

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGESESSKRIFT



(11) 151079 B

(21) Patentansøgning nr.: 4093/77

(51) Int.Cl.⁴ F 24 J 2/10
G 02 B 1/10

(22) Indleveringsdag: 15 sep 1977

(41) Alm. tilgængelig: 17 mar 1978

(44) Fremlagt: 26 okt. 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 16 sep 1976 US 723857

(71) Ansøger: *INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION; Armonk; N.Y. 10504, US

(72) Opfinder: Jerome John *Cuomo; US, Thomas Herman *Distefano; US, Jerry Mac Pherson *Woodall; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fototermisk absorberingselement

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 1467734

DK 151079 B

0

Opfindelsen vedrører et fototermisk absorberings-element til omdannelse af lysenergi til varmeenergi, hvilket fototermiske absorberingselement er af den i krav 1's indledning angivne art.

5

Virkningsgraden ved omdannelse af foton-energi til termisk energi afhænger af forholdet mellem den del af foton-energien, som absorberes, og den varmeenergi, som emitteres eller reflekteres. Metaller, som har gode termiske egenskaber, absorberer eller er ikke-transparente ved i hovedsagen alle bølgelængder, mens de samtidigt også reflekterer meget af den energi, som rammer dem. I almindelighed har kraftigt reflekterende overflader både en lav absorptionsevne og en lav emissionsevne. Da absorptionsevnen og emissionsevnen er indbyrdes afhængige, har teknikken hidtil fulgt en udvikling i retning hen imod flerlags-strukturer, hvori et lag har én ønsket egenskab og et andet lag en anden. Et eksempel på en sådan struktur er omtalt i USA-patentskrift nr. 3.920.413. Disse strukturer har imidlertid sine begrænsninger, da virkningen af det ene lag kan forhindre optimal udnyttelse af et andet lag. Desuden kræver fremstillingen af flerlags-strukturer, at der skal tages mange hensyn under fremstillingen.

10

15

20

25

30

Formålet med opfindelsen er at tilvejebringe et lysabsorberende element med væsentlig større virkningsgrad ved omdannelsen af lysenergi til varmeenergi end ved tidligere kendte indretninger. Det angivne formål opnås med et fototermisk absorberingselement af den indledningsvis angivne art, som ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved den i krav 1's kendetegnende del angivne udformning.

35

Opfindelsen skal i det følgende forklares nærmere under henvisning til de på tegningen viste udførelseseksempler og kurver, idet

fig. 1 skematisk viser absorberingselementets optiske funktion,

fig. 2 er et mikroskopisk billede af et wolfram-legeme med knudret overflade,

0

fig. 3 er et mikroskopisk billede af en wolfram-overflade af den dendritiske type,

fig. 4 viser grafisk refleksionen som funktion af bølgelængden for tre forskellige overfladetyper,

5

fig. 5 viser grafisk refleksionen som funktion af bølgelængden for forskellige indfaldsvinkler, og

fig. 6 viser grafisk bølgelængden ved absorptionsmaksimum som funktion af tykkelsen af et af wolframoxid bestående overfladeområde.

10

Virkningsgraden ved omdannelse af lysenergi til varme kan udtrykkes på følgende måde:

(ligning 1)

$$\text{Virkningsgrad} = \frac{\text{Absorberet energi} - \text{Genudstrålet energi}}{\text{Tilført energi}}$$

15

Fig. 1 viser et strålingsstyrende overfladeområde 1 af et ved den ønskede bølgelængde optisk transparent materiale, hvilket områdes ene overflade 2 ligger parallelt med en overflade 3 på det fotonabsorberende materiale. Området 1's tykkelse 4 er valgt i forhold til bølgelængden for det indfaldende lys. De optiske og andre fysiske egenskaber ved det reflektionsstyrende overfladeområde 1 påvirker hinanden således som det forklares nærmere nedenfor.

Med reflektion menes her energi, som rammer materialet og reflekteres derfra uden at indtræde i materialet. Derimod er der ved såkaldt genudstråling tale om, at energien indtræder i materialet, hvis temperatur derved ændres og bevirker en energiafgivelse fra materialet.

