

23/1980

**Lidia Jaskłowska**

POKRYCIA SELEKTYWNE  
W KOLEKTORACH ENERGII  
PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO

P. 269



WARSZAWA 1980

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 4 czerwca 1980 r.

Zarejestrowana pod nr 23/1980



57150



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 130 egz. Ark.wyd. 1. Ark.druk. 1,75 .  
Oddano do drukarni w lipcu 1980 r.  
Nr zamówienia 481/0/80

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul.Śniadeckich 8

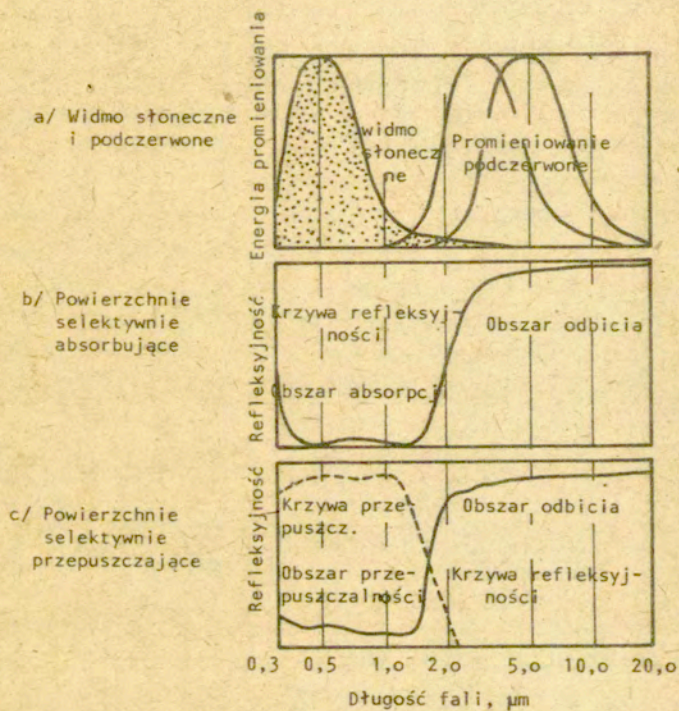
## POKRYCIA SELEKTYWNE W KOLEKTORACH ENERGII PROMIENIOWANIA SŁONECZNEGO

### 1. Zasada działania absorbera selektywnego

W trakcie projektowania kolektora słonecznego jednym z podstawowych problemów jest strata zaabsorbowanej energii do otoczenia. Dobrze izolowany kolektor traci ją głównie przez szybę frontową, ponieważ straty przez izolację od spodu i z boków są niewielkie. Straty następują w drodze promieniowania oraz konwekcji i przewodzenia przez szyby i warstwy powietrza między płytą kolektora i szybami pokrywającymi.

Przewodzenie nie jest tutaj duże i można je przy szacowaniu strat cieplnych pominąć. Konwekcji natomiast żadnymi prostymi metodami nie daje się wyeliminować. Możliwe jest to tylko przez wytworzenie próżni między płytą a pokryciem kolektora ale nie jest to opłacalne.

Przeciwno wypromieniowaniu zaabsorbowanej energii na zewnątrz został znaleziony skuteczny środek. Są to powierzchnie selektywne, którymi pokrywa się płyty absorberów w kolektorach słonecznych. Fizyczne podstawy działania powierzchni selektywnej polegają na tym, że promieniowanie słoneczne i promieniowanie ciepłe leżą w dwóch oddzielnych zakresach długości fal. Promieniowanie słoneczne dociera do Ziemi w zakresie długości fal od 0,3 do 3  $\mu\text{m}$  natomiast płaskie kolektory słoneczne zwane również niskotemperaturowymi emitują fale o długości powyżej 3  $\mu\text{m}$ . Jest tak dlatego, ponieważ absorbery nie osiągają temperatury wyższej od 300 $^{\circ}\text{C}$ . Powierzchnie selektywne odznaczają się właśnie wysoką absorbcyjnością w zakresie widma promieniowania słonecznego, natomiast niską emisyjnością w zakresie widma promie-



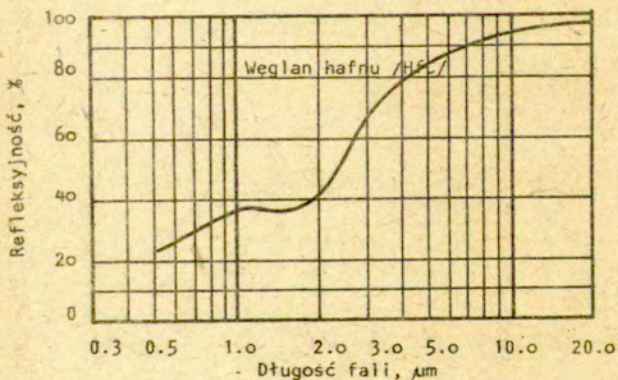
Rys.1. Zasada działania powierzchni selektywnie absorbujących i przepuszczających

niowania podczerwonego. Pochłaniają więc maksymalnie dużo energii promieniowania słonecznego i wypromieniowują tylko małą jej część. Rysunek 1 przedstawia porównanie zakresów promieniowania słonecznego i promieniowania ciała doskonale czarnego w temperaturze  $327^{\circ}\text{C}$  oraz charakterystyki typowej powierzchni selektywnie absorbującej i selektywnie przepuszczającej.

## 2. Substancje selektywne

W przyrodzie jest bardzo dużo materiałów, które mają wysoką absorbcyjność w zakresie promieniowania widzialnego i niską emisyjność w zakresie długofalowego promieniowania podczerwonego. Są to takie materiały jak  $\text{HfC}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbS}$  oraz krzem i german [3].

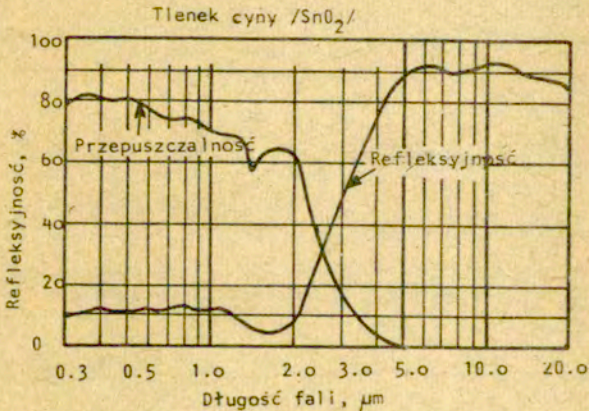
Węglan hafnu  $\text{HfC}$  ma bardzo wysoką refleksyjność w zakresie promieniowania podczerwonego a w związku z tym, zgodnie z prawem Kirchoffa, niską emisyjność. Emisyjność  $\text{HfC}$  w zakresie promieniowania podczerwonego wynosi około 0,1. Absorbcyjność w zakresie promieniowania słonecznego ma natomiast dosyć wysoką bo około 0,7 [3]. Charakterystykę  $\text{HfC}$  przedstawia rys.2.



Rys.2. Krzywa refleksyjności węglanu hafnu w funkcji długości fali

Emisyjność HfC w zakresie promieniowania podczerwonego jest zadowalająco niska, natomiast wskazane byłoby podniesienie absorbcyjności tego materiału w zakresie promieniowania widzialnego. Można to uzyskać nanosząc na warstwę HfC cienką warstewkę półprzewodnika typu krzem lub german, który ma wysoką absorbcyjność wewnętrzną i całkowicie przepuszcza promieniowanie podczerwone. Krzem i german jako materiały selektywne będą omówione później.

