



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Selektiva fönster

Möjligheter till energibesparing genom strålningskontroll

Carl-Gustaf Ribbing

INSTITUTET FÖR
BYGGDOKUMENTATION

Accnr

Plac *ser*

K

Byggeforskningsrådet

BYGGDOK

Institutet för byggdokumentation

Hälsingegatan 49

11331 Stockholm SWEDEN

Tel. 08-3401 70 Telex 12563

R127:1982

SELEKTIVA FÖNSTER

Möjligheter till energibesparing
genom strålningskontroll

Carl-Gustaf Ribbing

*Silver var varannan ruta
och varannan var av guld.*

E. Tegnér

Denna rapport är en sammanfattning av forskningsarbete utfört av Björn Karlsson, Thommy Karlsson, C-G Ribbing, Arne Roos och Esa Valkonen. Projektarbetet har ägt rum vid Avd. för Fasta tillståndets fysik. Inst. för teknologi vid Uppsala universitet med stöd från Statens råd för byggnadsforskning, forskningsanslag 780926-5.

I Byggforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

R127:1982

ISBN 91-540-3820-0
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm
LiberTryck Stockholm 1982

INNEHÅLL

1.	INLEDNING	5
1.1	Förord	5
1.2	Fönstrets inverkan på energibalansen	5
1.3	Energibesparing genom strålningskontroll ...	6
1.4	Materialaspekter på selektiva beläggningar ..	8
2.	STUDIER AV TENNOXIDFILMER	13
2.1	Introduktion	13
2.2	Prov med ny sprayteknik	13
2.3	Tennoxidfilmernas kristallinitet	15
2.4	Övrig verksamhet med tennoxidfilmer	18
3.	SELEKTIVITET HOS TUNNA METALLFILMER	23
3.1	Introduktion	23
3.2	Mätningar och resultat	24
3.3	Selektivitet för högre ljusbyte hos glödlampor	28
4.	SELEKTIVITET HOS ÖVERGANGSMETALLNITRIDER ...	31
4.1	Introduktion	31
4.2	Mätningar på tjocka nitridskikt	33
4.3	Transmittans hos tunna nitridskikt	34
5.	VÄRMEFLÖDEN GENOM TVÄGLASFÖNSTER	39
5.1	Inledning	39
5.2	Transmissionsmaximering i treskiktsfilter ..	39
5.3	Termisk modell	43
5.4	Värme flöde i mörker	45
5.5	Resultaterande energiflöde vid solin- strålning	47
6.	SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER	53
6.1	Slutsatser	53
6.2	Rekommendationer för fortsatta studier	54
	SAMMANFATTNING	55
	LITTERATURFÖRTECKNING	57
	REFERENSER	57

1. INLEDNING

1.1 Förord

Denna skrift är slutrapport över ett projekt "Selektiv transmission för energibesparande fönster" (Dnr 78092-5), som bedrivits med stöd från BFR sedan 1980-01-01. Rapporten har organiserats så, att efter en inledning där problemet med energibalansen i bostadsfönster avgränsats till ovanstående projektrubrik, beskrives det experimentella arbetet och de beräkningar som gjorts i fyra kapitel. Avslutningsvis presenteras de viktigaste slutsatserna och några förslag till fortsatt forsknings- och utvecklingsverksamhet inom området.

De originalresultat som presenteras är resultatet av forskningsarbete inom den soloptiska gruppen, Teknikum, Uppsala universitet. Under kontraktstiden har följande personer utfört detta arbete: tekn dr Björn Karlsson, Civ-ing Thommy Karlsson, doc C-G Ribbing, civ-ing Arne Roos och civ-ing Esa Valkonen. Vetenskaplig rapportering har givits i tidskriftsartiklar vilka specificeras i litteraturförteckningen i slutet av denna rapport. Dessa har insänts som bilagor till Byggnadsforskningsrådet.

Verksamheten har haft stöd av en referensgrupp bestående av dir Dage Käberger, prof Bo Adamson och prof Leif Stensland. Gruppen har samlats i Uppsala för diskussion och rådgivning tre gånger under kontraktperioden.