I fig. 1 har det lys, der rammer overfladen 2 en begyndelsesrefleksionskomponent 5 og en række svagere komponenter, hvoraf tre er vist som elementer 6, 7 og 8. Lys, der reflekteres fra overfladen 3, forstærkes eller dæmpes ved interferens med det lys, som er reflekteret fra overfladen 2 ved en tidligere reflektion.

35

I følgende beskrivelse forudsættes det som eksempel, at der anvendes et oxid af et metallisk fotonabsorberende ma-

0

teriale, men ud fra de beskrevne principper skulle det være indlysende, at der til opnåelse af de ønskede egenskaber kan anvendes andre belægninger end oxider og andre materialer end basismetalsammensætningen.

5 I fig. 1 kan den første reflektionskoefficient (element 5) udtrykkes som følger:

(ligning 2)

$$10 \quad \text{Begyndelsesreflektionskoefficient} = (R_1)^{1/2} = \frac{1-N_O}{1+N_O}$$

hvor R_1 er reflektionsevnen ved overgang fra luft til oxid, og N_O er oxidets brydningsindeks.

15 På lignende måde kan reflektionskoefficienten for elementet 6 udtrykkes som følger:
(ligning 3)

$$\text{Reflektionskoefficient} = (R_2)^{1/2} = \frac{-N_m + N_O - jK_m}{N_m + N_O + jK_m}$$

20 hvor R_2 er reflektionsevnen ved overgang fra oxid til metal,
 N_m er metallets brydningsindeks,
 K_m er oxidets ekstinktionskoefficient,
og
j er $\sqrt{-1}$.

25 Således kan forholdet mellem reflektionskoefficienterne for komposanterne 5, 6, 7 og 8 m.v. udtrykkes som følger:

30 for 5: r_1
for 6: $r_2 (1-r_1^2)$
for 7: $r_2^2 r_1 (1-r_1^2)$
for 8: $r_2^3 r_1^2 (1-r_1^2)$

Reflektionsevnen for det styrende overfladeområde 1 kan følgelig udtrykkes således:

35

0

(ligning 4)

5

$$R_{\text{samlet}} = \left| r_1 + r_2 e^{4\pi e d/\lambda} \frac{1-r_1^2}{1-r_1 r_2} \right|^2$$

10

hvor d er tykkelsen,
 λ er bølgelængden, og
 $| \quad |$ angiver absolutte værdier.

15

Følgende udtryk:

(ligning 5)

20

$$\left| \left| r_1 \right| - \left| r_2 \frac{1-r_1^2}{1-r_1 r_2} \right| \right|^2$$

skal være mindre end den ønskede refleksionsevne ved den
mindste bølgelængde λ_{MIN} .

25

Dette kan med tilnærmelse udtrykkes ved at følgende
størrelse:

(ligning 6)

30

$$\left| \left| r_1 \right| - \left| r_2 \right| \right|^2$$

skal være mindre end den ønskede refleksionsevne ved λ_{MIN} .

35

0

Ved sådanne anvendelser, der omfatter omdannelse af solenergi til varme, bør den ønskede refleksionssevne ved den mindste bølgelængde (λ_{MIN}) være mindre end 0,05.

5

Den ønskede værdi for R_{samlet} må være så lille som mulig, og refleksionssevnen for overfladen 2 bør være næsten lig med refleksionssevnen for overfladen 3.

Kriteriet for et strålingsstyrende overfladeområde 1 for en ønsket bølgelængde kan udtrykkes ved at (ligning 7)

10

$$\left| \frac{1 - N_o}{1 + N_o} - \frac{N_m - N_o - jK_m}{N_m + N_o + jK_m} \right|^2$$

15

skal være mindre end den ønskede refleksionssevne ved den mindste bølgelængde λ_{MIN} .

20

Som det i hovedsagen fremgår af ligning 7, er kriteriet for det refleksionsstyrende overfladeområde ifølge opfindelsen, at gøre virkningen af overfladen 3's refleksionskomponenter lig med virkningen af begyndelsesrefleksionen for det indfaldende lys fra overfladen 2.

25

Tykkelsen d , dvs. element 4 i fig. 1, er af betydning på to måder. For det første indgår den i ligning 4 til at bestemme den ønskede refleksionssevne ved minimumets bølgelængde, og for det andet gør den det muligt, at forskyde bølgelængdeminimet, således som forklaret nedenfor under henvisning til fig. 6.

