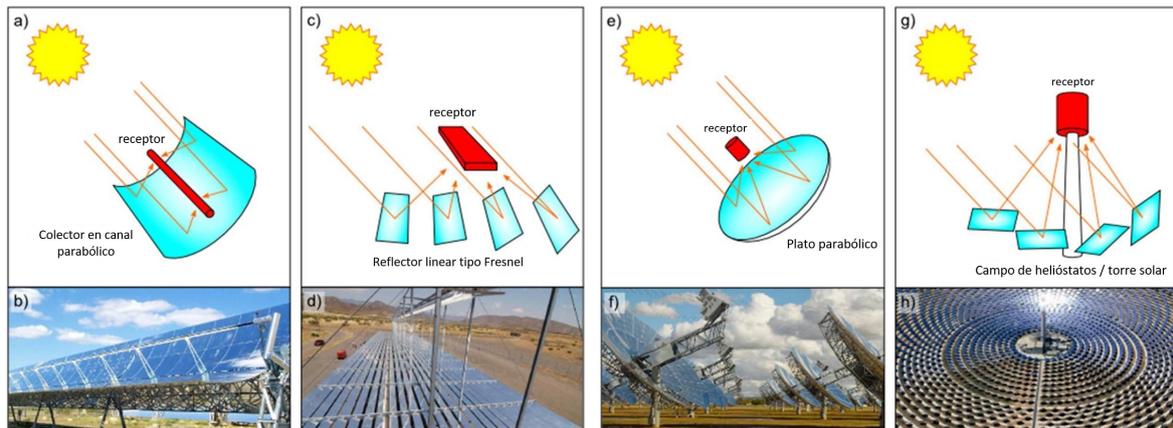


Figura 2.1: Esquemas a), c), e), g) y fotografías b), d), f), h) de las distintas configuraciones de colector solar. Colectores cilíndrico-parabólicos de enfoque en línea a), b), reflectores lineales tipo Fresnel c), d), discos parabólicos con motor Stirling en el foco e), f), configuración de enfoque en torre solar g), h). [2]

Al contrario de lo que a priori pueda parecer, un simple absorbedor negro no es lo más eficiente; pues, aunque absorbe prácticamente toda la radiación, genera muchas pérdidas por su alta emisión en el rango del infrarrojo (IR), por lo que su eficiencia es muy baja.

Actualmente, el recubrimiento que se emplea en la industria comúnmente es el *Pyromark 2500*, una pintura negra basada en silicona resistente a altas temperaturas (más detalles sobre este recubrimiento en [3]), que actúa como un cuerpo negro. Por ello, cada vez son más los proyectos dedicados al desarrollo de recubrimientos solares selectivos (SSC), que, aunque absorben menos que el cuerpo negro, emiten mucha menor cantidad de IR, como se puede apreciar en la figura 2.2. El principal objetivo de estos proyectos es la mejora del desempeño del SSC manteniendo su estabilidad a temperaturas cada vez más superiores, con un objetivo final de alcanzar los 1000°C, temperatura típica en los concentradores solares de enfoque en torre solar.

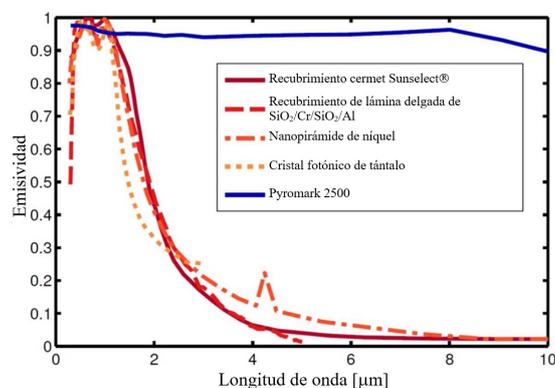


Figura 2.2: Gráfica del espectro de emisividad de recubrimientos para absorción solar. [2]

El desarrollo de estos SSC requiere del estudio de las propiedades ópticas de los materiales, cuyos fundamentos se describen en el apartado 2.2 a continuación. Además de la búsqueda de la técnica de síntesis adecuada para la optimización de dichas propiedades ópticas, en este caso, la pulverización catódica, que se describirá en el apartado 2.4.

2.2. Interacción Radiación-Materia

La radiación electromagnética es la variación acoplada del campo eléctrico y magnético a lo largo del tiempo y el espacio en forma de onda. La física detrás de las ondas electromagnéticas queda completamente descrita mediante las ecuaciones de Maxwell. Por tanto, al tratarse de ondas, estas se han clasificado históricamente en función de su longitud de onda. Como es bien sabido, de mayor a menor longitud de onda se distingue entre: radio, microondas, IR, visible (Vis), ultravioleta (UV), rayos X y rayos gamma. Aunque algunos autores proponen una clasificación algo más compleja, como es el caso de Yogi en [1] o Duffie y Beckman en [4], en los cuales se define un rango de radiación térmica.

2.2.1. Propiedades ópticas de los materiales

Desde un punto de vista de la óptica, la radiación electromagnética interacciona de tres formas distintas con la materia: reflexión, transmisión y absorción. En la mayoría de los casos, cuando un haz incide sobre la superficie de un material, parte es reflejada, parte es transmitida y otra parte es absorbida. La proporción de intensidad de la radiación que sufre cada fenómeno viene dada por los coeficientes de reflectancia $\rho(\lambda)$, de transmisión $t(\lambda)$ y de absorción $\alpha(\lambda)$. En aplicaciones solares, los absorbedores son materiales opacos, por lo que la transmisión es nula. Estos fenómenos están descritos por las ecuaciones de Fresnel, la ley de reflexión, la ley de Snell y la ley de Beer-Lambert los cuales pueden ser consultados en [5]. La conservación de la energía obliga a que la suma de los tres coeficientes sea igual a 1.

Dichos coeficientes vienen dados por el índice de refracción característico del material, el cual depende de la longitud de onda incidente. Este índice de refracción describe como se transmite una onda electromagnética dentro de un material. En general, la propagación de una onda electromagnética a través de un medio viene determinada por el índice de

refracción complejo \tilde{n} , donde la parte real n describe el cambio que sufre la longitud de onda de la radiación al pasar al material y la parte imaginaria k (denominado coeficiente de extinción) describe su atenuación, como queda esquematizado en la figura 2.3.

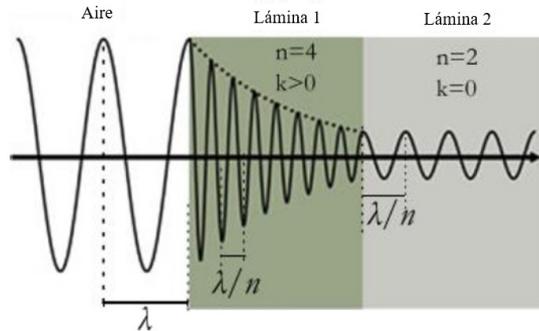


Figura 2.3: Esquema de onda electromagnética que viaja del aire hacia una primera capa donde se produce absorción y una segunda capa transparente que se caracteriza por una $k=0$. No se muestra reflexión. [6]

Las constantes ópticas n y k surgen de forma natural de las ecuaciones de Maxwell (ver [7]). El valor de n de un material puede obtenerse a partir de la reflectancia según las ecuaciones de Fresnel. En el caso del valor de k no son suficientes las ecuaciones de Fresnel, pues no consideran el fenómeno de absorción. El valor de k es proporcional al coeficiente de atenuación que se obtiene midiendo la transmitancia según la ley de Beer-Lambert. Ver [5] para más detalles.

2.2.2. Espectro solar

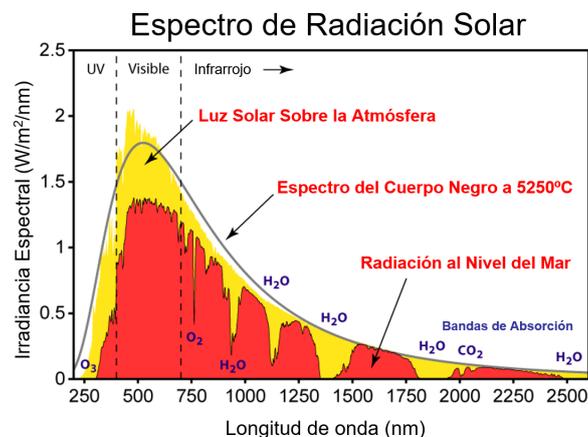


Figura 2.4: Espectro de emisión solar junto con la curva correspondiente al cuerpo negro para la temperatura típica del sol. Se incluye la distinción entre la radiación que alcanza la atmósfera y la que alcanza la superficie terrestre. [8]

El espectro solar, esto es, los distintos valores de longitud de onda de la radiación que emite el sol; incluye desde el ultravioleta (**UV**) hasta el **IR**, en un rango desde 0,25 μm a 3 μm fuera de la atmósfera y 0,29 μm a 2,5 μm en la superficie terrestre como se indica en [4] y como se puede ver en la figura 2.4; incluyendo por tanto y como es lógico el **Vis**.

En la figura 2.4 se puede apreciar como el espectro de radiación emitido por el sol se aproxima bastante bien al que emitiría un cuerpo negro a la temperatura propia del sol. El concepto de cuerpo negro y las leyes que rigen la distribución espectral de intensidades de la radiación, ley de Planck y ley de Wien, pueden consultarse en [4].

2.2.3. El concepto de selectividad espectral

El rendimiento de un sistema de energía solar térmica depende en gran medida de las propiedades ópticas del absorbedor solar empleado para captar dicha energía. En concreto, son dos las magnitudes las que van a determinar la eficacia del recubrimiento:

- **Absortancia solar.** Fracción de la radiación solar incidente absorbida para el rango de longitudes de onda para el cual se produce la absorción. Ecuación 2.1.
- **Emisividad térmica.** Fracción de la radiación emitida con respecto a la del cuerpo negro para una temperatura dada en el rango de longitudes de onda para el cual se produce la emisión. Ecuación 2.2.

$$\alpha_S = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - \rho(\lambda)] G(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} G(\lambda) d\lambda} \quad (2.1) \quad \varepsilon_T = \frac{\int_{\lambda_1'}^{\lambda_2'} [1 - \rho(\lambda)] B(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1'}^{\lambda_2'} B(\lambda, T) d\lambda} \quad (2.2)$$

Estas ecuaciones se obtienen de las expresiones de los conceptos básicos de absortancia y emisividad descritos en [4], donde se ha ignorado la dependencia angular. G_λ y B_λ hacen referencia a los espectros de intensidad solar y del cuerpo negro respectivamente.

Aunque a priori la ley de Kirchhoff (ver en [4]) pueda parecer que hace imposible el concepto de selectividad, se puede conseguir una elevada absortancia con una baja emisividad jugando con el rango de las longitudes de onda (pues se supone que no hay dependencia con la direccionalidad), a esto es lo que hace referencia el concepto de selectividad espectral. De esta forma, se busca que, para el rango de longitudes de onda del espectro solar, la absortancia sea máxima; mientras que para el rango del cuerpo negro a

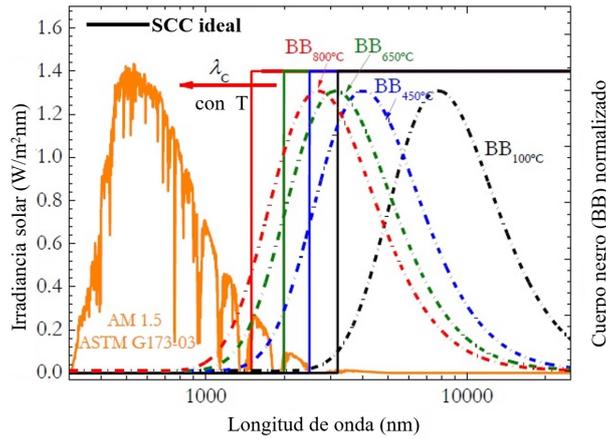


Figura 2.5: Gráfica del espectro de radiación solar y el del cuerpo negro para varias temperaturas junto con el comportamiento de la reflectancia de un SSC ideal. λ_C representa la longitud de onda de corte. [6]

la temperatura de la superficie, la emisividad sea mínima; como se puede apreciar en la figura 2.5. Por ello, los rangos de integración son $(0, 3 - 2, 5) \mu\text{m}$ para la absorptancia y $(1 - 25) \mu\text{m}$ para la emisividad, que son los empleados en [6].

Por tanto, lo que se desea de un absorbedor es el máximo valor posible de α_S a la vez que se mantiene baja ε_T . Según Ibrahim en [9], se define la selectividad solar como:

$$s = \frac{\alpha_S}{\varepsilon_T} \quad (2.3)$$

Mediante este parámetro, se puede medir la calidad de un SSC, los cuales se diseñan para tener un valor elevado de dicha magnitud.

Como ya se ha mencionado, la dependencia de la temperatura de un SSC es vital para poder considerarse una opción viable en la industria. Esta dependencia es ineludible, pues ya existe en la expresión de la emisividad y va a estar íntimamente ligada a la estabilidad química del recubrimiento a altas temperaturas. Esta estabilidad resulta crítica cuando hablamos de sistemas de multicapas. Para medirla, se define el *performance criterion* (PC) según la ecuación 2.4 a continuación

$$PC = -\Delta\alpha_S + 0,25\Delta\varepsilon_T \quad (2.4)$$

donde la Δ hace referencia a la variación que sufren estas propiedades tras someter al material a elevadas temperaturas durante un tiempo determinado. Si el valor de PC es menor o igual a 0,05, el recubrimiento se considera resistente a dicha temperatura. [10]

2.3. Recubrimientos Solares Selectivos (SSC)

2.3.1. Tipos de mecanismos para selectividad espectral

Los mecanismos para conseguir superficies con selectividad espectral se pueden agrupar en absorbedores intrínsecos, *cermet*, semiconductores, multi-capa de interferencia óptica, superficies texturizadas o cristales fotónicos. Más detalles sobre cada tipo de absorbedor en [2] y en sus referencias recomendadas.

En la mayoría de los casos, estas superficies selectivas se combinan para dar lugar a estructuras más complejas que permitan optimizar dicha selectividad.

2.3.2. SSC en forma de multicapa basados en CrAlN

De todos los posibles métodos para conseguir un recubrimiento superficial que muestre selectividad espectral, este trabajo se centra en los recubrimientos absorbedores de lámina delgada multicapa basados en CrAlN.

El esquema básico del sistema de multicapas para absorción selectiva que se va a desarrollar en este trabajo puede verse en la figura 2.6, siendo un salto en complejidad del método c) descrito en el apartado anterior. Cada capa estará formada por un compuesto de alguno de estos tres elementos en distinta estequiometría según la función que desempeñe dicha capa. Cada una de estas capas básicas puede estar formada por más de una lámina con el objetivo de optimizar aún más su función.

