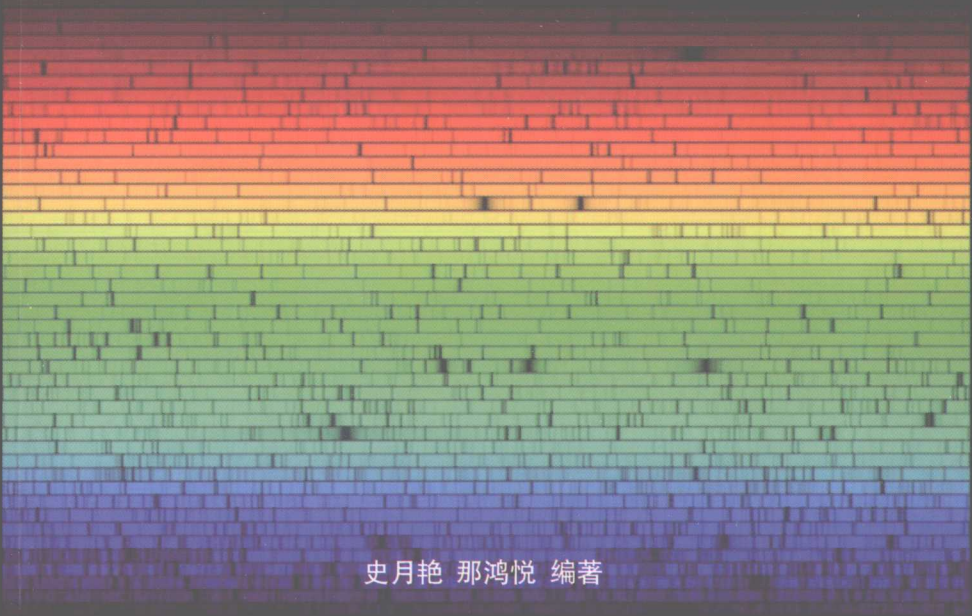




史月艳 那鸿悦 编著

太阳光谱选择性吸收膜系

设计、制备及测评

清华大学出版社

内容简介

史月艳 那鸿悦 编著

太阳光谱选择性吸收膜系 设计、制备及测评

清华大学出版社

北京

内 容 简 介

太阳光谱选择性吸收表面是太阳能热利用的核心部分,该表面的性能对太阳能光热转换效率产生极大的影响。

本书从当前太阳光谱选择性吸收表面制造技术及一线工作人员的实际需要出发,重点论述了太阳光谱选择性吸收薄膜系所涉及的主要理论、基本原理、重要概念、制作技术,更加突出地介绍了诸多参数对吸收膜系性能影响的基本规律,同时以实例形式对膜系参数进行分析;最后给出了对太阳光谱选择性吸收薄膜系性能的测试和评价。

该书资料翔实,内容丰富,实用性和针对性强,可供从事及将要从事太阳光谱选择性吸收膜系制作的科技工作者及工程技术人员使用,亦可作为涉及能效薄膜内容专业的本科生及研究生的参考书籍。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备及测评/史月艳,那鸿悦编著. —北京:清华大学出版社,2009.3

ISBN 978-7-302-19414-9

I. 太… II. ①史… ②那… III. 太阳能吸收涂层—研究 IV. TK512

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 013277 号

责任编辑:邹开颜

责任校对:王淑云

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn> 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京四季青印刷厂

装 订 者:三河市兴旺装订有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:140×203 印 张:8.75 字 数:234 千字

版 次:2009 年 3 月第 1 版 印 次:2009 年 3 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:19.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:028416-01