30

Ved sådanne forhold er det tydeligt, at målet bør være at mest mulig stråling i det ønskede bølgelængdeområde absorberes, og at al stråling af uønskede bølgelængder bliver reflekteret. Dette opnås ifølge opfindelsen ved tilvejebringelsen af et bølgelængdeselektivt refleksionsstyrende overfladeområde ved overfladen af et fotonabsorberende materiale, på en sådan måde, at følgende parametre samvirker til at formindske den lysmængde, der reflekteres fra det fotonabsorberende materiale:

35

0

refleksionsevnen fra luften til området 1,
området 1's tykkelse
området 1's brydningsindeks,
det fotonabsorberende materiales brydningsindeks,
5 det fotonabsorberende materiales ekstinktionsko-
efficient.

10

Overfladekonturen bør helst vælges så grov eller med
en sådan profil, at vinkelret på overfladen indfaldende lys
stort set skal reflekteres mere end en enkelt gang, inden
det igen forlader overfladen. Denne grove eller profilerede
overflade samvirker med det reflektionsstyrende overfladeom-
råde 1 til at tilvejebringe en absorptionsevne, som er stør-
re end og som dækker et bredere bølgelængdeområde end en
enkelt antirefleksionsbelægning på en jævn metaloverflade.

15

Således har f.eks. en antirefleksionsbelægning på en jævn me-
taloverflade en refleksionsevne R_{samlet} , som varierer i
afhængighed af bølgelængden, mens en antirefleksionsbelæg-
ning på en opruet eller profileret overflade, hvor lyset
tilbagekastes to gange inden det vender tilbage, har en re-
fleksionsevne R_{samlet}^2 , som er mindre end den nævnte værdi
20 R_{samlet} .

20

Det reflektionsstyrende område ifølge opfindelsen
kan sættes i kontrast til såkaldte passiverende belægninger,
idet disses hovedopgave er, at tilvejebringe en kemisk be-
skyttelse, hvorfor dette bliver afgørende for valget af ma-
25 teriale.

25

30

Fig. 2 og 3 viser mikrofotografier af wolfram-over-
flader med stigende absorptionsevne. Den i fig. 2 viste
knudrede overflade har "bjerger" (heraf den engelske beteg-
nelse "hillock surface") og "dale", og den i fig. 3
viste overflade er en såkaldt dendritisk overflade. Begge
disse overflader kan frembringes ved hjælp af kendte på-
dampningsmetoder. Den knudrede struktur er meget tyndere
end den dendritiske, og derfor billigere. Forstørrelsesgra-
den er afmærket på de to mikrofotografier. Det strålings-
35 styrende overfladeområde ifølge opfindelsen medfører, når det

0

fremstilles i tilslutning til sådanne overflader som vist i fig. 2 og 3 og en ikke vist plan overflade, en udtalt formindskelse af den samlede refleksionsevne for en bestemt bølgelængde, således som denne kan vælges i overensstemmelse med de ovenfor anførte.

5

Dette fremgår af de tre kurver i fig. 4, der viser den samlede refleksionskoefficient for vinkelret indfaldende lys som funktion af bølgelængden i μm . Den stregtegnede kurve gælder for plant wolfram materiale, den punkt-
10 -stregtegnede kurve gælder for det i fig. 2 viste materiale med bjerge og dale, og den fuldt optrukne kurve gælder for det i fig. 3 viste dendritiske materiale. Det skulle fremgå, at der ved hjælp af det strålingsstyrende overfladeområde ifølge opfindelsen fremkommer et absorptionsmaksimum i området omkring $0,62 \mu\text{m}$. Denne bølgelængde er inden
15 for teknikken anerkendt som liggende ved eller tæt ved solens udstrålingsmaksimum.

Af den logaritmiske skala i fig. 4 fremgår det, at det dendritiske materiale som vist i fig. 3 absorberer
20 99,94% af det indfaldende lys ved $0,55 \mu\text{m}$, når det er udstyret med det strålingsstyrende overfladeområde ifølge opfindelsen.

Fig. 5 viser virkningen af opfindelsen ved forskellige indfaldsvinkler for lys, der rettes imod en dendritisk overflade.
25

Kurverne i fig. 5 viser den samlede refleksionskoefficient som funktion af bølgelængden i nanometer for lysindfaldsvinkler på 0° , 20° , 40° , 60° og 80° . I hvert enkelt tilfælde optræder absorptionsmaksimumet ved omtrent
30 den samme bølgelængde.