1.2 Fönstrets inverkan på energibalansen

I takt med energiprisstegringen har åtgärder vidtagits för att nedbringa energiförbrukningen för lokaluppvärmning. Den mest näraliggande möjligheten har därvid varit att öka isoleringen i väggar och bjälklag. Denna utveckling har nu gått så långt att typiska k-värden ligger under $0.2 \text{ W/m}^2, \text{C}$. I och med detta är det naturligt att uppmärksamma fönstrets betydelse för den totala energibalansen. Ett ordinärt tvåglasfönster har ett mörker k-värde på ungefär $3.0 \text{ W/m}^2, \text{C}$, dvs mer än tio gånger så stort som en välisolerad vägg. Värmeförlusterna genom fönstren i en svensk villa har sålunda uppskattats till 15-20 % av den totala värmeförbrukningen (Hagman, 1975). Å andra sidan har det betonats att solinstrålningen gör fönster åt söder till en energikälla, m a o den instrålade solenergin under eldningssäsongen är större än värmeförlusterna (Adamson 1975). Även om man bortser från trivselaspekter är det följaktligen inte motiverat ens ur energisynpunkt att generellt minska fönsterarean.

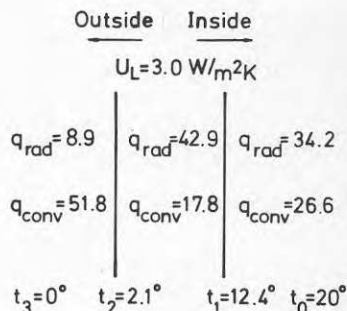
Införandet av treglasfönster, oftast med en tvåglasad isolerruta har istället blivit den vanligaste utvägen och även fyrglasfönster förekommer. Införandet av ytterligare glas reducerar instrålningen obetydligt men värmeförlusterna avsevärt. En tumregel som angivits är att mörker k-värdet reduceras som $1/n$, där n är antalet glas. Påtagliga nackdelar med denna utveckling har emellertid visat sig. Transport och montering av fönstren försvåras av det större omfånget och den högre vikten, och det är svårt att för lång tid säkra förslutningens täthet hos isolerglasen. Speciellt det senare har blivit ett allvarligt problem eftersom punk-

terade isolerglasrutor inte kan repareras på plats. Svårigheterna att installera treglasfönster i befintlig bebyggelse är dessutom avsevärda. Mot denna bakgrund av ökade krav på bättre värmeisolering hos fönster och de problem som visat sig med funktionen hos isolerglasen har detta projekt formulerats för att undersöka möjligheterna till ett alternativt sätt att åstadkomma energisnåla fönster. Möjligheten att förbättra värmeekonomin hos fönster även i befintlig bebyggelse, ev i samband med åtgärder mot röta i karmar, som visat sig vara ett annat högaktuellt problem, bör därvid särskilt uppmärksammas.

1.3 Energibesparing genom strålningskontroll

Energiflödet genom ett fönster sker principiellt genom ledning, konvektion och strålning. Man kan vidare separera transporten i tre steg: rum-innerruta, luftspalt, ytterruta - omgivning. Värme-flödet genom glasmaterialet sker genom värmeledning och med sådan lätthet att temperaturskillnaden över en enstaka glasruta kan försummas. De tre ovannämnda stegen blir följaktligen de intressanta genom att de uppbär temperaturskillnaden mellan ute och inne. Det visar sig att i dessa fall är bidraget från värmeledning försumbart och kan anses innefattat i konvektionstermen. För ett ordinärt tvåglasfönster nattetid mellan utomhustemperaturen 0°C och rumstemperatur 20°C blir det totala värme-flödet ca 60 W/m^2 med ovan angivna k-värde. Fördelningen mellan konvektion och strålning framgår av figur 1.1 nedan (Karlsson, Ribbing 1977).

Fig. 1.1.
Värme-flödet genom ett 2-glas-fönster nattetid, fördelat på konvektion, q_{conv} och strålning q_{rad} .



En kortfattad beskrivning av beräkningsmetoden som utnyttjats ges i kapitel 5.

