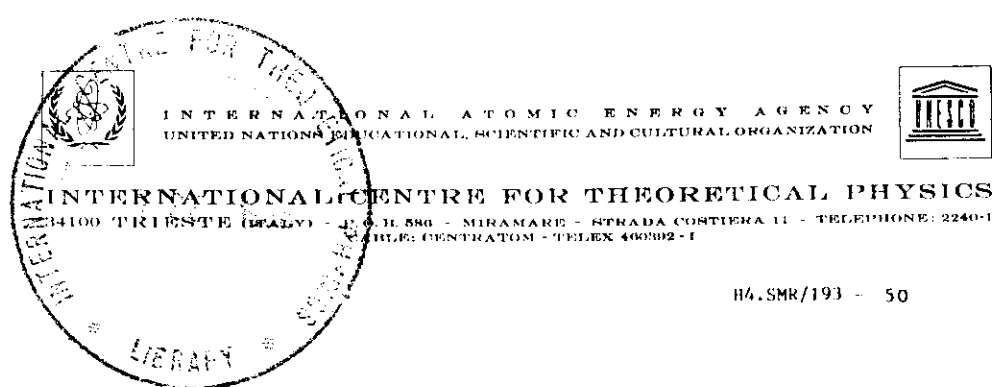




H4.SMR/193 - 50

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"ABSORBEURS SELECTIFS DE L'ENERGIE SOLAIRE A MOYENNES
TEMPERATURES".

Brahim Yous
Faculté des Sciences
Agadir, Maroc

Absorbours Selectifs de l'Energie
Solaire à Moyennes Températures.

par : YOUS Brahim
Faculté des Sciences Agadir
MAROC.

Resumé:

Des couches minces de composés de tungstène ont été préparées à températures élevées ($400-480^{\circ}\text{C}$), par décomposition chimique en phase vapeur de l'hexacarbonyle de tungstène à pression atmosphérique, en présence ou non de l'oxygène.

Le tungstène "noir" obtenu à 400°C en présence d'oxygène présente une bonne absorptivité solaire ($\alpha \approx 0,95$), mais une mauvaise émissivité à 400°C ($\epsilon \approx 0,54$). Le tungstène réflecteur préparé à 480°C , sans affût d'oxygène possède des caractéristiques inverses: mauvaise absorptivité ($\alpha \approx 0,49$), mais une émissivité à 400°C correcte ($\epsilon \approx 0,11$).

Trois voies sont proposées pour améliorer la sélectivité spectrale de ces matériaux en vue d'une application en conversion photothermique de l'énergie solaire à moyennes températures. Ces couches présentent en plus de leur sélectivité spectrale intrinsèque, une bonne stabilité thermique et mécanique.

I. Introduction :

L'énergie solaire absorbée dans les systèmes à concentration constitue une source d'énergie importante, dans la mesure où l'on peut atteindre des températures relativement élevées avec des absorbeurs ayant un rendement satisfaisant. Il est donc important de trouver des surfaces sélectives qui permettent de minimiser les pertes radiatives infrarouges tout en conservant une absorption élevée pour le spectre solaire, ceci pour des matériaux possédant une bonne stabilité thermique et mécanique à long terme et à hautes températures.

II. Méthodes d'obtention de surfaces sélectives.

Les divers procédés physiques susceptibles de conduire à la sélectivité spectrale sont groupés dans la cinq catégories suivantes [1,2] :

- matériaux intrinsèques.
- empilement absorbant - réflecteur.
- filtres interférentiels.
- texture de la surface.
- effet de diffusion en volume (cermet).

Dans la nature il n'existe pas de matériaux possédant des propriétés isolées de sélectivité solaire. Toutefois une certaine sélectivité intrinsèque peut être observée sur des composés de métaux de transition. En effet pour ces métaux le bord de réflexion, dû au plasma, peut être déplacé vers l'infrarouge par création de centres

de diffusion [3,4] ou par combinaison chimique avec des éléments tels que l'oxygène, l'azote, le carbone ou le bore [5,6]. De plus ces métaux sont caractérisés par une grande valeur de l'énergie de cohésion, ce qui est essentiel pour leur stabilité thermique.