Ifølge opfindelsen tilvejebringes det i fig. 1 viste refleksionsstyrende overfladeområde 1 ved at område 1's materiale, som er blevet formet efter det fotonabsorberende materiales overfladekontur, bibringes de ønskede parametre, nemlig: refleksionskoefficienten for overfladen 2 af område 1's materiale er omtrent lig med reflek-
35

0

sionskoefficienten for grænsefladen 3 mellem det fotonabsorberende materiale og område 1. Disse reflektionskoefficienter afhænger af brydningsindeks for materialet i området 1, samt det fotonabsorberende materials brydningsindeks og ekstinktionskoefficient. Disse parametre er veletablerede inden for teknikken, og kan findes i de fleste standardhåndbøger. I tabel 1 er der imidlertid angivet en række specifikke værdier for ligningerne 2-7 ved anvendelse af materialet WO_3 som strålingsstyrende overfladeområde på dendritisk W-materiale som vist i fig. 3.

10

Tabel 1

15

	W	WO_3	W - WO_3
n	3,43	2,26	---
k	2,96	0,0	---
$ r_1 $	---	---	0,386
$ r_2 $	---	---	0,496
$ r_1 - r_2 ^2$	---	---	0,012

20

Fremstillingen af det strålingsstyrende område 1 sker fortrinsvis ved processer, hvor der frembringes kemiske forbindelser af det fotonabsorberende materiale. I sådanne processer udnyttes det fotonabsorberende materiale som en komponent, og der opbygges en kontur, der er lig med overfladens, og disse processer er i almindelighed lette at styre med henblik på opnåelse af det ønskede tykkelsesområde for det styrende overfladeområde. Som eksempel på sådanne processer kan nævnes anodisering eller oxidation, nitrering og carbonisering. En proces, som er særlig nem at styre, er anodiseringen, ved hvilken det fotonabsorberende materiale samvirker med det dannede strålingsstyrende overfladeområde, således at de ovenfor angivne

35

kriterier for opfindelsen opfyldes. Ved denne teknik dannes ofte et oxid, som begrænser strømtætheden, så at områdets tykkelse nøje afhænger af spændingen. Metaller, som danner oxider, der kan anvendes med opfindelsen, er W, Mo, Hf, V, Ta og Nb.

For at gøre det lettere at udøve opfindelsen angiver tabel 2 tykkelsen α som vist i fig. 1 sammen med de hertil svarende anodiseringsspændinger for materialet WO_3 på W.

Tabel 2

	Spænding i volt	Tykkelse i μm
15	20	0,035
	25	0,045
	30	0,055
	35	0,065
20	40	0,075

Nedenfor følger prøveresultaterne for et specielt udførelseseksempel, der viser opfindelsens udtalte fordele.

En wolframoverflade med bjerge og dale som vist i fig. 2 blev underkastet anodisk oxidation i et phosphorsyrebad under en spænding på 30 volt. Ved denne proces standses den anodiske reaktion af WO_3 -området ved en bestemt tykkelse, der afhænger af den påtrykte spænding. Forholdet mellem på den ene side absorptionsevnen for indfaldende stråling og på den anden side hemisfærisk emissionsevne - med andre ord α/ϵ for denne overflade ved $150^\circ C$ er 3,9. I nedenstående tabel 3 sammenlignes virkningsgraden for denne overflade, som beregnet ifølge ligning 1, med virkningsgraden for et standard-absorptionslegeme (sort legeme) ved varierende temperatur.

0

Tabel 3

T	Virkningsgrad i %		Genudstråling i watt/cm ²	
	Wolfram	Standardabs.- legeme	Wolfram	Standardabs.- legeme
5				
	50°C	80%	32%	0,015 0,063
	75°C	75%	12%	0,020 0,083
	100°C	68%	0	0,027 0,1125
	150°C	51%	0	0,044 >0,1
10	200°C	26%	0	0,063 >0,1

Det fremgår af tabel 3, at der for temperaturer op til 150°C opnås virkningsgrader over 50%.

En væsentlig fordel består i, at opfindelsen nu muliggør et nyt fotonabsorberende materiale, idet fordelene ved anti-refleksionsbelægninger nu kan meddeles substrater, hvis fotonabsorberende egenskaber skrives sig fra overfladeuregelmæssigheder.