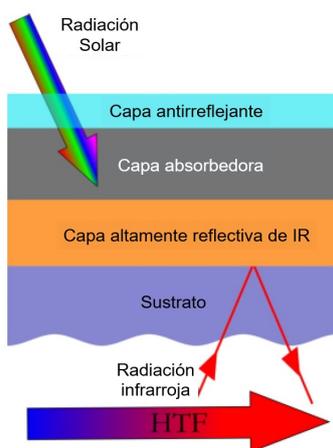


Figura 2.6: Representación esquemática de un SSC en forma de multicapa. [6]

Actualmente, muchos de los estudios de sistemas de multicapas para absorción solar

se centran en nitruros y oxinitruros de metales de transición, principalmente debido a su gran estabilidad térmica. Pues no solo se busca un SSC con buena selectividad, sino que también la mantenga a temperaturas elevadas, por encima de los 500°C e incluso cercana a los 1000°C, propias de su aplicación en CSP en concentradores parabólicos y en torre respectivamente. No solo presentan buena estabilidad térmica y posibilidad de selectividad espectral, también poseen buenas características mecánicas y químicas. [11][10]

Smith et al. en [12] fueron los primeros en observar la variación de las propiedades ópticas de los nitruros, en concreto de Ti, mediante un control en la estequiometría, consiguiendo así la selectividad. De la misma manera, un control de la estequiometría de N y O en láminas de oxinitruros de Ti permite modificar las propiedades ópticas, cambiando entre un carácter de nitruro y uno de óxido [13]. Schüler et al. en [14] demostraron que la adición de Al a los nitruros de Ti permite controlar la naturaleza del enlace químico consiguiendo así carácter metálico o covalente según la estequiometría que presente la capa, lo cual influye de manera considerable en las propiedades ópticas. Además, Schüler et al. obtuvieron una mayor resistencia mecánica y a la oxidación con respecto a las capas de TiN, pues la formación de una lámina protectora de óxido de aluminio previene la oxidación del espesor completo de la capa [15].

Recientemente, Chen et al. en [16] presentaron la posibilidad del empleo de nitruros y oxinitruros de Cr en SSC, los cuales presentan propiedades ópticas y electrónicas similares a los de Ti debido a la semejanza en sus estructuras. Sin embargo, se ha reportado una mayor resistencia a la corrosión y a la fricción del Cr frente al Ti [17]. Además, presentan menores tensiones residuales, lo que permite producir recubrimientos de mayor espesor que si se tratase de otro nitruro [18]. De la misma manera, la introducción de Al permite mejorar la estabilidad térmica de los nitruros de Cr, al formarse una densa capa de óxido superficial que actúa como barrera a la difusión. [19]

Esta mayor estabilidad térmica lo hace un candidato prometedor para el diseño de sistemas de multicapas para absorción solar selectiva en CSP de alta temperatura y es una vía actual de investigación debido a los pocos estudios que existen sobre la optimización de la selectividad de dichos sistemas.

En la siguiente sección 2.4, se discutirá la técnica de pulverización catódica con la que se sintetizarán las capas de CrAlN y el motivo por el cuál es la más adecuada para la optimización del sistema multicapa.

2.4. Síntesis por Pulverización Catódica

La técnica de pulverización catódica o *sputtering* es un tipo de [physical vapor deposition \(PVD\)](#), que, según Albella en [20], consiste en el bombardeo de un material con iones mediante la generación de un plasma de un gas inerte (usualmente Ar debido a su tamaño y su bajo coste), de forma que los átomos de dicho material sean arrancados y pasen a la fase vapor, produciéndose así la deposición. Esta técnica permite un mayor control de la energía, la evaporación y la direccionalidad de la fase gas con respecto a la evaporación térmica en vacío (ver [20] para mas detalles) además de poder trabajar a temperaturas mucho menores, mejorando así notablemente la homogeneidad y espesor de las capas depositadas.

En líneas generales, el plasma se genera mediante la aplicación de una descarga eléctrica sobre el gas de Ar, ionizándolo. Estos iones son acelerados mediante la aplicación de un campo eléctrico hacia el blanco, arrancando átomos de este mediante la generación de una cascada de colisiones en su interior. Como se puede ver en la figura 2.7, este bombardeo no solo genera la pulverización de los átomos, también se emiten electrones secundarios que ionizan átomos de Ar, consiguiéndose así un efecto de plasma automantenido.

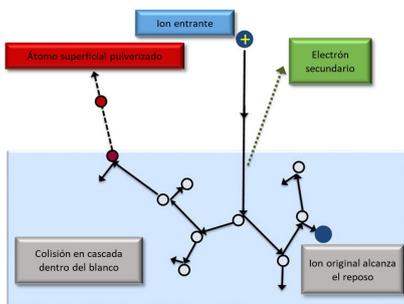


Figura 2.7: Ilustración del proceso de bombardeo. [21]

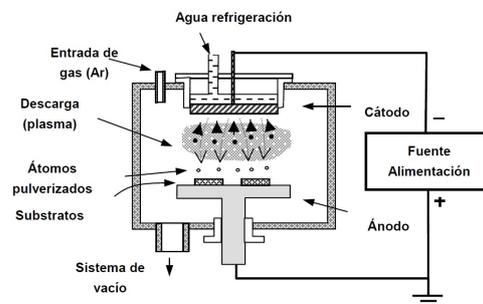


Figura 2.8: Esquema de la configuración *sputtering* diodo. [20]

Esta descripción simple corresponde a la configuración de *sputtering* de diodo planar, figura 2.8. En los siguientes apartados, se van a describir las modificaciones introducidas a dicha configuración que permiten mejorar el control de los parámetros de nucleación y crecimiento y optimizar así la morfología de las capas depositadas. El mecanismo de formación y crecimiento de una lámina delgada a partir de vapor puede verse en [20]. Un desarrollo más matemático de la técnica de *sputtering* puede encontrarse en [21].

2.4.1. *Magnetron sputtering*

La introducción de un campo magnético en el cátodo mediante el uso de imanes permanentes como aparece en la figura 2.9 supuso un gran avance en la técnica y en el proceso de síntesis de láminas delgadas en general.

Dicho campo magnético hace que los electrones secundarios emitidos por el blanco, al tratarse de partículas cargadas de poca masa, recorran trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo, incrementando el número de colisiones con las partículas del plasma y aumentando de esta manera la ionización del Ar. Esto permite reducir considerablemente el voltaje aplicado y la presión parcial del Ar, por lo que las partículas pulverizadas llegan al sustrato con mayor energía al sufrir menos colisiones. Se consigue una ionización más eficaz, alcanzando velocidades de deposición más elevadas y permite confinar el plasma en la región próxima al cátodo, evitando los posibles daños por radiación que pueda causar el plasma sobre las capas depositadas al estar próximo a ellas.

Estos electrones secundarios no solo ionizan el Ar, también pueden ionizar los átomos del blanco, de los cuales, algunos serán atraídos por la polarización negativa de este y dará lugar a un fenómeno de *self-sputtering*, contribuyendo a la generación de plasma y al proceso de pulverizado, aunque disminuyendo en consecuencia la velocidad de deposición.

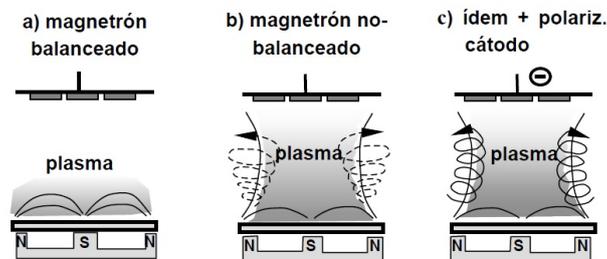


Figura 2.9: Esquema de tres posibles configuraciones de *magnetron sputtering*. [20]

En la parte b) de la figura 2.9 se puede ver la configuración de magnetron no balanceado propuesta en [22], mediante la cual se abren las líneas de campo llegando al sustrato usando polos de imanes de distinta fuerza. De esta forma se consigue una mayor ionización tanto del Ar como de los átomos del blanco, aumentando así el bombardeo y reduciendo la energía con la que los iones del blanco alcanzan los sustratos. La energía con la que llegan los átomos al sustrato influye en la microestructura de la capa [20], por lo que mediante esta técnica se pueden lograr películas más densas y libres de defectos. Para obtener capas

más densas, es necesario un mayor control de la energía con la que los cationes del blanco alcanzan los sustratos. Para ello se aplica un voltaje negativo de polarización (*bias*) a los sustratos, parte c) de la figura 2.9, causando además lo que se conoce como *re-sputtering* y mejorando de esta forma la síntesis.

2.4.2. *Magnetron sputtering* reactivo

Esta técnica consiste en la adición de un gas no inerte durante el proceso de forma que reaccione con los átomos de un blanco metálico (cuya pulverización es más eficaz) dando lugar al compuesto que se quiere depositar. Esto permite mayor control sobre la estequiometría que la pulverización directa de un blanco de dicho compuesto.

La presión durante el proceso de *sputtering* reactivo sigue una curva de histéresis en función del flujo del gas reactivo, figura 2.10. Para valores pequeños de flujo, la presión se mantiene aproximadamente constante, pues los átomos metálicos depositados actúan como sumideros del gas reactivo, quedando disuelto en la capa. Una vez alcanzado el flujo necesario para la formación del compuesto estequiométrico, este empieza a depositarse, disminuyendo la capacidad de la capa para atrapar gas reactivo. Esto provoca un aumento brusco de la presión dando lugar a un exceso de gas que reacciona con el blanco (envenenamiento). Consecuentemente la velocidad de deposición disminuye, pues la fracción de átomos metálicos arrancados es menor, acentuando aun más el exceso de gas y el aumento de la presión. Si sigue aumentando el flujo, aumentará la presión de forma lineal, como lo haría si se incrementara el del gas inerte. Si a continuación se disminuye el flujo; la presión disminuye de forma lineal manteniendo el modo reactivo mientras persista la capa de compuesto del blanco, hasta alcanzar un valor de flujo suficientemente bajo para que esta desaparezca y se vuelva al modo metálico, con la consecuente disminución brusca de presión al aumentar la velocidad de deposición. Este fenómeno de histéresis se traslada también a la velocidad de deposición y al voltaje de descarga (parte inferior de la figura 2.10), debido al efecto que tiene sobre estos el envenenamiento del blanco, en el caso del voltaje de descarga, por la disminución de la emisión de electrones secundarios. [20]

Por tanto, lo que se busca es trabajar en la región de transición entre el modo metálico y el modo compuesto para mantener en la manera de lo posible una deposición del compuesto sobre el sustrato y un blanco metálico. [21]

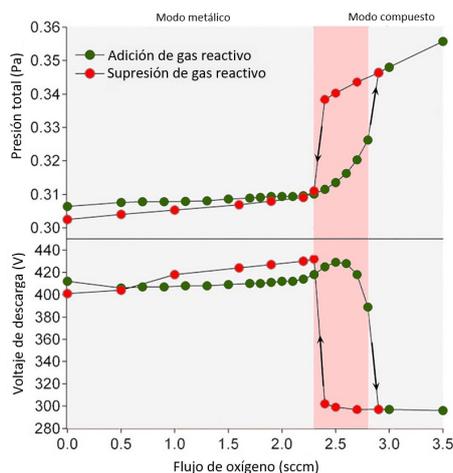


Figura 2.10: Ejemplo de ciclo de histéresis del proceso de *sputtering* reactivo. [21]

2.4.3. Fuentes de corriente para *magnetron sputtering*

Hasta ahora se ha considerado que el proceso de *sputtering* se ha llevado a cabo mediante el uso de una fuente de corriente continua (**direct current (DC)**) para la generación del plasma. Sin embargo, el uso de **DC** presenta ciertos problemas. No permitiría la pulverización de blancos aislantes o envenenados de compuesto aislante, debido a la acumulación de carga positiva que se daría en estos. Además, se produciría lo que se conoce como *arqueo*, en el que la descarga eléctrica propia del *magnetron sputtering* cambia por completo convirtiéndose en una descarga de arco catódico, que genera la eyección de macropartículas del blanco que son depositadas sobre los sustratos (*droplets*), lo que provoca efectos perjudiciales en las propiedades del recubrimiento.

Para evitar dichos efectos perjudiciales se emplean otros tipos de fuentes como la de corriente alterna de **radiofrecuencia (RF)**, que se caracteriza por el uso de una señal sinusoidal de frecuencia superior a 500 kHz [23], de forma que los electrones siguen las oscilaciones del campo sin que los iones se vean afectados por su mayor masa [20]; o la de corriente continua pulsada (**pulsed direct current (DC-P)**), que se caracteriza por el uso de una señal rectangular bipolar [24], con una duración de pulso desigual para permitir la descarga de la carga acumulada [21]. En la figura 2.11 se pueden ver ambos tipos de señales. Como se puede apreciar, las señales no están centradas en el 0, esto se debe a la diferencia de movilidad entre electrones e iones. Los voltajes negativos deben ser más elevados para mover a los iones del plasma y que se produzca la pulverización, que los potenciales positivos, necesarios para atraer electrones al blanco y descargarlo. La señal

DC-P, viene determinada por el ciclo de trabajo o *duty cycle*, $\eta = 100 \frac{\tau_{on}}{\tau}$. τ_{on} y τ_{off} son los periodos de voltaje negativo y positivo respectivamente, siendo τ el periodo total. Sin embargo, estas fuentes pueden dar problemas de sobrecalentamiento.

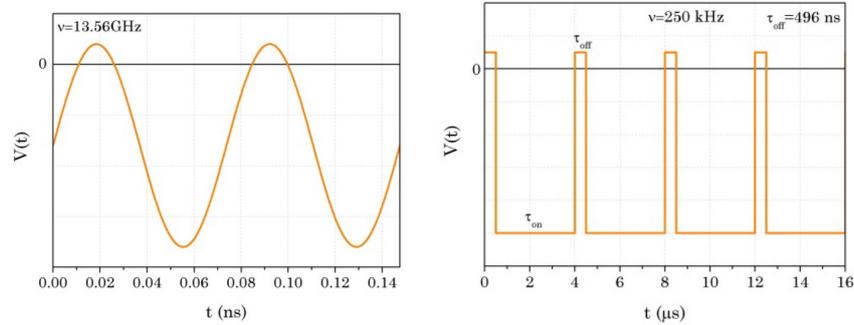


Figura 2.11: Señales empleadas para RF (izquierda) y DC-P (derecha). [24]

Una de las técnicas más empleadas es el (HiPIMS). Se basa en el uso de una fuente de pulsos de alta potencia de forma que se consiga elevar la corriente de descarga en el pico del pulso de manera considerable favoreciendo una mayor ionización de los átomos arrancados del blanco que la que se conseguía con tan solo el uso del *magnetron* no balanceado. Una mayor ionización de los átomos y su control mediante el *bias* sirven de asistencia en el crecimiento de la capa y en el fenómeno de *self-sputtering* para una mayor pulverización. En consecuencia, se consigue un plasma mucho más concentrado y unas capas depositadas más densas lo que redundaría en una mejora de sus propiedades. Debido a que se tratan de pulsos de elevada energía, estos deben ser de corta duración para evitar un sobrecalentamiento excesivo. El uso de gas reactivo en HiPIMS altera la forma del pulso y da lugar a un ciclo de histéresis algo más reducido que en el caso de DC, mejorando la velocidad de deposición en el modo compuesto. La ionización del gas reactivo puede favorecer la deposición del material compuesto. [21]

El HiPIMS sobrepasa las técnicas de DC, RF y DC-P en lo que respecta al ratio de ionización, permitiendo la deposición de capas homogéneas sobre formas más complejas [25], debido a un aumento del bombardeo de iones sobre la capa en crecimiento resultando en una mejora de la movilidad de los adátomos [26]. En el caso de recubrimientos de nitruros de metales de transición, como el CrAlN; los estudios muestran que, el uso de HiPIMS [27] junto con una correcta optimización de la configuración del pulso [25], logran capas de estructura columnar mucho más fina redundando en superficies más regulares y densas, con mejores propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación y las altas temperaturas.

