



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. BOX 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 224281/234458
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460392-I

SMR/112 - 1

IV^e SEMINAIRE SUR L'ENERGIE SOLAIRE

(10 - 21 septembre 1984)

RAYONNEMENT ET SURFACES

A. DONNADIEU
Laboratoire de Spectroscopie II
Université des Sciences et
Techniques du Languedoc
Place E. Bataillon
34060 Montpellier
France

RAYONNEMENT ET SURFACES

A. DONNADIEU

Laboratoire de Spectroscopie II
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place E. Bataillon
34060 MONTPELLIER FRANCE

Introduction

Chaque objet qui nous entoure échange de l'énergie avec son environnement. S'il donne plus qu'il ne reçoit alors sa température décroît. Le transfert d'énergie peut s'effectuer par trois mécanismes: conduction, convection ou rayonnement. Les deux premiers sont souvent dominants lors des transferts à basse température, le transfert d'énergie par rayonnement croît, quant à lui, rapidement avec la température et est dominant au dessus de 100°C .

Le sujet de cet exposé est de montrer quelles doivent être les propriétés radiatives d'une surface pour une utilisation efficace lors des transferts d'énergie. Les propriétés radiatives concernées sont la transmission, la réflexion, l'absorption et l'émission. En général chaque propriété est dépendante de la longueur d'onde. Habituellement le rendement énergétique requiert des surfaces dont les propriétés sont qualitativement différentes dans différents domaines de longueur d'onde, on dit que ces surfaces présentent une "Sélectivité Spectrale".

Nous allons brièvement considérer la dépendance spectrale des rayonnements solaires et terrestres et aussi traiter la sensibilité spectrale de l'œil humain ainsi que le rendement photosynthétique. En règle générale, chacune des propriétés radiatives est telle que l'énergie est émise ou reçue seulement dans un intervalle limité de longueurs d'onde.

À partir de ces considérations de base nous allons définir un nombre de cas spécifiques de surfaces spectralement sélectives :

- 1°- Surfaces pour la conversion de l'énergie solaire en chaleur : surfaces présentant une forte absorption entre $0,3$ et $3\mu\text{m}$ et une forte réflectivité aux grandes longueurs d'onde.
- 2°- Surfaces pour l'amélioration du rendement lumineux par l'émission sélective de rayonnement visible.
- 3°- Surfaces pour le refroidissement spontané à une température inférieure à la température ambiante : surfaces à émission sélective dans l'IR.
- 4°- Surfaces pour le contrôle du transfert de ^{l'énergie par} rayonnement au travers des fenêtres ou pour utilisation comme électrodes transparentes : surfaces transparentes, dans le visible ^{ou pour la partie solaire} et réfléchissantes pour les grandes longueurs d'onde.
- 5°- Surfaces à propriétés radiatives réversiblement variables en fonction de besoins dynamiques de contrôle de rayonnement.
- 6°- Absorption spectralement sélective des feuilles vertes des plantes.

I. Propriétés Radiatives de notre "Environnement"

Nous allons ici passer rapidement sur les résultats connus concernant les rayonnements solaires et du corps noir, les propriétés spécifiques de l'atmosphère ainsi que celles de l'œil humain et des plantes vertes. La figure 1 représente les courbes relatives. Notons que l'échelle des abscisses est une échelle logarithmique, ce qui fait apparaître une certaine symétrie dans certaines courbes (en cloche).

La figure 1.a représente le rayonnement du corps noir, à quatre températures différentes. Le spectre de rayonnement obéit à la loi de **PLANCK**. La puissance totale émise croît rapidement avec la température et est proportionnelle à T^4 . Observons le déplacement du maximum vers les faibles longueurs d'onde lorsque la température augmente (loi de **WIEN**). Pour le corps noir à température ambiante, le rayonnement émis est maximum à $10\mu\text{m}$ et ne commence qu'à $3\mu\text{m}$ environ.

Pour un corps réel, le rayonnement émis sera différent

de celui du corps noir, il correspondra à celui-ci multiplié par un facteur numérique "l'émissivité".

La figure 1.b montre le spectre du soleil hors atmosphère (corps noir à 6000°C). La surface sous la courbe correspond à 1350 W/m^2 environ (connue comme la constante solaire). Nous observons que le spectre solaire est limité sensiblement entre $0,25$ et $3\mu\text{m}$.

La figure 1.c représente l'absorption atmosphérique. Un ^{important} nombre de bandes d'absorption (forte) apparaît. Les bandes sont causées par l'absorption moléculaire de la vapeur d'eau, CO_2 ^{avec peu d'importance} et O_3 .

Il est évident que l'importance de ces absorptions dépendra des conditions climatiques, le spectre donné ici correspond à un temps clair. On voit que la plus grande partie du rayonnement solaire est transmise (une queue d'absorption dans l'UV, et des bandes d'absorption pour des radiations $> 0,7\mu\text{m}$). Toutefois il existe un intervalle compris entre 8 et $13\mu\text{m}$ pour lequel l'absorption est faible. Cet intervalle coïncide avec le maximum du spectre d'émission du corps noir à température normale. Dans le rayonnement thermique qui quitte la surface d'un corps exposé à un ciel clair peut être transmis en dehors de l'atmosphère. Ceci cause une perte d'énergie du corps donc sa température décroît spontanément.

La figure 1.d présente deux contraintes biologiques qui ont d'une grande importance pour des considérations de rendement énergétique. La courbe en trait continu représente la sensibilité spectrale relative de l'œil humain (dans un état adapté à la lumière) pour laquelle la rétine enregistre la lumière de λ comprise entre $0,4$ et $0,7\mu\text{m}$. La sensibilité est déplacée de $0,05\mu\text{m}$ vers les courtes longueurs d'onde si l'œil est adapté à l'obscurité.

La courbe en pointillés indique un rendement relatif typique ^(photosynthèse) pour une plante verte.