For de fleste anvendelser ved omdannelse af solenergi er det ønskeligt, at det fotonabsorberende materiale absorberer mere end 90% af solspektret. Hverken jævne metaloverflader, opruede metaloverflader eller enkle anti-refleksionsbelægninger kan give sådanne resultater. Kombinationen af det refleksionsstyrende overfladeområde ifølge opfindelsen med visse typer af profilerede eller grove metaloverflader, f.eks. wolfram, kan imidlertid give en lav refleksionsevne over et bredt spektralområde. Profilerede eller grove overflader, ved hvilke vinkelret indfaldende lys reflekteres flere gange fra det refleksionsstyrende overfladeområdes overflade, har vist sig at medføre den ønskede absorptionsevne for solspektret. Absorptionsevnen for anti-refleksionsbelægninger på jævne metaloverflader dækker derimod kun en lille del af solspektret.

35

0

P a t e n t k r a v .

1. Fototermisk absorberingselement med formindsket refleksionsevne for et valgt bølgelængdebånd, hvilket absorberingselement omfatter et fotonabsorberende legeme
5 med en sådan overfladestruktur, fortrinsvis knudret ("hillock") eller dendritisk struktur, at indfaldende lys reflekteres flere gange, k e n d e t e g n e t ved et refleksionsstyrende område (1) på overfladestrukturen til refleksionsdæmpning af lyset inden for det valgte bølgelængdeområde, idet det refleksionsstyrende område (1)
10 har et brydningsindeks som sammen med brydningsindeks og ekstinktionskoefficienten for det fotonabsorberende legeme medfører hovedsageligt ens værdier for refleksionsevnen for det refleksionsstyrende område (1) og refleksionsevnen mellem det fotonabsorbrende legeme og det refleksionsstyrende område (1).

2. Element ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at variationen i forskellen mellem den første og anden refleksionsevne er omtrent 0,05.

20 3. Element ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det fotonabsorberende legeme består af wolfram, og at det refleksionsstyrende overfladeområde (1) består af wolframoxid.

25 4. Element ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det refleksionsstyrende overfladeområde (1) består af anodisk oxideret wolframoxid.