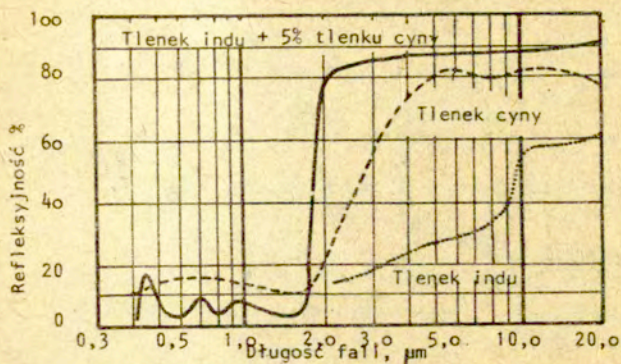
Bardzo ciekawe właściwości mają tlenek indu  $\text{In}_2\text{O}_3$  i tlenek cyny  $\text{SnO}_2$ , które w obszarze promieniowania widzialnego zachowują się inaczej niż HfC. Mają one w tym obszarze wysoką transmisyjność przy niskiej absorbcyjności i refleksyjności. Natomiast w obszarze promieniowania podczerwonego oba te tlenki mają wysoką refleksyjność, a w związku z tym niską emisyjność [3]. Właściwości cienkiej warstewki tlenku cyny na szkle przedstawia rys.3.



Rys.3. Krzywa przepuszczalności i refleksyjności tlenku cyny  $\text{SnO}_2$

Tlenek indu ma trochę gorsze właściwości, natomiast bardzo ciekawie zachowuje się tlenek indu z 5% domieszką tlenku cyny. Właściwości cienkiej warstewki tlenku indu z 5% domieszką tlenku cyny przedstawia rys.4.

Współczynnik transmisyjności w zakresie widzialnym tlenku indu z 5% domieszką tlenku cyny wynosi około 0,92 natomiast współczynnik refleksyjności w zakresie podczerwonym wynosi 0,85 [3], [2].



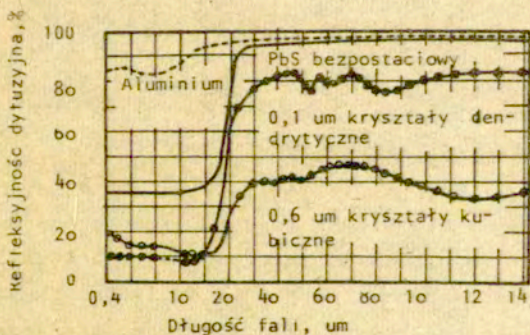
rys.4. Porównanie refleksyjności czystego tlenku indy  $\text{In}_2\text{O}_3$ , tlenku cyny  $\text{SnO}_2$  oraz tlenku indy z 5% domieszką tlenku cyny

Technika nakładania tych tlenków na szyby jest dosyć prosta. Oczyszczoną dokładnie szybę wystarczy posypać zmieszanyymi w odpowiednich proporcjach tlenkami indy i cyny /występują one w postaci proszków/ i następnie wyżarzyć. Wyżarzanie doprowadza do całkowitego przylegania tlenków do powierzchni szkła [3]. Opisane wyżej tlenki mają zastosowanie przy wytwarzaniu selektywnych szyb pokrywających kolektory. Pokryte tlenkiem indy i cyny szyby w dużym stopniu zapobiegają stratom ciepłym kolektora przez promieniowanie. Tlenki indy i cyny wykorzystuje się również do wytwarzania powierzchni selektywnych wielowarstwowych półprzewodnikowych.

Właściwości selektywne posiadają również tlenki miedzi. Zbadano selektywność dwóch tlenków miedzi tzn.  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$ . Oba one są półprzewodnikami i mają dosyć wysoką selektywność.  $\text{Cu}_2\text{O}$  ma lepsze właściwości niż  $\text{CuO}$  tzn. jest trwalszy i nie przechodzi w inne związki oraz ma współczynnik absorbcyjności około 0,9 w zakresie promieniowania widzialnego.  $\text{CuO}$  ma znacznie niższą absorbcyjność i utlenia się do  $\text{Cu}_2\text{O}$  w temperaturze  $1026^\circ\text{C}$  [3]. Opisane tlenki miedzi mają dużą selektywność własną ale w zestawieniu z niektórymi metalami takimi jak aluminium, miedź

lub srebro selektywność ich wzrasta kilkakrotnie. Używa się więc ich do tworzenia powierzchni selektywnych wielowarstwowych, które będą opisane dalej.

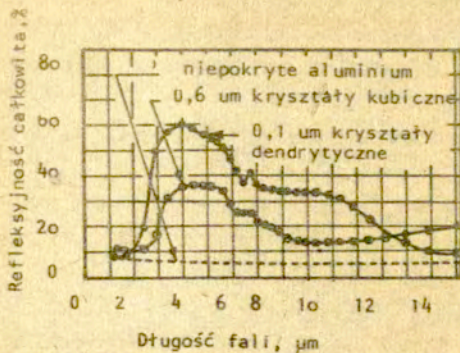
Siarczki ołowiu i miedzi mają również własności selektywne. Ciekawe własności ma siarczek ołowiu PbS, który ma budowę krystaliczną i może występować w postaci kryształów dendrytycznych lub kubicznych. Siarczek ołowiu w postaci dendrytycznej ma znacznie wyższą selektywność niż ten sam siarczek w postaci kryształów kubicznych. Na zwiększenie absorpcyjności PbS w postaci dendrytycznej wpływa fakt, że większość odbić na powierzchni kryształów ma charakter dyfuzyjny. Rozproszone promieniowanie wielokrotnie napotyka nieregularnie rozmieszczone dendryty i w efekcie tego jest w większości pochłaniane [5]. Podobnie jak tlenki miedzi siarczek ołowiu znacznie zwiększa swoją selektywność przy zestawieniu go z wysokorefleksyjnymi metalami takimi jak aluminium, miedź, srebro [4]. Wpływ struktury kryształów na selektywność siarczku ołowiu pokazuje rys.5.



Rys. 5. Krzywe refleksyjności całkowitej PbS

Kryształy o strukturze dendrytycznej mają znacznie wyższą selektywność niż kryształy o strukturze kubicznej. Udział odbicia dyfuzyjnego w całkowitym odbiciu przedstawia rys.6. Siarczki miedzi CuS i Cu<sub>2</sub>S podobnie jak siarczek ołowiu mają również własności selektywne. Bardziej trwałe i bardziej selektywne jest Cu<sub>2</sub>S. CuS nie jest odporny na działanie temperatury.





Rys. 6. Krzywe refleksyjności dyfuzyjnej PbS

W temperaturze  $103^{\circ}\text{C}$  przekształca się w  $\text{Cu}_2\text{S}$  [5].

