

5.50 — zagadnienia ogólne i varia  
8 — energetyka

Małgorzata Wolna

WARSTWY ANTYREFLEKSYJNE  
NA SZKLE  
W ENERGETYCE SŁONECZNEJ

27/1988

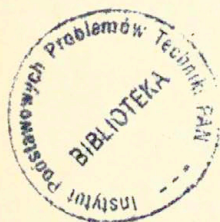
P. 269



WARSZAWA 1988

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 11 stycznia 1988 r.



56752



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 140 egz. Ark.wyd. 1,12 Ark.druk. 1,75  
Oddano do drukarni w lipcu 1988 r.  
Nr zamówienia 403/88

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul. Śniadeckich 8

Małgorzata Wolna

Zakład Mechaniki Ośrodków Ciągłych

Praca została wykonana w Pracowni Tech.Szkła i Ceramiki

## WARSTWY ANTYREFLEKSYJNE NA SZKLE W ENERGETYCE SŁONECZNEJ

### Streszczenie

W pracy omówiono problematykę wytwarzania na powierzchni szkła warstw antyrefleksyjnych, które powodują zwiększenie transmisji promieniowania w widzialnej części widma. Rozpatrzone ogólnie zjawisko odbicia światła od powierzchni, antyrefleksyjne oddziaływanie cienkiej warstwy wynikające zgodnie z zależnością Fresnela ze zmniejszonego w stosunku do szkła współczynnika załamania warstwy powierzchniowej. Istotna jest grubość warstwy, w której powstają zjawiska interferencyjne.

Przedstawiono dotychczas stosowane metody wytwarzania powłok przeciwodblaskowych na szkło, które znalazły praktyczne zastosowanie. Należy do nich zaliczyć: trawienie szkła kwasami, otrzymywanie substancji powlekających z roztworów, a także kondensację substancji powlekających na powierzchni szkła przez wyparowanie w próżni. Omówiono wady i zalety poszczególnych metod.

Metody wytwarzania powłok antyrefleksyjnych wykorzystywano do tej pory w układach fotograficznych oraz w precyzyjnych przyrządach optycznych, gdzie w grę wchodziły małe elementy optyczne. Nie były natomiast stosowane do dużych powierzchni szklanych, które stosowane są w energetyce słonecznej. Do wytwarzania powłok antyrefleksyjnych na dużych płytach szkła płaskiego produkowanego w Polsce zaproponowano metodę trawienia kwasami jako metodę najbardziej ekonomiczną w obecnych warunkach i możliwą do wdrożenia.

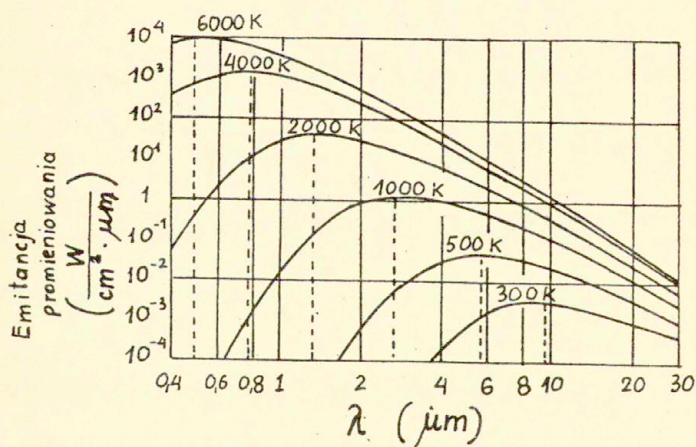


## 1. Słońce - podstawowe niekonwencjonalne źródło energii

Obecnie na świecie trwają intensywne poszukiwania nowych niekonwencjonalnych źródeł energii do ogrzewania mieszkań oraz oszczędności energii w gospodarce narodowej. Intensywnie rozwijane są prace nad wykorzystaniem energii słonecznej jako taniego i nie zanieczyszczającego środowiska czynnika energetycznego.

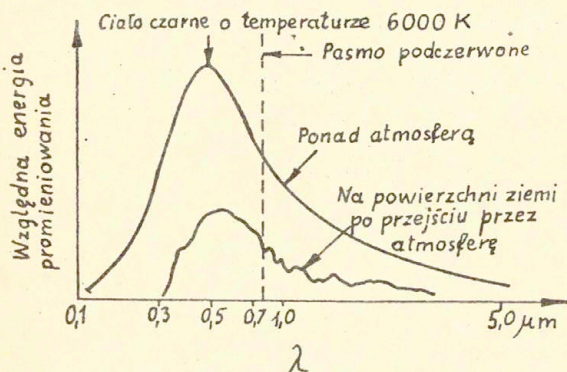
Słońce wysyła na Ziemię bardzo dużą ilość energii. Miara energii wysyłanej przez Słońce jest tak zwana stała słoneczna, która wynosi  $1353 \text{ W/m}^2$ . Jest to energia promieniowania Słońca padająca w jednostce czasu na jednostkę powierzchni prostopadle do strumienia promieniowania w przestrzeni kosmicznej dla średniej odległości Ziemi od Słońca rzędu 150 milionów kilometrów.

Słońce wysyła promieniowanie w postaci fal elektromagnetycznych o różnej długości [1]. Rozkład widmowy promieniowania Słońca jest podobny do rozkładu Plancka dla ciała doskonale czarnego o temp. 6000 K /rys.1/. Ta wartość temperatury odpowiada w przybliżeniu średniej temperaturze zewnętrznej warstwy Słońca.



Rys. 1. Emitancja promieniowania ciała doskonale czarnego w funkcji długości fali [1].

Widmo promieniowania słonecznego ma przebieg przedstawiony na rysunku 2. Z rysunku wynika, że maksimum energii promienio-



Rys. 2. Rozkład energii promieniowania słonecznego w funkcji długości fali [1].

wania zgodnie z prawem Wiena odpowiada długości fali <sup>0,5 μm</sup> po przejściu przez atmosferę ziemską. Główna część promieniowania Słońca odbieranego przez Ziemię leży w zakresie od 0,3 do 3 μm. Promieniowanie podczerwone Słońca jest silnie osłabione przez pasma pochłaniania w atmosferze ziemskiej zawierającej parę wodną, cząsteczki CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i in. Rozkład energii widma słonecznego w % podaje tabela 1.