3. Metodología

El plan de trabajo se divide en cuatro tareas. La primera consiste en la preparación de las capas y la formación del *stack* mediante *magnetron sputtering*. La segunda tarea hace referencia a la caracterización morfológica y composicional del *stack* sintetizado mediante diversas técnicas. En la tercera tarea se medirán las propiedades ópticas del *stack* y se compararán con las obtenidas por simulación. La última tarea consistirá en someter el *stack* a ciclos de calentamiento a ciertas temperaturas y se volverá a repetir las tareas dos y tres para determinar si ha habido algún cambio sustancial de sus propiedades. En los apartados a continuación se pasará a entrar en detalle sobre cada una de estas tareas.

3.1. Síntesis de Capas

3.1.1. Preparación de los sustratos

Primero, se realiza la limpieza de los sustratos y su montaje sobre el porta-sustratos que se va a introducir en la cámara donde se lleva a cabo la síntesis. Los sustratos consisten en láminas rectangulares de acero AISI 316L de dimensiones 15x20 mm, aunque también se emplearan sustratos de silicio. El uso de estos se debe a la facilidad de clivado del Si para observar por microscopia electrónica la sección transversal de las capas depositadas.

La limpieza consistirá en un lijado breve, en el caso de los sustratos de acero, para eliminar óxidos superficiales y defectos provocados durante el corte para suavizar así la topografía. No se requiere un pulido espejo, pues supondría un gran esfuerzo y no sería práctico para su aplicación a escala industrial. Luego se someterán a un limpiado por ultrasonidos de diez minutos en acetona y otros diez en isopropanol.

A continuación, se fijaran al porta-sustratos como aparece en la figura 3.1 y se aplicará un spray quita polvo para retirar las posibles partículas presentes en el ambiente que se hayan podido depositar durante el montaje. Por último, se colocará el porta-sustratos dentro de la cámara de vacío donde se llevará a cabo la preparación y cuya configuración será descrita en el siguiente apartado.

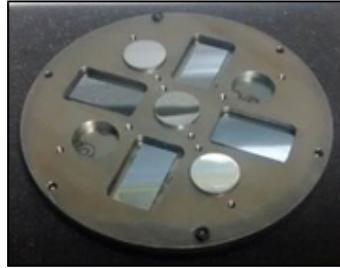


Figura 3.1: Foto del porta-sustratos con algunos sustratos de muestra.

3.1.2. Descripción del equipo

Las deposiciones de las capas se llevan a cabo en el interior de una cámara de vacío cuyos elementos y distribución aparecen representados de manera esquemática en la figura 3.2. Consta del porta-sustratos, que se puede hacer rotar mediante un motor para conseguir mayor homogeneidad de las capas, dos blancos, uno inferior de Cr y otro lateral de Al de 2 pulgadas de diámetro y 3 y 6 mm respectivamente de espesor, junto con dos magnetrones circulares planos, de la marca *Genco* y *Kurt & Lester*, y tres entradas para gases y una para el medidor de presión. En el interior de la cámara también se encuentra una estructura metálica retráctil, *shutter*, que servirá para impedir la deposición en los sustratos durante las labores de acondicionamiento de la cámara. Se cuenta con tres fuentes externas de alimentación, una DC-P (*MKS Instrument RPG-50*) que actuará como *bias*, una de RF (*Hüttinger PFG 300RF*) para la pulverización del Al y otra de HiPIMS (*Solvix*) para la pulverización del Cr.

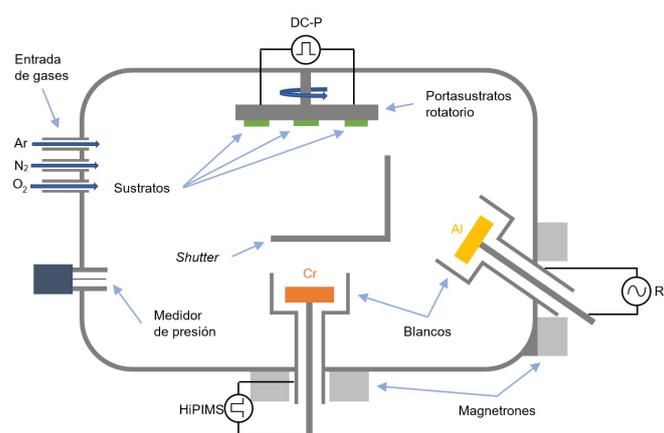


Figura 3.2: Representación esquemática de la cámara de vacío donde se realiza la síntesis.

El medidor de presión se trata de un manómetro de rango completo (*Pfeiffer vacuum IMR 265*). Consta de dos sensores, uno tipo *Pirani*, con un rango desde el atmosférico

hasta $4,8 \cdot 10^{-3}$ mbar, y uno de tipo *Penning*, para presiones por debajo de este valor. Cada entrada de gas es controlada mediante un caudalímetro electrónico (*Bronkhorst High-Tech*) que mide el flujo en **standard cubic centimeters per minute (sccm)** (cm^3/min en condiciones estándar de presión y temperatura) y una válvula manual de seguridad.

El alto vacío de la cámara se consigue mediante dos bombas de vacío conectadas en serie, una rotatoria (*Telstar*) y una turbomolecular (*Pfeiffer TMU 261*). Es importante incluir un filtro de zeolitas entre las dos para evitar que partículas de aceite lubricante de la rotatoria pasen hacia la turbomolecular y puedan acceder a la cámara.

Por último, la cámara cuenta con un sistema de calentamiento dividido en dos, una parte recubre la cámara y puede alcanzar 110°C y otra para los sustratos que puede alcanzar 800°C . El sistema de refrigeración consta de un circuito cerrado de agua tratada a 15°C sobre el porta-sustratos y los blancos. La cámara se recubre de papel de aluminio para mejorar la eficiencia del calentamiento y la refrigeración. Es importante asegurar que la refrigeración funciona correctamente para evitar daños por sobrecalentamiento.

3.1.3. Acondicionamiento previo a la síntesis

Una vez realizada una limpieza general de la cámara: lijado, limpieza con acetona de las superficies internas y aspirado de partículas grandes; se procede a realizar el vacío de la cámara. Para ello se enciende primero solo la rotatoria hasta alcanzar una presión próxima a la centésima de milibar, tras lo cual se enciende la turbomolecular, que es la que va a generar el alto vacío. Es importante no encender el medidor de presión durante los primeros segundos de inicio del vacío para evitar que partículas extrañas dañen los sensores antes de ser retiradas por la rotatoria. Para alcanzar presiones por debajo de 10^{-6} mbar, se requiere de un aporte de calor mediante el sistema calefactor. De esta manera, moléculas que hayan quedado adsorbidas en las superficies de la cámara pueden ser desorbidas y retiradas por la turbomolecular. La temperatura de este calentamiento debe ser igual o superior a la temperatura de proceso.

Tras lograr un buen alto vacío se procede a la limpieza por bombardeo iónico de los blancos. Se introduce un flujo de Ar de 20 **sccm** y se regula la llave de paso de la turbomolecular hasta alcanzar una presión próxima a $7 \cdot 10^{-3}$ mbar. Previamente, se ha conectado la fuente de **DC-P** al blanco de Cr. Se enciende dicha fuente con 150 W de

potencia y se observa que dentro de la cámara se ha generado un plasma. A continuación se enciende la fuente de RF, conectada al blanco de Al, también con una potencia de 150 W, generando un segundo plasma, figura 3.3. Durante este proceso, el *shutter* bloquea la deposición de impurezas arrancadas de los blancos. Entre 10 y 15 minutos son suficientes para retirar la capa superficial de óxido e impurezas adsorbidas de los blancos.

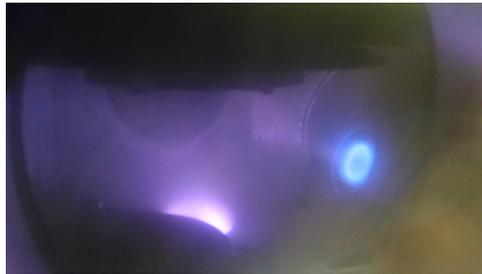


Figura 3.3: Foto del interior de la cámara tras generar los dos plasmas con las distintas fuentes. El inferior es el correspondiente a la fuente de HiPIMS y el lateral al de la de RF. Lo que aparece con mayor iluminación son los blancos.

De la misma manera, se realiza la limpieza de los sustratos por bombardeo iónico. En este caso, se conecta la fuente de DC-P como *bias* en los sustratos a 500 V. Para que se genere el plasma, alguna de las fuentes de los blancos debe estar también encendida. No hay que olvidar encender la rotación del porta-sustratos para una correcta limpieza.

3.1.4. Preparación de capas

Una vez llevados a cabo la limpieza y el acondicionamiento y se ha comprobado que cada fuente está correctamente conectada a los blancos correspondientes, ya se puede comenzar con la síntesis de las capas. En el caso de este trabajo, se empleó la fuente de HiPIMS para el blanco de Cr y la fuente de DC-P para el de Al.

La síntesis de recubrimientos mediante *magnetron sputtering* viene dada por los siguientes parámetros: potencia de las fuentes de HiPIMS y DC-P conectadas a los blancos de Cr y Al respectivamente, flujo de N₂, Ar y O₂ y tiempo de deposición. En lo que respecta a las señales de las fuentes, para la de DC-P se ha empleado una frecuencia de 250 kHz y un ciclo de trabajo del 88 % y para la de HiPIMS, 1000 Hz y 2 %; la forma del pulso puede verse en la figura 3.4, donde se aprecia un cierto retraso entre el inicio del pulso y el momento en el que se alcanza el pico de alta intensidad. La presión base de la cámara es de aproximadamente 10⁴ Pa y la presión de trabajo se establece a 1 Pa.

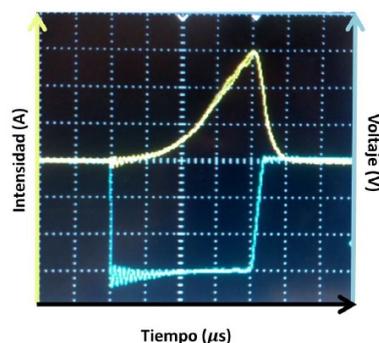


Figura 3.4: Foto del pulso de [HiPIMS](#) medido durante el proceso de síntesis con el osciloscopio. La unidad en el eje de voltaje es 200 V y en el de intensidad es 5 A.

Finalizada la síntesis, se apagan las fuentes y el sistema de calentamiento, se cierra la entrada de gases y se deja enfriar la cámara. Para retirar los sustratos, se abre ligeramente la llave que permite la entrada de aire en la cámara, igualando la presión de esta a la atmosférica de forma no brusca.

3.2. Caracterización Morfológica y Composicional

Para poder observar las capas depositadas de espesores nanométricos no es suficiente con el uso de un microscopio óptico tradicional. Según el criterio de Rayleigh basado en el disco de Airy (ver [5]), la resolución del microscopio es del orden de magnitud de la longitud de onda del haz empleado, en el caso del [Vis](#), por encima de los 100 nm. Por tanto, para poder ver las capas de espesores inferiores a los 100 nm se usan microscopios electrónicos, donde se emplean haces de electrones acelerados a altas energías de forma que se consiguen longitudes de onda inferiores al [Vis](#). El mismo principio se emplea en lo que respecta a la difracción por rayos X, en este caso con radiación electromagnética más energética en lugar de electrones.

3.2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido ([scanning electron microscope \(SEM\)](#)) consiste en un filamento incandescente que genera el haz de electrones; una rejilla que los acelera mediante la aplicación de un campo eléctrico; un sistema de lentes electromagnéticas que dirigen y focalizan el haz, que tiende a dispersarse por repulsión coulombiana; bobinas deflectoras que, mediante la aplicación de un campo electromagnético, son las encargadas

de hacer que el haz barra una zona de la muestra; y uno o varios detectores que recogen las partículas resultantes de la interacción entre los electrones y la muestra; figura 3.5.

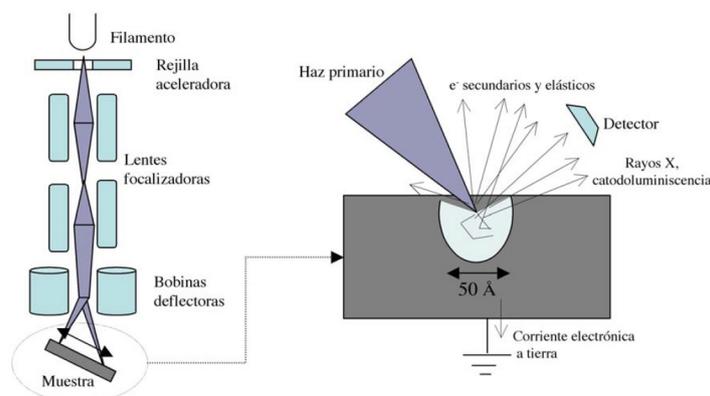


Figura 3.5: Esquema de funcionamiento del SEM. [20]

Debido a que los electrones son partículas cargadas, altamente interaccionantes, el proceso se ha de llevar a cabo en vacío. El haz de electrones interacciona a través de diversos fenómenos con la muestra. Parte del haz de electrones es absorbido y parte es emitido en electrones dispersados elásticamente (retrodispersados), sin pérdida de energía, o inelásticamente. La muestra debe estar conectada a tierra para que se pueda compensar esta pérdida de carga. La dispersión inelástica da lugar a varios fenómenos: emisión de electrones secundarios, excitación de fonones y plasmones, emisión de electrones Auger y emisión de radiación electromagnética por frenado y por transiciones electrónicas. La formación de imágenes se consigue mediante la detección de los electrones secundarios o retrodispersados, emitidos por la zona sobre la que incide el haz primario, barriendo toda la muestra. El número de electrones dispersados depende del número atómico y de la morfología de la superficie barrida. [20]

También se pueden emplear otro tipo de señales producto de la interacción del haz primario con la muestra para obtener información sobre esta. Una aplicación importante es la detección de los rayos X emitidos tras las transiciones entre niveles electrónicos, la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X ([energy-dispersive X-ray spectroscopy \(X-EDS\)](#)). Mediante la medida de la distribución energética de estos fotones emitidos se puede obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la muestra.

El modelo de microscopio empleado es el *HITACHI S-4800*, equipado con un detector [X-EDS Bruker XFlash-4010](#). La formación de imágenes se realiza mediante un haz de electrones de 2 kV y el análisis composicional mediante [X-EDS](#) con uno de 10 kV.

3.2.2. Microscopio de transmisión electrónico (TEM)

Al igual que en el SEM, un haz de electrones es acelerado hacia la muestra a investigar, sin embargo, en el microscopio de transmisión electrónico ([transmission electron microscope \(TEM\)](#)), la imagen se forma a partir de los electrones que atraviesan la muestra, y no de los electrones dispersados por esta al barrer la superficie con el haz. Por tanto, al tratarse de partículas cargadas altamente interaccionantes, deben ser aceleradas a mayor energía (80-400 kV) y las muestras deben presentar un espesor suficientemente pequeño (menor de 100 nm) para que los electrones tengan energía suficiente para pasar a través de estas [20]. De esta forma, se consigue información sobre el interior de la muestra y su estructura cristalina, mientras que con el SEM se obtiene información sobre su superficie.

Existen dos configuraciones posibles de imagen, esquematizadas en la figura 3.6, el patrón de difracción de los electrones que atraviesan el medio ordenado de la muestra o la imagen directa de la estructura atómica interna mediante el correcto procesamiento del patrón de difracción a través métodos de transformada de Fourier inversa.