序

PREFACE

20 世纪 50 年代,以色列物理学家 Harry Z. Tabor 提出了太阳光谱选择性吸收膜层的概念,采用光谱选择性吸收膜是提高集热器的集热效率、工作温度和系统的性价比的重要措施。Tabor 的创见至今仍被誉为近代太阳能热转换技术领域的重大突破。此后,世界各国对各种太阳光谱选择性吸收膜展开了大量的深入研究与开发。对于选择性膜系而言,从理论基础到制备工艺,已经形成了完整的学科体系,是太阳能热利用技术领域的一个重要分支。当今,在国际市场上用于太阳能热水系统的集热器(包括平板型和真空管型)绝大多数都采用光谱选择性吸收膜。

中国的太阳能热水器产业的形成始于 20 世纪 90 年代。1993—2003 年期间,我在中国农村能源行业协会太阳能热利用专委会任职,见证了中国太阳能热水器产业的成长与发展。尤其是玻璃真空管集热器,其年产量逐年快速增长。至今,中国太阳能热水器的生产量和使用量已经位居世界之首。

选择性吸收膜系的设计和制备是太阳能集热器的核心技术,对于中国广大的太阳能热水器生产企业来说,是一门新技术。企业技术人员渴望能有一本系统介绍光谱选择性膜系的理论及其制备技术的书籍。专委会多次为企业举办各种太阳能热水器技术培训班,深感在选择性吸收膜系技术培训方面急需有一本“对路”的教材。我曾与史月艳教授谈及此事,希望她能抽空写一本有针对性的著作以满足太阳能热利用界的广大技术人员及研究者的需求。

史月艳教授长期以来在清华大学电子系任教,曾亲自指导过多名研究生完成有关选择性吸收膜系论文研究,并承担过多种选择性

膜系的科研项目,她也是清华大学全玻璃真空集热管获奖项目的主要参与者。近 10 多年来,她经常受聘于众多真空管集热器生产企业,指导镀膜生产,为它们解决生产技术难题,积累了丰富的第一手资料,并多次担任行业组织的专业培训班的教师。她不负众望,及时写成了这本《太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备及测评》。她曾对我说,“写这本书的初衷就是想为中国太阳能热利用产业建设做点实事”。

那鸿悦高工数十年来一直从事人造卫星相关部件表面的吸收和发射特性研究,从 20 世纪 80 年代就配合清华大学进行选择吸收膜系的测试,并且还亲自设计和调试多种吸收比和发射率测试仪器。

我翻阅了这本著作初稿,认为这是一本理论与实践紧密结合的著作,其特色是目标明确,针对性及适用性强。对于承担选择性吸收膜系设计的技术人员,该书给他们以必要的理论知识;对于生产操作人员,它又能帮助他们从理论上去分析和解决生产中的工艺问题。全书理论阐述严谨,重点突出,层次分明,深入浅出,易学易懂。该书的出版不仅能满足广大从事太阳光谱选择性吸收膜系技术人员学习的渴望,也为中国太阳能热利用的知识宝库增添了一本很有价值的参考书籍。

首席专家 陆维德 研究员

2009 年 1 月 于美国加州
陆维德,男,汉族,1941 年 1 月出生于上海,1964 年毕业于清华大学物理系,获学士学位。1967 年毕业于清华大学物理系,获硕士学位。1970 年毕业于清华大学物理系,获博士学位。1971 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任副研究员。1975 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。1980 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。1985 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。1990 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。1995 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。2000 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。2005 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。2010 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。2015 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。2020 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。2025 年 1 月调入中国科学院物理研究所,任研究员。

前言

FOREWORD

20 世纪 70 年代,在世界范围内发生的石油危机为太阳能的开发和利用注入了新的动力。进入 21 世纪,尤其是近两年来,常规能源的短缺及价格上涨已经强烈地制约着世界经济的发展。这种严峻的能源形势,又一次为太阳能的开发和利用创造了千载难逢的机遇。

太阳能的热利用是太阳能应用中最重要领域。在过去的十几年中,我国太阳能热水器的生产和应用每年以 30% 左右的速度增长,目前已经成为世界上太阳能热水器保有量最多的国家。随着《可再生能源法》的颁布和实施,《京都议定书》的签订,建设新农村宏伟目标的推进,太阳能热水器的推广和应用必将迎来更加快速的发展。