Det är uppenbart av figur 1.1 att strålningstransporten genom fönstret har stor betydelse och vi skall därför uppmärksamma de optiska egenskaperna hos vanligt glas. Reflektansen är låg, $\sim 4\%$, i det synliga området och nära konstant ut till $10 \mu\text{m}$ där ett maximum uppträder beroende på kiselsyrebindingen i glaset. I figur 1.2 visas uppmätt reflektans och transmittans hos 1 mm glas av den sort vi använt som substrat till tunna filmer.

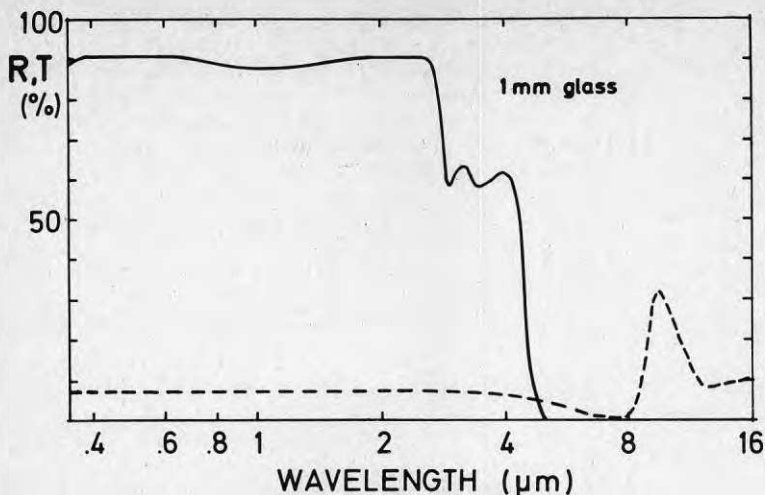


Fig. 1.2

Transmittans (heldragen kurva) och reflektans (streckad) som funktion av våglängd för 1 mm tjocka glassubstrat.

Absorptionen, $1-R-T$, blir stor för våglängder över 4 μm . Härav uppvärms glaset, så att det strålar ut värme, grovt sett hälften utåt och hälften inåt. Denna process plus konvektionsdämpningen är förklaringen till värmehushållningen hos ett vanligt fönster och brukar också kallas växthuseffekt.

Mot bakgrund av ovanstående är det lätt att föreslå en förändrad optisk profil för att förbättra värmehushållningen hos fönster. Man bör söka åstadkomma ett fönster som är *genomskinligt för det kortvågiga energirika ljuset och reflekterande för den värmestrålning*, som är karaktäristisk för rumstemperatur. Önskemålen åskådliggöres i figur 1.3 nedan på en våglängdsskala tillsammans med intensitetsfördelningen för solinstrålningen vid havsytans nivå och värmestrålningen vid rumstemperatur. Värdet på den våglängd vid vilken omslag från transmission till reflektans sker är i detta idealiserade fall ca 2.5 μm . Figuren beskriver uppträdandet hos ett *selektivt transmittterande fönster* för energibesparing. En vanlig benämning är också transparent värmespegel (eng: "heat mirror"), och en sådan medför alltså att den hälft av värmestrålningen som går utåt från det vanliga fönstret reflekteras till rummet.

Helt nyligen har i Sverige lanserats energibesparande fönster av denna typ. De tillverkas av Pilkington, Halmstad och benämnes "Kappafloat". Detta är en tvåglas isolerruta som på det inre glasets yttersida har en beläggning bestående av fyra skikt metall/dielektrika.

I olika tänkbara tillämpningar av principen för selektiv transmission önskas andra tröskelvåglängder. En ofta utnyttjad variant är de sk termiska solskydden (eng. "sunscreens"). Syftet med dessa är att med bibehållen transmission av synligt ljus reflektera bort det mesta möjliga av solens värmestrålning för att

minska behovet av luftkonditionering. En lämplig tröskelvåglängd blir i detta fall $0.8 \mu\text{m}$ (se figur 1.3). Termiska solskydd utgör i realiteten den mest spridda och bäst etablerade applikationen av strålningskontroll med selektiv transmission. Stora fönsterytor belägges med tunna skikt av koppar, guld eller nickel och det intressanta i detta sammanhang är att detta kan göras med ett estetiskt tilltalande resultat och till en rimlig kostnad.