Incorporando un detector de rayos X también se puede llevar a cabo X-EDS. Además, se puede medir la pérdida de energía de los electrones que atraviesan la muestra, lo que se conoce como [electron energy loss spectroscopy \(EELS\)](#); lo cual permite obtener información cuantitativa sobre la composición de la muestra, siendo una técnica más adecuada para detectar la presencia de elementos ligeros con respecto al X-EDS.

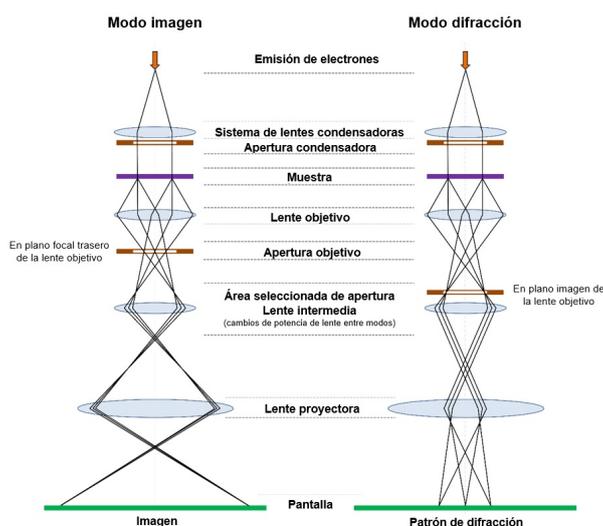


Figura 3.6: Esquema de los modos de operación de un TEM. [28]

El uso del TEM requiere de una cuidadosa preparación de las muestras, adelgazándolas

las al espesor adecuado, mediante pulido mecánico, plano y cóncavo sucesivamente, y bombardeo iónico con Ar. Para las secciones transversales se requiere pegar previamente con resina dos recubrimientos enfrentados entre si con sus respectivos sustratos de silicio para poder llevar a cabo el adelgazamiento. Tal y como aparece en la figura 3.7.



Figura 3.7: Preparación de muestras para ser observadas al TEM, superficie (izquierda) y sección transversal (derecha). Queda un agujero a través del cual pasa el haz de electrones.

Se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión con barrido (*scanning transmission electron microscope (STEM)*) de modelo *TALOS F200S* de 200 kV y 0,25 nm de resolución con un sistema de análisis de *X-EDS Super-X: 2SDD EDX* y un detector de campo oscuro anular de alto ángulo (*high angle annular dark field (HAADF)*).

3.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

El estudio de la difracción de rayos X (*X-ray diffraction (XRD)*) consiste en la medida de los fotones de rayos X reflejados por una estructura cristalina al hacerlos incidir sobre esta, de forma que se obtiene información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra al comparar con una base de datos.

La condición de reflexión de interferencia constructiva viene dada por la ley de Bragg, que, aunque basada en principios erróneos, su validez fue corroborada más tarde por Von Laue. No solo se obtiene información sobre la red de Bravais del material estudiado, sino también sobre los elementos que la componen y la distribución de estos como base de la celda unidad, mediante la introducción de los factores electrónico, atómico y de estructura geométrico, que aportan condiciones adicionales de extinción. Ver más detalles en [20].

La geometría empleada para la medida del difractograma de la muestra corresponde a la representada en la figura 3.8. Consiste en una fuente de radiación de longitudes de onda bien definidas, que son filtradas para quedarse con una única longitud de onda (usualmente las transiciones K del Cu, muy próximas entre si); que incide sobre la muestra, la cual puede rotarse un ángulo determinado. Los fotones reflejados son contados por un detector

que gira de forma solidaria a la muestra. De esta forma, se obtienen picos de difracción para determinados valores de ángulo para los cuales se cumple la condición constructiva.

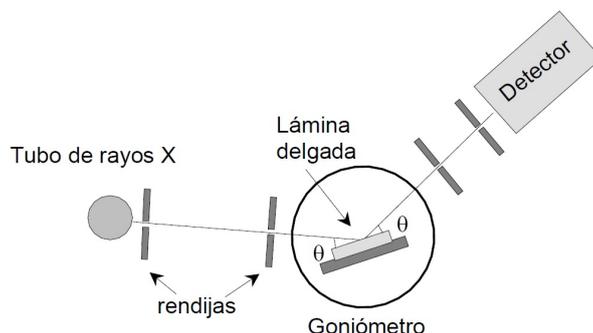


Figura 3.8: Esquema de la configuración de Bragg-Brentano para un difractómetro de rayos X. [20]

Sin embargo, en el caso de láminas delgadas policristalinas es necesario ajustar esta configuración a lo que se conoce como geometría de ángulo rasante. Consiste en mantener fija la posición de la muestra en un ángulo de incidencia muy pequeño, mientras el detector barre en ángulos el haz difractado. La ventaja de esta configuración es que un mayor volumen de la lámina delgada contribuye a la difracción, haciendo posible detectar los picos correspondientes a esta, que en otro caso quedarían enmascarados por los picos característicos del sustrato sobre el que esta depositada la lámina o láminas.

Se ha emplea el difractómetro *PANALYTICAL X'Pert Pro* con ángulos de 1° .

3.2.4. Espectroscopía Raman

Las moléculas, además de poseer los niveles energéticos electrónicos propios de los átomos, también poseen niveles energéticos rotacionales, en los que los núcleos rotan alrededor de su centro de masas; y los vibracionales, en los que los núcleos vibra entorno a una posición de equilibrio; característicos de cada tipo de molécula. Midiendo las transiciones energéticas entre estos niveles, principalmente los vibracionales, que son más energéticos que los rotacionales, se es capaz de detectar el tipo de moléculas de una muestra y no solo los elementos presentes en ella.

En concreto, la espectroscopía Raman se basa en el efecto de mismo nombre de dispersión inelástica de la luz por las moléculas. Se hace incidir un haz de luz monocromático sobre la muestra de forma que las moléculas son excitadas a niveles energéticos vibracionales muy superiores y posteriormente desexcitadas siguiendo unas reglas de selección de

origen cuántico. De esta forma, la radiación dispersada, reemitida tras la desexcitación de las moléculas, será mayormente en la frecuencia de origen, lo que se denomina línea Rayleigh, pero también habrá fotones con una frecuencia superior, línea anti-Stokes, e inferior, línea Stokes; como se puede ver en el esquema de la figura 3.9.

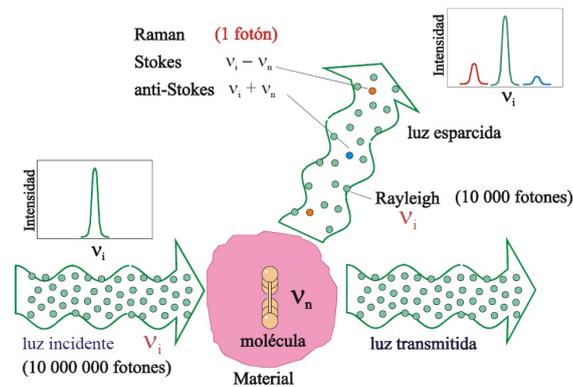


Figura 3.9: Diagrama del efecto Raman. [20]

Principalmente, lo que se mide es la primera línea Stokes, pues es la más intensa (ya que la línea Rayleigh corresponde a la radiación incidente y no nos da información). Esta corresponde al caso en el que la molécula decae a un nivel vibracional por encima del de partida, creándose un fonón, y dispersándose una radiación con la energía sobrante, esto es, de frecuencia igual a la del haz emitido menos la característica de la molécula [20].

El equipo empleado consiste en un espectrómetro *LabRAM Horiba Yvon* equipado con un láser de estado sólido de 532 nm de longitud de onda de 5 mW en el rango de 200-2000 cm^{-1} . Las medidas fueron realizadas con 100 s de exposición y una apertura de 100 μm .

3.3. Caracterización de las Propiedades Ópticas

Este trabajo pretende optimizar las propiedades ópticas, en esencia, la absorptancia solar y la emisividad térmica, del *stack* diseñado, de forma que se consiga una selectividad espectral elevada. Para ello, la táctica más eficiente es el uso de simulaciones, pues evita un proceso de optimización por prueba y error y permite ahorrarse un gran número de deposiciones. Las simulaciones se llevan a cabo mediante el software *CODE (coatings design)* elaborado por Wolfgang Theiss y permitirán conocer los espesores óptimos de cada capa con las que se va elaborar el sistema de multicapas para una selectividad máxima. A partir de datos de referencia sobre las constantes ópticas n y k de cada capa y de modelos

físicos introducidos en el software se puede simular la reflectividad que mostrará el *stack* para los distintos valores de longitud de onda. Una vez conocida la reflectividad $\rho(\lambda)$ del *stack* se obtiene de forma directa α_S y ε_T a partir de las ecuaciones 2.1 y 2.2.

Para corroborar los resultados obtenidos por simulación, una vez sintetizado el sistema de multicapas completo, se deberá llevar a cabo la medida experimental de la reflectividad, que será la que emplearemos finalmente para medir la selectividad resultante del *stack*. Esto se lleva a cabo mediante espectrofotometría UV-Vis-IR, la cual consiste en hacer incidir un haz de luz sobre el material y medir la intensidad del haz reflejado. La configuración más empleada es la de doble haz, en la que un detector mide el haz reflejado y otro mide el haz incidente previamente dividido para corregir las posibles variaciones espectrales y temporales en la intensidad de la fuente [20]. Para medir el espectro completo de interés es necesario acudir a dos equipos, uno que mida desde el UV hasta el infrarrojo cercano (near infrared (NIR)) y otro que mida en el IR.

El espectrofotómetro UV-Vis-NIR empleado es el *Cary 5000* equipado con una esfera integradora que permite medir la reflectividad total y mide en el rango de 0,25 μm a 2,5 μm de longitud de onda. Para poder medir en la región del IR, se emplea un espectrofotómetro de transformada de Fourier (Fourier transform infrared (FTIR)) modelo *Bruker Vertex 70* equipado con un detector *DLaTGS* en el rango de 2,5 μm a 25 μm .

3.4. Estudio de la Estabilidad Térmica

Para ver la estabilidad térmica que presenta el *stack* se procederá a su calentamiento en un horno a 600°C, a 700°C y a 800°C partiendo en los tres casos desde temperatura ambiente. Los calentamientos se han llevado a cabo de la siguiente manera: se calienta a un ratio de 5°C/min, lo cual implica 2 horas para alcanzar los 600°C, 2 horas y 20 minutos para 700°C y 2 horas y 40 minutos para 800°C y se mantiene 2 horas más a la temperatura objetivo. Una vez transcurrido dicho periodo de tiempo se apaga el horno y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez calentadas las tres muestras del *stack* a las temperaturas antes mencionadas, se analiza el espectro Raman, el difractograma de rayos X y se vuelve a determinar su comportamiento óptico. La caracterización al TEM no pudo llevarse a cabo a tiempo debido al periodo de cuarentena impuesto durante la crisis sanitaria del COVID-19.

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se caracterizará el *stack* sintetizado siguiendo los parámetros de síntesis definidos a continuación en la tabla 4.1, tanto morfológica como ópticamente usando las técnicas previamente descritas en el capítulo 3. Una vez descrito el *stack* y comparadas sus propiedades ópticas con las obtenidas mediante simulación, se procederá a calentar varias muestras del recubrimiento y se estudiará cómo han variado las propiedades ópticas al estar sometido a las diferentes temperaturas de estudio (definidas en la sección 3.4) y a qué se deben los posibles cambios.

4.1. Descripción Previa

El *stack* desarrollado en este trabajo aparece esquematizado en la figura 4.1. Al igual que con el *stack* 1 (figura 1.1), se ha optado por solo emplear capas de CrAlN, las cuales se ha visto que son más resistentes a las altas temperaturas con respecto a las de nitruro de cromo, como se comentó en la subsección 2.3.2; buscando esa mejora de la estabilidad térmica. En el *stack* 1 se empleó como capa reflectiva del IR el CrAlN con vacantes de N, esto es con una estequiometría menor que uno, cuya reflectividad ha sido medida y comprobado su mayor carácter metálico con respecto a las que no presentan vacantes. Sin embargo, estas capas siguen presentando poca estabilidad térmica. Por ello, se ha optado en el diseño del *stack* por que sea el mismo sustrato de acero el que actúe como capa reflectiva. Por tanto, se ha sustituido la capa de CrAlN con vacantes del *stack* 1, que actuaba tanto como reflectiva del IR como absorbidora del Vis; por una sin vacantes, pero con la misma estequiometría de Cr y Al, menos reflectiva, actuando tan solo como absorbidora. El resto de capas empleadas coinciden con las del *stack* 1.

Para preparar dicho recubrimiento, es necesario un estudio previo de las capas que lo componen, el cual ya se había llevado a cabo con anterioridad a este trabajo. Primero, se llevó a cabo la preparación de las capas de CrAlN de distinta estequiometría según la potencia aplicada al blanco de Al y el flujo de N y la de Al₂O₃. A partir de las medidas de espesor y conocido el tiempo de síntesis se extrajo la tasa de deposición (espesor de

Vacío	
Al ₂ O ₃	76 nm
Cr _{0,53} Al _{0,47} N _{1,12}	40 nm
Cr _{0,62} Al _{0,38} N _{1,00}	15 nm
Cr _{0,96} Al _{0,04} N _{1,08}	40 nm
Acero	1mm

Figura 4.1: Esquema del recubrimiento estudiado en este trabajo. A partir de ahora será denominado *stack 2*.

la capa depositado por unidad de tiempo). A continuación, se realizó la caracterización morfológica y composicional de cada capa mediante una combinación de las técnicas de X-EDS en SEM, electron probe microanalyzer (EPMA) (técnica adecuada para la determinación de la cantidad de elementos ligeros, ver en [29]) y Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) (técnica más adecuada para la determinación del contenido en N, ver en [30]); siendo la contaminación de oxígeno menor al 5% en el caso de las capas de CrAlN. Por último, se determinaron las constantes ópticas, n y k , mediante el análisis de la luz reflejada y transmitida medida por espectrofotometría para cada capa en sustrato de cuarzo usando tres ángulos distintos de incidencia de la luz. Para obtener la dependencia espectral de estas constantes se emplearon distintos modelos físicos para la función dieléctrica según el carácter metálico o semiconductor que presentase la capa en concreto.

A partir de las constantes ópticas, $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$, obtenidas, se calculan los espesores de cada capa al introducirlas junto con la disposición de estas en el *stack 2* en la simulación de *CODE*. La simulación se encarga de calcular los espesores optimizando la selectividad solar, esto es, maximizando la absorptancia y minimizando la emisividad a partir del cálculo de la reflectancia que presentaría el *stack*. Para el *stack 2* simulado, la absorptancia solar es $\alpha_S = (96 \pm 1)\%$ y la emisividad térmica $\varepsilon_T = (15 \pm 1)\%$, prácticamente la del acero del sustrato ($\varepsilon_T = (14 \pm 1)\%$), lo que resulta en una selectividad solar $s = 6,3 \pm 0,4$ según la ecuación 2.3 y propagación cuadrática de errores.

Los parámetros de síntesis que se extraen de dicho estudio pueden verse en la tabla 4.1 a continuación.