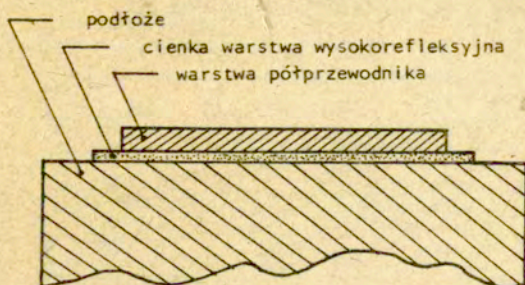
Krzem i german są typowymi półprzewodnikami, które są czarne dla promieniowania słonecznego natomiast wykazują wysoką transmisyjność w zakresie podczerwonym. W związku z tym nie wykazują one w zakresie podczerwonym emisyjności własnej. Czysty krzem lub german nie wykazuje selektywności wewnętrznej, ale w zestawieniu z metalami wysokorefleksyjnymi uzyskujemy powierzchnie o wysokiej selektywności. W związku z tym krzem i german znalazły bardzo szerokie zastosowanie w produkcji powłok selektywnych wielowarstwowych.

### 3. Powierzchnie wielowarstwowe półprzewodnikowe

Najprostrza powierzchnia wielowarstwowa półprzewodnikowa składa się z czarnej dla promieniowania słonecznego warstwy półprzewodnikowej i leżącej pod nią warstwy wysokorefleksyjnej. Schemat takiej powierzchni przedstawia poniższy rysunek.

Idea tej powierzchni polega na tym, że wiele półprzewodników wykazuje wysoką absorbcyjność w zakresie promieniowania widzialnego, natomiast jest przepuszczalna dla promieniowania podczerwonego a w związku z tym nie posiada emisyjności własnej. Cienka warstwa refleksyjna znajdująca się pod warstwą półprzewodnika ma zgodnie z prawem Kirchhofa również bardzo niską emisyjność. Współczynnik emisyjności wynosi bowiem

$$\epsilon = 1 - r, \text{ gdzie } r \text{ jest współczynnikiem odbicia.}$$

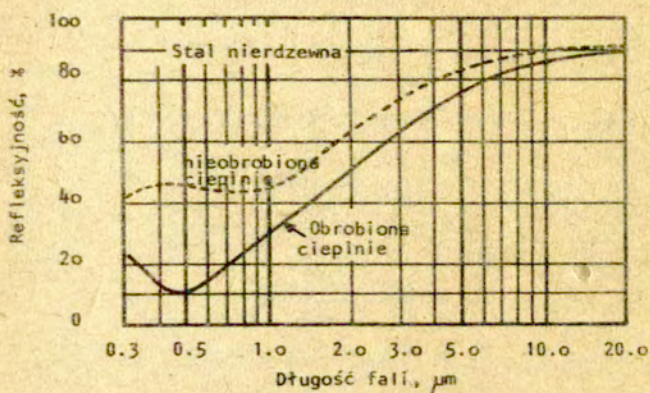


Kys. 7. Przekrój przez powierzchnię wielowarstwową

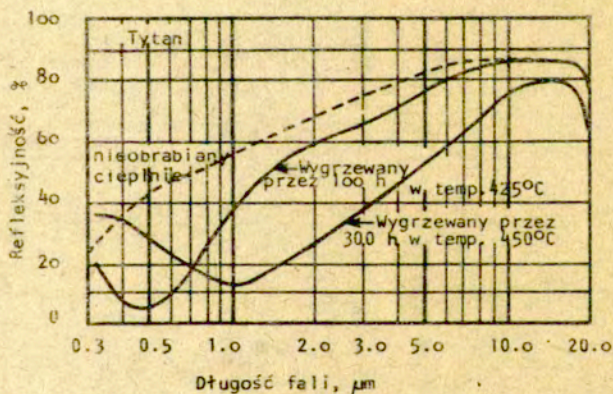
Położona na dobrze przewodzącym ciepło podłożu cienka warstwa wysokoreflekcyjna a na niej warstwa półprzewodnikowa daje bardzo dobrą powierzchnię selektywną o wysokiej absorbcyjności w zakresie widzialnym i niskiej emisyjności w zakresie promieniowania podczerwonego.

Powierzchnia wielowarstwowa półprzewodnikowa po raz pierwszy została wykonana i zbadana w 1964 roku przez amerykańskiego uczonego Hass'a, który pokrył standartowe lustro aluminiowe cienką warstwą germanu posiadającego wysoką absorbcyjność w zakresie widzialnym i jest przepuszczalny dla promieniowania podczerwonego. Uzyskana powierzchnia okazała się nietrwała ponieważ german szybko wnika w aluminium i powierzchnia stopniowo traci swoją selektywność [3].

W późniejszych latach szerzej zainteresowano się wielowarstwowymi powierzchniami półprzewodnikowymi. Podstawowa myśl pokrycia wysokoreflekcyjnej powierzchni metalowej warstwą półprzewodnika została zachowana ale zauważono, że wydajność powierzchni w znacznym stopniu zależy od grubości warstwy półprzewodnika. Zbadano, że minimalna grubość warstwy półprzewodnika niezbędna aby była ona nieprzepuszczalna dla promieniowania widzialnego wynosi  $2 + 5 \mu\text{m}$  [4]. W trakcie dalszych badań okazało się, że można stosować półprzewodnik o grubości  $1,5 \mu\text{m}$  ponieważ przy tej grubości warstwy następuje całkowite pochłonię-



Rys. 8. Porównanie refleksyjności stali nierdzewnej bezpośrednio po wyprodukowaniu i po obróbce cieplnej.



Rys. 9. Porównanie refleksyjności tytanu przed i po obróbce cieplnej.

cie promieniowania drogą interferencji [8]. Opracowano bardzo dużo metod otrzymywania powierzchni selektywnych półprzewodnikowych od prostej obróbki cieplnej przez obróbkę chemiczną po stworzenie precyzyjnych powłok wielowarstwowych w próżni. Bardzo prostą do uzyskania wielowarstwową powierzchnią półprzewodnikową jest nieznacznie przydymione lustro aluminiowe. Węgiel ma wysoką absorbcyjność w zakresie promieniowania widzialnego natomiast jest przezroczysty dla promieniowania podczerwonego. Problematyczny jest tu tylko sposób użytkowania tak otrzymanej powierzchni, ponieważ cienka warstewka węgla jest bardzo delikatna i słabo trzyma się na metalowej powierzchni lustrzanej. Przyklejenie warstewki węgla do powierzchni lustrzanej rozwiązałoby ten problem ale należałoby znaleźć klej, który odznacza się dużą przepuszczalnością w zakresie podczerwonym. Polietylen ma wystarczającą transmisyjność w zakresie podczerwonym ale ma przy tym niezbyt dużą absorbcyjność w zakresie widzialnym.

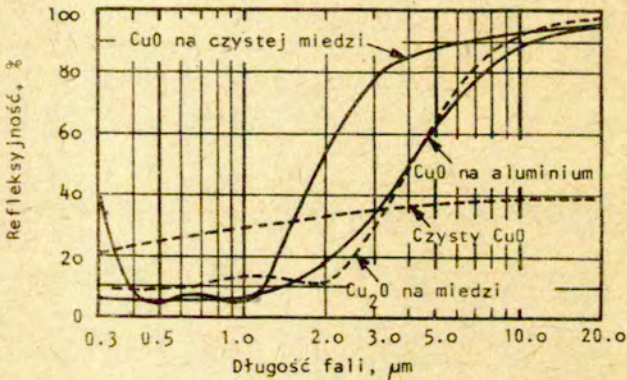
Innym prostym sposobem uzyskiwania powierzchni selektywnych jest obróbka cieplna stali nierdzewnej lub tytanu [1], [3], [4]. Okazuje się, że nierdzewna stal wygrzewana w temperaturze 750°C w atmosferze powietrza znacznie zwiększa swoją selektywność.