À défaut d'obtenir un matériau sélectif unique les autres voies ont été utilisées notamment les faulements absorbants - réflecteurs [7], la texture de la surface [8] et les matériaux composites [9].

III. Couches sélectives de composés de tungstène.

Des travaux [10] sur la structure, la composition et les propriétés optiques de couches minces de composés de tungstène montrent que les caractéristiques de sélectivité dépendent étroitement des conditions de préparation et de recuit. Nous avons préparé plusieurs types de faulements [11, 12] obtenus par combinaison du caractère absorbant du tungstène noir et réfléchissant du tungstène réflecteur et par l'utilisation de l'oxyde de tungstène WO_3 comme couche anti-reflet et protectrice.

Ces faulements présentent en plus d'autres intérêts : d'une part préparés dans une seule succée, ils ne nécessitent qu'une variation de température de support et de pression partielle d'oxygène, d'autre part, formés de ~~deux~~ matériaux refractaires empilables entre eux, ils supportent des recuits cycliques sous atmosphère inerte [11].

Lorsque la texture de la surface est prise en compte, un accord assez satisfaisant s'obtient entre les résultats théoriques, obtenus par application des théories de milieux inhomogènes et des multicouches [12].

II - Résultats expérimentaux :

Sur la figure 1 nous avons porté, pour comparaison, les variations du pouvoir réflecteur hémisphérique d'une couche sélective isolée (---) d'une couche de tungstène réflecteur (XR) obtenue à 480°C , d'une couche de tungstène noir (XN) préparée à 400°C , ainsi que de l'échantillon tandem, possédant les meilleures caractéristiques de sélectivité parmi les trois sortes de tandems que nous avons préparés à savoir :

- Couche de tungstène noir recuite 15 minutes sous hydrogène à 800°C (Tandem réflecteur-absorbant R/A).
- Couche de $500 \text{ \AA}$ de tungstène noir sur couche de tungstène réflecteur obtenue à 480°C (Tandem absorbant-réflecteur XN/XR).
- enfin couche de tungstène réflecteur préparée à 480°C et oxydée dans l'air à 480°C (Tandem couche antiréflé. réflecteur HR/R).

Les valeurs d'absorptivité et d'émissivité fournies par ces couches sont rassemblées dans le tableau donné sur la même figure.

On constate que chacune des trois espèces de tandems présente une excellente sélectivité que les matériaux "noirs" ou "réflecteurs" pris séparément.

La première méthode nécessitant des recuits sous hydrogène à haute température ce qui oblige, en plus des précautions nécessaires à prendre pour ce genre de recuits, l'utilisation de supports à propriétés thermiques proches de celle du matériau déposé.

La deuxième voie présente certains avantages sur les autres "tout d'abord" au niveau de la technique de

préparation, les deux couches formant le tandem absorbant-réflecteur sont préparées l'une après l'autre dans la même enceinte. Il est seulement nécessaire de faire varier la température du support et la nature du gaz. Ensuite, les deux couches étant formées de matériaux refractaires compatibles entre eux supportant des recuits cycliques à 400°C sous atmosphère inerte.

La troisième voie enfin est aussi simple pour la préparation de l'échantillon et fournit des résultats concernant la sélectivité comparables. Cependant on peut craindre que l'oxydation superficielle continue à progresser dans le temps, entraînant une dégradation des caractéristiques de sélectivité. Cette hypothèse reste à vérifier.

Sur la figure 2 sont portées les variations, en fonction de la longueur d'onde du pouvoir réflecteur hémisphérique du tandem absorbant-réflecteur (XN/XR) avant recuit (-) et après quatre recuits cycliques de quatre heures sans argon à 400°C (---).

On observe qu'une très légère variation de R_H après recuits sans incidences marquées sur les paramètres de sélectivité.

Sur la figure 3, nous avons porté les variations en fonction de la longueur d'onde des pouvoirs réflecteurs des tandems expérimentaux XN/XR ($500 \text{ \AA}$ de tungstène noir sur du tungstène réflecteur) (courbe b), $500 \text{ \AA}$ de tungstène noir sur support de tungstène massif (courbe c) et du tandem théorique : couche de XR, de profondeur de rugosité de l'ordre du tungstène massif (courbe d).