Capa	$\text{Cr}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{N}_{1,08}$	$\text{Cr}_{0,62}\text{Al}_{0,38}\text{N}_{1,00}$	$\text{Cr}_{0,53}\text{Al}_{0,47}\text{N}_{1,12}$	Al_2O_3
Potencia Cr (W)	300	300	300	-
Potencia Al (W)	20	75	150	300*
Flujo N_2 (sccm)	2	3	8	-
Flujo Ar (sccm)	20	20	20	25
Flujo O_2 (sccm)	-	-	-	1
Tasa de Deposición (nm/min)	2,8	6,8	9,2	11,5
Espesor (nm)	40	15	40	76
Tiempo de Síntesis (min)	14,3	2,2	4,3	6,6

Tabla 4.1: Parámetros de síntesis de las capas que forma el *stack* 2. *Para la síntesis de la capa de alúmina se emplea la fuente de HiPIMS con el blanco de Al.

4.2. Caracterización Morfológica y Composicional

En esta sección se va a describir la estructura y composición que presenta el *stack* 2 una vez sintetizado.

4.2.1. Imágenes SEM y TEM

Primeramente, se pasará a observar el *stack* 2 mediante SEM y TEM para ver su estructura y medir su espesor.

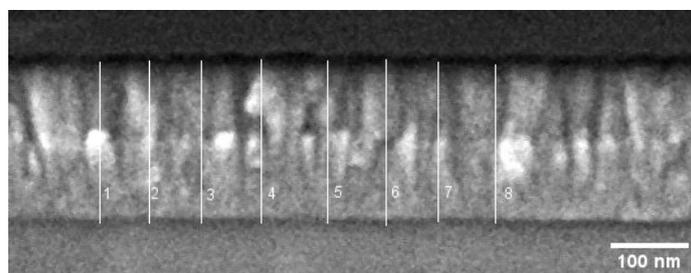


Figura 4.2: Imagen de la sección transversal del *stack* 2 obtenida mediante SEM. Se incluyen las líneas cuya longitud ha sido medida para calcular el espesor total del recubrimiento, ver en tabla 4.2.

Como puede observarse en las figuras 4.2 y 4.3, se ha producido un crecimiento colum-

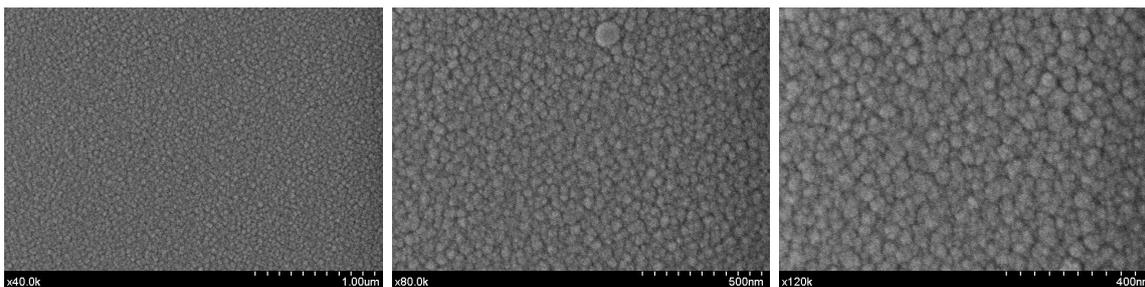


Figura 4.3: Imágenes del aspecto superficial de *stack 2* obtenidas por SEM.

nar característico del crecimiento de nitruros por *magnetron sputtering*, que confiere un aspecto granular en superficie. La porosidad y los espacios intercolumnares propios de esta forma de crecimiento facilitan la difusión del oxígeno entre las capas y puede dar lugar a una menor resistencia a la oxidación y menor estabilidad térmica. Esta reportado en literatura reciente (ver [31]) que el uso de un *bias* negativo, densifica las capas eliminando el crecimiento columnar y mejorando así la resistencia a la oxidación.

En el caso de la imagen obtenida por TEM, la figura 4.4, se puede apreciar más claramente la presencia de dos capas. La capa más clara corresponde al óxido de aluminio, mientras que la más oscura englobaría las capas de CrAlN. En esta imagen no se puede apreciar bien el crecimiento columnar como es en el caso de la obtenida por SEM.

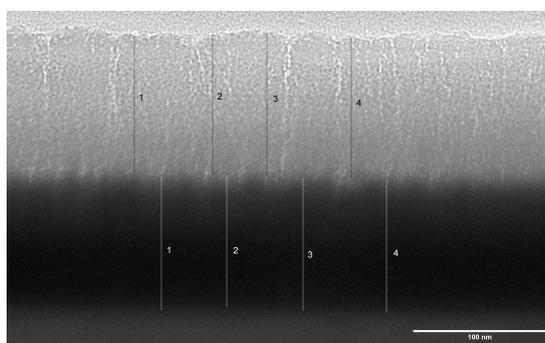


Figura 4.4: Imagen de la sección transversal del *stack 2* obtenida mediante TEM. Se incluyen las líneas cuya longitud ha sido medida para calcular espesores, ver en tabla 4.3.

Según los valores obtenidos en la tabla 4.2, el espesor del *stack 2* es mayor al esperado según las condiciones de síntesis impuestas y la información que se tenía sobre el estudio individual de las capas. Los datos de la tabla 4.3 dan lugar a un espesor total de (206 ± 2) nm, coincidente con lo que se obtiene de la imagen SEM. Se llega a la conclusión por tanto, de que la capa de óxido posee un espesor mayor del esperado, ya que las capas de CrAlN sí tienen un espesor próximo a los 95 nm estimados por las condiciones de síntesis,

algo mayor debido al sombreado que aparece en el cambio de una capa a la otra provocado por un efecto de mezclado. Esto puede deberse a que el crecimiento de capas del Al_2O_3 no es muy reproducible por [HiPIMS](#) en el blanco de Al.

Medida	Longitud (nm)
1	204,959
2	206,612
3	206,612
4	208,264
5	206,612
6	211,570
7	203,306
8	201,653
Media	206 ± 3

Tabla 4.2: Valores del espesor total del *stack* 2 medidos sobre la imagen de la sección transversal obtenida por [SEM](#), figura 4.2. El error de la media es la desviación estándar.

Medida	Longitud Al_2O_3 (nm)	Longitud CrAlN (nm)
1	103,933	100,167
2	105,439	98,661
3	106,946	99,414
4	106,192	99,791
Media	106 ± 1	99,5 ± 0,6

Tabla 4.3: Valores del espesor de las dos capas del *stack* 2 visibles al [TEM](#) medidos sobre la imagen de la sección transversal. Los errores de las medias son la desviación estándar.

4.2.2. Mapas de composición elemental X-EDS

Para poder determinar el espesor de las capas de CrAlN ya es necesario hacer el propio análisis composicional del *stack* 2, el cual nos da información sobre las composiciones en función del espesor del recubrimiento. Para ello se ha empleado [X-EDS](#) en el [STEM](#). En

la figura 4.5 obtenida por HAADF-STEM, puede verse la zona del recubrimiento cuya composición va a ser analizada.

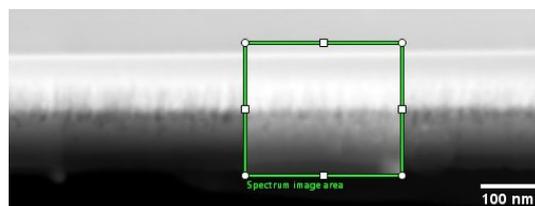


Figura 4.5: Imagen del *stack 2* obtenida mediante HAADF-STEM.

El sistema de análisis X-EDS se encarga de formar unos mapas de composición elemental para el Cr, el Al, el N y el O, a los que asocia un color, de forma que es posible hacerse una idea muy visual de la composición de la muestra estudiada. Además se incluye el Si del sustrato, necesario para el estudio en TEM como se comentó en la subsección 3.2.2, para identificar el comienzo del recubrimiento. En la figura 4.6 pueden verse los mapas obtenidos para el *stack 2*.

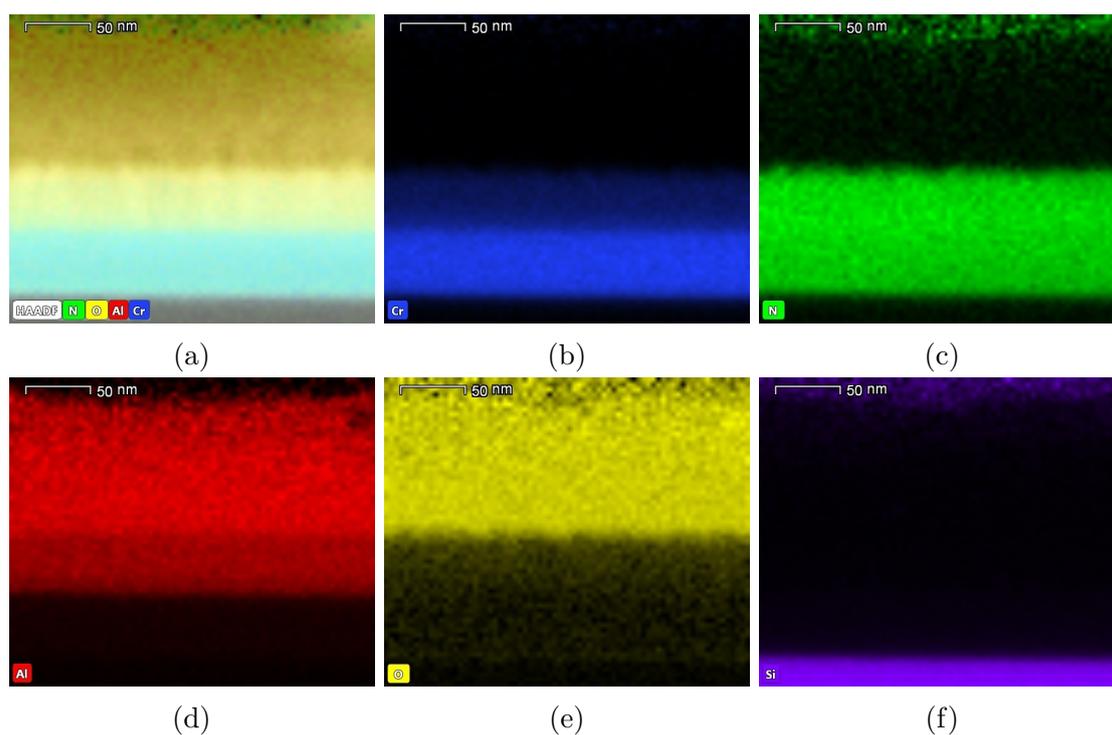


Figura 4.6: Mapas de composición X-EDS a) químico y de distribución elemental de b) Cr, c) N, d) Al, e) O, f) Si.

Como se puede ver en la figura 4.6, ahora ya se puede distinguir con claridad dos capas de CrAlN distintas, la inferior, $\text{Cr}_{0,96}\text{Al}_{0,04}\text{N}_{1,08}$, y la superior, $\text{Cr}_{0,53}\text{Al}_{0,47}\text{N}_{1,12}$. Sin embargo, la capa intermedia, $\text{Cr}_{0,62}\text{Al}_{0,38}\text{N}_{1,00}$, al tener un espesor tan pequeño, no se

aprecia en estos mapas de colores, pues el cambio de composición no es brusco, sino que existe cierto gradiente; por lo que es necesario acudir a las medidas cuantitativas a lo largo del espesor para poder detectar su presencia. Otros detalles apreciables es que la cantidad de N no varía sustancialmente entre las capas de CrAlN y que el oxígeno solo tiene una pequeña infiltración en los espesores más próximos a la alúmina debido a fenómenos de difusión y oxidación debido al espesor tan pequeño del *stack* para su estudio en TEM. Por encima del recubrimiento lo que hay es vacío, aunque se detecte un ruido de elementos como N, O y Si.

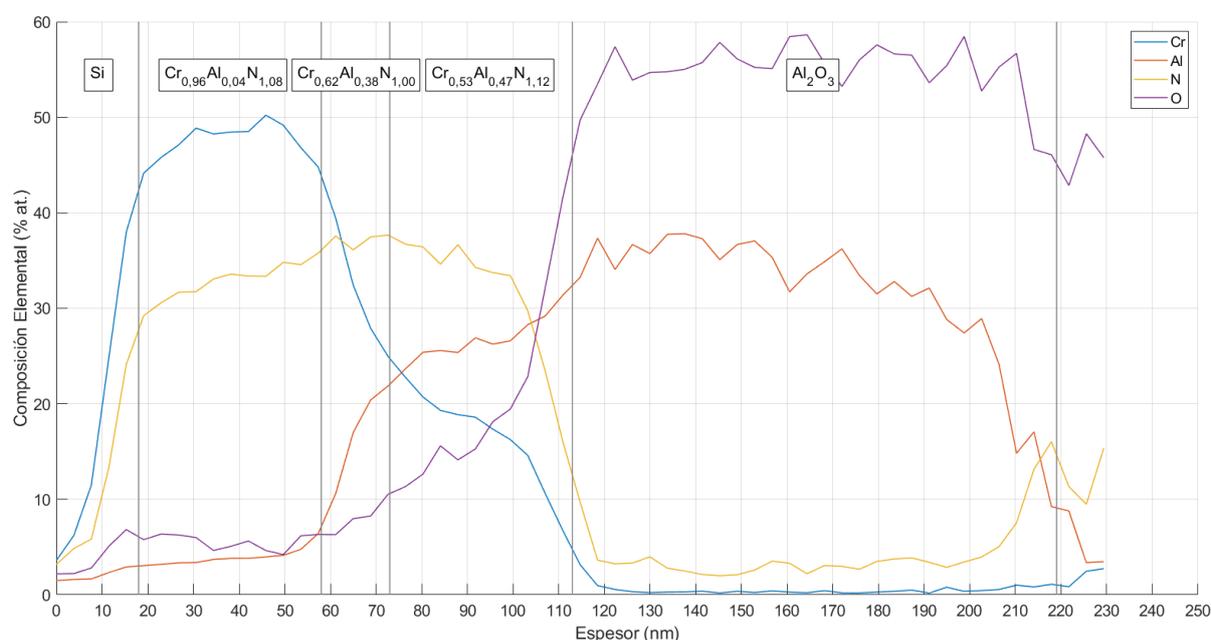


Figura 4.7: Perfil de composición química a lo largo del *stack* 2 obtenido mediante X-EDS. Las líneas trazadas en negro marcan las distintas capas según como se define en la figura 4.1 con el espesor del Al_2O_3 medido en la figura 4.4.

Las composiciones elementales medidas, figura 4.7, se ajustan bien grosso modo a los espesores previstos de cada capa, salvo la de óxido, que concuerda con el espesor medido en la imagen del TEM en la figura 4.4; reforzándose así la idea de que no es reproducible el crecimiento de la capa de alúmina por HiPIMS para espesores concretos. En concreto, se observa una primera capa de CrAlN con bajo contenido en Al (en torno al 3%), una capa de CrAlN intermedia con contenido de Cr decreciente y una tercera capa de CrAlN con menor cantidad de Cr (en torno al 18%) con respecto a la primera capa. Por supuesto, se ve claramente la capa de óxido de Al al caer prácticamente a cero el Cr y el N.

Un resultado que se extrae de esta gráfica es el ya mencionado efecto de mezclado,

pues se ven claramente los gradientes de composición elemental al pasar de una capa a otra. Esto es lo que hace que la capa intermedia no pueda apreciarse bien en los mapas de colores, pues al tener un espesor tan pequeño, no se alcanza a medir un valor constante de fracción elemental. El problema que presenta la gráfica es que el número de puntos de medida a lo largo del espesor resulta escaso para poder extraer de ella información cuantitativa más precisa. La gráfica presenta una aparente incongruencia, pues la capa intermedia es la que menos N debe tener, pero esto no se ve representado. Esto vuelve a deberse al efecto de mezclado y al gradiente de concentración entre la capa inferior y la superior de CrAlN y a la pequeña cantidad en la que varían las concentraciones de N de una capa a otra, además de la baja resolución del X-EDS para medir la cantidad de N.