Rysunek nr 8 pokazuje właściwości stali przed i po obróbce. Absorbcyjność w zakresie promieniowania słonecznego uzyskanej powierzchni jest około 0,8, natomiast emisyjność w zakresie podczerwonym około 0,9 [3]. Selektywność uzyskanej powierzchni nie jest bardzo duża ale proces jest bardzo prosty i niedrogi. Tak obrobioną stal użyto eksperymentalnie w kolektorach koncentrycznych i dała ona bardzo pozytywne wyniki.

Tytan poddawany obróbce cieplnej również korzystnie zmienia swoją selektywność [3]. Charakterystykę tytanu przed obróbką cieplną, jak również po wygrzewaniu w temperaturze 450°C przez 100h i 300h przedstawia rysunek nr 9.

Omówione wcześniej tlenki miedzi /tzn.  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$ / oraz siarczki miedzi / $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{CuS}$ / w zestawieniu z czystą miedzą lub aluminium stanowią dobre powierzchnie wielowarstwowe półprzewodnikowe. Cienka warstewka któregośkolwiek z tych związków daje powierzchnię o wysokiej selektywności ale uzyskane powierzchnie mają pewną wadę. Czysta miedź lub aluminium powoli reaguje z tlenem lub siarką pokrywających ją związków i powoli traci swoją selektywność.

Rysunek nr 10 przedstawia charakterystykę czystego  $\text{CuO}$  na aluminium oraz  $\text{Cu}_2\text{O}$  na miedzi.



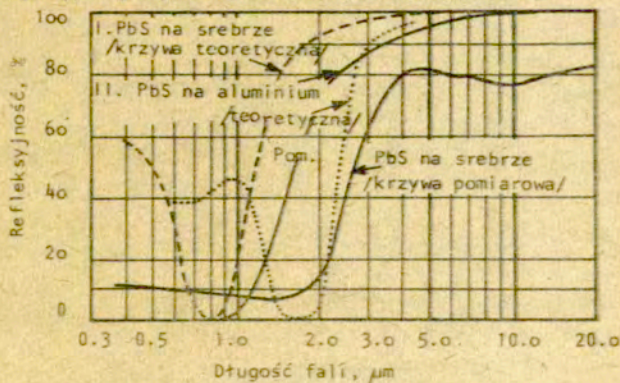
Rys. 10. Porównanie refleksyjności czystego  $\text{CuO}$  z refleksyjnością  $\text{CuO}$  na aluminium i miedzi oraz  $\text{Cu}_2\text{O}$  na miedzi.

Zbadano, że zarówno  $\text{CuO}$  na powierzchni aluminium jak i  $\text{Cu}_2\text{O}$  na miedzi mają przejście od wysokiej absorpcyjności do niskiej emisyjności w zakresie od 2,0 do 10,0 μm [3]. Dla ciała doskonale czarnego maksymalne wypromieniowanie energii w temperaturze ok. 300°C przypada w tym samym zakresie długości fal. Fakt ten powoduje, że tylko w przypadku kolektorów niskotemperaturowych /temperatura absorbera poniżej 100°C/ opisane wyżej powierzchnie mają zadowalającą selektywność.

Kolektory płaskie zwykle nie osiągają temperatury dużo wyższej niż 100°C więc powierzchnie typu  $\text{CuO}$  na aluminium lub  $\text{Cu}_2\text{O}$  na miedzi mogą być w nich stosowane. Produkcja tego typu powierzchni jest jednak dosyć skomplikowana. Do otrzymania powierzchni

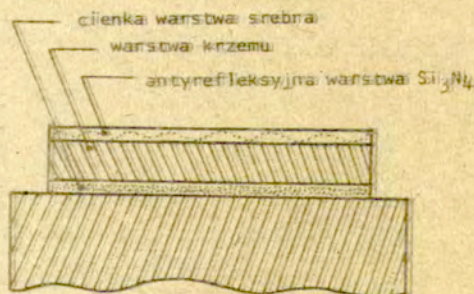
typu CuO na aluminium potrzebny jest materiał wiążący sproszkowany CuO z aluminium, który powinien być tak samo jak CuO selektywny. Polietylen ma wystarczającą transmisyjność w zakresie podczerwonym ale ma przy tym niezbyt dużą absorbcyjność w zakresie widzialnym. Absorbcyjność polietylenu można natomiast podwyższyć dodając do niego czysty krzem, który ma wysoką absorbcyjność w zakresie widzialnym przy niskiej emisyjności w zakresie podczerwonym. Cu<sub>2</sub>O na miedzi otrzymuje się poprzez obróbkę chemiczną czystej miedzi. Czystą miedź należy zanurzyć w roztworze o stężeniu 2:1 NaOH i NaClO<sub>2</sub> na 3 do 10 minut w zależności od żądanej grubości warstwy Cu<sub>2</sub>O [3]. Opisana wyżej obróbka chemiczna jest skomplikowana, ponieważ chloryn sodowy jest związkem nietrwałym i wybucha przy uderzeniu. Należy więc dysponować specjalnym laboratorium w celu jego otrzymania. Opisany proces jest jednak prostszy i tańszy niż produkcja półprzewodnikowych powierzchni wielowarstwowych na bazie krzemu i germanu. Nakładanie warstwy grubości około 2 μm na wysoko-refleksyjny metal typu miedź lub aluminium wymaga bowiem specjalnej aparatury i musi być wykonywane w próżni z powodu utleniania się tych metali.

Wysoką selektywność daje siarczek ołowiu PbS położony na czystym srebrze lub aluminium. Kryształ PbS przykleja się do podłoża srebrnego za pomocą polietylenu zaprawionego krzemem, który podnosi jego absorbcyjność. Jeszcze wyższą selektywność daje PbS przyklejony do powierzchni aluminiowej.



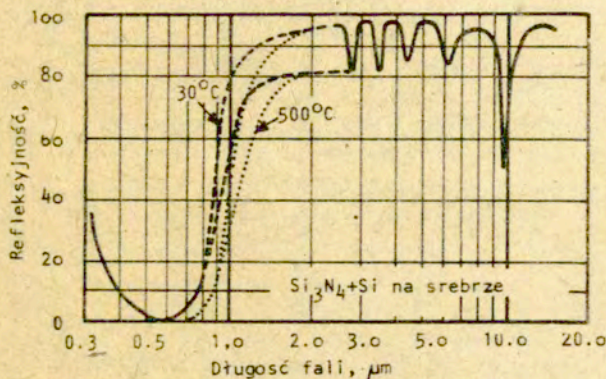
Rys. 11. Porównanie refleksyjności PbS na srebrze i refleksyjnością PbS na aluminium.