Tabela 1. Rozkład energii widma słonecznego [2,3].

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	% energii Słońca
0 ÷ 0,3	1,2
0,3 ÷ 0,38	5,8
0,38 ÷ 0,78	47,3
0,78 ÷ 3,0	43,5
> 3	2,2



Promieniowanie krótsze od ultrafioletowego niesie ze sobą tylko mały ułamek energii Słońca. Energia przypadająca na fale  $> 3 \mu\text{m}$  jest także znikomo mała. Jak widać największa część odbieranej na Ziemi energii słonecznej odpowiada długościom fal leżącym w zakresie widzialnym widma (47,3 %) z maksimum  $0,5 \mu\text{m}$ . Bardzo dużo energii otrzymuje się również w zakresie podczerwonym (43,5 %).

## 2. Rola szkła w energetyce słonecznej

Przy wykorzystaniu energii słonecznej w gospodarce energetycznej budynku ważną rolę odgrywa szkło, które dla budownictwa wytwarzane jest na całym świecie o składzie chemicznym podanym w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny szkła okiennego

Składniki szkła	%-owa zawartość
$\text{SiO}_2$	72
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1
CaO MgO	12
$\text{Na}_2\text{O}$	15

Występują pewne niewielkie odchylenia w %-owej zawartości poszczególnych składników.

Dla podstawowego materiału w energetyce słonecznej, jakim jest szkło, stawiane są wymagania maksymalnej transmisji energii w zakresie promieniowania elektromagnetycznego widzialnego, w którym przenoszona jest energia cieplna ze Słońca, a głównie w paśmie  $0,5 \mu\text{m}$ . Współczynnik transmisji powinien dążyć do jedności. Natomiast po zaabsorbowaniu energii przez ośrodek znajdują-

cy się za szkłem stanowiącym przesłonę i zamianie na ciepło, transmisja energii z powrotem powinna zdążać do zera. Głównym celem poszukiwań badawczych jest znalezienie szkła o powyższych właściwościach.

Jednym ze sposobów prowadzących do tego jest zastosowanie technologii otrzymywania szkła nie zawierającego związków żelaza lub zawierającego związki żelaza w postaci nie mającej wpływu na transmisję promieniowania . Związki żelaza mogą obniżyć przepuszczalność w paśmie  $0,5\mu\text{m}$  i w jego otoczeniu od 30 do 90 %.

Innym ograniczeniem transmisji promieniowania jest to, że pewna część promieniowania ulega odbiciu. Jeżeli powierzchni odbijających na drodze strumienia świetlengo jest kilka, straty energii są znacznie większe. Można zmniejszyć straty w wyniku odbicia światła przez utworzenie na powierzchni szkła cienkiej warstwy substancji przezroczystej o współczynniku załamania mniejszym niż współczynnik załamania szkła. Jest to warstwa antyrefleksyjna zmniejszająca odbicie światła.

Szkło w energetyce słonecznej powinno cechować się możliwie najmniejszym współczynnikiem załamania i współczynnikiem refleksji bliskim 0.

Nie zawsze jest możliwe ani też ekonomicznie uzasadnione wytwarzanie szkielek o specjalnych własnościach optycznych poprzez zmianę ich składu chemicznego. Bardziej użytecznym sposobem otrzymania pożądanych właściwości jest metoda powlekania powierzchni szkielek przezroczystymi warstwami optycznymi. W pracy ograniczono się do przeanalizowania problematyki warstw antyrefleksyjnych, ich działania przeciwodblaskowego oraz technologii ich otrzymywania.

### 3. Straty energii promieniowania w wyniku odbicia światła od powierzchni szkła

Promieniowanie świetlne padające na powierzchnię graniczną między dwoma ośrodkami przezroczystymi [4] ulega odbiciu od powierzchni granicznej, załamaniu, zaabsorbowaniu przez ośrodek, na



który pada promieniowanie oraz rozproszeniu przez centra rozpraszające. Może także występować podwójne załamanie zależnie od stopnia anizotropii ośrodka oraz polaryzacja i interferencja światła.

Strumień energii promieniowania po przejściu przez ośrodek jest mniejszy niż strumień energii promieniowania padający na ciało, ponieważ przebiegają wyżej wymienione zjawiska. Można napisać

$$(1) \quad \phi = \phi_a + \phi_r + \phi_\tau$$

gdzie:

- $\phi$  - strumień energii promieniowania wysyłanej przez źródło czyli ilość energii przenoszona przez falę elektromagnetyczną w jednostce czasu przez dowolną powierzchnię,
- $\phi_a$  - strumień energii promieniowania pochłonięty przez ciało i zamieniony w ciepło ewentualnie w inny rodzaj energii,
- $\phi_r$  - strumień energii promieniowania odbity od powierzchni,
- $\phi_\tau$  - część energii promieniowania, która przenika przez ciało.

Jednostką strumienia energii promieniowania jest wat (W).

$$(2) \quad \frac{\phi_a}{\phi} + \frac{\phi_r}{\phi} + \frac{\phi_\tau}{\phi} = 1$$

$\frac{\phi_a}{\phi} = a$  - współczynnik absorpcji lub zdolność absorpcyjna,

$\frac{\phi_r}{\phi} = \rho$  - współczynnik refleksji czyli zdolność odbicia,

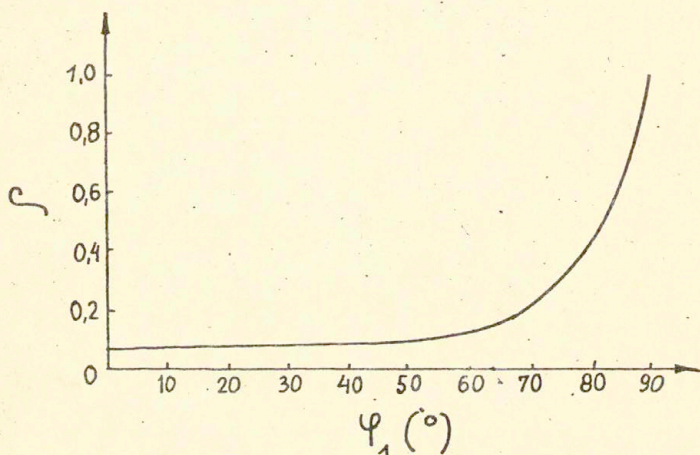
$\frac{\phi_\tau}{\phi} = \tau$  - współczynnik transmisji czyli zdolność przenikania.