太阳光谱选择性吸收表面(简称选择性吸收表面,或吸收表面)是太阳能集热器最重要的部分。在众多选择性吸收表面类型中,选择性吸收膜系(或吸收膜系)的性价比最高,应用最为广泛。

随着太阳能热利用的快速发展,从事选择性吸收膜系研究和制备的人员迅速增加。他们具有的理论基础及实际工作能力各不相同,但是他们都强烈希望能尽快提高自己的专业水平,渴望一本较有针对性的书籍可供参考。其中相当一部分操作者甚至提出,最好能编写一本手册列出不同制备条件下相应的吸收膜系制备参数。然而,由于选择性吸收膜系涉及许多因素,而且因素之间又相互关联,手册不仅很难准确给出“最佳”膜系工艺参数,更无法详细描述影响膜系性能诸多因素之间的内在联系。

编写本书的目的是帮助那些直接从事选择性吸收膜系制作的人员对吸收膜系机理和实际制备有一个较全面的认知,为了满足不同层次读者的要求,书中有关选择性吸收膜系理论及机理方面的叙述

尽可能简单扼要,甚至采用形象的模型,力求使那些基础知识欠缺的读者也能读懂,得到提高。其中凡涉及的相关公式不进行推导,全部直接引用。在膜系设计中,强调膜系性能变化的规律性,因为它对实际制作有重要的指导作用;膜系的实际制备是理论的综合应用,这里尽可能多地通过剖析实际膜系存在的缺陷,用设计得到的结果去解释修改后的工艺参数。

全书共分7章。第1章至第4章分别讲述与选择性吸收膜系有关的基础理论及膜系设计;第5章和第6章介绍了选择性吸收膜系的制作及膜系的热稳定性能;第7章详细叙述选择性吸收膜系及制品的热性能测评。

本书在编写过程中,从事过选择性吸收膜系研究工作的多位硕士研究生对书中内容提出过非常有益的意见和建议,杨晓继博士给予了许多具体的帮助,在此深表谢意。沈阳百乐公司提供了脉冲磁控溅射设备的参数,天普公司协助拍摄了靶照片,借此机会表示衷心感谢。

选择性吸收膜系是多种学科交叉的产物,在叙述中很有可能会出现疏漏和错误,衷心希望广大读者赐教。

清华大学 史月艳

北京卫星制造厂 那鸿悦

2009年1月

目录

CONTENTS

序	I
前言	III
第 1 章 热辐射特性及其定律	1
1.1 热辐射基本概念	1
1.2 黑体辐射的基本定律	6
1.2.1 普朗克定律及维恩位移定律	6
1.2.2 斯特藩-玻尔兹曼定律	8
1.2.3 兰贝特定律	11
1.3 实际物体的辐射特性	12
1.3.1 发射率与实际物体辐射	12
1.3.2 基尔霍夫定律	15
1.4 太阳辐射及其度量	16
1.4.1 太阳辐射能量	16
1.4.2 地球大气层上界的太阳辐射	17
1.4.3 地球表面的太阳辐射	20
1.4.4 大气质量 AM1.5 和 AM0 的辐照度	23
第 2 章 太阳光谱选择性吸收膜系光学基础	26
2.1 薄膜的光学参数及光学定律	26
2.1.1 薄膜的光学常数	26
2.1.2 光的反射、折射及菲涅耳公式	28
2.2 薄膜的干涉效应	31