Rysunek nr 11 [5] porównuje teoretyczne i doświadczalne charakterystyki widmowe dwóch powierzchni wielowarstwowych półprzewodnikowych wykonanych na bazie PbS. Krzywa I przedstawia warstwę o grubości 0,0340  $\mu\text{m}$  na podłożu srebrnym. Krzywa II przedstawia warstwę o grubości 1,200  $\mu\text{m}$  na podłożu aluminiowym. Powierzchnia o podłożu aluminiowym ma znacznie lepsze właściwości niż powierzchnia o podłożu srebrnym. Emisyjność powierzchni PbS-Al w zakresie podczerwonym jest zbliżona do emisyjności czystego aluminium a absorpcyjność w zakresie widzialnym jest powyżej 0,9. Obie krzywe doświadczalnie znacznie odbiegają od krzywych teoretycznych przedstawionych na rysunku w postaci kropkowej. Rozbieżność ta wynika z tego, że przedstawione krzywe teoretyczne zostały wyprowadzone w oparciu o równanie Fresnela, które dotyczy pojedynczej warstwy dielektryka i nie uwzględnia wpływu wysokorefleksyjnego podłoża umieszczonego pod nią. Materiałami konkurencyjnymi dla siarczku ołowiu jest krzem i german. Zbadano wiele powierzchni, w których wysokorefleksyjną powierzchnię aluminium, srebra lub niklu pokrywano cienką warstwą krzemu lub germanu a nawet krzemu i germanu jednocześnie. Przy podwójnej warstwie dielektryka krzem od germanu oddzielano antyrefleksyjną warstwą  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lub  $\text{SiO}_2$ . Okazało się, że otrzymane powierzchnie miały absorpcyjność w zakresie widzialnym w granicach 0,8 + 0,9, natomiast emisyjność w zakresie podczerwonym w granicach 0,1 + 0,2 [1], [3]. Przykładem powierzchni, gdzie jako dielektryk zastosowano krzem jest powierzchnia następująca:



Rys. 12 Przekrój przez powierzchnię półprzewodnikową z dodatkową warstwą antyrefleksyjną.

W przypadku tej powierzchni nierdzewna stal pokryta jest cienką warstwą srebra, które ma wysoką refleksyjność i zapobiega emisji pochłoniętego przez warstwę krzemu promieniowania. Antyrefleksyjna warstwa  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zmniejsza do minimum refleksyjność krzemu, a więc zwiększa jego absorbcyjność. Właściwości wyżej opisaney powierzchni pokazuje rysunek nr 13 [3].

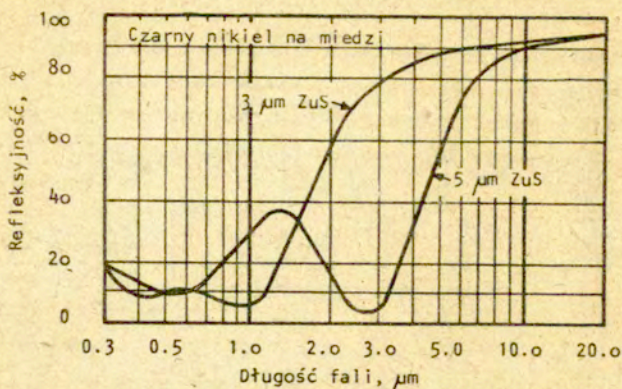


Rys. 13. Zmiany refleksyjności  $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Si}$  na srebrze wraz ze zmianą temp. pracy powierzchni.

Rysunek ten przedstawia również wpływ temperatury na właściwości powierzchni Si-Ag. Wraz ze wzrostem temperatury pracy opisaney powierzchni jej absorbcyjność przesuwają się w kierunku podczerwieni i nieznacznie wzrasta emisyjność. Typową powierzchnią półprzewodnikową jest również czarny nikiel, którego charakterystykę przedstawia rysunek nr 14.

Powierzchnię tę uzyskuje się poprzez galwaniczne nakładanie cienkiej warstewki niklu na czystą miedź a następnie cienkiej warstewki siarczku cynku, który ma wysoką selektywność wewnętrzną. Rysunek 14 przedstawia charakterystyki dwóch powierzchni wykonanych z tych samych materiałów tylko o różnych grubościach warstwy siarczku cyny. Górna krzywa przedstawia powierzchnię z warstwą siarczku cyny o grubości 3 μm natomiast dolna krzywa pokazuje powierzchnię z warstwą siarczku cyny o grubości 5 μm. Okazuje się, że zbyt gruba warstwa dielektryka powoduje obniżenie absorbcyjności w zakresie widzialnym.

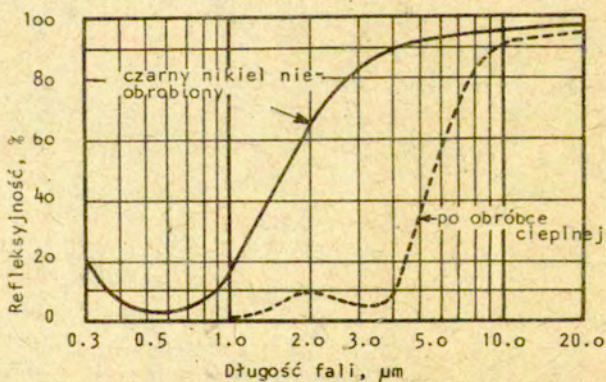




Rys.14. Porównanie efektywności czarnego niklu z 3 μm warstwą ZuS i czarnego niklu z 5 μm warstwą ZuS

Badania wykazały, że optymalna grubość dielektryka jest w granicach  $2,5 \pm 3 \mu\text{m}$  [3].

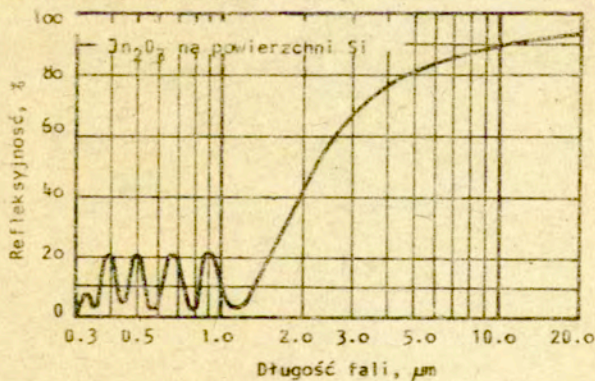
Duży wpływ na selektywność powierzchni czarny nikiel ma obróbka cieplna. Wpływ obróbki cieplnej na selektywność czarnego niklu przedstawia rysunek nr 15.



Rys. 15. Wpływ obróbki cieplnej na reteleksyjność czarnego niklu.

Górna krzywa przedstawia charakterystykę tej samej powierzchni po 15 godzinach obróbki cieplnej w temperaturze 500°C. Z charakterystyki wynika, że po obróbce cieplnej przejście od wysokiej absorbcyjności do niskiej emisyjności przesunęło się w kierunku podczerwieni. Jednocześnie absorbcyjność w zakresie widzialnym waresła do 0,98, natomiast emisyjność w zakresie podczerwonym jest rzędu 20% emisyjności ciała doskonale czarnego w temperaturze 200°C. Badania wykazały, że maksymalne zmniejszenie emisyjności powierzchni dla założonej temperatury pracy wymaga obróbki cieplnej tej powierzchni w temperaturze nieco wyższej od temperatury pracy. W przypadku czarnego niklu wymagana temperatura obróbki cieplnej wynosi około 150°C. Czarny nikiel wygrzewany w temperaturze 150°C przez około 15 godzin ma absorbcyjność w zakresie widzialnym około 0,95 a emisyjność w zakresie podczerwonym około 0,1 [2].