$$(3) \quad a + \rho + \tau = 1$$



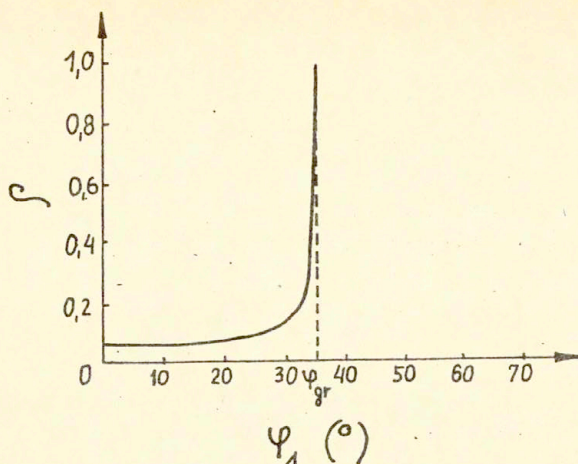
Wielkość i charakter promieniowania odbitego zależy od jakości powierzchni, od kąta padania promieni, od różnicy między współczynnikami załamania ośrodków i od długości fali promieniowania padającego.

Współczynnik refleksji  $\rho$  zależy od kąta padania promieni. Dla promieniowania monochromatycznego padającego z ośrodka rzadszego optycznie /powietrze o  $n_1=1$ / na powierzchnię graniczną z ośrodkiem gęstszym optycznie /szkło o  $n_2=1,70517$ / zależność  $\rho$  od kąta padania przedstawiono na rysunku 3.



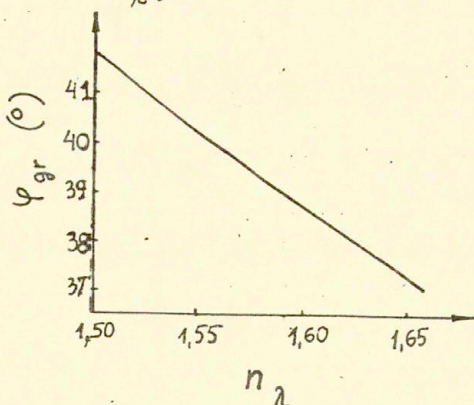
Rys. 3. Zależność współczynnika refleksji  $\rho$  od kąta padania  $\varphi_1$  dla promieniowania monochromatycznego padającego na powierzchnię graniczną w ośrodku rzadszym optycznie [4]

Jeżeli promieniowanie rozchodzi się w ośrodku gęstszym optycznie - w szkło o współczynniku załamania  $n_2 = 1,70517$  i pada na powierzchnię graniczną, zależność  $\rho$  w funkcji  $\varphi_1$  przedstawiona na rysunku 4 różni się od poprzedniego wykresu.



Rys. 4. Zależność  $\rho$  od kąta padania  $\psi_1$  dla promieniowania monochromatycznego padającego na powierzchnię graniczną w ośrodku gęstszym optycznie [4].

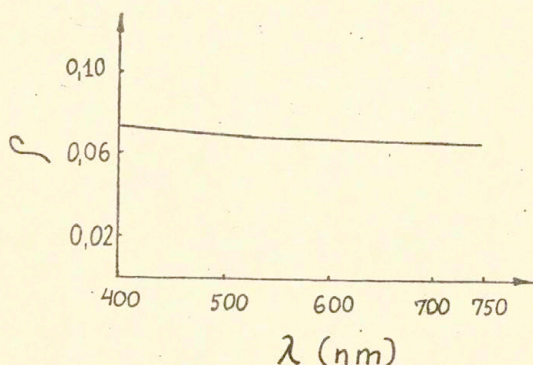
W pierwszym przypadku kąt padania  $\psi_1$  ma mały wpływ na współczynnik  $\rho$  aż do kątów około  $50^\circ$ . Powyżej  $50^\circ$  współczynnik refleksji odgrywa coraz większą rolę. W drugim przypadku  $\rho$  nie zmienia do kątów około  $30^\circ$ , a następnie rośnie gwałtownie aż do osiągnięcia  $\rho = 1$  przy kącie granicznym  $\psi_{gr} = 36^\circ 30'$ . Kąt graniczny  $\psi_{gr}$  zależy od rodzaju szkła. Na rysunku 5 przedstawiono zależność graficzną kąta granicznego od współczynnika załamania światła szkła  $n_\lambda$ .



Rys. 5. Zależność kąta granicznego  $\psi_{gr}$  od współczynnika refrakcji szkła  $n_\lambda$  dla promieniowania monochromatycznego [4].



Gdy światło pada prostopadle na powierzchnię szkła, współczynnik  $\rho$  zmienia się nieznacznie wraz z długością fali padającego promieniowania, co widać z wykresu na rysunku 6.

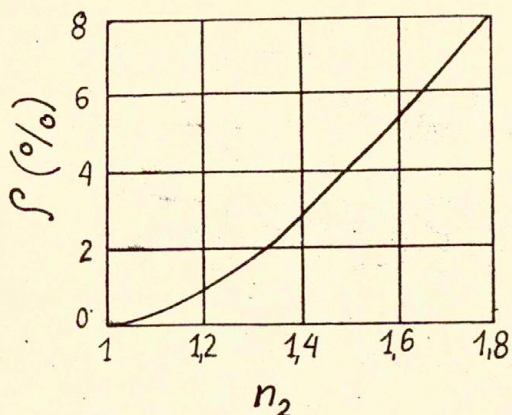


Rys. 6. Zależność  $\rho$  przy normalnym padaniu promieni w funkcji długości fali  $\lambda$  [4].