Fig. 1

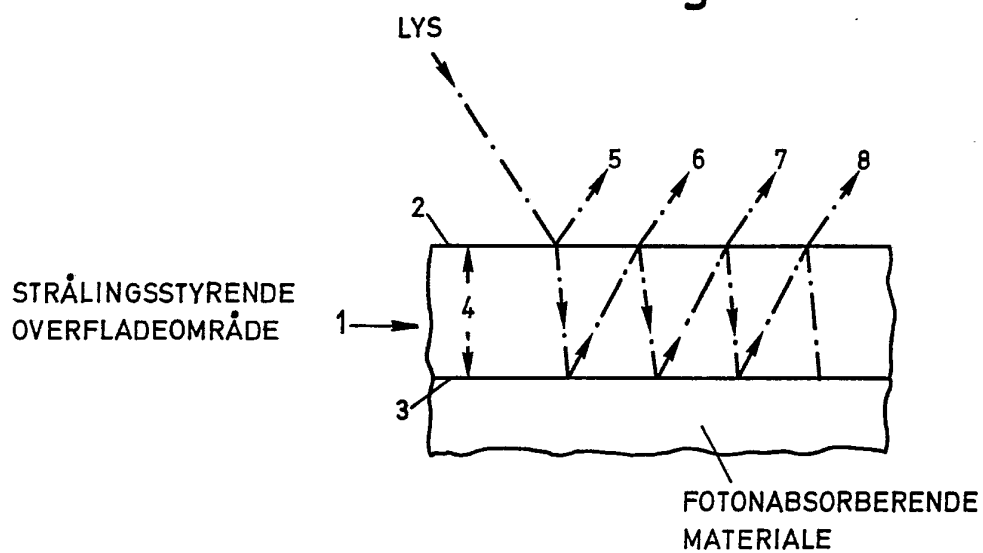


Fig. 6

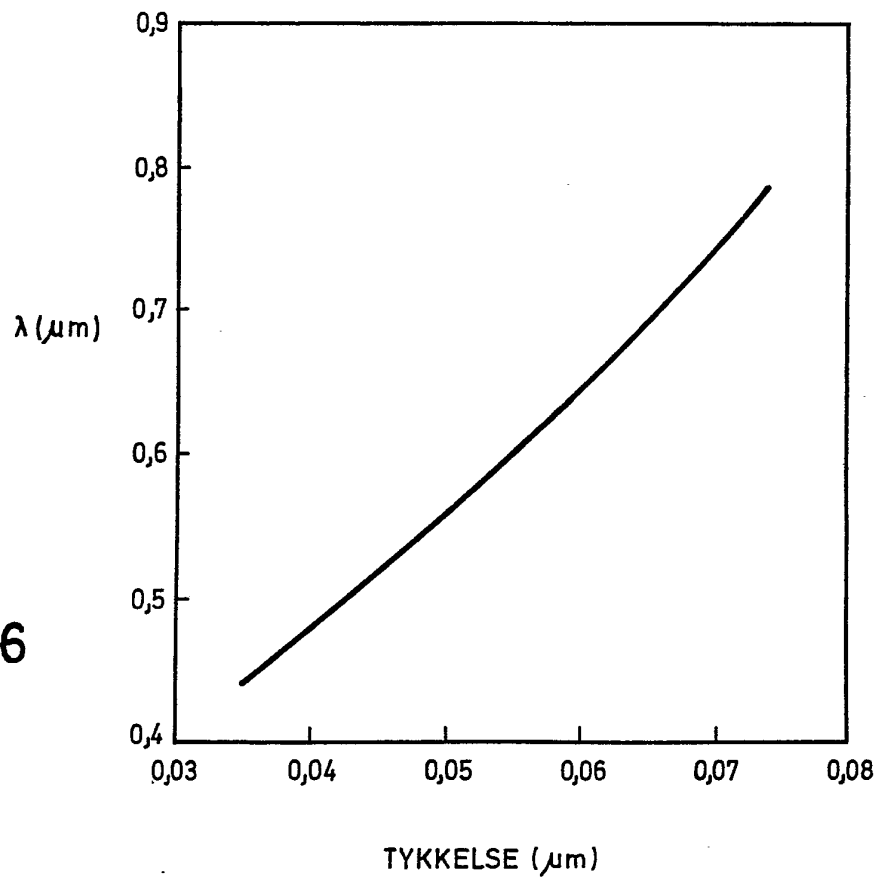


FIG. 2

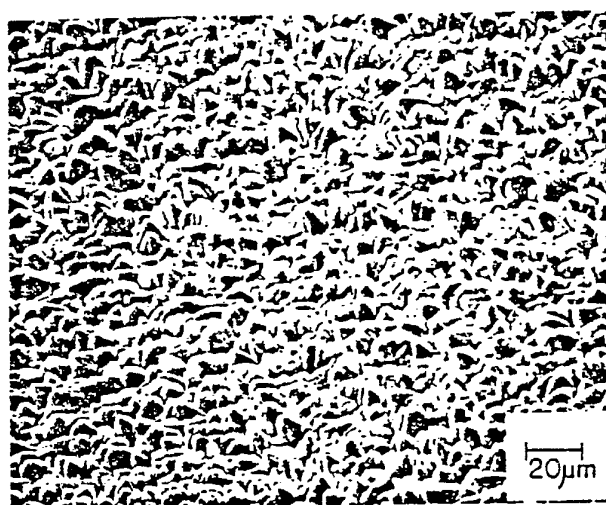
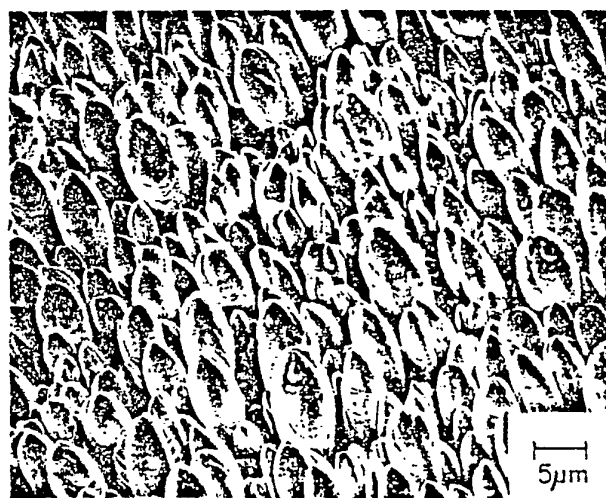
*KNUDRET WOLFRAM*