Ett annat exempel är de så kallade Nesa-glas som ibland utnyttjas som fönster på matugnar. Nesa-glas är härdat glas som belagts med ett skikt av tennoxid. Den selektivitet som uppnås på detta vis har två syften: glasets uppvärmning reduceras genom att värmestrålningen reflekteras tillbaka in i ugnen, samt energibehovet hos ugnen minskas.

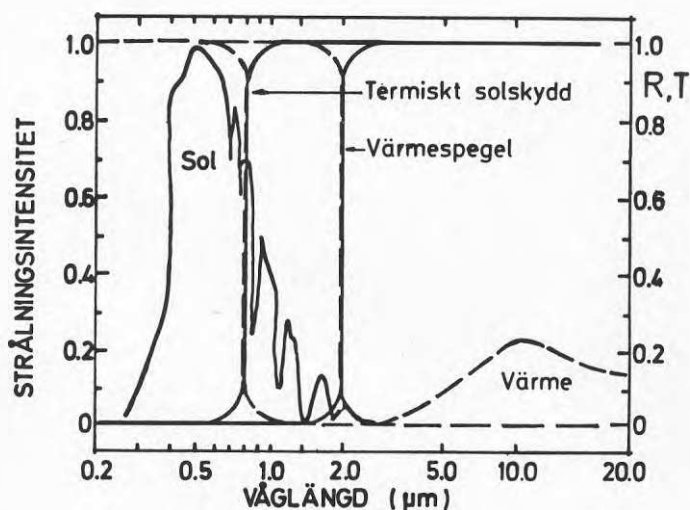


Fig. 1.3. Reflektans- och transmittansprofiler för ett idealt selektivt fönster jämförda med solinstrålningen vid havsytans nivå och emissionen från en svart kropp vid rumstemperatur.

I nästa avsnitt ges en kort översikt över de material och materialkombinationer som kan tänkas utnyttjas för att åstadkomma den optiska filterverkan som krävs av ett selektivt fönster

1.4 Materialaspekter på selektiva beläggningar

De krav på optiska filteregenskaper hos ett selektivt fönster, som framgår av figur 1.3 leder tanken till tre principiellt möjliga fysikaliska mekanismer för att realisera detta uppträdande. Ett brant steg i reflektansen från höga värden vid långa våglängder, till låga vid korta våglängder kan erhållas genom (Agnihotri och Gupta 1981)

- a) interferens i ett multilager av metalliska och dielektriska skikt
- b) reflektans/transmittansövergång hos lättrorliga laddade partiklar
- c) geometrisk dimensionering av beläggning

Den förstnämnda möjligheten är principiellt välkänd och ofta utnyttjad inom optiken. Modern tunnfilmsteknik möjliggör mycket väldefinierade omslag i reflektanskaraktärstikan. Det ovan nämnda Kappafloat-fönstret är ett förenklat fall av ett sådant interferensfilter med fyra skikt och detta exempel visar att det är möjligt att åstadkomma flerskiktsbeläggningar på stora ytor med tillräckligt välbestämda skiktjocklekar. De praktiska svårigheterna och kostnaderna är emellertid avsevärda och risken för diffusion mellan skikten begränsar materialvalet och i många fall långtidsstabiliteten.