Jeżeli promień światła monochromatycznego przechodzi z ośrodka o współczynniku załamania  $n_1$  do ośrodka o współczynniku załamania  $n_2$  /np. szkło/ prostopadle do powierzchni, to współczynnik refleksji  $\rho$  na jednej powierzchni określony jest wzorem Fresnela

$$(4) \quad \rho = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

Wzór odniesiony jest do zdolności absorpcyjnej szkła równej zero. Ze wzoru wynika, że im większy jest współczynnik załamania szkła  $n_2$  przy stałym  $n_1$  /dla powietrza  $n_1 = 1$ /, tym większe jest odbicie światła.



Rys. 7. Wykres zależności ilości odbitego światła od wielkości współczynnika załamania szkła  $n_2$  przy stałym  $n_1$  /powietrze/ obliczony według wzoru Fresnela [5].

Na podstawie rysunku 7 można stwierdzić, że szkła mają współczynniki odbicia w granicach od 4 do 8%. Najbardziej typowe szkło sodowo-wapniowe charakteryzuje się współczynnikiem załamania około 1,5 a jego współczynnik odbicia wynosi 4%.

Jeżeli powierzchni odbijających jest więcej niż jedna, to dla promienia padającego prostopadłe do powierzchni i przy zdolności absorpcyjnej równej 0, współczynnik odbicia  $f$  może być zgodnie z pracą [6] wyliczony ze związku

$$(5) \quad f = 1 - \left[ 1 - \left( \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2 \right]^{m'}$$

gdzie  $m'$  jest liczbą powierzchni granicznych. Dla większej liczby powierzchni straty promieniowania w wyniku odbicia są znaczne, gdyż mogą osiągać wartości rzędu kilkudziesięciu procent.



Tabela 3. Straty światła w wyniku refleksji  $\int \cdot 100$  [%]

$n_2$	Liczba powierzchni granicznych				
	1	2	4	6	14
1,45	3,37	6,63	12,82	18,61	38,14
1,50	4,00	7,84	15,07	21,72	43,53
1,55	4,65	9,09	17,35	24,86	48,67
1,60	5,33	10,37	19,66	27,99	53,52
1,70	6,72	12,99	24,29	34,12	62,24
1,80	8,16	15,66	28,87	40,01	69,65

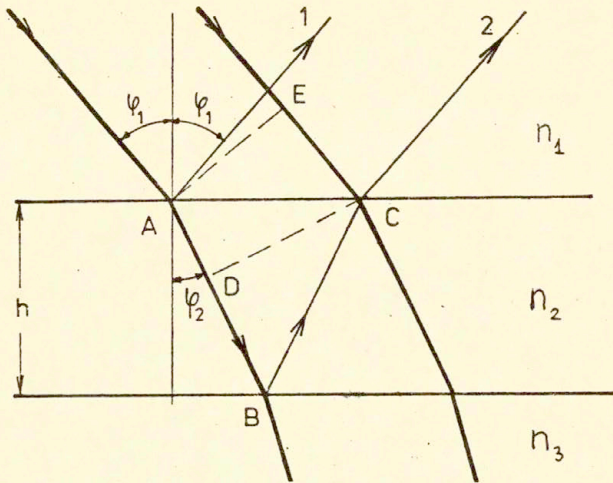
Z tabeli wynika, że straty energii na odbicie są przy większej liczbie powierzchni bardzo duże. Jeśli współczynnik refleksji zostanie obniżony na jednej powierzchni o 2% dla szkła o współczynniku załamania 1,5, to na czterech powierzchniach granicznych czyli na dwóch szybach straty zmniejszają się o około 8%, a na sześciu powierzchniach czyli trzech szybach będzie to stanowić około 12%.

W celu zwiększenia przezroczystości szkła i zmniejszenia współczynnika refleksji nakładane są na powierzchnię szkła warstwy przeciwoodblaskowe. Są to cienkie przezroczyste błonki powodujące zjawiska interferencyjne [4,5,7-10].

#### 4. Warstwy antyrefleksyjne i warunki obniżenia współczynnika odbicia światła

Na przykładzie powłoki jednowarstwowej można łatwo wyjaśnić zjawisko obniżenia współczynnika refleksji  $\int$ .

Promień światła padający na powierzchnię powleczonej pod kątem do normalnej odbija się częściowo od warstwy a częściowo od szkła tworząc dwa odbite promienie 1 i 2 jak przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Interferencja promieni padających na szkło pokryte warstwą o grubości  $h$  [9].

Promienie odbite interferują ze sobą. Współczynnik załamania warstwy należy tak dobrać, aby intensywność promieni 1 i 2 była jednakowa. Z warunku równości natężenia światła promieni odbitych 1 i 2 wynika, że

$$(6) \quad \left( \frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2} \right)^2 = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

gdzie  $n_1$  - współczynnik załamania powietrza,  $n_2$  - współczynnik załamania warstwy,  $n_3$  - współczynnik załamania szkła. Skąd

$$(7) \quad n_2 = \sqrt{n_1 \cdot n_3}$$

Jest to pierwszy warunek, którego spełnienie zapewni równość



amplitud do całkowitego wygaszenia fali odbitej przez warstwę. Na tej podstawie należy dobierać substancje do utworzenia powłoki o odpowiednim współczynniku załamania czyli o wartości pośredniej między wartościami współczynników załamania światła ośrodka zewnętrznego  $n_1$  i podłoża  $n_3$ .