A partir de estas medidas se obtienen los valores de composición para cada capa en la tabla 4.4 a continuación. Sin embargo, la composición de la capa intermedia no ha podido ser determinada cuantitativamente por lo que ya se ha mencionado del efecto de mezclado, el pequeño espesor y el relativamente reducido número de medidas.

Composición Elemental	CrAlN inferior	CrAlN superior	Óxido
N (% at.)	36 ± 6	37 ± 5	-
O (% at.)	7 ± 2	16 ± 4	65 ± 9
Al (% at.)	$3,3 \pm 0,8$	26 ± 6	38 ± 9
Cr (% at.)	53 ± 11	21 ± 4	-

Tabla 4.4: Composición de las capas del *stack* 2 obtenida mediante X-EDS.

De nuevo, la capa superior de CrAlN en contacto con la capa de óxido posee una mayor contaminación de oxígeno con respecto a la inferior, como corroboran los valores de la tabla 4.4. Estos valores sirven como estimación, pues la preparación para el TEM da lugar a una mayor contaminación de oxígeno, por lo que no se resultan precisos para el cálculo de la estequiometría de cada capa. Dicho cálculo requeriría de una combinación de técnicas tal y como se llevó a cabo en el estudio previo de las capas de manera individual.

4.2.3. Difractograma de rayos X

Además de la composición elemental del *stack*, interesa estudiar también las fases cristalinas que lo forman, en especial a la hora de estudiar las transformaciones que pueda

sufrir el recubrimiento al calentarlo. Para ello, se llevó a cabo el estudio de difracción de rayos X.

El problema que presentan estos recubrimientos de espesores nanométricos es que es necesario una configuración de ángulo rasante y un largo periodo de medida para obtener información de las fases del recubrimiento. Aún en esta configuración, los picos asociados a las fases del *stack* se ven ligeramente enmascarados por los picos del sustrato, en este caso el acero. Esto puede apreciarse en la figura 4.8, donde los picos de la fase cúbica de los nitruros de Cr se ven apantallados por los picos del hierro presente en el sustrato. Además, el *stack* a temperatura ambiente, tras ser sintetizado, presenta fases con un menor orden cristalino, lo que implica una menor intensidad de los picos.

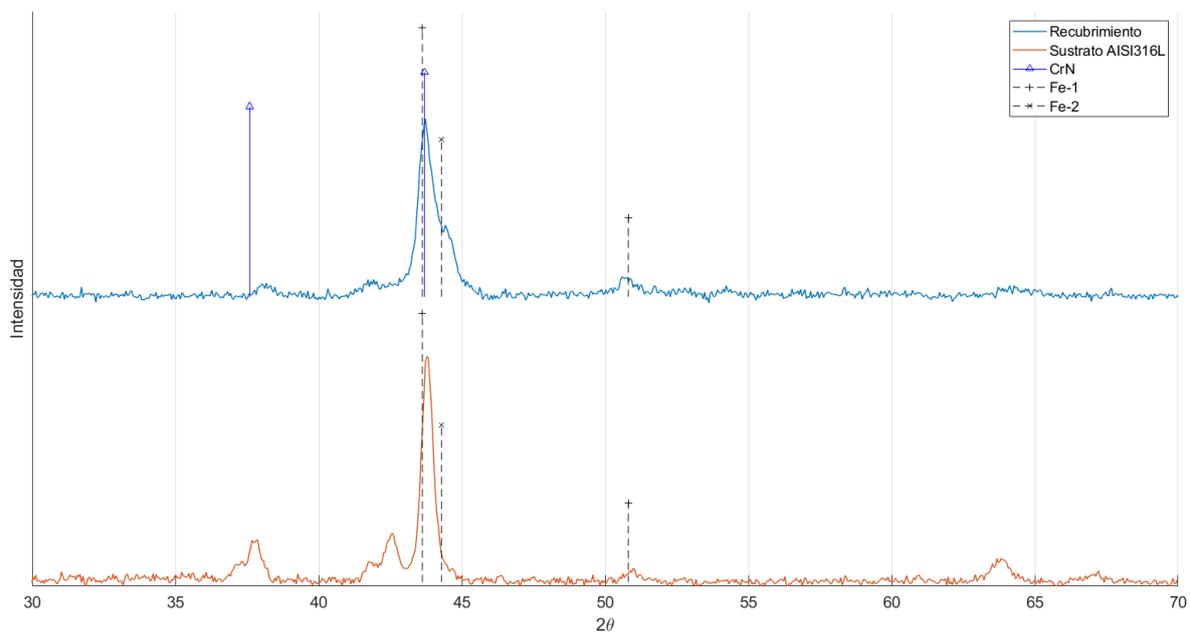


Figura 4.8: Difractograma del *stack 2* y del sustrato de acero AISI316L. Se incluyen los picos correspondientes a cada fase presente en el recubrimiento junto con los de Fe-1 (código: 96-900-8470) y Fe-2 (código: 96-901-3478) provenientes del sustrato.

4.3. Caracterización Óptica

En esta sección se van a estudiar las propiedades ópticas que presenta el *stack 2* a temperatura ambiente, y cómo es su actuación como SSC.

Como ya se comentó en la sección 4.1, los espesores de las capas han sido determinadas mediante simulación, de forma que la selectividad solar sea la óptima para dicho diseño

y composición del *stack*. La reflectancia que se obtiene de la simulación puede verse en la figura 4.9. Como se puede apreciar, el espectro de reflectancia simulado cumple el primer requisito de todo SSC, una reflectancia prácticamente nula en el rango de máxima emisión solar, que crece a medida que se acerca al rango de longitud de onda de máxima emisión del cuerpo negro, logrando así la llamada selectividad solar.

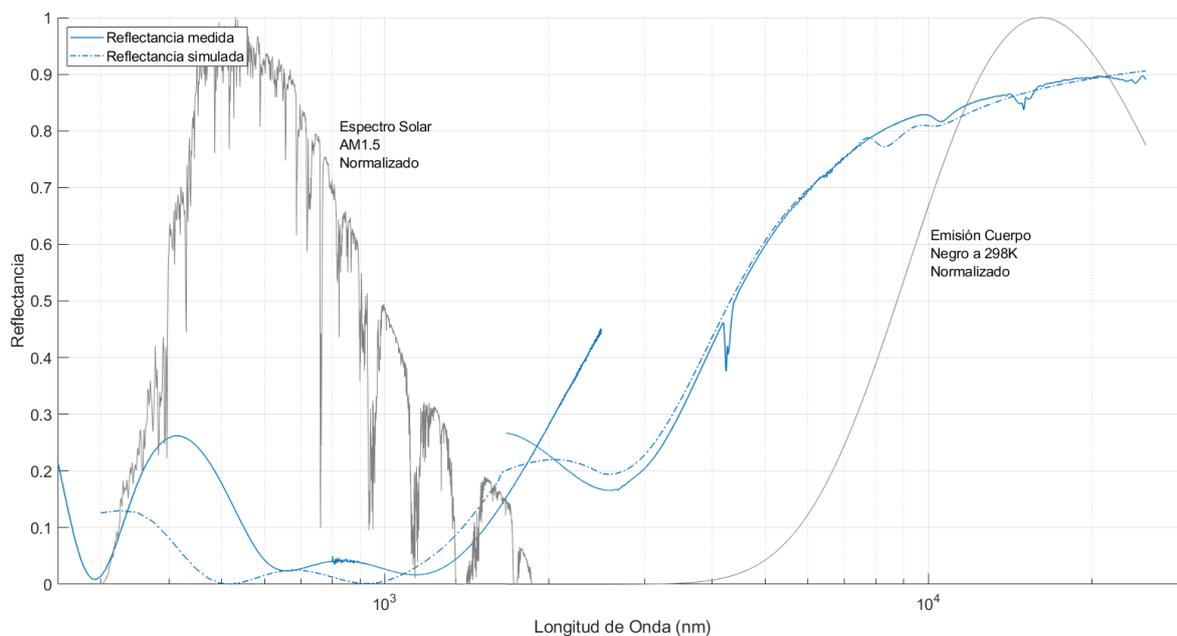


Figura 4.9: Reflectancia simulada y experimental del *stack* 2 junto con la distribución de irradiancia espectral solar para una masa de aire de 1,5 según [6] y el espectro de emisión del cuerpo negro a temperatura ambiente (ley de Planck); ambas normalizadas.

Sin embargo, esta es la reflectancia simulada del *stack* 2, ahora es necesario medirla experimentalmente para ver si el proceso de síntesis se ha llevado a cabo correctamente o si ha habido alguna desviación del comportamiento óptico previsto. En la figura 4.9, también se puede ver la reflectancia medida experimentalmente. Salta a la vista de que el espectro medido se componen de dos series de medidas distintas, pues es necesario emplear dos equipos experimentales distintos para medir en todo el rango de longitud de onda de estudio, como ya se explicó en la sección 3.3. Además, existe cierta discrepancia entre el espectro correspondiente al rango UV-Vis y el correspondiente al IR a lo hora de solapar valores en el rango de λ donde coinciden. Esto se debe a que el espectro en el IR no pudo ser medido para el *stack* 2 y se ha tenido que emplear el correspondiente a otro *stack* previamente estudiado en el grupo, el cual solo difería en que la primera capa de CrAlN era aproximadamente del doble de espesor. Dicha serie de medidas puede emplearse como

buena aproximación pues la reflectancia en el IR viene dominada principalmente por el sustrato de acero.

Otra característica que presenta la gráfica de la figura 4.9 que resulta de interés es que el espectro de reflectancias en el UV-Vis no se termina de ajustar al espectro simulado mediante *CODE*. Esto no es más que otra consecuencia del mayor espesor de la capa de alúmina obtenida al sintetizar el recubrimiento.

A continuación, se va a llevar a cabo el cálculo de la absorptancia solar y la emisividad térmica según las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente en los rangos de longitud de onda descritos en la subsección 2.2.3. El espectro de reflectancias empleado para este cálculo es el que aparece representado en la figura 4.9 correspondiente a la reflectancia medida pero descartando los valores de cada serie de medidas a partir del punto de corte entre ambas, pues no se puede llevar a cabo un solape satisfactorio. Esto es, descartar los valores de reflectancia para los λ superiores al valor de λ del punto de corte en el caso del espectro en el Vis y al contrario para el espectro en el IR. Los valores de α_S y ε_T obtenidos pueden verse en la tabla 4.5 a continuación.

	α_S (%)	ε_T (%)	s
Simulado	96 ± 1	15 ± 1	$6,3 \pm 0,4$
Experimental	91 ± 1	17 ± 1	$5,4 \pm 0,3$

Tabla 4.5: Absorptancia solar y emisividad térmica del *stack* 2 a partir de la reflectancia simulada y medida experimentalmente. s es la selectividad solar según la ecuación 2.3.

Como se puede apreciar, el valor de absorptancia obtenido experimentalmente ha sufrido una notable disminución con respecto al valor obtenido en la simulación, mientras que el valor de la emisividad sale algo superior al simulado, pero más próximos entre si. Esto resulta en una disminución de la selectividad solar y se debe principalmente a las desviaciones que presenta el *stack* preparado frente a su diseño inicial. Si en la simulación se introducen los valores de espesor obtenidos experimentalmente, especialmente el de la capa de óxido, se obtiene un valor de α comprendido entre 90 y 92 (no se conocen los valores experimentales de las capas de CrAlN con precisión) mucho más próximo al experimental.

4.4. Estudio de la Estabilidad Térmica

Por último, en esta sección se va a pasar a estudiar la estabilidad térmica del recubrimiento. Estos últimos resultados son de vital importancia, pues sintetizar un *stack* que presente una muy buena selectividad solar es relativamente sencillo y hay innumerables formas de diseñarlo. Sin embargo, el objetivo de este tipo de recubrimientos es actuar como absorbedor solar en una planta de generación de energía mediante colectores solares, como se viene mencionando a lo largo del trabajo. Por tanto, la temperatura de trabajo va a ser muy superior a los 500°C , y estas temperaturas tan elevadas pueden comprometer la estructura química del recubrimiento debido a la aceleración de procesos como la difusión atómica en estado sólido o la oxidación, dando lugar a una degradación de las propiedades ópticas. Esto es lo que torna dificultoso el diseño de sistemas de multicapas para absorción solar selectiva en aplicaciones de alta temperatura.

4.4.1. Apariencia externa

Lo primero que se detecta al calentar las distintas muestras del *stack* 2 a las distintas temperaturas según como se describió en la sección 3.4, es un cambio en su color. Como se aprecia en las fotos de la figura 4.10, al calentarlo, pierde su tono azulado, adquiriendo colores oscuros tomando una apariencia de “quemado”.

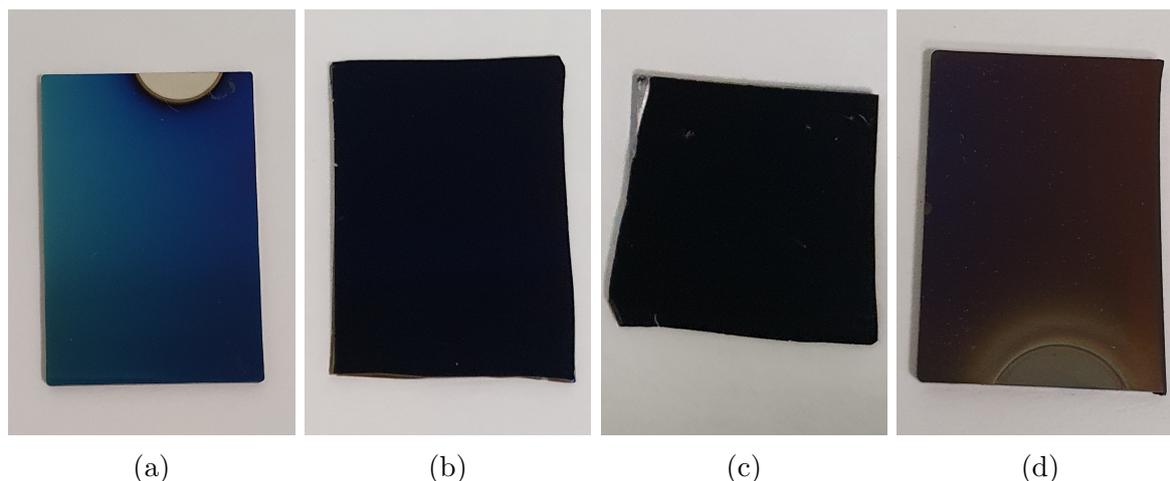


Figura 4.10: Fotos del *stack* 2 a) a temperatura ambiente, b) calentado a 600°C , c) calentado a 700°C y d) calentado a 800°C .

Aunque a priori no se puede extraer ninguna conclusión de este cambio de color, sí

nos da un indicio de que algo ha cambiado en la composición y es necesario estudiar en profundidad si este cambio supone una pérdida de sus propiedades ópticas.

4.4.2. Difractogramas de rayos X de las muestras calentadas

Para detectar las posibles transformaciones que haya podido sufrir el *stack 2* al someterlo a las distintas temperaturas se van a estudiar los difractogramas de rayos X a ángulo rasante de cada muestra y se compararán entre sí para observar los posibles cambios que puedan indicarnos una pérdida de las propiedades ópticas.