On observe une certaine différence dans la position des franges d'interférences dans le domaine visible et le proche infrarouge et une réflectivité plus grande dans l'infrarouge plus

lointain pour le modèle théorique. Ceci s'explique par le fait que nous avons considéré le tungstène massif dans les calculs théoriques au lieu du tungstène réflécheur.

I. Conclusion :

Le tungstène noir et réflécheur pris séparément ne possèdent pas de caractéristiques de "sélectivité" satisfaisantes. La combinaison du caractère absorbant du tungstène noir et réfléchissant du tungstène réflécheur a amélioré notablement la sélectivité de ces matériaux.

Références

1. H. TABOR, Trans. Conf. Use-Sol. Energy, Tucson Arizona Volume II, Part I, Sect. A, p. 32 (1955).
2. J. Spitz, A. ALBERT, J.M. BETHAGHEL, S. BERTIER, J. LAFAIT, J. RIVORY, Revue de physique Appliquée 14 (1979) 67.
3. R.A. BUHRMAN, H.G. CRAIGHEAD, Composite Film "Selective Absorbers", in "Solar Materials Science", edited by L.E. Murr (Academic, New York, 1980).
4. C.G. GRANQVIST, J. Appl. Phys. 50 (1979) 2916.
5. G.L. HARDING, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 1070.
6. M. SIGRIST, G. CHASSAING, J.-C. François, P. GRAVIER, L. ARMAND, R. PIERRISARD, L. ROUX, D. PAILHAREY, P. KAYOU, J. Chevalier, J. Phys. 42 (1981) C1-453.
7. B.O. SERAPHIN, V.A. WELLS, Int. Conf. The Sun in Mankind's Service, Paris France 1975.
8. D.G. PETIT, J.J. CUOMO, T.H. DISTEFANO, J.H. WICODALL, IBIT Res. Rev. 22 (1978) 371.
9. C. Sella, TRAN KANH VIEN, J. LAFAIT, S. BERTHIER, Thin Solid Films 90 (1982) 425.
10. B. YOUS, A. DONNADIEU et S. ROBIN, J. Phys. 44 et J. ROBIN, Thin Solid Films 130, 181 (1985).
11. B. YOUS, M. CHAFIK EL IDRISSI et A. DONNADIEU, Thin Solid Films 130, 17 (1985).
12. B. YOUS, Thèse d'Etat, Montpellier 1985.

	WR	R/A	AR/R	WN/WR	WN
α	0,49	0,78	0,78	0,92	0,95
$n_{4000^\circ\text{C}}$	0,11	0,12	0,16	0,34	0,54