Fale świetlne odbite od zewnętrznej i wewnętrznej granicy warstwy spotykają się w różnych fazach

Można dobrać grubość powłoki tak, aby nastąpiło wzajemne wygaszenie. W celu całkowitego wygaszenia promieni interferujących 1 i 2 różnica dróg optycznych  $\delta$  powinna równać się połowie długości fali świetlnej  $\lambda$

$$(8) \quad \delta = \frac{\lambda}{2}$$

a. bardziej ogólnie 
$$\delta = \frac{2k + 1}{2} \lambda$$

gdzie  $k = 0, 1, 2, \dots$

$$(9) \quad \delta = 2 h n_2$$

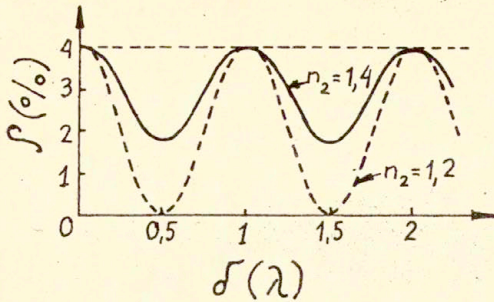
Stąd grubość warstwy  $h$

$$(10) \quad h = \frac{(2k + 1) \lambda}{4 n_2}$$

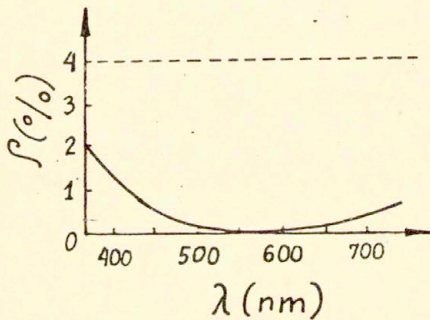
gdzie  $\lambda$  - długość fali świetlnej,  $h$  - grubość warstwy,  
 $h \cdot n_2$  - grubość optyczna.

Jest to drugi warunek wyeliminowania odbicia światła.

Warunek ten może być spełniony tylko dla ściśle określonych  $\lambda$  /rys.9/, natomiast dla światła białego całkowicie wygaszone mogą być tylko promienie odpowiadające jednej długości fali /rys.10/. Pozostałe będą w pewnym stopniu osłabione, a barwa światła odbitego będzie uzupełniająca w stosunku do wygaszonej.



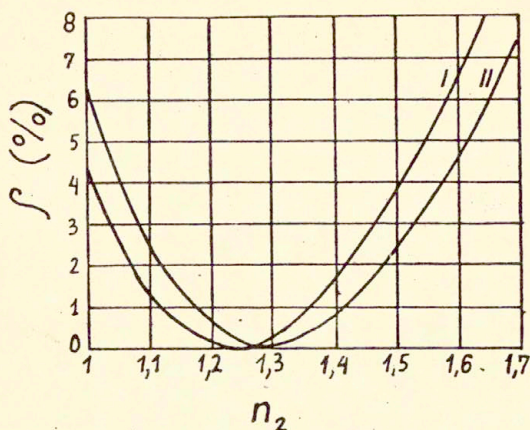
Rys. 9. Zależność współczynnika refleksji  $\rho$  szkła o  $n=1,5$  pokrytego cienką warstwą od różnicy dróg optycznych promieni  $\delta$ . Krzywe wykreślone są dla warstwek o różnych współczynnikach załamania  $n_2$  [11].



Rys. 10. Zależność współczynnika refleksji  $\rho$  od długości fali promieniowania  $\lambda$  dla powierzchni szkła o  $n_3=1,5$  z pokryciem jednowarstwowym o  $n_2=1,225$  i grubości  $h=0,12 \mu\text{m}$  [11].

Przy ukośnym padaniu promieni warunki całkowitego wygaszenia odbicia określone są wzorami zawierającymi funkcje trygonometryczne kątów padania i załamania wiązki światła [9].





Rys. 11. Wykres zależności współczynnika refleksji dwóch gatunków szkła: o  $n_3 = 1,52$  /krzywa I/ oraz o  $n_3 = 1,65$  /krzywa II/ przy powleczeniu ich warstwami antyrefleksyjnymi optycznej grubości  $\frac{1}{4} \lambda$  o różnych współczynnikach załamania  $n_2$ .

Dla praktycznie stosowanych szkieł współczynnik załamania powłoki  $n_2$  powinien być w granicach 1,2-1,3. Nie znaleziono jeszcze substancji stałych o takich współczynnikach załamania, stosuje się więc substancje o nieco wyższym współczynniku, co pogarsza wyniki wygaszania światła odbitego. Na rysunku 11 przedstawiono zależność współczynnika refleksji  $r$  dla powierzchni powlekanych warstwami o różnych współczynnikach załamania  $n_2$  [5,21].

Pokrycia wielowarstwowe pozwalają na prawie zupełne stłumienie odbicia w szerokich zakresach zarówno długości fal jak i kątów padania. Powodują to, że otrzymane powłoki są achromatyczne. Przykładem takiej powłoki jest pokrycie potrójne złożone z warstw  $MgF_2$ ,  $ZnS$  i  $Al_2O_3$ . Potrójna warstwa jest zdolna zmniejszyć współczynnik refleksji dla prawie całego zakresu widma widzialnego poniżej 0,05 % [4].

## 5. Metody wytwarzania powłok antyrefleksyjnych na szkle

Powłoki antyrefleksyjne [12-14] powinny spełniać szereg wymagań, do których w pierwszym rzędzie należy maksymalne obniżenie współczynnika odbicia światła. Powłoki powinny charakteryzować się dostateczną wytrzymałością mechaniczną i odpornością chemiczną, a także wykazywać przezroczystość i dobrą jakość powleczonej powierzchni.

Już w 1889 roku zjawisko zmniejszenia współczynnika odbicia światła na starych próbkach szklanych zaobserwował po raz pierwszy Conroy przy doświadczalnym sprawdzeniu wzorów Fresnela, a następnie w 1896 roku potwierdził to Taylor [15]. Następnie w 1916 roku F. Kollmorgen [16] osiągnął dwukrotne obniżenie współczynnika odbicia przez obróbkę szkła w roztworach elektrolitów. Zagadnieniem cienkich warstw na szkle i ich wpływem na odbicie światła interesowali się tacy badacze jak Rayleigh [17], F. Wright., J. Grossmüller., i P. Amy [18]. W latach 1939-41 prace prowadzone przez A. Vasicek'a, [9] K. Blodgetta, H. Schrodera, F. Jonesa i H. Honera pozwoliły na praktyczne uzyskanie trwałych powłok obniżających współczynnik odbicia światła. Dużą rolę w badaniach odegrały prace prowadzone w Państwowym Instytucie Optycznym w Leningradzie przez Grebienszczykowa [19].