FIG. 3

*DENDRITISK WOLFRAM*

SAMLET
REFLEKSIONS-
KOEFFICIENT



Fig.4

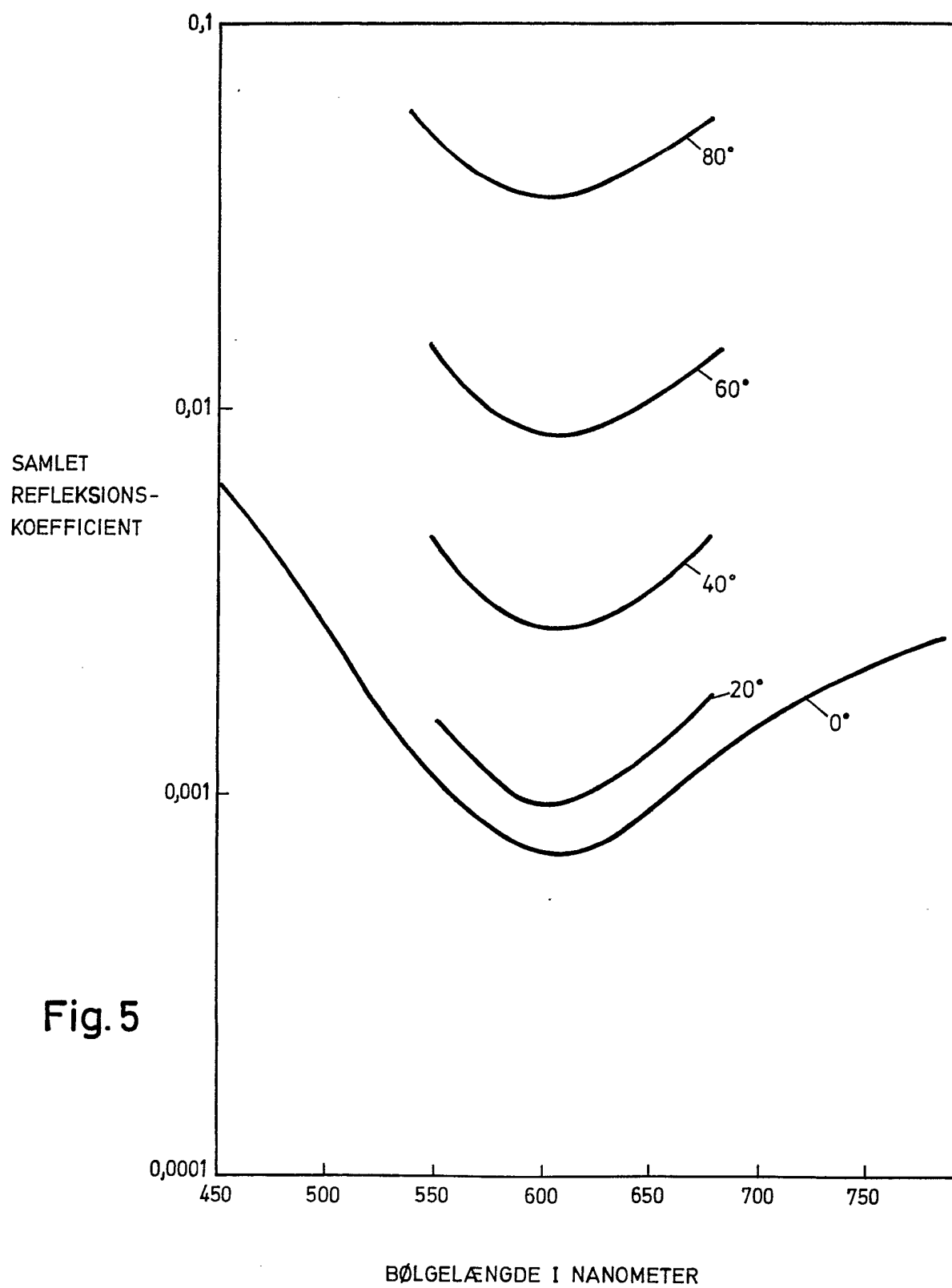


Fig. 5