Effekten b) är en fundamental egenskap hos fritt rörliga laddade partiklar: att reflektera långvägig elektronmagnetisk strålning men vid en viss, väldefinierad gränsvåglängd övergå till att transmittera strålningen med mycket liten dämpning - således i princip det önskade beteendet. Den våglängd vid vilken omslaget från högreflekterande till transmittande tillstånd sker bestäms av partiklarnas massa, laddning och täthet och omslaget blir skarpare desto lättrorligare partiklarna är. Det är detta fenomen som gör att jonosfären, som består av gasjoner reflekterar radiovågor inom lång- och mellanvågsbandet, vilka därför kan sändas runt jorden, medan däremot UKV-radio får mycket kort räckvidd. I en typisk metall är de s k ledningselektronerna så lättrorliga över stora volymer, att man brukar tala om en "elektrongas". Denna "gas" har typiskt en densitet på 10^{28} m^{-3} vilket är flera storleksordningar högre än vad som gäller för jonosfären. Dock är effekten b) så allmängiltig att den gäller även för metaller. För litium, natrium, kalium, cesium och rubidium - de s k alkali-metallerna - är denna effekt tydligt observerbar. I det ultravioletta området har de alla ett markerat omslag från hög reflektans "metallglans" vid längre våglängder, till transparens vid kortare. I och med detta kan det förefalla som om problemet med selektiva skikt på fönster reducerats till att finna rätt metall att belägga glaset med. Det visar sig emellertid att tätheten av ledningselektroner är alldeles för stor i typiska metaller, för att ge en reflektanskant vid $2 \mu\text{m}$. För alkalimetaller gäller som sagt att övergången sker i UV-området, ungefär $0.1 - 0.4 \mu\text{m}$, och det är omöjligt att finna metaller med gränsvåglängder nämnvärt större än $0.5 \mu\text{m}$. En återstående möjlighet är då att söka en halvledare med lagom densitet av ledningselektroner. Det är typiskt för halvledare att de har en lägre täthet av än mer lättrorliga ledningselektroner än metaller. Det är vidare mycket gynnsamt att tätheten av ledningselektroner kan styras med hjälp av kontrollerade tillsatser av föroreningar, s k dopning. Ett närmare studium avslöjar dock att de typiska halvledarna inom elektroniken: kisel och germanium även vid kraftigast möjliga dopning har för låg elektrontäthet för att reflektanskanten skall hamna rätt. Situationen sammanfattas i figur 1.4.

I den ovanstående diskussionen har endast effekten av ledningselektronerna, dvs lättrorliga, exciterade elektroner beaktats. I realiteten finns också hårdare bundna s k valenselektroner. I den mån dessa elektroner exciteras av det infallande ljuset störes

det ovan beskrivna förloppet av absorbtionsstoppar. Nedre gränsen för den fotonenergi vid vilken sådan absorbtion kan ske är det s k energigapet vilket brukar anges i elektronvolt (eV). Med hjälp av figurerna 1.3 och 1.4, där den mot våglängden svarande (icke-lineära!) skalan för fotonenergi inritats, kan vi därför också dra slutsatsen att halvledarens energigap bör vara över 3 eV. Detta är ett förhållandevis stort energigap, men inte större än att det existerar ett antal sådana halvledare. Principiellt

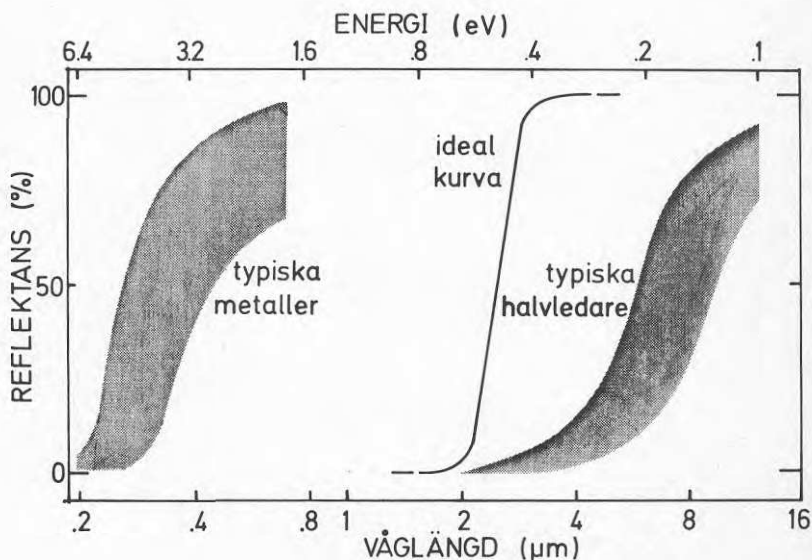


Fig. 1.4. Reflektansens spektrala beroende för elektrongasen hos typiska metaller och halvledare.

är det en stor fördel med denna typ av material i det att absorbtionen kan fås så låg, att relativt tjocka skikt kan användas. I motsats till interferensfiltren enligt a) är inte heller funktionen beroende på att beläggningsen har en viss noggrant bestämd tjocklek. Man känner sedan åtskilliga år till ett antal halvledare som har tillräckligt stora energigap och som också kan framställas i sådan form att de förutom ordinära dopningseffekter har defekter vilket medför tillskott till gasen av ledningselektroner så att ungefär rätt täthet kan uppnås. Exempel på sådana halvledare är indiumoxid (In_2O_3), tennoxid (SnO_2), kadmiumstannal (Cd_2SnO_4), vismutoxid (BiO_2) och kopparsulfid (CuS_2) samt vissa blandningar av dessa (Lampert 1981). I kapitel 2 beskrivs de experiment vi gjort med sprayade tennoxidfilmer inom ramen för detta projekt.