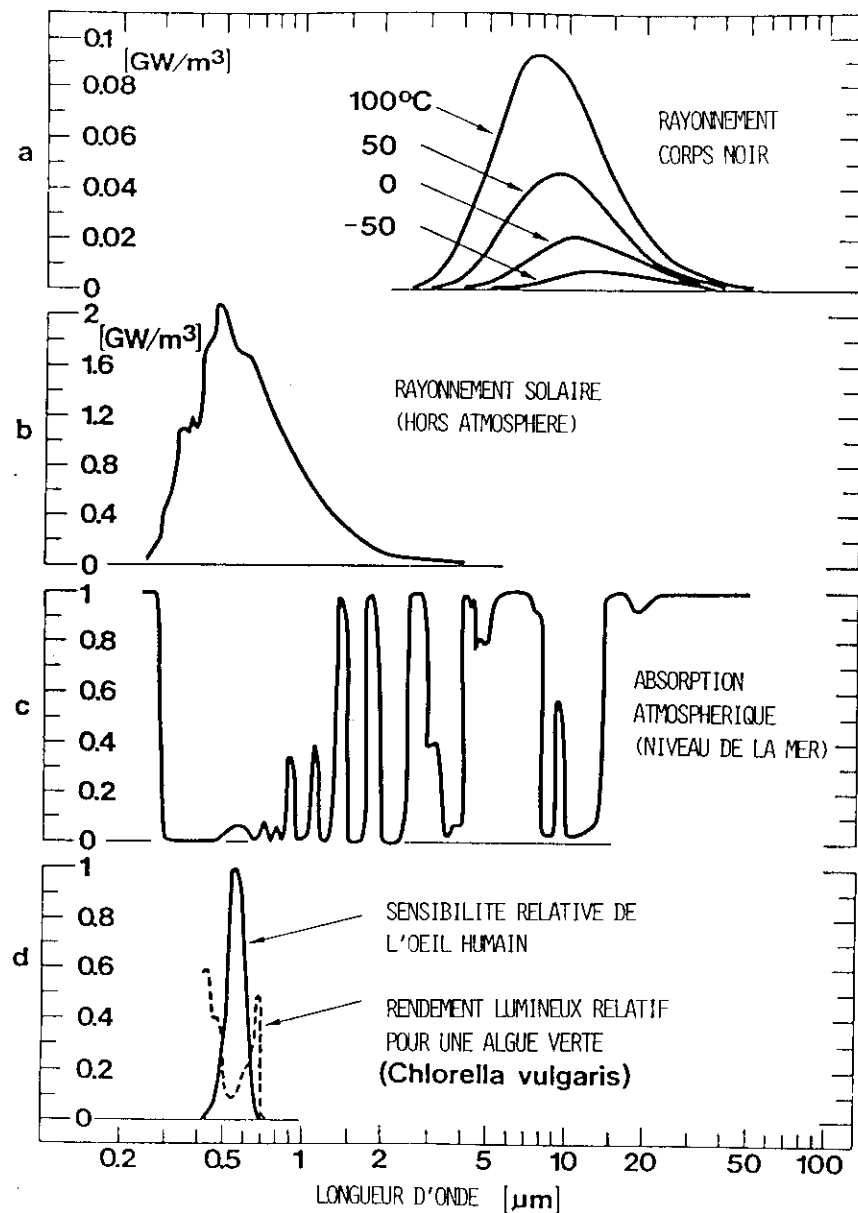


Fig 1

pour la vision et pour la photosynthèse; Or une part ^{de plus} importante de l'énergie solaire ($\approx 45\%$) provient de λ plus grande que $0,7 \mu\text{m}$.

Nous devons nous souvenir de deux relations principales reliant les propriétés radiatives des surfaces pour considérer les rendements énergétiques

$$\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1 \quad (1)$$

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \quad (\text{loi de Kirchhoff}) \quad (2)$$

où α , ρ et τ représentent l'absorptivité, la réflectivité et la transmittivité monochromatique de la surface (ou fraction de l'énergie absorbée, réfléchie ou transmise par la surface); $\varepsilon(\lambda)$ représente l'émissivité monochromatique.

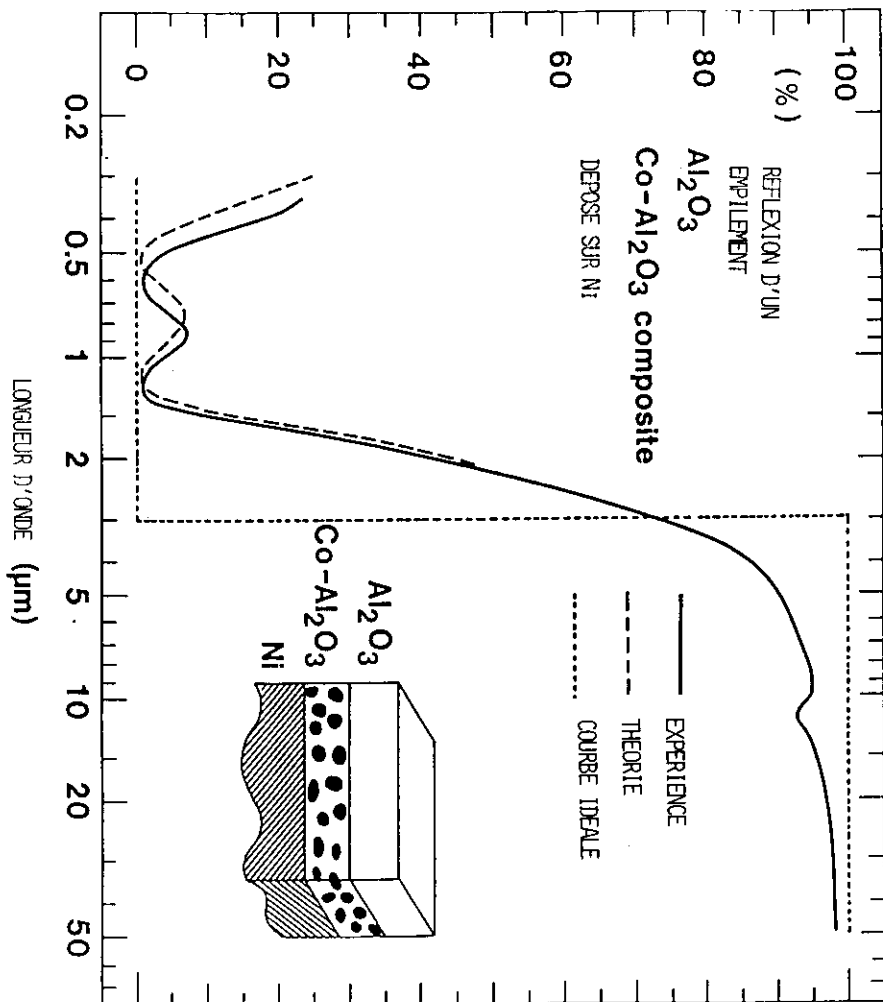
Nous allons dans la suite passer rapidement sur chaque cas de surfaces spectralement sélectives que l'on peut rencontrer pour une application donnée.