Opracowano wiele metod wytwarzania powłok antyrefleksyjnych. W zależności od liczby nałożonych na powierzchnię szkła warstw różni się powłoki jednowarstwowe, dwuwarstwowe i wielowarstwowe.

Do metod otrzymywania warstw antyrefleksyjnych, które znalazły praktyczne zastosowanie należy zaliczyć: trawienie szkła kwasami, otrzymywanie substancji powlekających z roztworów oraz osadzanie substancji powlekających na powierzchni szkła przez wyparowywanie w próżni. Oprócz tego znane są następujące metody: napylenie katodowe przy obniżonym ciśnieniu rzędu  $10^{-2}$  Tr, metoda pirolizy - rozpylenie roztworu nanoszonego związku na gorące szkło w pobliżu temperatury mięknienia szkła a także magnetronowe i plazmowe rozpylenie jonowe. Niektóre z nich omówione będą niżej.

### 5.1. Otrzymywanie warstw antyrefleksyjnych metodą trawienia



Najprostszym sposobem otrzymywania warstw antyrefleksyjnych jest metoda trawienia.

Szkło optyczne poddawane jest trawieniu głównie w roztworach kwasu octowego. Można także wykorzystywać do trawienia roztwory kwasu azotowego lub solnego.

Różne rodzaje szkła optycznego mają różną odporność chemiczną. Dla szkieleł o większej odporności chemicznej zalecany jest kwas azotowy. Dla każdego rodzaju szkła dobierane są odpowiednie warunki trawienia, a w szczególności stężenie kwasu, czas działania na powierzchnię szkła oraz temperatura. Przyspieszenie procesu trawienia można osiągnąć przez zwiększenie stężenia kwasu lub podwyższenie temperatury procesu.

Proces trawienia składa się z następujących etapów: z odtłuszczenia powierzchni szkła, z trawienia w kąpielach, a następnie przemycia szkła w wodzie lub w alkoholu etylowym i wysuszenia oraz ze sprawdzenia grubości powstałej warstwy i jej jakości. Jakość powłoki sprawdzana jest przede wszystkim według koloru powłoki widzianej w świetle odbitym. Pomiary ilościowe współczynnika odbicia wykonywane są za pomocą reflektometru fotoelektrycznego, a także w spektrofotometrach uzyskiwane są zależności współczynnika refleksji od długości fali promieniowania. Pojedynoczo powłoka zapewniająca minimalne odbicie światła ma zabarwienie fioletowe.

Zaletą metody trawienia jest to, że nie wymaga ona skomplikowanej aparatury. Obniżenie odbicia światła jest trwałe w czasie. Powłoki naniesione tą metodą są również trwałe pod względem wytrzymałości mechanicznej i odporności chemicznej. W temperaturze pokojowej nie ulegają one działaniu wody, kwasów i rozpuszczalników organicznych. Warstwę antyrefleksyjną można usunąć przez obróbkę kwasem fluorowodorowym, roztworem ługu w podwyższonej temperaturze lub przez polerowanie.

Wadami tej metody są: mniejszy efekt trawienia osiągnięty na szklach kronowych niż na szklach flintowych, pogorszenie czystości powierzchni szkieleł o małej odporności chemicznej pod wpływem trawienia oraz długi czas obróbki szkieleł o dużej odporności chemicznej.

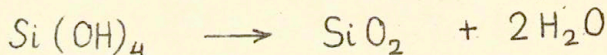
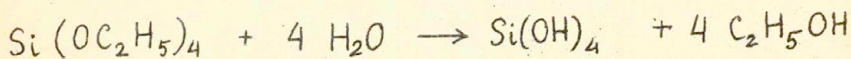
5.2. Warstwa antyrefleksyjna powstała w wyniku nałożenia warstwy krzemionki SiO<sub>2</sub> metodą powlekania z roztworów.

Szeroko stosowana w praktyce przemysłowej jest metoda chemiczna wykonywania powłok antyrefleksyjnych z krzemionki w wyniku hydrolizy estru etylowego kwasu ortokrzemowego.

Ester etylowy kwasu ortokrzemowego Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> otrzymuje się przez działanie alkoholu etylowego na czterochlorek krzemu. Reakcja przebiega według wzoru



Cienka warstwa estru nałożona na powierzchnię szkła szybko hydroлізуje pod wpływem wilgoci powietrza. Proces ten przebiega według wzoru:



Warstwę żelu kwasu krzemowego najlepszej jakości i przezroczystości otrzymuje się na powierzchni szkła przy wilgotności powietrza około 80%.

W praktyce do powlekania szkła stosuje się roztwory estru w alkoholu etylowym o stężeniach 7,5–14%. Świeża powłoka /po upływie 0,5 – 1 minuty/ daje się łatwo zmywać alkoholem etylowym. Powłoki suszone ogrzanym powietrzem do temperatury 80°C utwardzają się po 20 minutach i ich własności optyczne ustalają się, natomiast powłoki wysychające w temperaturze pokojowej wymagają dłuższego czasu stabilizacji /około 60 minut/.

Po utwardzeniu powłoka staje się odporna na działanie wody, wodnych roztworów kwasów i rozpuszczalników organicznych działających w temperaturze pokojowej, a także jest mało podatna na działanie roztworów ługów. Można ją usunąć przez polerowanie. Gotowe powłoki antyrefleksyjne wytrzymują temperaturę do -40°C nie zmieniając swych własności optycznych. Powłoki w znacznym stopniu



podwyższają odporność chemiczną. Wytrzymałość mechaniczna powłoki jest także dość duża. Trwałość mechaniczna zależy od stopnia dojrzałości roztworu, warunków suszenia i gatunku powlekanego szkła. Trwałość ta jest większa dla szkielek o mniejszej odporności chemicznej.