Effekten c) ovan syftar på att ett glas kan beläggas med ett metalliskt nätverk med mikrorutor av sådan dimensionering att rutorna är stora i förhållande till det synliga ljusets våglängd och små i förhållande till IR-våglängder. Detta "nät" får då hög transmission av synligt ljus samtidigt som hög reflektans av IR-strålning erhålles. Goda resultat med detta arrangemang har rapporterats (Fan et al. 1976) men vi kommer inte att ytterligare beröra denna effekt i fortsättningen.

Ovanstående uppdelning har avsiktligt gjorts schematisk för att betona de grundläggande principerna. I realiteten kan mekanismerna a) och b) samverka, vilket utnyttjas praktiskt. En typ av selektivt filter är sålunda en tunn metallfilm, vanligen en av ädelmetallerna koppar, silver eller guld, som antireflexbehandlats med hjälp av ett eller två dielektriska skikt. I detta fall utnyttjas metallfilmen i stort sett som IR-spegel och transmissionen i synliga området åstadkommes av antireflexbehandlingen. En tunn film av en ädelmetall har utnyttjats i termiska värmespeglar vilket visar att även en enstaka metallfilm kan vara selektiv genom ett samspel mellan mekanismerna a) och b). Detta kommer att beskrivas närmare i kapitlen 3 och 4 där selektivitet hos tunna fulmer av ädelmetaller resp övergångsmetallernas karbider och nitrider beskrives (Karlsson 1981).

De följande kapitlen behandlar de olika delarna av projektet, och det är ofrånkomligt att framställningen därvid blir något mer teknisk. Fysikaliska formler kan t ex ej undvikas, men det är fortfarande avsikten att denna rapport skall vara lättillgänglig för en vidare läsekrets än de originalartiklar på vilka framställningen grundar sig.

2. STUDIER AV TENNOXIDFILMER

2.1 Introduktion

Tunna skikt av tennoxid, SnO_2 , har ovanliga optiska och elektriska egenskaper. De hör t ex till en ganska liten grupp av material som samtidigt är elektriskt ledande och genomskinliga. Tekniskt utnyttjas detta när man behöver genomskinliga elektroder, t ex på displayer eller för elektrisk avfrostning av flygplansfönster. Med den elektriska ledningsförmågan sammanhänger att filmer av SnO_2 också är IR-reflekterande vilket är av utomordentligt intresse i detta sammanhang. Detta innebär att tennoxidfilmer har i princip de optiska egenskaper vi behöver för ett selektivt filter. Tennoxid är ett exempel på den typ av halvledare med stort energigap som nämndes i avsnitt 1.4. De optiska och elektriska egenskaperna hos SnO_2 har beskrivits i en serie översiktsartiklar (Jarzebski m fl 1976).

Fönsterglastillverkaren Glaverbell utvecklade tidigt ett bostadsfönster, som var spraybelagt med tennoxid (Karlsson och Roos 1979). Det var emellertid svårt att åstadkomma ett tillräckligt jämntjockt skikt och marknadsföringen avbröts. Nyligen har emellertid företaget ånyo lanserat ett tennoxidbelagt fönster, "Comfort". Vi tror att detta beläggs genom sputtering (eller katodförstövning). I det första fallet åstadkommes beläggningsen genom att en lösning av tennklorid sprutas mot den varma glasytan varvid reaktionen



inträffar. Den andra metoden är en vakuummotod. En katod av tenn eller tennoxid bombarderas med argonjoner som slår loss tennatomer eller SnO_2 -molekyler. I det fall katoden är av rent tenn, låter man en del syre ingå i vakuumkanmarens atmosfär så tennatomerna under processen oxideras till tennoxid.