II. Surfaces Sélectives

1° Surface pour la conversion de l'énergie solaire en chaleur

Une surface idéale, à température ambiante, devrait présenter une absorptivité égale à 1 entre $0,3$ et $3 \mu\text{m}$ et une émissivité nulle entre 3 et $100 \mu\text{m}$. Les équations (1) et (2) nécessitent pour une surface opaque que la réflectivité idéale soit égale à zéro pour $\lambda < 3 \mu\text{m}$ et égale à 1 pour $\lambda > 3 \mu\text{m}$ (courbe en pointillés sur la fig. 2).

Durant les dernières décades beaucoup de chercheurs ont travaillé pour trouver les matériaux ou les systèmes qui permettraient d'obtenir des profils de réflectivité les plus proches possibles de la courbe idéale. Plusieurs solutions



ont été proposés : matériau massif (HfC) - rugosité de surface (W dendritique) - dépôt d'un semiconducteur sur support métallique (Si sur Ag) - multicouche sur métal (effets d'interférences) - cermet (composé de métal et diélectrique).

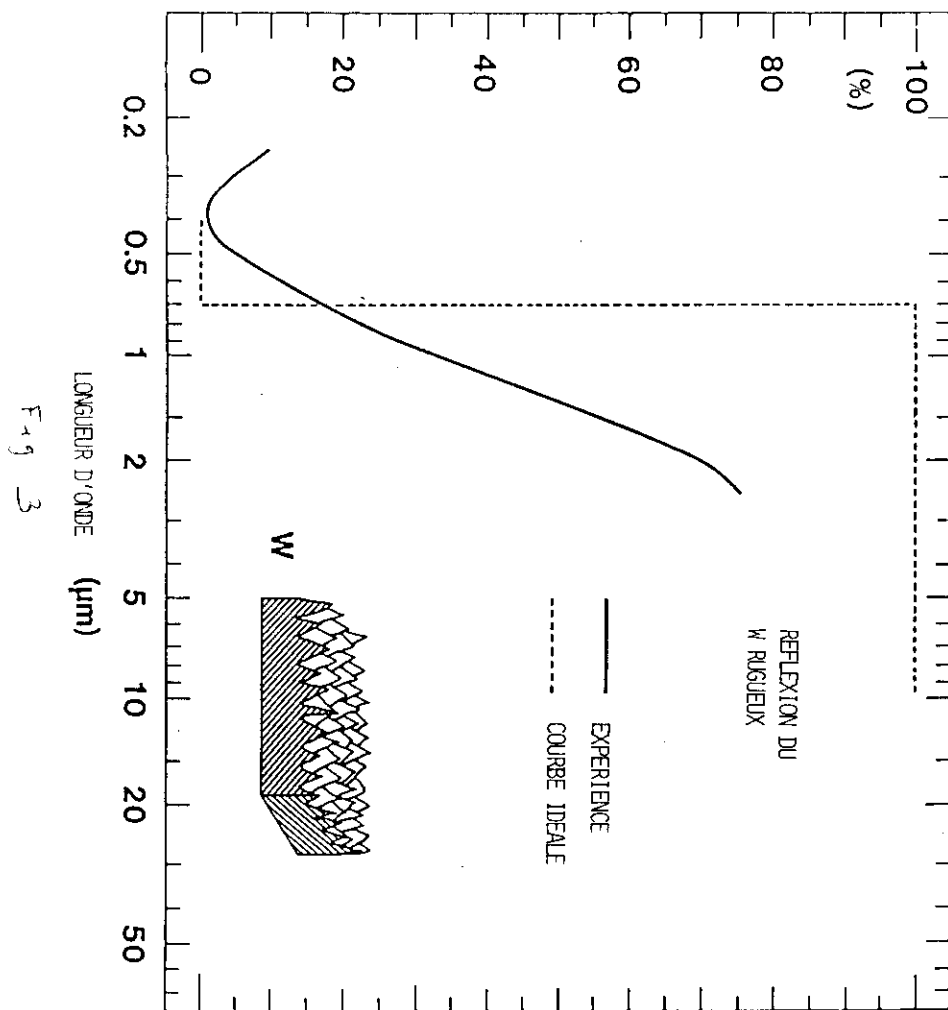
La fig. 2 indique un spectre pour un dépôt d'un composite (Co-Al₂O₃) sur Ni. La couche superficielle de Al₂O₃ est une couche antireflet. Pour un tel empiement, l'absorptivité totale est $\approx 95\%$ son émissivité totale à 100°C est $\approx 10\%$.

Comme matériau industriellement utilisé comme "absorbant sélectif", citons le "chrome noir" qui est un complexe composé de chrome dans l'oxyde de chrome. Beaucoup d'autres systèmes ont été étudiés ; la littérature est importante concernant cette espèce de surfaces sélectives.

2° Surfaces pour l'émission efficace de lumière visible

Il faut considérer des surfaces chauffées à une température telle que le rayonnement émis recouvre le domaine visible. Pour rendre la production de lumière visible efficace, il faut que l'émissivité soit grande seulement dans ce domaine et très basse pour des longueurs d'onde supérieures. La fig. 1, les relations (1) et (2) nous indiquent que idéalement la réflectivité d'une telle surface devrait être nulle pour $0,4 < \lambda < 0,7 \mu m$ et égale à 1 pour $\lambda > 0,7 \mu m$ à la température considérée. Ce profil spectral idéal est représenté par la figure 3 (courbe en pointillés).