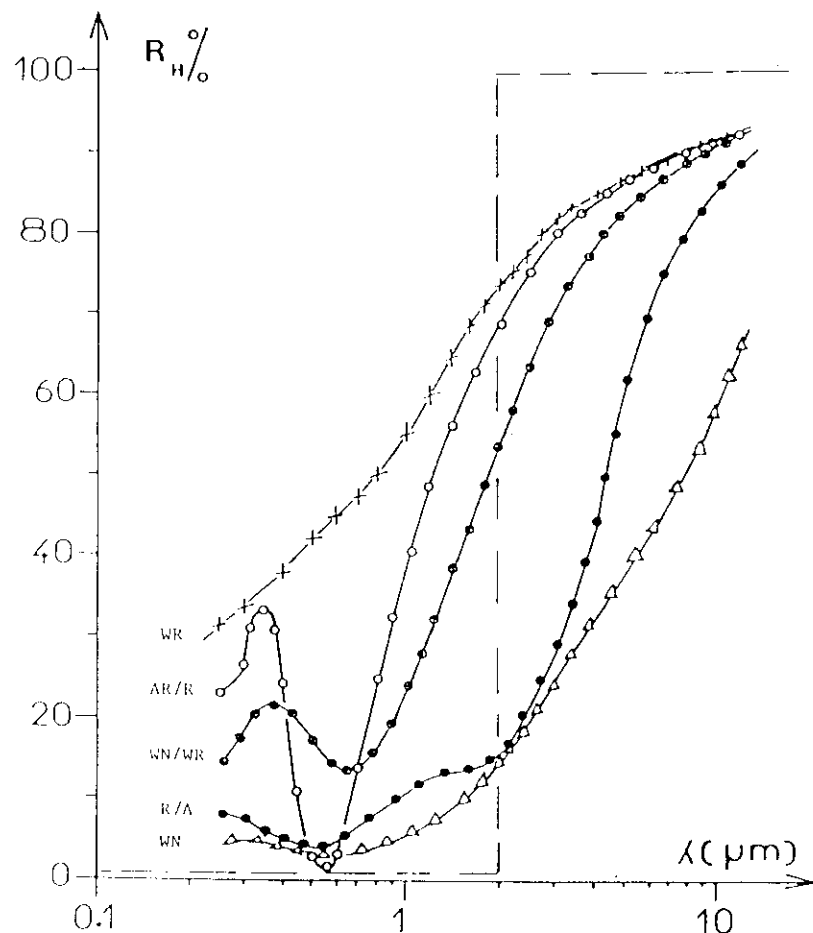


Figure 1: Variations du pouvoir réflecteur hémisphérique d'une couche sélective idéale (---) de deux couches de tungstène réflecteur l'une obtenue à 480°C (WR), l'autre obtenue à 480°C et recuite dans l'air à 450°C (AR/R), du tandem WN/WR, d'une couche de tungstène noir recuite dans l'hydrogène à 800°C pendant 15 minutes (R/A), d'une couche de tungstène noir (WN).