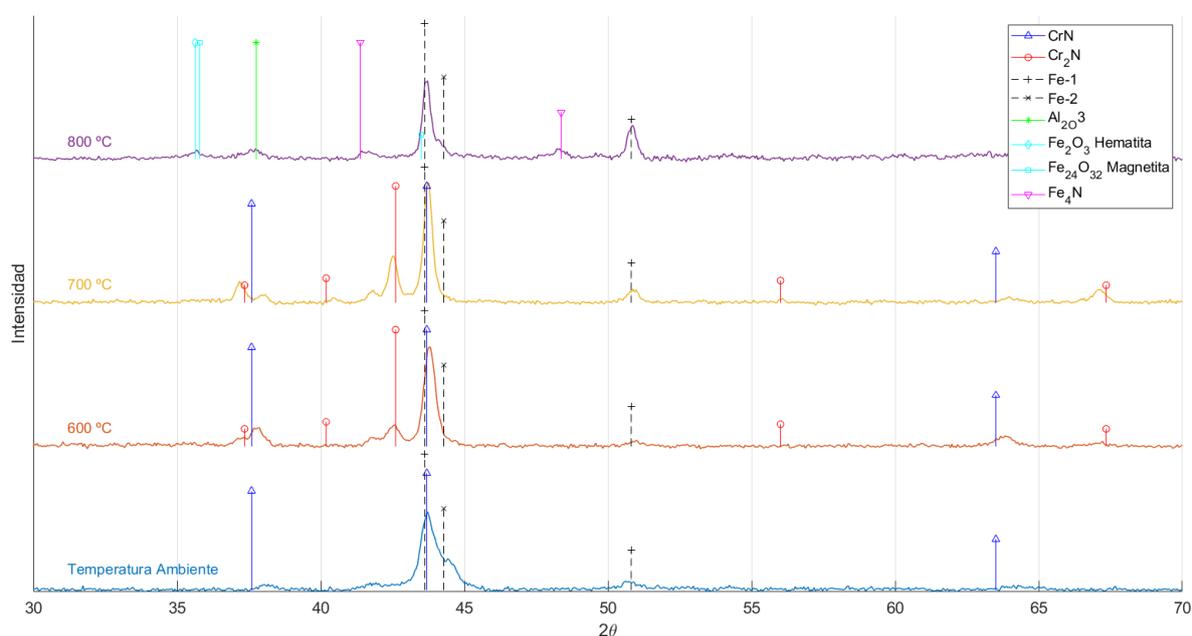


Figura 4.11: Difractogramas de rayos X de las muestras del *stack* calentadas a las distintas temperaturas. Se incluye la identificación de los picos principales.

Los cuatro difractogramas obtenidos pueden verse en la figura 4.11. El primer cambio que se puede apreciar es que al calentar el *stack* a 600°C empieza a aparecer Cr₂N, producto de la descomposición de la fase cúbica de CrN con Al de las capas de CrAlN, principalmente de la de menor contenido en Al, pues es térmicamente menos estable, como ya se mencionó en la subsección 2.3.2. Además, al elevar la temperatura, el CrN adquiere mayor orden cristalino haciendo sus picos algo más pronunciados, pero siempre con algún desplazamiento hacia valores de ángulo mayores al de referencia de CrN debido a la presencia de Al en red. En lo que respecta a la muestra calentada a 700°C, se produce el mismo fenómeno de descomposición pero en mayor medida que con menor temperatura,

lo que se traduce en unos picos de Cr_2N más pronunciados. Sin embargo, en la muestra de 800°C , el Cr_2N desaparece pues ya se produce oxidación, aunque no se han detectado los picos característicos del óxido de Cr; sí aparecen óxidos de hierro. Dicho Fe difunde desde el sustrato hacia las capas, mientras que el oxígeno del ambiente lo hace en sentido contrario, dando lugar a la formación de estos óxidos. También se detectan picos de baja intensidad correspondientes al Fe_4N , producto de la descomposición del Cr_2N y del Fe del sustrato; y al Al_2O_3 en su fase cristalina, y no amorfa como el que forma la capa externa del recubrimiento. Por supuesto, los picos de Fe del sustrato se siguen detectando a lo largo de las cuatro muestras.

4.4.3. Espectros Raman

Otra técnica de caracterización que puede dar información sobre las posibles transformaciones que hayan podido sufrir las capas del recubrimiento es la espectroscopía Raman, la cual permite determinar la composición de una muestra tal y como se explicó en la subsección 3.2.4. La ventaja que presenta con respecto a los difractogramas de rayos X es que se consiguen detectar fases no cristalinas. Además, en trabajos previos se ha visto que las transformaciones durante los calentamientos pueden depender del sustrato empleado, por lo que interesa calentar los recubrimientos en sustratos de acero, que son los empleados en su aplicación industrial. Por tanto, no es útil emplear muestras calentadas en sustratos de Si para facilitar el estudio en técnicas de microscopía, donde la presencia del sustrato de acero implica el uso de técnicas de preparación más costosas que requieren de más tiempo que la espectroscopía Raman.

Como se puede apreciar en la figura 4.12, a temperatura ambiente se detectan dos bandas, una en torno a los 250 cm^{-1} y otra algo por encima de los 700 cm^{-1} . Estas bandas se deben principalmente a las fases de CrAlN no estequiométricas y con defectos, propias de las capas de CrAlN sintetizadas en el *stack*. Al calentar a 600°C y 700°C se obtienen espectros similares, con un ligero desplazamiento de la segunda banda hacia valores por encima de los 700 cm^{-1} . Esto se debe principalmente, a la difusión del Al hacia fuera de las capas y a las pérdidas de N, producto de la descomposición del CrAlN en Cr_2N , como también se detectó en los difractogramas de rayos X de la subsección anterior. Sin embargo, es en la muestra calentada a 800°C donde aparece ya un cambio sustancial

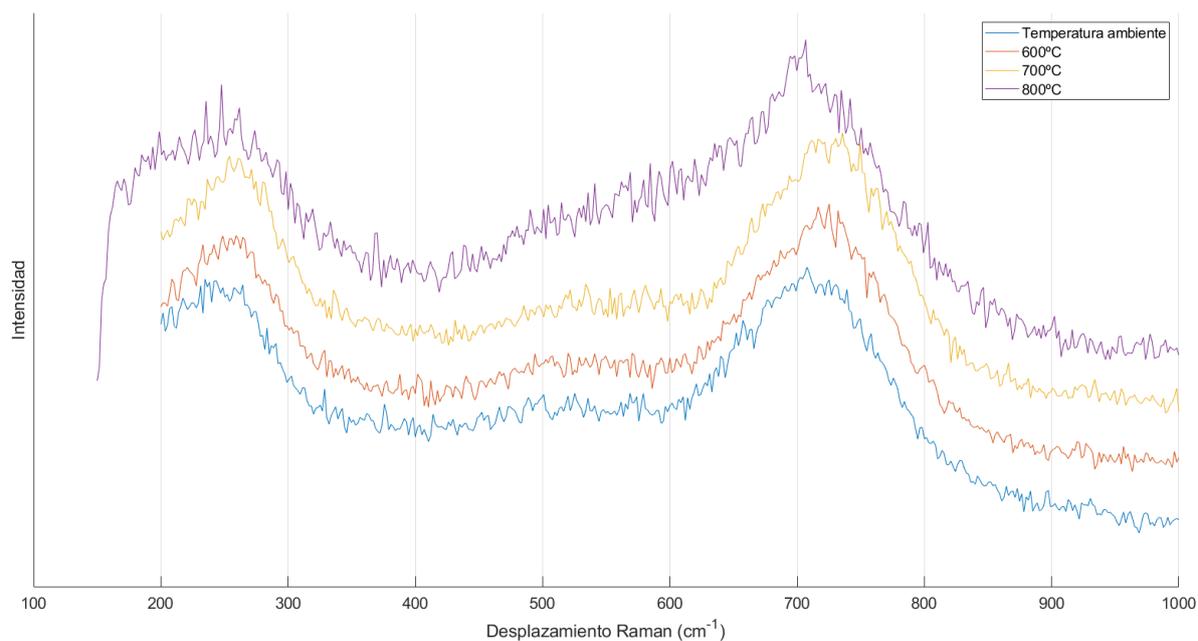


Figura 4.12: Espectros Raman del *stack 2* a distintas temperaturas. La intensidad se representa sin unidades, pues solo interesa las diferencias relativas entre espectros, los cuales han sido desplazados arriba o abajo para disponerlos en orden creciente de temperatura.

en el espectro Raman. La segunda banda aparece centrada en 700 cm^{-1} , producto de la aparición de alúmina y otros óxidos mixtos de Cr y Al. La banda típica del Cr_2O_3 , el óxido de cromo termodinámicamente más estable, entre 565 y 585 cm^{-1} , puede intuirse en el espectro Raman de la muestra a 800°C , sin embargo, la señal que se obtiene es muy débil, en concordancia con lo obtenido en los difractogramas. Esta interpretación de los espectros se basa en los resultados de [32] y [33].

Por tanto, es de esperar una degradación de las propiedades ópticas del *stack 2* calentado a 800°C debido a esta descomposición del CrAlN en óxidos, y cierta conservación de la selectividad solar en el caso de 600°C y 700°C .

4.4.4. Propiedades ópticas tras el calentamiento

En este último apartado se va a pasar a obtener directamente las propiedades ópticas de cada muestra del *stack 2* calentada a las distintas temperaturas mediante la medida de la reflectancia y se compararán con las que presenta a temperatura ambiente. De esta forma, se podrá corroborar si es verdad que las propiedades ópticas se mantienen para 600°C y 700°C pero se empiezan a perder para 800°C , como los difractogramas de rayos X y los espectros Raman de los apartados anteriores apuntan.

En la figura 4.13, aparecen las reflectancias medidas experimentalmente para las muestras del *stack* 2 calentadas a las distintas temperaturas. Para solapar las series de medidas se ha llevado a cabo un ajuste polinómico en el rango de longitud de onda para el cual ambas series coinciden, de forma que se obtiene una curva media entre las series que sustituye dichos valores experimentales en el rango de solape.

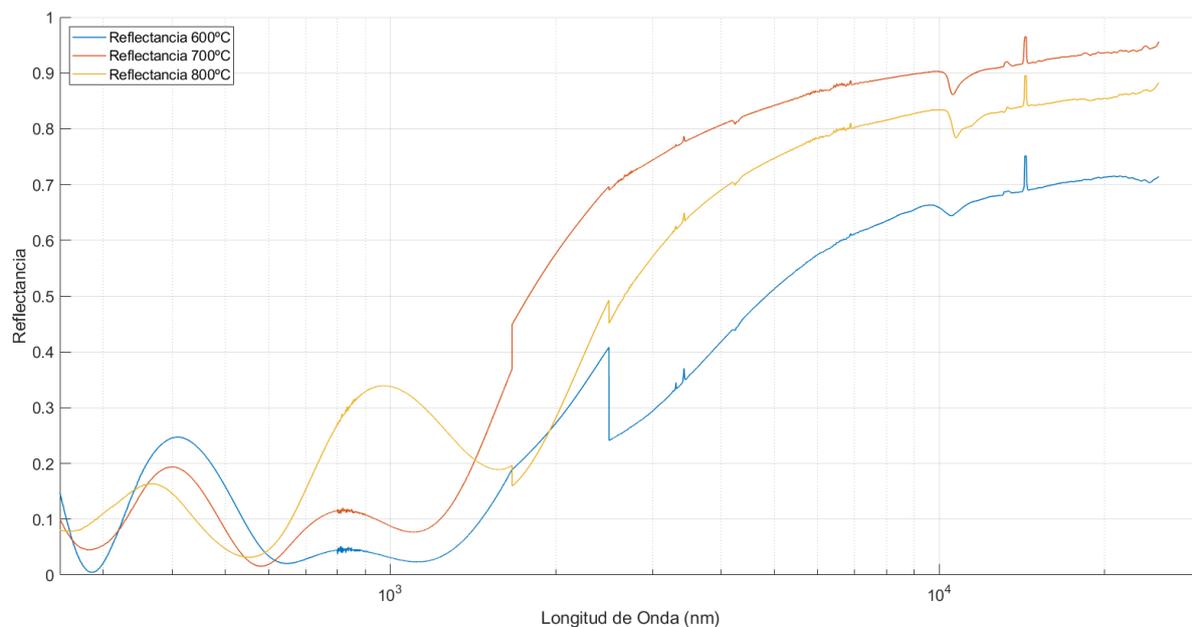


Figura 4.13: Reflectancias experimentales del *stack* 2 tras los calentamientos. Ya llevado a cabo el solape.

En la tabla 4.6 pueden verse los valores obtenidos de α_S y ε_T según las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente del *stack* 2 tras ser sometido a las distintas temperaturas, calculados a partir de los datos de reflectancia medidos de la gráfica de la figura 4.13. Como se puede apreciar, tanto la muestra calentada a 600°C como a 700°C mantienen el valor de absorptancia obtenido para la muestra a temperatura ambiente, mientras que la muestra calentada a 800°C ya presenta una menor absorptancia, inadecuada para selección solar selectiva. Esto concuerda con las conclusiones extraídas en el análisis de los difractogramas y espectros Raman, donde a 800°C, las capas de CrAlN se han oxidado.

Sin embargo, en lo que respecta a la emisividad, tanto en la gráfica de la figura 4.13 como en la tabla 4.6, la muestra calentada a 600°C presenta un comportamiento anómalo que no puede ser explicado por ninguno de los análisis de composición realizados previamente. Es por ello que se ha llegado a la conclusión de que ha debido de ocurrir algún fallo experimental que conlleve un desplazamiento hacia valores inferiores del espectro de

Temperatura	α_S (%)	ε_T (%)	s
600°C	91 ± 1	33 ± 1	$2,76 \pm 0,09$
700°C	91 ± 1	9 ± 1	10 ± 1
800°C	85 ± 1	17 ± 1	$5,0 \pm 0,3$

Tabla 4.6: Absortancia solar y emisividad térmica de las distintas muestras del *stack 2* calentadas a cada temperatura a partir de la reflectancia medida experimentalmente. s es la selectividad solar según la ecuación 2.3.

reflectancia en el IR. Para corregirlo, se ha calculado el valor del salto que aparece en la figura 4.13 y se ha sumado a los valores de reflectancia posteriores. De esta forma se obtiene la gráfica de la figura 4.14. A partir de este espectro de reflectancia corregido, se obtiene un valor de emisividad para la muestra calentada a 600°C de (17 ± 1) %, similar al obtenido para el *stack* a temperatura ambiente, lo cual da un valor de selectividad solar de $5,4 \pm 0,3$, más acorde con el resto de valores obtenidos.