Une émission efficace de lumière par une surface matérielle solide est d'une grande importance en particulier pour les lampes à incandescence. [Le rendement d'une lampe de 100 W est seulement de 7% en ce qui concerne la lumière visible émise. 80% est émise en IR et 13% perdue en conduction].



Un filament de W dans une lampe normale montre une ^{large & visible} légère sélectivité spectrale avec une émission de 4500° à la température de fonctionnement. Il est évident qu'il est possible de multiplier par deux son émission dans ce domaine spectral. On pourrait penser pouvoir utiliser toutes les méthodes citées dans le cas des couches sélectives pour la conversion thermique. Cependant il ne faut pas oublier que les surfaces absorbant l'énergie solaire sont appelées à travailler à quelques centaines de $^\circ$ C, alors que les matériaux pour l'émission de lumière visible doivent être maintenus à $\approx 2000^\circ$ C pendant de longs moments, de qui limite les possibilités d'amélioration de l'émission de lumière visible.

Les dernières années quelques progrès ont été annoncés par le traitement en permanence de la surface de tungstène émettrice, celle-ci étant continuellement rendue rugueuse par bombardement ionique (érosion) (fig. 3). Les cavités agissent comme un corps noir émetteur de rayonnement de courte longueur d'onde, donc de lumière visible. Pour les grands λ , la surface semble la même qu'une surface non rugueuse, l'émission n'est pas affectée par la rugosité (distance entre rugosité $\approx 0,1 \mu\text{m}$).

3° Surfaces pour refroidissement radiatif à basses températures par émission sélective d'I.R.

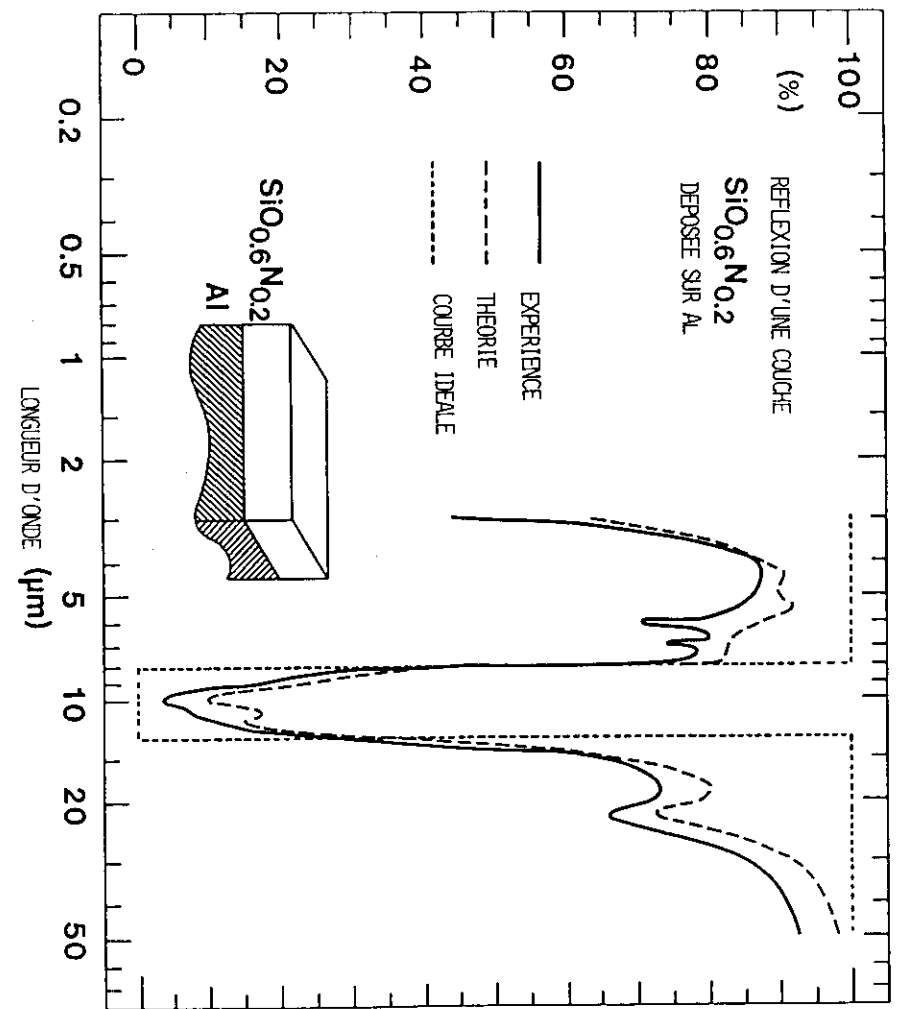
Sur le spectre d'absorption de la couche atmosphérique (fig. 1) il apparaît clairement un intervalle entre 8 et $13 \mu\text{m}$ de faible absorption. Cet intervalle est appelé "Fenêtre Atmosphérique". Il est situé entre une zone de forte absorption centrée à $6,3 \mu\text{m}$, due aux vibrations des molécules d'eau et une autre zone de forte absorption centrée à $15 \mu\text{m}$ et due aux vibrations des molécules de CO_2 . Une faible absorption à $3,6 \mu\text{m}$ est due à l'ozone. Au delà de $20 \mu\text{m}$

c'est la rotation des molécules d'eau qui sont responsables de l'absorption.

Cloudier, à présent, ^{un corps} exposé à un ciel clair de nuit. Le rayonnement qui quitte la surface, celle-ci étant à température ambiante, peut ne pas être compensé par un rayonnement venant de l'atmosphère. Cette non-compensation, donc la capacité de refroidissement, est importante si l'émissivité de la surface est voisine de 1 entre 8 et 13 μm . Par conséquent, la température du corps diminue. Le rayonnement atmosphérique extérieur à la "fenêtre" est un rayonnement de corps noir donc tend à maintenir la surface à la température ambiante. Toutefois ce retour à la T° ambiante peut être évité si la surface a une faible absorptivité pour des longueurs d'ondes $\lambda < 8 \mu\text{m}$ et $\lambda > 13 \mu\text{m}$.