Innym przykładem powierzchni wielowarstwowej półprzewodnikowej jest powierzchnia, w której warstwa odbijająca znajduje się nie pod półprzewodnikiem ale nad nim. Wykorzystuje się tutaj wcześniej już opisane tlenki indy  $\text{In}_2\text{O}_3$  i cyny  $\text{SnO}_2$ , które są przepuszczalne w zakresie widma promieniowania słonecznego natomiast mają wysoką refleksyjność w zakresie długofalowego promienia podczerwonego. Badania wykazały, że cienka warstewka /grubość od 0,1 do 1,0  $\mu\text{m}$ / tlenku indy z 5% domieszką tlenku cyny położona na warstwie krzemu daje absorbcyjność około 0,85 i emisyjność około 0,07 [3].



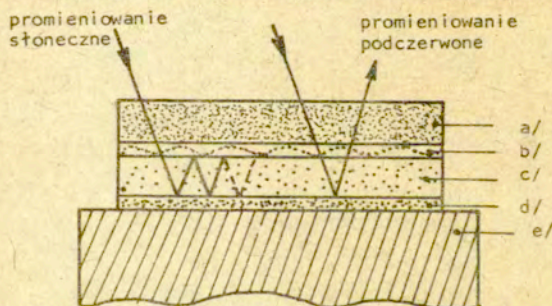
Rys. 16. Refleksyjność  $\text{In}_2\text{O}_3$  na powierzchni krzemu.

Rysunek 16 pokazuje charakterystykę warstwy krzemu o grubości 5  $\mu\text{m}$  pokrytej warstwą tlenku indu o grubości 0,6  $\mu\text{m}$  i umieszczonej na podłożu dobrze przewodzącym ciepło. Absorbcyjność w zakresie widma promieniowania słonecznego uzyskanej powierzchni jest w granicach 0,80 do 0,95 natomiast emisyjność w zakresie długofalowego promieniowania podczerwonego zbliża się do 0,15 [3].

Można również zastosować podwójną warstwę refleksyjną tzn. pod półprzewodnikiem i nad półprzewodnikiem. W ten sposób podnosi się nieznacznie absorbcyjność w stosunku do powierzchni z warstwą odbijającą tylko nad półprzewodnikiem i emisyjność maleje do 0,05.

#### 4. Powierzchnie wielowarstwowe interferencyjne

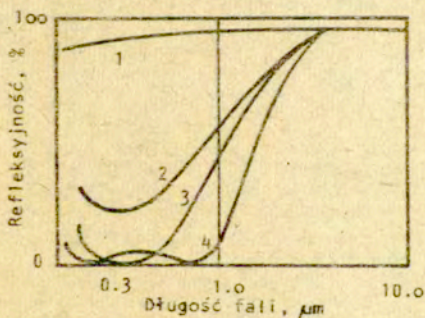
Powierzchnie wielowarstwowe interferencyjne działają na podobnej zasadzie jak warstwy przeciwodblaskowe szkieleń optycznych. Zasada działania tych powierzchni polega na pochłanianiu promieniowania słonecznego drogą wielokrotnych odbić między powierzchnią metalowego podłoża i półprzepuszczalną warstwą metalu rozdzielającą dwie warstwy dielektryka. Przekrój przez typową powierzchnię interferencyjną pokazuje rysunek 17.



- a/ dielektryczna warstwa przeciwodblaskowa
- b/ półprzepuszczalna warstwa metalu
- c/ dielektryczna interferencyjna
- d/ wysokorefleksyjna warstwa metalu
- e/ podłoże ze stali nierdzewnej

Rys.17. Przekrój przez powierzchnię interferencyjną

Jeżeli warstwa dielektryka wykazuje naturalną absorbcyjność własną to pochłonięcie padającego promieniowania następuje częściowo już w pierwszej a częściowo w drugiej warstwie dielektryka. Absorbcyjność drugiej warstwy znacznie podnoszą otaczające ją warstwy wysokorefleksyjnego metalu. Powodują one wielokrotne odbicia promieniowania, które drogą interferencji zostaje całkowicie pochłonięte przez warstwę dielektryka. Bardzo ważne jest dokładne dobranie grubości tej warstwy. Badania wykazały, że najlepsze właściwości wykazują powierzchnie, w których jako warstwę interferencyjną zastosowano dielektryk o grubości  $0,15 \mu\text{m}$ . Stanowi to  $1/4$  długości fali, dla której przypada maksimum energii promieniowania słonecznego [7], [8]. Przy tej grubości dielektryka następuje całkowite pochłonięcie promieniowania drogą interferencji. Emisyjność wielowarstwowej powierzchni interferencyjnej jest niska ponieważ dielektryk ma bardzo małą emisyjność własną a wysokorefleksyjne warstwy metalu mają zgodnie z prawem Kirchhoffa emisyjność  $\epsilon = 1-r$ , gdzie  $r$  jest refleksyjnością powierzchni.



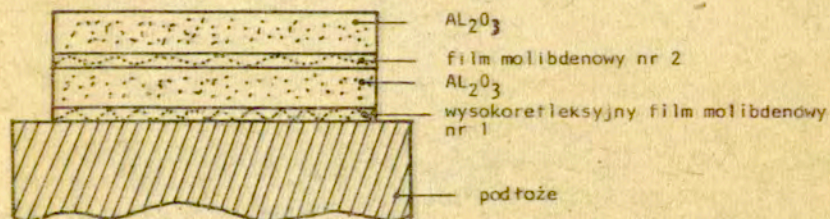
Rys.18. Zmiany refleksyjności metalu, na który nałożono kolejno cienką warstwę półprzewodnika, warstwę półprzewodzalnego metalu i warstwę półprzewodnika

Rysunek 18 pokazuje wpływ poszczególnych warstw na własności opisanej wyżej powierzchni. Krzywa 1 jest dla nieprzepuszczalnej, wysokorefleksyjnej warstwy metalu, która ma wysoką refleksyjność w zakresie promieniowania widzialnego i w zakresie promieniowania podczerwonego. Pokrycie tej powierzchni cienką

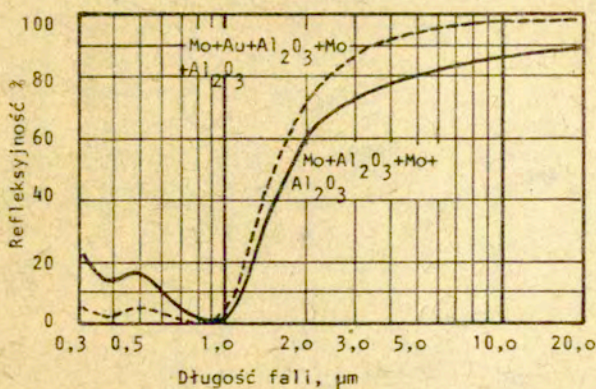
warstewką dielektryka powoduje znaczne obniżenie refleksyjności w zakresie promieniowania widzialnego przy zachowaniu wysokiej refleksyjności w zakresie promieniowania podczerwonego /krzywa 2/. Selektywność uzyskanej powierzchni nie jest jednak zadowalająca. Można ją podnieść przez położenie na warstwie dielektryka dodatkowej warstwy metalowej półprzepuszczalnej.

Obecność tej warstwy podnosi selektywność powierzchni ponieważ w warstwie dielektryka następuje interferencja i pochłonięcie promieniowania odbitego od metalicznego podłoża i wysokoreflekcyjnej warstwy położonej nad dielektrykiem. Właściwości takiej powierzchni obrazuje krzywa 3. Z krzywej tej wynika, że uzyskana powierzchnia ma zbyt wysoką refleksyjność w zakresie widzialnym, ponieważ półprzepuszczalna warstwa metalu położona na dielektryku jest tylko częściowo przepuszczalna dla promieniowania widzialnego. Refleksyjność tej warstwy można zmniejszyć pokrywając ją cienką warstewką dielektryka. Charakterystykę tej warstwy przedstawia krzywa 4.