2.3 介质膜的反射特性	37
2.3.1 单层介质膜的反射	37
2.3.2 多层介质膜系的反射	40
第3章 太阳光谱选择性吸收表面原理	44
3.1 太阳光谱选择性吸收表面工作原理	47
3.2 太阳光谱选择性吸收表面材料能带理论基础	49
3.3 典型太阳光谱选择性吸收表面机理	55
3.3.1 本征吸收选择性吸收表面	55
3.3.2 半导体吸收-金属反射串列组合	56
3.3.3 微不平表面	59
3.3.4 半透明电介质-金属干涉叠层表面	61
3.3.5 电介质-金属复合材料选择性吸收表面	65
第4章 多层渐变选择性吸收膜系设计	67
4.1 多层渐变选择性吸收膜系模型的建立	67
4.2 电介质-金属的复合理论——等效媒质理论	70
4.3 单层薄膜光学常数的确定	83
4.3.1 Hadley 方程	84
4.3.2 用 Hadley 方程反演计算确定 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$	84
4.4 减反射膜的设计	87
4.4.1 减反射膜的设计原理	88
4.4.2 减反射膜层的设计	91
4.4.3 电介质-金属选择性吸收膜系的减反层	96
4.5 多层渐变选择性吸收膜系的理论设计	104
4.5.1 多层渐变选择性吸收膜系层数的优化设计	109
4.5.2 选择性吸收膜系填充因子优化	123
4.5.3 选择性吸收膜系中各层厚度的设计	135

第 5 章 选择性吸收膜系的制备	148
5.1 选择性吸收膜系的制备技术	148
5.1.1 概述	148
5.1.2 溅射沉积技术的基本原理	153
5.1.3 溅射沉积技术	168
5.1.4 特殊溅射沉积技术	182
5.2 选择性吸收膜系的制备	197
5.2.1 概述	197
5.2.2 选择性吸收膜系的制备及调整	199
第 6 章 选择性吸收膜系的热稳定性	216
6.1 真空烘烤对膜系性能的影响	216
6.1.1 不同膜系的热处理	216
6.1.2 膜系性能与烘烤条件的关系	222
6.2 (Ti,Al)N-TiAl 复合膜系大气下的热稳定性	225
第 7 章 太阳光谱选择性吸收表面(膜系)及制品的热性能测评	229
7.1 选择性吸收膜系发射率测量技术	229
7.1.1 稳态量热计法半球发射率测量	229
7.1.2 选择性吸收膜系高温发射率测量	231
7.1.3 法向发射率的测量	237
7.1.4 集热管发射率测量	240
7.2 太阳吸收比测评技术	248
7.2.1 概述	248
7.2.2 积分球工作原理	248
7.2.3 反射比测量用积分球	250
7.2.4 太阳光谱反射比测量	252

7.2.5	太阳光谱分段反射比测量	259
7.2.6	积分太阳反射比测量	263
7.3	全玻璃真空集热管热性能测评	264
7.3.1	空晒性能参数测评	264
7.3.2	闷晒太阳辐照量	266
7.3.3	平均热损系数	267
	参考文献	269
	附录A 太阳能集热管热性能测评方法	270
	附录B 太阳能集热管热性能测评结果判定	271
	附录C 太阳能集热管热性能测评结果判定	272
	附录D 太阳能集热管热性能测评结果判定	273
	附录E 太阳能集热管热性能测评结果判定	274
	附录F 太阳能集热管热性能测评结果判定	275
	附录G 太阳能集热管热性能测评结果判定	276
	附录H 太阳能集热管热性能测评结果判定	277
	附录I 太阳能集热管热性能测评结果判定	278
	附录J 太阳能集热管热性能测评结果判定	279
	附录K 太阳能集热管热性能测评结果判定	280
	附录L 太阳能集热管热性能测评结果判定	281
	附录M 太阳能集热管热性能测评结果判定	282
	附录N 太阳能集热管热性能测评结果判定	283
	附录O 太阳能集热管热性能测评结果判定	284
	附录P 太阳能集热管热性能测评结果判定	285
	附录Q 太阳能集热管热性能测评结果判定	286
	附录R 太阳能集热管热性能测评结果判定	287
	附录S 太阳能集热管热性能测评结果判定	288
	附录T 太阳能集热管热性能测评结果判定	289
	附录U 太阳能集热管热性能测评结果判定	290
	附录V 太阳能集热管热性能测评结果判定	291
	附录W 太阳能集热管热性能测评结果判定	292
	附录X 太阳能集热管热性能测评结果判定	293
	附录Y 太阳能集热管热性能测评结果判定	294
	附录Z 太阳能集热管热性能测评结果判定	295