D'après les équations (1) et (2), le profil idéal, pour un corps opaque, de la réflexion et celui représenté en pointillés sur la figure 4 : nulle entre 8 et 13 μm , unité en dehors. Le calcul théorique indique que la puissance de refroidissement d'une surface idéale peut atteindre 100 W/m^2 à partir de la température ambiante. Quand la température de la surface diminue, sa puissance de refroidissement diminue. Si on ne considère que les échanges de rayonnements, la différence de température maximale que l'on peut atteindre avec une ~~surface~~ ^{surface} idéale est de 60°C, alors qu'une surface noire ne permet d'atteindre qu'une différence de 25°C. Ces résultats semblent fantastiques et ne peuvent être pris que comme indications. En pratique ils ne peuvent être atteints car ils sont limités par les échanges non-radiatifs de chaleur (convection, conduction). La limitation peut être très prononcée et, par exemple, une surface noire non protégée placée dans l'air ne peut atteindre des différences de température de 6 à 9°C.

Le phénomène de refroidissement par rayonnement a plusieurs "applications" ou "conséquences" pratiques; nous en citons trois



- gel matinal pouvant causer des dégradations végétales
- gel sur les pare-brises de voiture
- formation de glace dans des bassins (au dessus de 0°C): utilisé depuis plusieurs siècles en IRAN pour le dessalement de l'eau.

de la couverture par une surface protégée par une feuille transparente à l'IR peut permettre d'atténuer les différences de température de 20°C avec une puissance de refroidissement de 30 W/m^2 . Ce résultat indique que le refroidissement par échange radiatif peut être développé pour des applications pratiques (stockage de vaccins ou d'aliments). Un exemple de matériau sélectif est donné dans la figure 4.

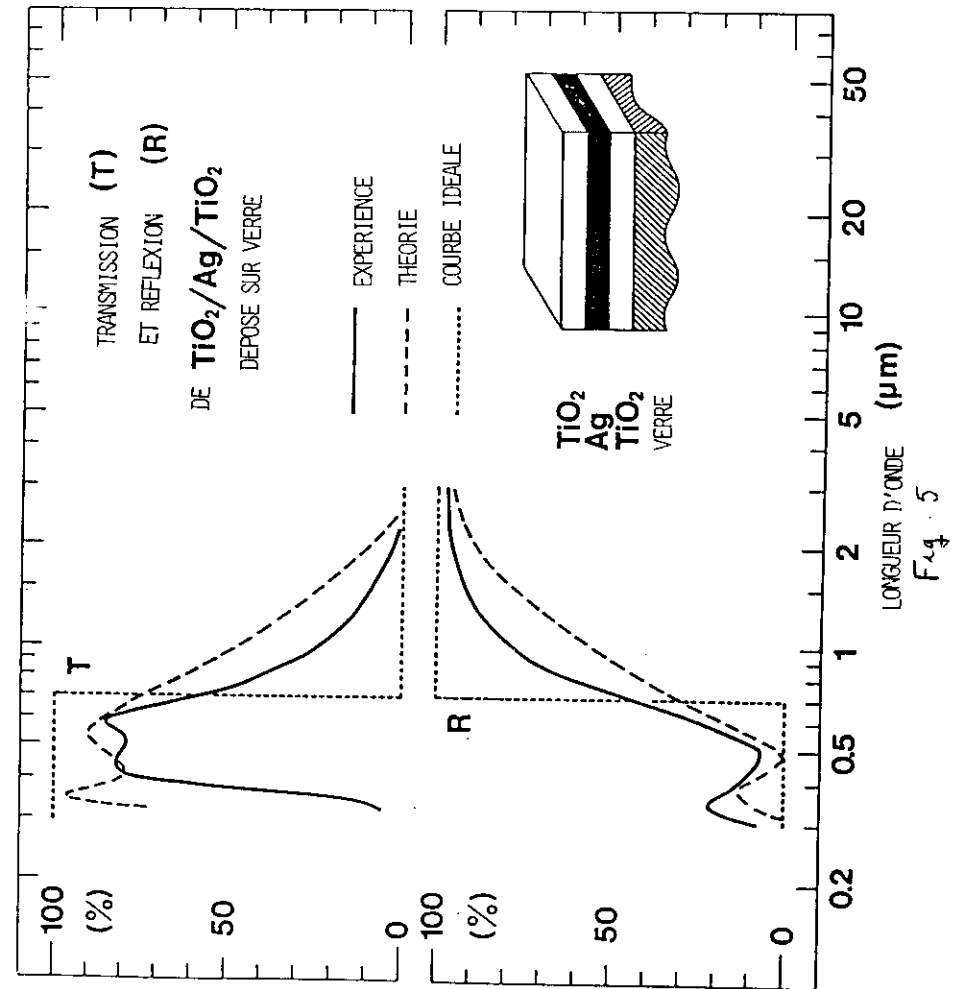
4° Surfaces transparentes réfléchissantes d'IR

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés aux surfaces opaques. Considérons maintenant une autre famille de surfaces, celles qui sont transparentes aux courtes longueurs d'onde, et réfléchissantes pour les grandes. La réflexion aux grandes longueurs d'onde est accompagnée de conduction électrique.

En regard de la conservation de l'énergie dans les climats chauds ou froids, ces surfaces spectralement sélectives sont d'un grand intérêt. Nous allons considérer séparément deux types de surfaces transparentes réfléchissantes d'IR.

4-a : Surfaces transparentes pour le visible et réfléchissantes d'IR

Dans un climat chaud il est fréquent que l'énergie solaire qui entre par les fenêtres cause une trop importante élévation de température : donc il y a un besoin de rafraichissement pour l'obtention d'une ambiance intérieure confortable. L'air conditionné conventionnel utilise une quantité importante d'énergie électrique. Une partie de cette énergie pourrait être économisée par l'usage de fenêtres recouvertes d'une couche dite "de contrôle solaire".



A partir de la fig 1, on constate qu'une surface qui (3) serait transparente entre $0,4$ et $0,7 \mu\text{m}$ et réfléchissante entre $0,7$ et $3 \mu\text{m}$ laisserait passer la partie visible du spectre solaire et arrêterait la partie I.R. Le spectre idéal de réflexion et transmission d'une telle surface est représenté en pointillés sur la figure 5. Une telle surface abaisserait de 50% le chauffage dû au soleil sans perte de transmission de lumière visible.