Przykładem powierzchni interferencyjnej jest powierzchnia wykonana z półprzepuszczalnego  $Al_2O_3$  położonego na filmie molibdenowym. Przekrój przez taką powierzchnię jest następujący:



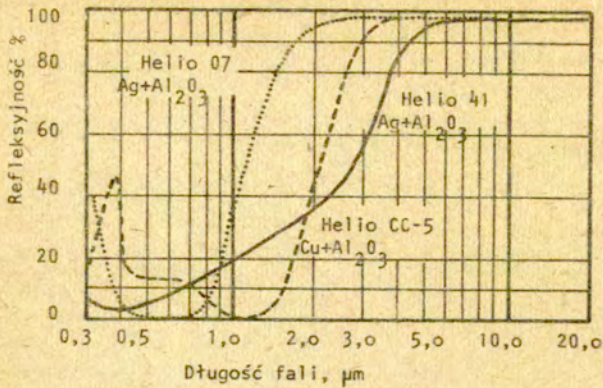
Absorbcyjność takiej powierzchni w zakresie widzialnym wynosi około 0,93, natomiast emisyjność w zakresie podczerwonym około 0,1 [3]. Selektywność tej powierzchni można podnieść nakładając na film molibdenowy nr 1 cienką warstewkę złota, która podnosi refleksyjność powierzchni w zakresie podczerwonym.



Rys.19. Wpływ cienkiej warstewki złota położonej pomiędzy film molibdenowy i warstwę półprzewodnika na refleksyjność pięciowarstwowej powierzchni Mo+Au+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mo+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rysunek 19 przedstawia porównanie właściwości selektywnych powierzchni Mo+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z warstewką złota i bez złota. Okazuje się, że powierzchnia z warstewką złota naniesioną na film molibdenowy nr 1 ma wyższą selektywność. Złoto dosyć łatwo wnika jednak w molibden i z czasem refleksyjność podłoża zbliża się do refleksyjności czystego molibdenu. Dyfuzję złota w molibden można powstrzymać oddzielając ją od molibdenu cienką warstewką dielektryka. Rolę wysokorefleksyjnego filmu mogą również spełniać inne metale takie jak srebro, miedź, chrom. Zbadano powierzchnie wykonane w identyczny sposób jak opisana wyżej powierzchnia czterowarstwowa Mo+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z tym, że zamiast molibdenu użyto srebra lub miedzi. Powierzchnie te w literaturze znane są jako powierzchnie HELIO [3]. Wyniki eksperymentu przedstawia rysunek 20 [3].

Powierzchnia oznaczona na rysunku jako HELIO 07 ma wysoką absorbcyjność tylko w małym zakresie widma promieniowania słonecznego. W pozostałym zakresie tego widma ma ono wysoką refleksyjność i absorbcyjność rzędu 0,7. Selektywność powierzchni HELIO 07 można zwiększyć dobierając bardzo precyzyjnie grubość warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Taką zmodyfikowaną powierzchnią jest powierzchnia oznaczona na rysunku HELIO 41.

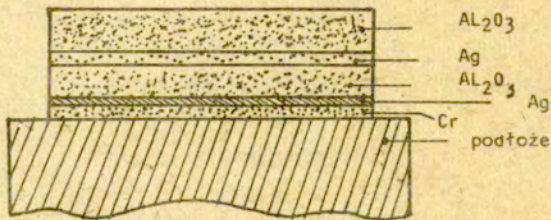


Rys.20. Refleksyjność różnych odmian powierzchni interferencyjnych wykonanych na bazie  $Al_2O_3$

Lepsze właściwości ma powierzchnia oznaczona HELIO CC-5, gdzie rolę wysokorefleksyjnego filmu spełnia czysta miedź. Niekorzystnym zjawiskiem w przypadku tej powierzchni jest skok refleksyjności do około 0,5 przy długości fali 0,4 μm. Powoduje to obniżenie absorbcyjności powierzchni w zakresie widzialnym do około 0,8.

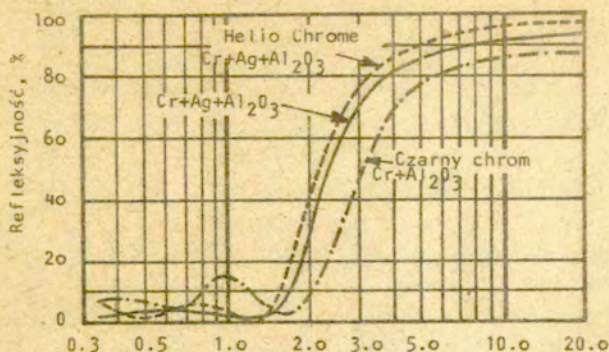
Rewelacyjne właściwości posiada czterowarstwowa powierzchnia oznaczona w literaturze jako HELIO CHROME.

Przekrój przez tę powierzchnię przedstawia rysunek:



Przekrój poprzeczny przez warstwę HELIO CHROME

Charakterystykę powierzchni HELIO CHROME przedstawia rysunek 21 [3].



Rys.21. Porównanie refleksyjności czarnego chromu i powierzchni Helio Chrome, która jest jego modyfikacją.

Absorbcyjność tej powierzchni w zakresie widzialnym wynosi około 0,95 natomiast emisyjność w zakresie podczerwonym nie przekracza 0,1.

Okazuje się, że omówione poprzednio powierzchnie wielowarstwowe półprzewodnikowe można udoskonalić nakładając na warstwę półprzewodnika dodatkową półprzepuszczalną warstwę metaliczną a następnie jeszcze jedną warstwę półprzewodnika. Powstaje w ten sposób typowa powierzchnia interferencyjna.

Omówiony wcześniej HELIO CHROME jest taką właśnie modyfikacją czarnego chromu. Dolna krzywa na rysunku 21 przedstawia charakterystykę typowego czarnego chromu, natomiast krzywa środkowa przedstawia charakterystykę czarnego chromu z podwójną warstwą wysokorefleksyjną złożoną z warstwy chromu i położonej na niej warstwy srebra.

Podobnie jak czarny chrom można również modyfikować czarny nikiel oraz półprzewodnikowe warstwy CuO na miedzi, CuO na aluminium, PbS na miedzi i PbS na aluminium.

Uzyskane w ten sposób powierzchnie interferencyjne mają wyższą selektywność, ale również znacznie wyższe koszty wytwarzania.

Na przykładzie powierzchni HELIO CHROME widać, że jej selektywność wzrosła niewiele w porównaniu z typowym czarnym chromem ale jej koszty wytwarzania wzrosły dwukrotnie. Koszty wykonania i opłacalności omówionych wyżej powierzchni jest bardzo ważnym problemem w produkcji kolektorów słonecznych.