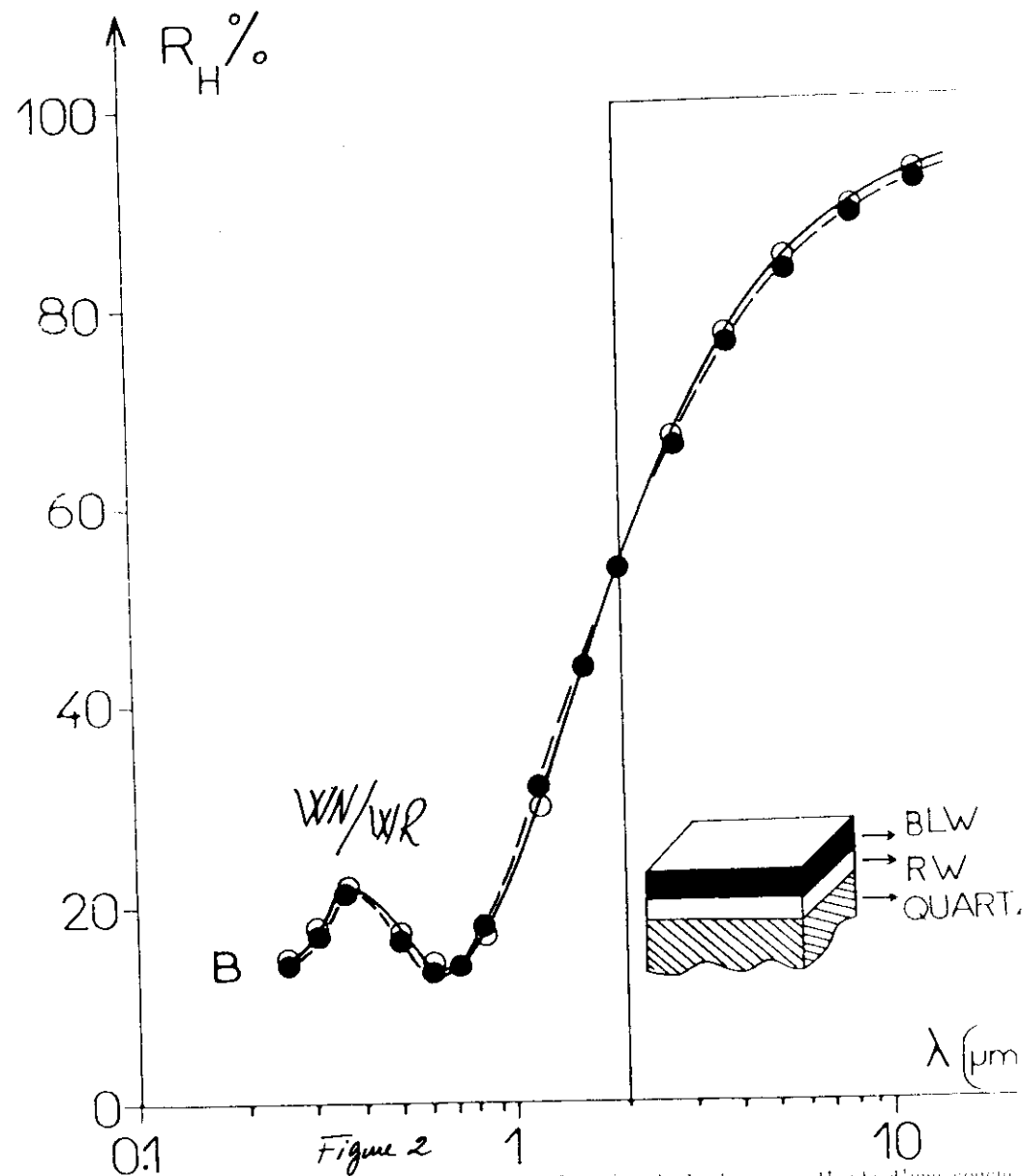


Figure 2: Variations du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde d'une couche sélective idéale et du tandem tungstène noir (500 Å) sur tungstène réflecteur avant le recuit (---) et après des recuits cycliques à 400°C pendant 4 heures sous atmosphère d'argon (---).

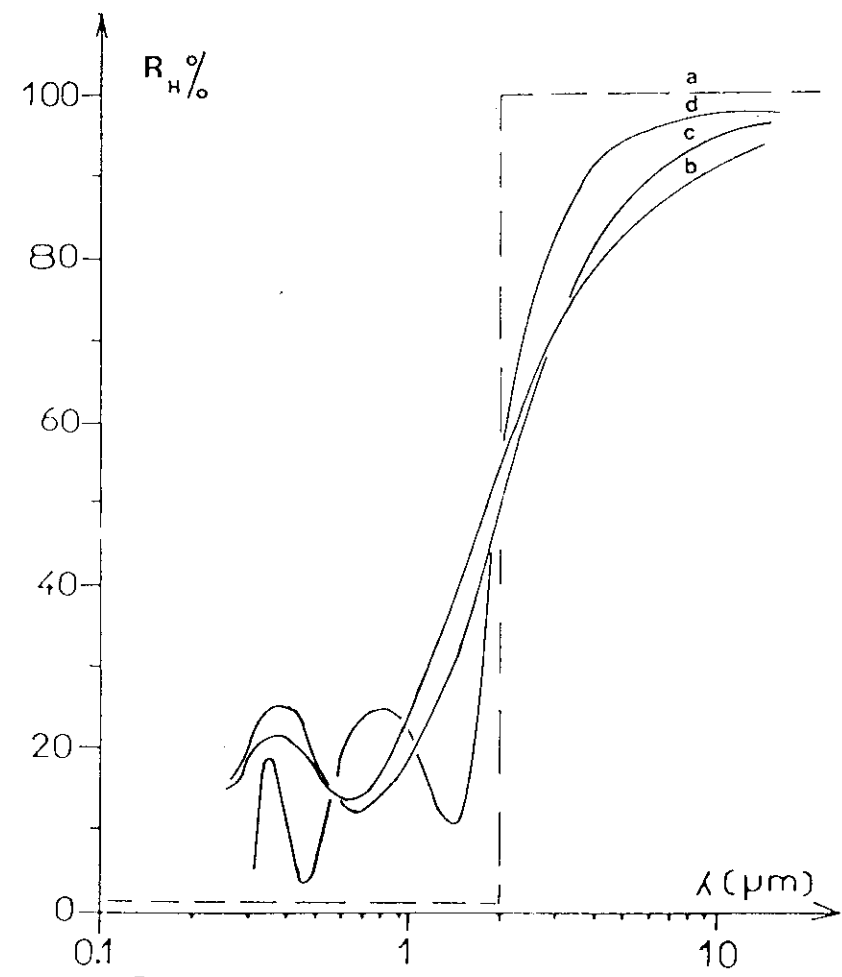


Figure 3: Variations en fonction de la longueur d'onde du pouvoir réflecteur d'une couche sélective idéale (a) ; du tandem WN d'épaisseur 500 Å sur WR obtenues expérimentalement (b) et calculé (d) et d'une couche de 500 Å d'épaisseur de WN sur un support de W (c).