第 1 章

热辐射特性及其定律

1.1 热辐射基本概念

热量传递的基本方式有三种：导热、对流和热辐射。热辐射的传热过程与导热、对流不同。导热和对流只能在有介质的条件下实现，而热辐射可以在真空中进行。最典型的例子是，地球与太阳之间为真空，两者之间的导热和对流不会发生，只能进行辐射换热，将太阳巨大的热能以热辐射的方式输送到地球上。所以，辐射是以物体通过电磁波来传递能量的一种方式。各种物体因热的原因而向外发出辐射能的过程称为热辐射。在自然界中，各种物质都不停地向外发射出辐射能，同时它又不断地吸收其他物质发射出的辐射能。辐射换热的过程可以分为三个阶段：第一，热物体的表面或接近表面层的热能变成了电磁波能；第二，这种电磁波状的振动透过了中间空气传播；第三，其他物体吸收辐射热的表面，其电磁波辐射又转变成热能，被该物体吸收。

在日常生活中，我们可以遇到各种各样的辐射，如 γ 射线、X 射线、紫外线、可见光、红外线、微波、无线电波等都是电磁辐射。电磁波都是以光速在真空传播，这是电磁波辐射的共性，热辐射也不例外。电磁波的速度、波长和频率有如下关系：

$$c = \lambda \nu \quad (1.1)$$

式中， c 为电磁波的传播速度，在真空中 $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ； λ 为波长，单

位为 m , 常用单位为 μm (微米) 或 nm (纳米); ν 为频率, s^{-1} 。

在介质中, 电磁波辐射频率仍是 ν , 其波长则为 λ' , 速度为 c' , 则有

$$c' = \lambda' \nu \quad (1.2)$$

将式(1.1)和式(1.2)相除, 得到

$$\lambda = \frac{c}{c'} \lambda' = n \lambda' \quad (1.3)$$

式中, $n = c/c'$, 且 $n > 1$, 称为介质对真空的折射率。式(1.3)表明, 同一频率的电磁波, 在介质中的波长是真空中波长的 $1/n$ 。说明在大气中的传播速度略低于在真空中的传播速度。

电磁波的波长从零到无穷大。如果把所有的辐射按其波长排列成一个连续谱, 就称为电磁波谱, 如图 1.1 所示。在日常生活中物体大多处于常温状态, 即 $(20 \pm 10)^\circ C$ 左右; 在工业上常遇到的最高温度一般也不会超过 $1800^\circ C$ 。太阳它近似于温度 $6000K$ 的黑体辐射, 在它的光谱辐射中, 具有实际意义的波长是 $0.39 \sim 100 \mu m$ 或 $0.200 \sim 100 \mu m$ 。太阳辐射的能量主要集中在 $0.20 \sim 2.5 \mu m$ 波长范围, 其中可见光和近红外区域占有相当的比重。相关内容将在有关黑体辐射中详述。

当辐射的能量投射到物体表面时, 同样会发生吸收、反射和透射现象。图 1.2 表明, 投射到物体表面上的总能量 Q 中, 一部分 Q_a 被物体吸收, 另一部分 Q_r 被物体反射, 其余部分 Q_t 透过物体。由能量守恒定律, 有