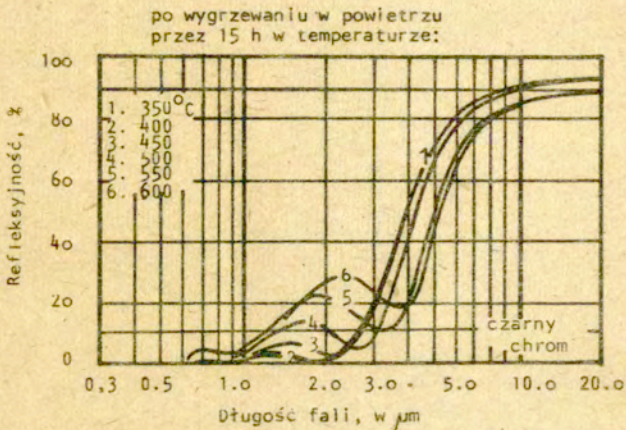


Większość powierzchni wielowarstwowych powstaje w wyniku bardzo skomplikowanego i drogiego procesu technologicznego. Badania wykazały, że grubości warstw półprzewodnikowych spełniających rolę absorberów w powierzchniach wielowarstwowych są w granicach od 1  $\mu\text{m}$  do 5  $\mu\text{m}$  a czasami nawet mniej. Nałożenie warstwy o takiej grubości wymaga bardzo precyzyjnej aparatury i dużej dokładności.

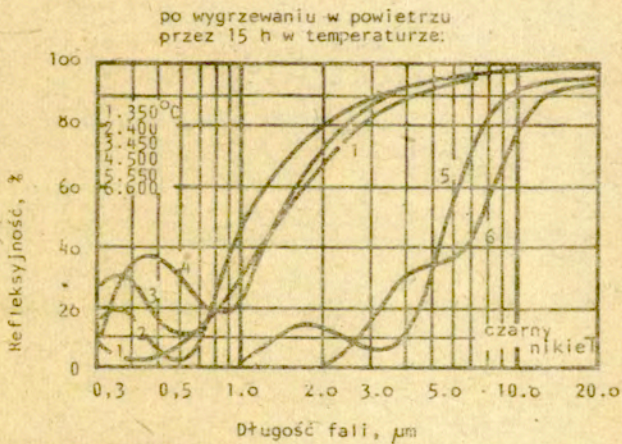
Filmy metaliczne stosowane w wysokoselektywnych powierzchniach jako odbłyśniki mają grubość ułamka mikrometra, wymagają więc specjalnej techniki nakładania. Poza tym materiały, z których filmy te są wykonywane są metalami łatwo utleniającymi się w powietrzu. W związku z tym opisane wyżej powierzchnie wykonuje się w próżni lub specjalnej atmosferze ochronnej.

Koszty produkcji powierzchni wysokoselektywnych podnoszą również koszty stosowanych materiałów. Materiały używane na filmy wysokorefleksyjne są często metalami szlachetnymi, a więc drogimi. Używane materiały półprzewodnikowe wymagają dosyć skomplikowanego procesu technologicznego aby na przykład wykrytyzować siarczek ołowiu w postaci dendrytycznej należy bardzo precyzyjnie sterować temperaturą krystalizacji i stosować specjalne dodatki. Wytwarzanie  $\text{CuO}$  jest również skomplikowane. Materiały z których powstaje  $\text{CuO}$  są wybuchowe więc proces wytwarzania wymaga specjalnych środków ostrożności.

Widać stąd, że wprowadzenie wysokoselektywnych powierzchni do masowej produkcji kolektorów słonecznych wymaga opanowania specjalnej technologii. Proces wytwarzania tych powierzchni jest kosztowny i należy dokładnie przeanalizować jego opłacalność. Rozpatrując opłacalność powierzchni wysokoselektywnych należy także wziąć pod uwagę ich trwałość. Okazuje się, że w kolektorach pracujących w temperaturze powyżej  $500^{\circ}\text{C}$  mogą być one z powodzeniem stosowane. Rysunek 22 obrazuje jak zmienia się selektywność czarnego chromu po 15 godzinach wygrzewania w temperaturach od  $350^{\circ}\text{C}$  do  $600^{\circ}\text{C}$ . Okazuje się, że do temperatury około  $500^{\circ}\text{C}$  nie zmienia on wyraźnie swoich właściwości [3]. Podobnie czarny nikiel do  $400^{\circ}\text{C}$  nie traci swoich właściwości /rysunek 23/.



Rys.22. Wpływ obróbki czarnego chromu na jego refleksyjność.



Rys.23. Wpływ obróbki cieplnej czarnego niklu na jego refleksyjność

Okazuje się, że większość powierzchni wysokoselektywnych traci swoją selektywność w temperaturach powyżej  $600^{\circ}\text{C}$ . Wynika stąd wniosek, że powierzchnie wysokoselektywne można stosować tylko w płaskich kolektorach niskotemperaturowych. Francuscy naukowcy R. Pásguetti i F. Papini wykazali drogą eksperymentu, że w niektórych zakresach temperatur pracy płaskich kolektorów niskotemperaturowych powierzchnie wysokoselektywne mają gorszą efektywność niż powierzchnie czarne. Wykazali oni, że dla temperatur pracy kolektora niższych niż  $35^{\circ}\text{C}$  powierzchnie czarne są zdecydowanie lepsze, w zakresie temperatur  $35^{\circ}\text{C} + 70^{\circ}\text{C}$  wydajność powierzchni czarnych i wysokoselektywnych jest zbliżona a dopiero w zakresie temperatur od  $70^{\circ}\text{C}$  do  $160^{\circ}\text{C}$  lepsze są powierzchnie wysokoselektywne [6].

Wnioski te nie zostały jeszcze potwierdzone przez innych badaczy, ale problem jest istotny. Większość płaskich kolektorów niskotemperaturowych pracuje poniżej temperatury  $100^{\circ}\text{C}$  więc istotną sprawą jest opłacalność stosowania w nich drogich i trudnych w produkcji powierzchni wysokoselektywnych.

Z przedstawionego tutaj przeglądu powierzchni wynika, że przebadano już bardzo wiele powierzchni o wysokiej selektywności i opracowano wiele technik ich otrzymywania. Dostyć trudno jest nawet orientacyjnie oszacować opłacalność stosowania tych powierzchni w masowej produkcji kolektorów. Zważywszy fakt, że technologia ich wytwarzania jest kosztowna należy przeprowadzić dokładną analizę wydajności kolektora w zależności od zastosowanej powierzchni i ocenić zysk wynikający ze stosowania powierzchni wysokoselektywnych.

## Wykaz literatury

1. I.A. DUFFIE, W.A. BECKMAN, "Solar Energy Thermal Processes", A Wiley - Interscience Publication, New York, 1974.
2. I.C. Mc VEIGH,  
"Lun Power. An Introduction to the Applications of Solar Energy", Brighton Polytechnic, England
3. A.B. MEINEL, M.P. MEINEL, "Applied Solar Energy. An Introduction"
4. B. ANDERSON, "Solar Energy, Fundamentals in Building Design" - Appendixes, Mc Graw-Hill Book Co.
5. D.A. WILLIAMS, T.A. LAPPIN, I.A. DUFFIE, "Selective Radiation Properties of Particulate Coatings", Journal of Engineering for Power, July 1963.
6. P. PASGUETTI, F. PAPINI, "Thermal Conversion of Solar Radiation. Theoretical Performance of Collectors Furnished with an Absorbent Selective Surface", Solar Energy, vol.21, 1978.
7. B.S. THORTON, Q.M. TRAN, "Optimum Design of Wideband Selective Absorbers with Pravision for Specified Included Layers", Solar Energy, vol.20, 1978.
8. Sanitär - Heizungs und Klimatechnik, nr 6, 1978.