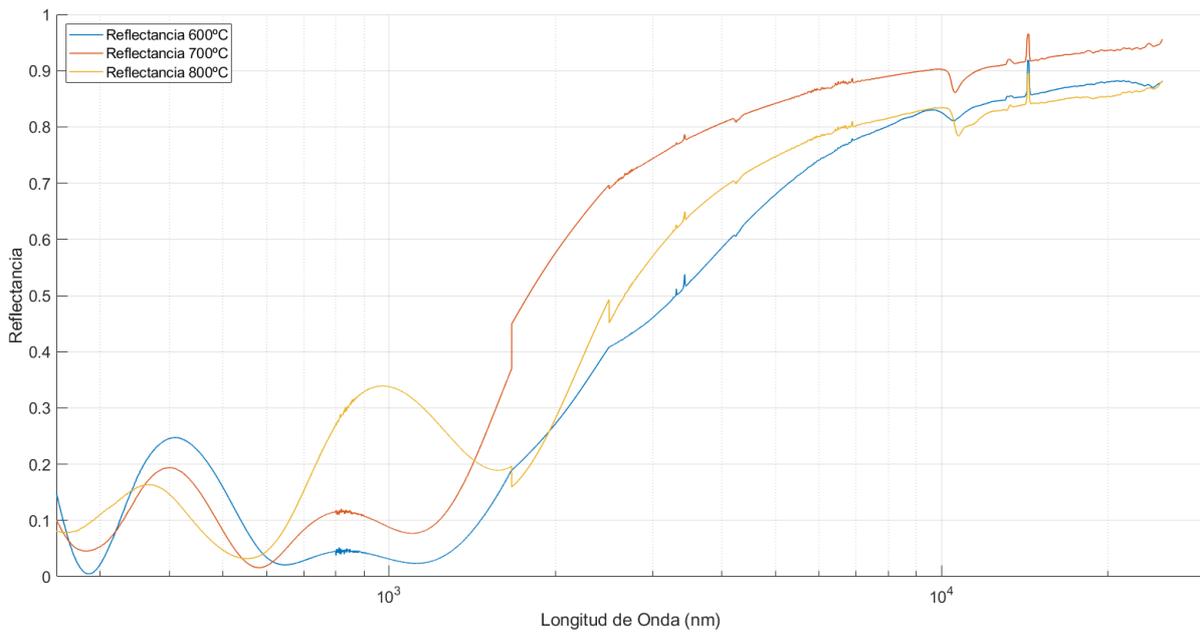


Figura 4.14: Reflectancias experimentales del *stack 2* tras los calentamientos. Ya llevado a cabo el solape como se hizo en el caso de la reflectancia a temperatura ambiente. Se ha corregido la reflectancia en el IR de la muestra calentada a 600°C.

Finalmente, los valores de absortancia solar, emisividad térmica y selectividad solar correspondientes a las distintas temperaturas de calentamiento, aparecen representados en las gráficas de la figura 4.15. Como se puede apreciar, el *stack 2* mantiene unas buenas propiedades ópticas para temperaturas de 600°C y 700°C, pero éstas se empiezan a per-

der para 800°C, especialmente al reducirse la absorptancia por debajo del 90%. Resulta interesante ver como, a 700°C, se ha producido una disminución importante de la emisividad, resultando en una selectividad solar mayor. Esto se debe a la presencia de Cr₂N, el cual posee un carácter más metálico que el CrAlN, lo que lo hace más reflectivo en el IR. Habría que realizar un estudio más profundo del *stack* a esta temperatura, pero esto da indicios de que se podría elevar la temperatura de trabajo en aplicaciones de CSP de menor temperatura para así aumentar la eficiencia del proceso.

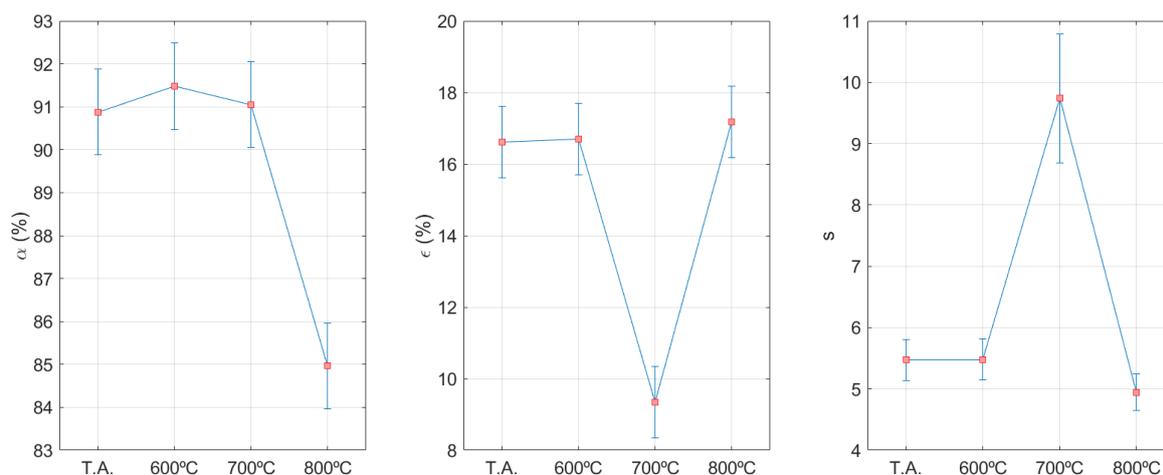


Figura 4.15: Valores de absorptancia solar, emisividad térmica y selectividad solar del *stack* 2 a temperatura ambiente y tras ser sometido a distintas temperaturas. Incluida la corrección para la muestra a 600°C

Por último, se va a calcular el PC para cada una de las temperaturas según la ecuación 2.4 para obtener un valor cuantitativo sobre la resistencia que presenta el *stack* a dicha temperatura. Los valores obtenidos aparecen en la tabla 4.7. Como se puede apreciar, para una temperatura de 800°C, el valor de PC si supera el límite del 5% que se estableció en la subsección 2.2.3, por lo que se concluye que el recubrimiento no es resistente a esta temperatura, pero si lo es a 600°C y 700°C.

Temperatura	PC (%)
600°C	-1 ± 1
700°C	-2 ± 1
800°C	6 ± 1

Tabla 4.7: Valores obtenidos de PC del *stack* 2 para las distintas temperaturas de estudio.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha diseñado, sintetizado y caracterizado de forma exitosa un recubrimiento en forma de multicapas basado en CrAlN sin vacantes de nitrógeno para absorción solar selectiva. El diseño de dicho recubrimiento, *stack 2*, partiendo del diseño del *stack 1*, ha sido optimizado mediante simulación para maximizar la absorptancia en el [Vis](#) y minimizar la emisividad en el [IR](#).

Una vez sintetizado el *stack 2*, se han determinado sus valores de absorptancia solar $\alpha_S = (91 \pm 1)\%$ y emisividad térmica $\varepsilon_T = (17 \pm 1)\%$, siendo este primero menor que el obtenido por simulación del 96%, resultando en una selectividad espectral menor de la esperada. El principal causante ha sido el crecimiento de la capa de alúmina de un espesor mayor que el optimizado mediante simulación. Esto pone de manifiesto la dificultad de controlar los espesores durante el crecimiento de capas aislantes, como la alúmina, mediante [HiPIMS](#) reactivo con oxígeno, debido a la formación de arcos; lo que ha dado lugar a que el espesor de la capa de alúmina sintetizada haya sido mayor del esperado. Sin embargo, el uso de esta técnica permite el crecimiento de capas más densas, logrando una mejora sustancial de la estabilidad térmica. Esto abre las puertas a nuevas investigaciones para poder llegar a reproducir correctamente el crecimiento de este tipo de capas. De esta manera, se podrán obtener recubrimientos con propiedades ópticas mejores y próximas a los resultados simulados.

Tras someter y caracterizar tres muestras del recubrimiento estudiado en este trabajo a temperaturas de 600°C, 700°C y 800°C; se concluye que el *stack 2* comienza a sufrir transformaciones químicas ya a los 600°C, produciéndose su oxidación a partir de los 800°C; al igual que ocurría con el *stack 1*. Sin embargo, el *stack 2* logra mantener sus propiedades ópticas, en especial la absorptancia, hasta los 700°C; al contrario que con el 1, donde la absorptancia cae hasta un valor de 88%. Consecuentemente, se puede afirmar que el principal objetivo de mejorar los resultados obtenidos para el diseño del *stack 1* ha sido logrado. Por tanto, el recubrimiento estudiado es apto para su uso en [CSP](#) de colectores cilíndrico-parabólicos de enfoque en línea, en los que la temperatura de trabajo ronda los 500°C; mientras que aún no sería adecuado para mejorar la eficiencia para configuraciones

de enfoque puntual en torre solar, donde la temperatura de trabajo supera los 800°C, pudiendo alcanzar incluso los 1000°C.

Además, el *stack* 2 presenta una selectividad solar incluso superior para los 700°C que para temperatura ambiente, debido a la formación de Cr₂N, fase más metálica y reflectiva en el IR. Resultaría interesante un estudio en mayor profundidad de la muestra para esta temperatura. Dicho estudio intentaría reproducir los datos obtenidos y determinar si las propiedades ópticas se mantienen al someter al recubrimiento a los 700°C durante un mayor periodo de tiempo, además de dirimir si es factible adaptar sus aplicaciones industriales a dicha temperatura.

Cabe destacar la importancia de la caracterización llevada a cabo durante este trabajo, tanto del *stack* a temperatura ambiente como de sus muestras calentadas, pues ha permitido entender y explicar el comportamiento óptico que este presenta y como se ha ido modificando al ser sometido a cada temperatura.

Por último, la mejora del control sobre los parámetros de síntesis vía HiPIMS no solo puede conllevar la mejoría de las propiedades ópticas a temperatura ambiente, al lograr sintetizar con mayor precisión los espesores optimizados mediante simulación de las capas de alúmina, sino que también podría resultar en un incremento de la estabilidad a altas temperaturas. Además, otro factor que permitiría la optimización del diseño propuesto y la mejora de su resistencia a altas temperaturas, es la aplicación de un voltaje negativo a los sustratos (*bias*), pues, como ya se mencionó, así ha sido demostrado en literatura reciente. Por estos dos factores, el diseño que se propone queda abierto a posteriores investigaciones que mejoren los resultados obtenidos en este trabajo, con la vista puesta en alcanzar la estabilidad a los 800°C o incluso alcanzar la meta de los 1000°C, para su aplicación en CSP en torre solar.

Bibliografía

- [1] D. Yogi Goswami. *Principles of Solar Engineering*. Ed. por CRC Press. 3.^a ed. 2015. ISBN: 978-1-4665-6379-7.
- [2] Lee A. Weinstein y col. “Concentrating Solar Power”. En: *Chemical Reviews* 115.23 (2015), págs. 12797-12838.
- [3] C. K. Ho y col. “Characterization of Pyromark 2500 Paint for High-Temperature Solar Receivers”. En: *Journal of Solar Energy Engineering* 136.1 (2013), pág. 014502.
- [4] J. A. Duffie y W. A. Beckman. *Solar Engineering of Thermal Processes*. Ed. por John Wiley & Sons Inc. 4.^a ed. 2013. ISBN: 978-0-470-87366-3.
- [5] E. Hecht. *Optics*. Ed. por Pearson. 5.^a ed. 2017. ISBN: 978-1-292-09693-3.
- [6] I. Heras Pérez. “Multilayer solar selective coatings for high temperature solar applications: From concept to design”. Tesis doctoral. Departamento de química inorgánica. Universidad de Sevilla, jun. de 2016.
- [7] D. J. Segelstein. “The complex refractive index of water”. Doctoral dissertation. Kansas City: University of Missouri, 1981.
- [8] R. A. Rohde. *Solar Spectrum*. Imagen creada para la página web Gobal Warming Art, eliminada a fecha de consulta. Wikipedia. 2007. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png (visitado 2020).
- [9] K. Ibrahim y col. “Solar selective performance of metal nitride/oxy-nitride based magnetron sputtered thin film coatings: A comprehensive review”. En: *Journal of Optics* 20.3 (2018), pág. 033001.
- [10] N. Selvakumar y H. C. Barshilia. “Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications”. En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98 (2012), págs. 1-23.
- [11] R. J. Xie y H. T. Hintzen. “Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review”. En: *Journal of the American Ceramic Society* 96 (3 2013), págs. 665-687.
- [12] Smith G. B., P. D. Swift y Bendavid. A. “TiNx films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows”. En: *Applied Physics Letters* 75.5 (1999), págs. 630-632.
- [13] F. Chen y col. “Control of optical properties of TiNxOy films and application for high performance solar selective absorbing coatings”. En: *Optical Materials Express* 4 (9 2014), págs. 1833-1847.
- [14] A. Schüler y col. “Structural and Optical Properties of Titanium Aluminum Nitride Films (Ti_{1-x}Al_xN)”. En: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19.3 (2001), págs. 922-929.

- [15] W. Münz. “Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings”. En: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4.6 (1986), págs. 2717-2725.
- [16] J. Chen y col. “Microstructure, optical and electrical properties of CrAlN film as a novel material for high temperature solar selective absorber applications”. En: *Materials Letters* 133 (2014), págs. 71-74.
- [17] H. C. Barshilia y col. “Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering”. En: *Applied Surface Science* 253 (11 2007), págs. 5076-5083.
- [18] M. C. R. Guimaraes y col. “On the effect of substrate oscillation on CrN coatings deposited by HiPIMS and dcMS”. En: *Surface and Coatings Technology* 340 (2018), págs. 112-120.
- [19] J. Lin y col. “High temperature oxidation behavior of CrN/AlN superlattice films”. En: *Thin Solid Films* 519 (8 2011), págs. 2402-2408.
- [20] J.M. Albella. *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. Ed. por Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2003. ISBN: 978-84-00-08166-9.
- [21] A. Anders. “Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)”. En: *Journal of Applied Physics* 121.17 (2017), pág. 171101.
- [22] B. Window y N. Savvides. “Unbalanced DC magnetrons as sources of high ion fluxes”. En: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4.3 (1986), págs. 453-456.
- [23] D. M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Ed. por William Andrew. 2.^a ed. 2010. ISBN: 9780815520375.
- [24] S. Domínguez Meister. “Recubrimientos protectores nanoestructurados preparados por magnetron sputtering”. Tesis doctoral. Departamento de química inorgánica. Universidad de Sevilla, jul. de 2016.
- [25] Y.-C. Hsiao y col. “Effects of duty cycle and pulse frequency on the fabrication of AlCrN thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering”. En: *Thin Solid Films* 549 (2013), págs. 281-291.
- [26] A.P. Ehiasarian y col. “Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique”. En: *Thin Solid Films* 457 (2004), págs. 270-277.
- [27] K. Bobzin y col. “Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al,Cr)N and (Al,Cr,Si)N coatings for cutting tools deposited by HPPMS”. En: *Thin Solid Films* 517 (2008), págs. 1251-1256.
- [28] E. Kvaalen. *Schematic view of imaging and diffraction modes in TEM*. Wikipedia. 2020. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_view_of_imaging_and_diffraction_modes_in_TEM.tif (visitado 2020).

-
- [29] J.I. Goldstein y col. *Practical Scanning Electron Microscopy. Electron and Ion Microprobe Analysis*. 1975. ISBN: 978-1-4613-4422-3.
- [30] J. Perrière. “Rutherford backscattering spectrometry”. En: *Vacuum* 37 (5-6 1987), págs. 429-432.
- [31] J.C. Sánchez-López y col. “Tailoring CrN_x stoichiometry and functionality by means of reactive HiPIMS”. En: *Surface and Coatings Technology* 401, 126235 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126235>.
- [32] J.C. Sánchez-López y col. “Tribological behaviour at high temperature of hard CrAlN coatings doped with Y or Zr”. En: *Thin Solid Films* 550 (2013), págs. 413-420.
- [33] T.C. Rojas y col. “Influence of Al and Y content on the oxidation resistance of CrAlYN protective coatings for high temperature applications: New insights about the Y role”. En: *Journal of Alloys and Compounds* 773 (2018), págs. 1172-1181.