Une autre application d'une telle surface serait l'amélioration du rendement d'une ampoule électrique ordinaire. Le recouvrement de l'ampoule par une couche d'un matériau présentant les caractéristiques précédentes, réfléchirait les radiations I.R. vers le filament créant ainsi une baisse de puissance électrique nécessaire.

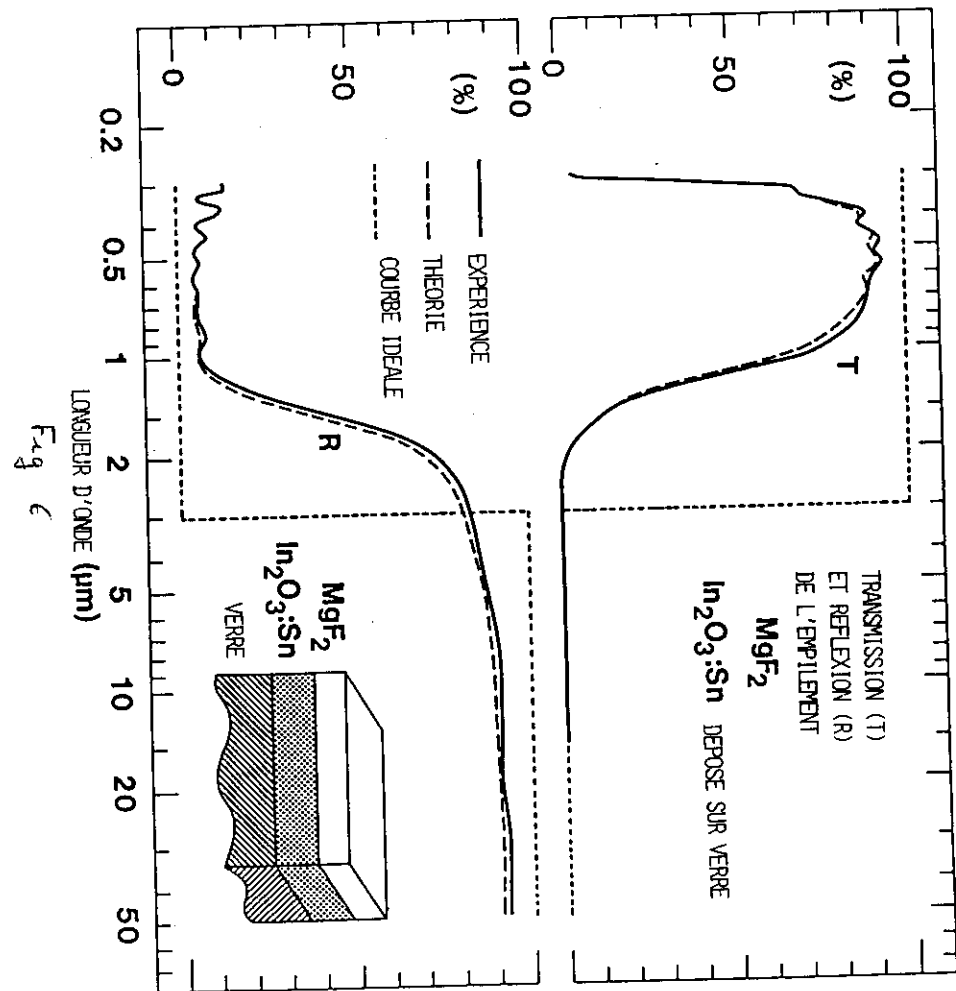
La méthode la plus pratique pour obtenir de telles surfaces est le recouvrement par des couches fines métalliques (Cu, Ag, Au) d'épaisseur inférieure à $50 \mu\text{m}$. Les couches ne doivent pas être trop minces car alors elles seraient formées de cristaux séparés qui donneraient une composition de "composites" et formeraient une couche absorbante sélective.

L'exemple fourni en fig 5 est un empilement de trois couches, de TiO_2 et Ag, de 18 nm d'épaisseur chacune. La transmission dans le visible est voisine de 80%.

Des fenêtres "Contrôle Solaire" de grandes surfaces obtenues par dépôt de couches diélectrique-métal-diélectriques sont préparées actuellement de manière industrielle. Le diélectrique peut être des oxydes de bismuth, titane, étain etc et le métal le cuivre ou l'argent.

Une surface transparente pour tout le spectre solaire et réfléchissante d'I.R. dans l'infrarouge lointain

Dans les climats froids il y a des pertes importantes d'énergie par les fenêtres. Une part importante de ces pertes est due au rayonnement thermique de l'environnement ambiant. Une diminution de ces pertes pour



être obtenue par utilisation de surfaces transparentes entre 0,3 et 3 μm et réfléchissantes au delà. La fig 6 représente en schéma le profil idéal de réflexion et transmission d'une telle surface.

Les matériaux les plus fréquemment utilisés pour ce genre de surfaces sélectives sont les oxydes d'étain dopés fluor ou antimoine ou les oxydes d'indium dopés étain (fig 6). Le seuil localisé, sur l'exemple fourni, vers 1,5 μm , peut être déplacé vers la valeur idéale de 3 μm par variation de la quantité de dopant.

5° Surfaces à transmission solaire variable

Les surfaces transparentes et réfléchissantes d'IR traitées précédemment ont une limite fondamentale dans leurs propriétés. Elles ne sont pas ajustables, à la demande, au chauffage ou seulement à l'éclairage suivant la partie de la journée ou suivant les saisons. Par exemple, une couche à faible émissivité thermique convient durant l'hiver dans une région de moyenne latitude et cause de surchauffe durant l'été.

Il est évident que une "SMART WINDOW" devrait présenter des propriétés radiatives qui puissent changer automatiquement de manière que tout le spectre solaire ou seulement sa partie visible soit transmise.

Les surfaces envisagées sont de différents sorts :

- Surfaces photochromiques : les propriétés changent en fonction de l'irradiation. Ces surfaces sont les connues et utilisées en lunetterie. Elles présentent des variations de transmission pour la lumière visible.

- Surfaces thermochromiques : les propriétés changent avec la température : ces surfaces n'ont reçu aucune application en liaison avec la conservation ou la transformation de l'énergie.