$$Q = Q_a + Q_r + Q_t$$

或写成

$$\frac{Q_a}{Q} + \frac{Q_r}{Q} + \frac{Q_t}{Q} = 1$$

式中, Q_a/Q 、 Q_r/Q 、 Q_t/Q 分别为物体对投射辐射的吸收比、反射比和透射比。所以有

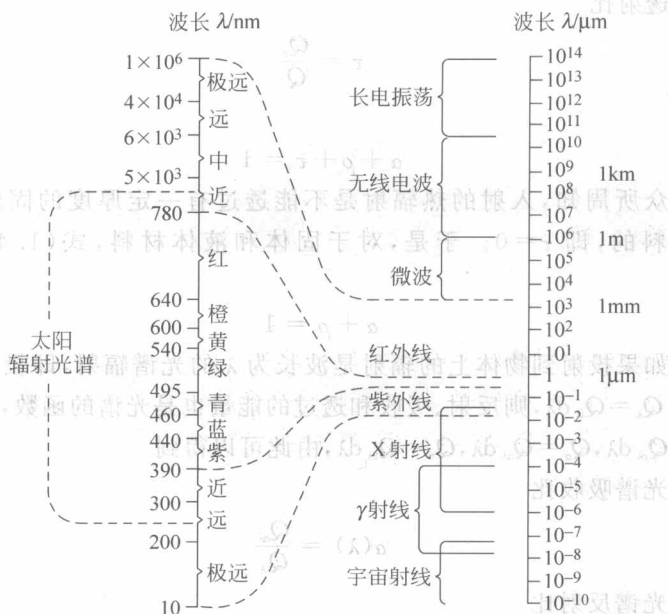


图 1.1 电磁波谱

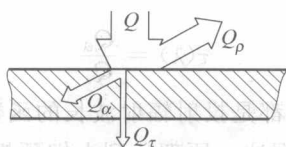


图 1.2 入射辐射物体吸收、反射和透射示意图

吸收比

反射比

$$\alpha = \frac{Q_a}{Q}$$

$$\rho = \frac{Q_p}{Q}$$

透射比

$$\tau = \frac{Q_t}{Q}$$

或

$$\alpha + \rho + \tau = 1 \quad (1.4)$$

众所周知,入射的热辐射是不能透过有一定厚度的固体和液体材料的,即 $\tau=0$ 。于是,对于固体和液体材料,式(1.4)就简化为

$$\alpha + \rho = 1 \quad (1.5)$$

如果投射到物体上的辐射是波长为 λ 的光谱辐射,即投射辐射能量 $Q_\lambda = Q_{\lambda} d\lambda$,则反射、吸收和透过的能量也是光谱的函数,分别为 $Q_\rho = Q_{\rho\lambda} d\lambda$, $Q_\alpha = Q_{\alpha\lambda} d\lambda$, $Q_\tau = Q_{\tau\lambda} d\lambda$,由此可以得到

光谱吸收比

$$\alpha(\lambda) = \frac{Q_{\alpha\lambda}}{Q_\lambda} \quad (1.6)$$

光谱反射比

$$\rho(\lambda) = \frac{Q_{\rho\lambda}}{Q_\lambda} \quad (1.7)$$

光谱透射比

$$\tau(\lambda) = \frac{Q_{\tau\lambda}}{Q_\lambda} \quad (1.8)$$

$\alpha(\lambda)$ 、 $\rho(\lambda)$ 和 $\tau(\lambda)$ 都是投射辐射波长的函数,所以光谱选择性吸收涂层(薄膜)正是根据这一原理达到人们预想的结果。

辐射能投射到物体表面后的反射现象和可见光一样,有镜反射、漫反射和混合反射之分,反射类型取决于入射辐射波长和物体表面的粗糙度。当物体表面的不平整尺寸小于投射辐射的波长时,其反射形成镜反射,如图 1.3 所示。镜反射遵循镜反射定律,入射辐射、反射辐射和反射面的法线在同一个平面上,入射角 i 等于反射角