Inną metodą powlekania szkła warstwą krzemionki jest metoda powlekania specjalnymi roztworami, w których jednym z głównych składników jest szkło wodne sodowe lub potasowe. Przykładem takiego roztworu może być kompozycja trójskładnikowa A, B, C, gdzie składnik A to wodny roztwór trójkrzemianu sodu  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  o stężeniu 28-30° Baume, rozcieńczony wodą w stosunku wagowym 1 : 7/1 część trójkrzemianu sodu i 7 części wody destylowanej/. Składnik B składa się z kwasu solnego o gęstości 1,19  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , który rozcieńczany jest pięciokrotną objętością wody destylowanej. Składnik C stanowi nasycony roztwór nekalu /sól sodowa izopropylowego sulfonianu naftalenowego/. Każdy z powyższych roztworów przechowuje się osobno, a miesza się je przed przystąpieniem do pracy.

Modyfikacją tej metody jest zastosowanie procesu polimeryzacji szkła wodnego w ustalonych warunkach przed zmieszaniem z innymi roztworami. Dodatkowo wprowadza się czwarty składnik - mocznik w celu zwiększenia porowatości powłoki, co obniża jej współczynnik załamania, a w związku z tym i współczynnik odbicia światła.

Po powleczeniu pozostawia się warstwę na okres 24 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie utwardza się w ciągu godziny w temperaturze 60°C.

Barwa interferencyjna tych powłok jest ciemnofioletowa o intensywnie nasyconym ciemnym odcieniu.

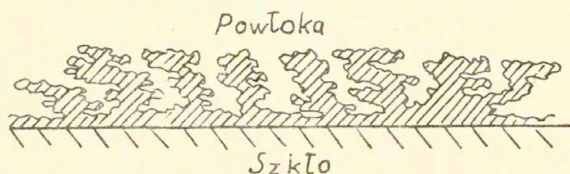
### 5.3. Fizyczna metoda etrzywywania warstw antyrefleksyjnych przez wyparowywanie i kondensację fluorków w próżni

Praktyczne zastosowanie nanoszenia powłok antyrefleksyjnych przez rozpylanie substancji w próżni po raz pierwszy opisał w swej pracy J.Strong [20]. Obecnie literatura dotycząca tego procesu jest desyć bogata, a metoda ta znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle optycznym [21].

Proces powlekania fizycznego polega na tym, że w komorze próżniowej z grzejnika elektrycznego wyparowywana jest w wysokiej temperaturze substancja o odpowiednich właściwościach. Po wytworzeniu próżni około  $5 \cdot 10^{-5}$  mm Hg parująca substancja kondensuje na powierzchniach znajdujących się na drodze promieniowania. Na powierzchni powlekanego przedmiotu tworzy ciekłą warstwę o wymaganych właściwościach optycznych, mechanicznych i chemicznych.

Odpowiednimi materiałami do tworzenia powłok antyrefleksyjnych są: fluorek magnezu  $MgF_2$ , fluorek wapnia  $CaF_2$  i kriolit  $Na_3AlF_6$ .

Na strukturę powłoki wpływają warunki wytwarzania. Badania wykazały, że struktura warstwy składa się z drobnoziarnistych płytek zorientowanych równoległe do podłoża /rysunek 12/.



Rys. 12. Struktura warstwy antyrefleksyjnej otrzymanej przez wyparowywanie w próżni [5].

Porowatość warstwy obniża współczynnik załamania substancji, a stopień porowatości zależy od warunków wyparowywania. Stwierdzono, że zwiększenie ciśnienia w komorze, podwyższenie temperatury parowania substancji, zwiększenie odległości przedmiotu od źródła parowania powiększają porowatość warstwy, a więc zmniejszają jej współczynnik załamania.

Aparatura stosowana do wytwarzania powłok antyrefleksyjnych tą metodą jest kosztowna.



#### 5.4. Wady i zalety powłok antyrefleksyjnych otrzymywanych różnymi metodami

Powłoki otrzymane metodami chemicznymi zwiększają odporność szkła na wpływy wilgoci i atmosfery wskutek czego staje się ono bardziej odporne na powstawanie nalotów kropelkowych. Jest to szczególnie ważne dla szkielek o małej odporności chemicznej. Mechaniczna odporność tego rodzaju powłok jest duża.

Nie ścierają się one i nie rysują przy czyszczeniu. Warstwy takie nie są podatne na zanieczyszczenia lotnymi substancjami tłuszczowymi, nie pechłaniają ich i wskutek tego nie zmieniają ich właściwości optycznych.

Wytrzymałość mechaniczna powłok otrzymanych fizyczną metodą wyparowywania w próżni jest znacznie mniejsza niż powłok otrzymanych metodą chemiczną.

Jedynie powłoki z fluorku magnezu wykazują dużą przyczepność do powierzchni szkła. Są mechanicznie odporne, a także odporne na wilgoć.

Powłoki z fluorku wapnia są odporne na wilgoć, lecz są mechanicznie nieodporne i łatwo ulegają zarysowaniu.

Powłoki z kriolitu wykazują mniejsze współczynniki odbicia, co jest ich zaletą, lecz ich odporność na działanie wody i ich odporność mechaniczna są nieduże. Nie mogą być więc stosowane na powierzchniach zewnętrznych.

Kropelki tłuszczu po zetknięciu z warstwami otrzymanymi metodą fizyczną rozpryskują się po powierzchni, wsiąkają w warstwę i obniżają właściwości optyczne.

#### 5.5. Powłoki wielowarstwowe

W zależności od liczby nałożonych powłok rozróżnia się powłoki jedno-, dwu-, lub wielowarstwowe. Przez zastosowanie powłok dwu- lub wielowarstwowych uzyskać można lepsze wyniki obniżenia współczynnika odbicia światła.

Przy nanoszeniu powłok dwuwarstwowych powierzchnię szkła powleka się najpierw warstwą substancji o dużym współczynniku załamania, a następnie warstwą o współczynniku załamania mniej-

szym. Grubość obydwu powłok nie są dowolne, lecz określane na podstawie obliczeń podanych na str. 15 dla jednej warstwy [8].

Stosowane są również powłoki kilkuwarstwowe, lecz proces ich wytwarzania jest bardziej skomplikowany. Stosowane są one tylko do celów specjalnych np. do otrzymywania filtrów interferencyjnych. Powłoki kilkuwarstwowe, podobnie jak powłoki jednowarstwowe, mogą być otrzymywane metodą kolejnego naparowywania substancji stałych w próżni, a także przez powlekanie metodą chemiczną z roztworów lub z fazy gazowej.