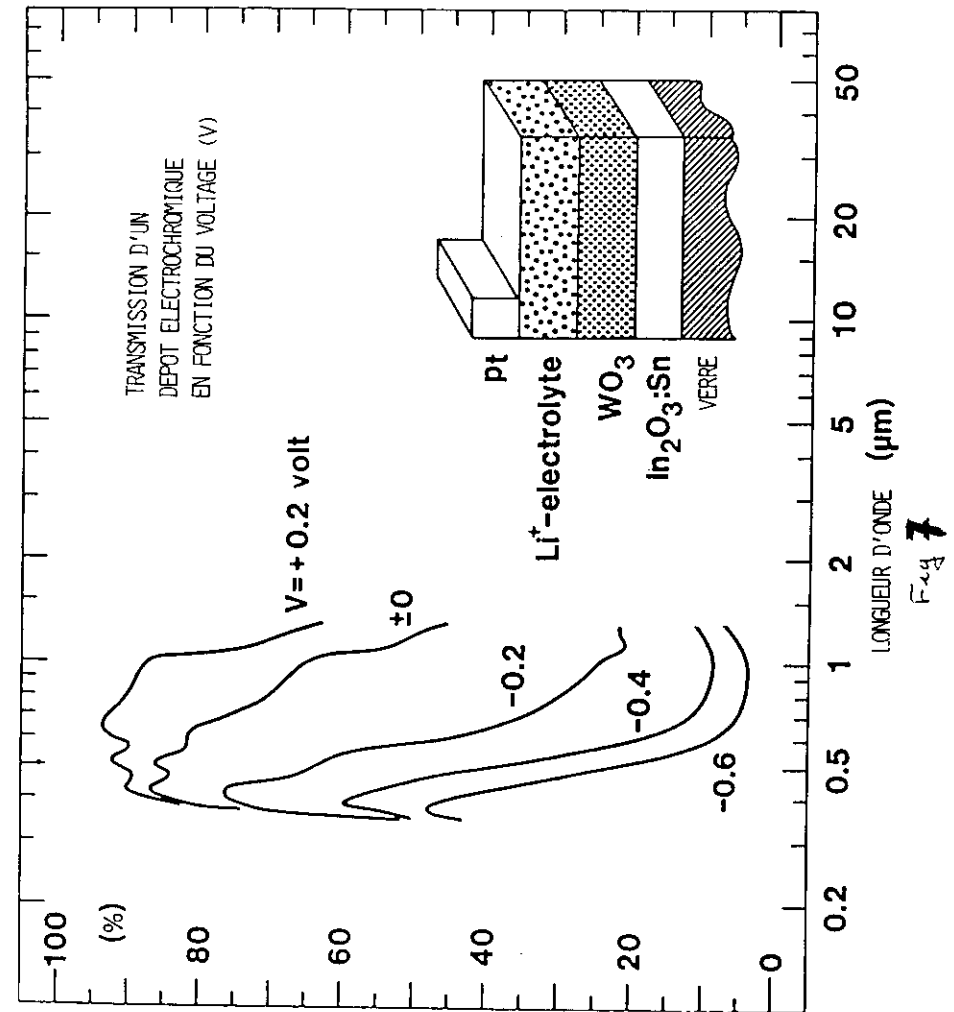


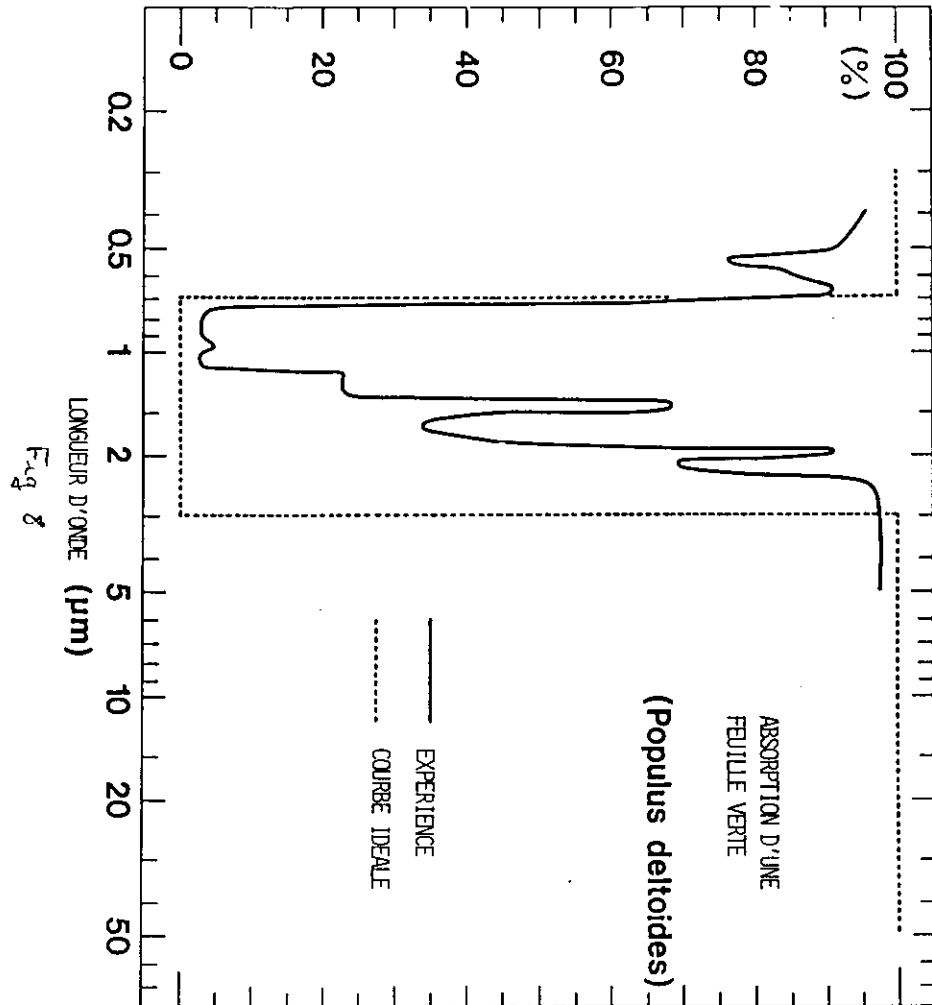
Fig 7

- Surfaces électrochromiques: les propriétés changent en fonction de la grandeur et du sens du champ électrique appliqué. Les matériaux sont les plus prometteurs pour des applications liées à l'énergie. Les candidats sont les oxydes de W, Mo et Tellurium. En particulier l'oxyde de tungstène WO_3 est connu comme contenant beaucoup de défauts qui permettent la diffusion d'ions. Les propriétés optiques dépendent de la concentration ionique, elles passent d'une transmission de l'énergie solaire à une absorption de cette même énergie quand la concentration ionique croît. La figure 7 montre les variations de la transmission d'un système électrochromique obtenu à partir de WO_3 , en fonction de la différence de potentiel appliqué.