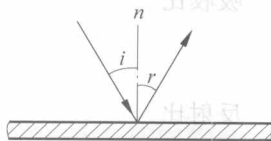


图 1.3 镜反射

r 。当物体表面的不平整尺寸大于入射辐射波长时,其反射形成漫反射,如图 1.4 所示。当物体表面不平整尺寸有的大于、有的小于或者等于入射辐射的波长时,其反射形成混合反射,如图 1.5 所示。混合反射是由几种反射合成的反射,同时具有镜反射、漫反射的反射特性。

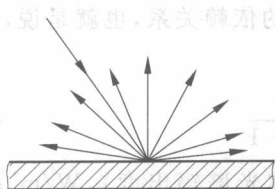


图 1.4 漫反射

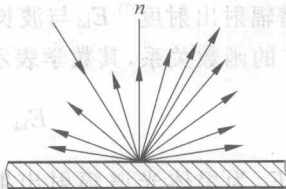


图 1.5 混合反射

辐射能投射到气体上的情况完全与投射到固体和液体不同。气体对入射辐射能完全没有反射的能力,所以反射比 $\rho = 0$, 因此式(1.4)简化为

$$\alpha + \tau = 1$$

显然,透射性好的气体,其吸收性差。反之,吸收性好的气体,其透射性差。

自然界中不同物体的吸收比 α , 反射比 ρ 和透射比 τ 是千变万化的,这给热辐射的研究和工程应用带来很大的麻烦。为了方便起见,我们从理想的物体入手进行讨论和研究,找出解决复杂问题的简便方法。

当物体的吸收比 $\alpha = 1$ 时,该物体称为绝对黑体或黑体;当物体的反射比 $\rho = 1$ 时,该物体称为镜体;而反射比是漫反射比时,该物体称为绝对白体;如果物体的透射比 $\tau = 1$,该物体称为绝对透明体或透明体。大家都知道,在自然界中并不存在绝对黑体、镜体、绝对白体或绝对透明体,这些都是假定的理想物体。

黑体辐射在热辐射理论分析中有着特殊的重要意义,是热辐射理论分析的基础。

1.2 黑体辐射的基本定律

1.2.1 普朗克定律及维恩位移定律

普朗克定律表示了黑体辐射能按照波长的分布规律或者给出黑体光谱辐射出射度^① E_{bl} 与波长和温度的依赖关系,也就是说, E_{bl} 是 λ 与 T 的函数关系,其数学表示式为

$$E_{\text{bl}} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (1.9)$$

式中, E_{bl} 为黑体光谱辐射出射度(或称光谱辐出度), W/m^2 ; λ 为波长, μm 或 nm ; T 为黑体的绝对温度, K ; e 为自然对数的底; c_1 为第一辐射常数, $c_1 = 3.742 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$; c_2 为第二辐射常数; $c_2 = 1.438 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ 。

太阳表面温度高达 6000K 左右,因此可以将太阳看作一个黑体,它等效于一个 6000K 的黑体辐射。太阳光谱辐射出射度(或光谱辐出度)随波长的变化如图 1.6(a)所示。图 1.6(b)、(c)分别给出 500~900K 及 290~475K 的黑体光谱辐出度与波长的关系。图中虚线表示 E_{bl} 最大值对应的波长。

从图 1.6 可以看出,黑体辐射具有如下几个特征:

(1) 光谱辐射出射度随波长连续变化,先是增大,然后又减小,每条曲线只有一个最大值。

(2) 曲线随黑体温度的升高而整体提高。每条曲线之间互不相交,其最大值随温度的升高而向短波移动。然而,最大光谱辐射出射度的波长 λ_m 与温度 T 之间存在着如下的关系:

$$\lambda_m T = 2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K} \quad (1.10)$$

^① 光谱辐射出射度定义为:表面上一点的光谱辐射出射度是离开包含该点面元给定光谱的辐射通量 $d\phi_e$ 除以该面元面积之商,即 $E_x = d\phi_e / dA \cdot d\lambda$,单位是瓦[特]每平方米·微米($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \mu\text{m}$)。