Przykładem powłoki dwuwarstwowej może być powłoka utworzona na szkło z warstwy dwutlenku tytanu  $TiO_2$  o  $n = 2,2$ , na którą nałożona jest następnie warstwa krzemionki  $SiO_2$  o  $n = 1,44$ . Dla takiej dwuwarstwowej powłoki uzyskiwano około dwukrotne obniżenie współczynnika odbicia światła  $\rho$ , który wyniósł około 1% w porównaniu ze współczynnikiem  $\rho$  dla warstwy samej krzemionki, który wyniósł 2%.

Powłoki dwuwarstwowe z  $TiO_2$  i  $SiO_2$  ulegają z upływem czasu nieznaczalnemu starzeniu. Nie nasiakają one tłuszczami i smarami i zwiększają odporność elementów szklanych na powstawanie nalotów kropelkowych nietłuszczowych.

#### 6. Perspektywy i możliwości wprowadzania w życie wybranej technologii wytwarzania warstw antyrefleksyjnych w energetyce słonecznej

Do tej pory opracowano już wiele metod wytwarzania na powierzchni szkła cienkiej warstwy substancji przezroczystej o współczynniku załamania mniejszym niż szkło. Warstwa taka może składać się z jednej lub kilku warstw różnych substancji o odmiennych współczynnikach załamania.

Powlekanie warstwą antyrefleksyjną szkła stosowane było dotychczas tylko na małych elementach szklanych wykorzystywanych w układach fotograficznych oraz w precyzyjnych przyrządach optycznych, gdzie mamy do czynienia z układami elementów szklanych i kilkakrotne odbicie promieni powoduje znaczne zmniejszenie ilości przepuszczonego światła, a także stwarza niekorzystne "refleksy". Natomiast nie było stosowane w Polsce do dużych powierzchni szklanych, które wykorzystywane są w energetyce słonecznej.



Zwiększenie skali stwarza duże problemy natury technologicznej.

Dla celów energetyki słonecznej planowane jest opracowanie w Polsce szkła płaskiego pod nazwą Suncalor: Suncalor I - o maksymalnej transmisji promieniowania zawierające minimalne ilości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz Suncalor II z naniesioną warstewką antyrefleksyjną na Suncalor I.

W IPPT PAN w Pracowni Technologii Szkła i Ceramiki przystąpiono do opracowania technologii warstw antyrefleksyjnych na powierzchni szkła okiennego. Na obecnym etapie można rozwiązać problem otrzymywania warstwy antyrefleksyjnej na szkłe metodą trawienia kwasami. Metoda ta nie wymaga skomplikowanej aparatury. Jest ekonomiczna również ze względu na dostępność i mały koszt kwasów. Ze względu na krótki czas rozwiązania zagadnienia należy ograniczyć się do powłok jednowarstwowych. Powłoki takie dają obniżenie współczynnika odbicia w takim stopniu, żeby uzyskać zwiększoną transmisję promieniowania, a co za tym idzie znaczące efekty ekonomiczne - znaczne oszczędności w ogrzewaniu budynków mieszkalnych. Warstwa powinna charakteryzować się dobrą odpornością chemiczną, a także trwałością i wytrzymałością mechaniczną.

Szkła typu Suncalor znajdują zastosowanie w pierwszej kolejności do oszkleń budynków nowobudowanych oraz wszelkiego typu cieplarni w postaci szyb zespolonych jedno i dwukomorowych, a następnie do wymiany oszkleń budynków już istniejących i do budowy kolektorów słonecznych.

**Spis literatury**

1. Hackforth H.: Promieniowanie podczerwone, Warszawa WNT, 1963.
2. Duffie J. A., Beckman W.A.: Solar Energy Thermal Processes, John Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.
3. Garg H.F., Mullick S.C., Bhargava A.K.: Solar Thermal Energy Storage, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985.
4. Fanderlik I.: Optical Properties of Glass, Elsevier- Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo, 1983.
5. Legun Z.: Technologia szkła optycznego, cz. II, Warszawa PWT, 1958.
6. Hajda J.: Optika a optické přístroje, SVTL, Bratislava 1956.
7. Vrba V.: Tenké vrstvy v optice, Jemná mech. opt., 3, 12, 1958, s. 409-416.
8. Thelen A.: Theoretical studies on multilayer antireflection coatings on glass, J.Opt.Soc.Am., 50, 5, 1960, s.509.
9. Vašíček A.: Optics of Thin Films, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960.
10. Knittl Z.: Optics of Thin Films, John Wiley and Sons, London-New York - Sydney - Toronto, 1976.
11. Encyklopedia fizyki, t. III, Warszawa PWN 1974.
12. Minář S.: Některé problémy technologie protidrazových vrstev, Jemná mech. opt., 2, 6, 1958, s. 188-191.
13. Knittl Z.: Thin films in optics, Jemná mech. opt., 11, 8, 1966, s. 108-111.
14. Vrba V.: Antireflexní fázová vrstva, Jemná mech. opt., 13, 3, 1968, s. 91-94.
15. Taylor H. D.: The Adjustment and Testing of Telescope Objectives, s. 109. T. Cook, York, England 1894.
16. Kollmorgen F.: Light Transmission Through Telescopes, Trans. Illum. Eng. Soc., 11, 22, 1916.
17. Lord Rayleigh: On the Intensity of Light Reflected from Certain Surfaces at Nearly Perpendicular Incidences, Proc. R. Soc., 41, 275, 1886.
18. Amy H.F.: Contribution to the Study of Glass Reflection, Rev. Opt. 6, 305, 1927.



19. Grebiensčikov I.V., Vlasov A.G., Nieporent B.S., Sujkovskaja N.V.: Prosvetlenie optiki, OGIZ 1946.
20. Strong J.: Evaporation technic for aluminium, Phys. Rev., 43, 1933, s.498.
21. Legun Z.: Technologia elementów optycznych, Warszawa WNT, 1982.



56752