Des recherches sur les fenêtres recouvertes d'une couche à propriétés optiques variables sont dans leur enfance. Beaucoup reste à faire.

6° Feuilles vertes dans les plantes vivantes

Les feuilles vertes convertissent le rayonnement solaire en énergie utilisée par la plante vivante, par photosynthèse, pour la réduction du dioxyde de carbone en hydrocarbures. La figure 1 (d) montrant que la photosynthèse se produisait pour des radiations dont la longueur d'onde était comprise entre 0,3 et 0,7 μm et ainsi la feuille ne devrait absorber seulement que les radiations comprises dans ce domaine. Or l'absorption de l'énergie solaire cause un réchauffement de la feuille qui peut être nuisible, puis que plusieurs phénomènes physiologiques commencent à être affectés à des températures voisines de 40 ou 50°C. Si le vent souffle sur la surface de la feuille, celle-ci se refroidit et le refroidissement se prolonge par évaporation de l'eau au travers des stomates.



Dependant et se avient que la survie d'une plante devient plus importante si les feuilles évitent d'absorber les radiations solaires inutilisables pour la photosynthèse (soient $0,7 < \lambda < 3 \mu\text{m}$) or si leur émissivité est grande pour les grandes longueurs d'onde. Les arguments nous conduisent à spécifier le profil d'absorption idéal pour une feuille : zéro entre $0,3$ et $0,7 \mu\text{m}$, unité ailleurs. Courbe en pointillé sur la figure 8.

Sur cette même figure est tracé en trait plein le spectre mesuré, d'absorption d'une feuille de "Populus deltoides". Les résultats sont caractéristiques de la plupart des feuilles. On observe une bonne concordance entre la courbe théorique et l'expérimentale, en particulier la rapide décroissance à $0,7 \mu\text{m}$.

Dans l'intervalle $0,7 < \lambda < 3 \mu\text{m}$, l'absorption est d'environ 10%, la réflexion et la transmission voisines de 45% chacune. Ces phénomènes sont expliqués comme la conséquence de réflexions multiples aux frontières entre les cellules aqueuses et les régions intercellulaires remplies d'air. Les pics à $1,4$ et $1,9 \mu\text{m}$ sont dus à l'eau contenue dans la feuille, ils coïncident avec les minima dans la transmission du rayonnement solaire à travers l'atmosphère et par conséquent ne causent pas de chauffage intensif. Dans la région infrarouge, la feuille a une grande absorptivité due à l'eau qu'elle contient.

Les propriétés radiatives de la feuille sont extrêmement bien adaptées aux exigences d'une photosynthèse performante avec un échauffement minimum. On constate alors l'importance de la "sélectivité spectrale".

II Conclusion

elle sera brève. Passant en revue les exemples représentés sur les figures de 1 à 8, on réalise le degré de perfection que la Nature a atteint dans la réalisation de la "sélectivité spectrale" et l'imperfection de la plupart des surfaces développées par l'homme à ce jour.

References

- Comptes Rendus 2^{ème} Séminaire sur l'énergie solaire TRIESTE 1980
- Comptes Rendus 3^{ème} Séminaire sur l'énergie solaire TRIESTE 1982
- J. A. DUFFIE and W. A. BECKMAN. Solar Energy Thermal Processes J. Wiley & Sons. New York 1974
- J. F. SACADURA Initiation aux transferts thermiques Technique et Documentation. Lavoisier 1982
- J. M. CHASSERIAUX Conversion Thermique du Rayonnement Solaire Dunod 1984
- C. G. GRANQVIST The Physics Teacher. Chalmers University of Technology, Gothenburg. Sweden 1984

(22)

C.G. Granqvist, Appl. Opt. 20, 2606 (1981).

K.Ya. Kondratyev, Radiation in the Atmosphere (Academic, New York, 1969).

R.E. Hahn and B.O. Seraphin, Phys. Thin Films 10, 1 (1978).

B.O. Seraphin, in Solar Energy Conversion: Solid-State Physics Aspects, edited by B.O. Seraphin, Topics in Applied Physics, Vol. 31 (Springer, Berlin, 1979), p.5.

A. Andersson, O. Hunderi, and C.G. Granqvist, Appl. Opt. 51, 754 (1980).

O.P. Agnihotri and B.K. Gupta, Solar Selective Surfaces (Wiley, New York, 1981).

G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, J. Mater. Sci. 18 (1983) (in press).

E. Kauer, Philips Technical Review 26, 33 (1965).

J.M. Anderson and J.S. Saby, Physics Today, October 1979, p. 33.

H.G. Craighead, R.E. Howard, and D.M. Tennant, Appl. Phys. Lett. 38, 74 (1981).

C.G. Granqvist and A. Hjortsberg, J. Appl. Phys. 52, 4205 (1981).

T.S. Eriksson and C.G. Granqvist, Appl. Opt. 21, 4381 (1982).

E.M. Lushiku, A. Hjortsberg and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 53, 5526 (1982).

(23)

J.L. Vossen, Phys. Thin Films 9, 1 (1977).

G. Haacke, Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 73 (1977).

C.M. Lampert, Solar Energy Mater. 6, 1 (1981).

H. Köstlin, Festkörperprobleme 22, 229 (1982).

K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films 102, 1 (1983).

D.M. Gates, H.J. Keegan, J.C. Schleter, and V.R. Weidner, Appl. Opt. 4, 11 (1965).

D.M. Gates, Ecology 46, 1 (1965).