Det tennoxidskikt som bildas i dessa fall har mycket god kemisk stabilitet och mekanisk hållfasthet och mångårig användning på flygplansfönster demonstrerar att även kraftiga variationer i temperatur och fuktighet inte utgör något problem.

Spraymetoden är tekniskt enklast vid storskalig produktion, men kräver hög substrattemperatur - i litteraturen anges värden kring 350 - 600°C. Detta medför bl a att plastfilmer inte kan beläggas med sprayteknik. En plastfilm med selektiv beläggning är ett fördelaktigt alternativ med tanke på att den skulle kunna monterras i befintliga tvåglasfönster. Det pågår därför intensivt utvecklingsarbete med att utveckla sputteringsanläggningar för kontinuerlig beläggning av plastfilm på rullar. En svårighet med användning av sprayteknik är vidare att erhålla tillräckligt jämna skikt. De estetiska kraven på stora fönsterytor är mycket höga.

2.2 Prov med ny sprayteknik

Vid Virginia Polytechnic Institute, USA utvecklades i mitten av 1970-talet en ny sprayteknik (Viverito et al. 1975). Avsikten med denna var att åstadkomma en aerosol med mindre droppstorlek

än vid konventionell ejektorteknik. Utförandet framgår av figur 2.1, nedan, som schematiskt visar dimgenerators inkopplad i den kompletta spray-anläggningen. Principen för dimgenereringen är att vätskan bilda en tunn film på glassfären A. I denna finns en smal slits vid vilken vätskefilmen sönderdelas av övertrycket i A.

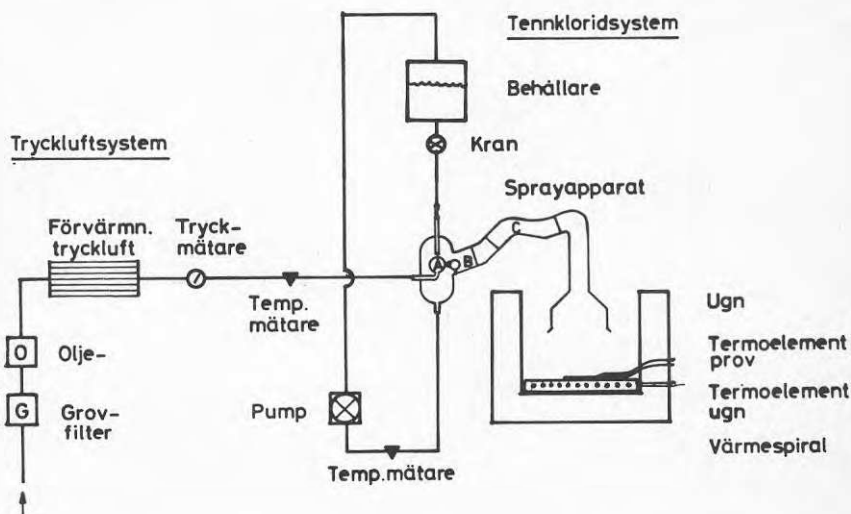


Fig. 2.1. Spray-anläggning med dimgenerator, pump och ugn.

Ev stora droppar stoppas på glaskulan B eller av rörkrökarna C. Det antydes i figuren att den del av lösningen som rinner ner i botten av dimgenerators måste sugas ut beroende på den ejektorverkan som tryckluften från A orsakar. Det krävs m a o en pump som både suger och pumpar upp vätska till behållaren. En observation från driften av anläggningen är att den cirkulerande vätskevolymen är stor i förhållande till den mängd som sprutas ut på glassubstratet i ugnen. Beläggingskapaciteten reduceras sålunda avsevärt av att endast fina vätskedroppar utnyttjas. Med denna anläggning tog det 2-3 min att åstadkomma en film på ca 0.5 μm .

Det unika med denna nya sprayteknik var som sagt att den aerosol som når substratet består endast av mycket små droppar. Detta syns också tydligt vid jämförelse med en konventionell ejektorspray. Förhoppningen var att denna minskade droppstorlek skulle medföra att avkylningen av substratet reducerades, vilket i sin tur måhända skulle tillåta lägre utgångstemperatur hos substratet. Detta skulle vara ett viktigt framsteg mot realiserande av sprayade tennoxidfilmer på plastfilm.

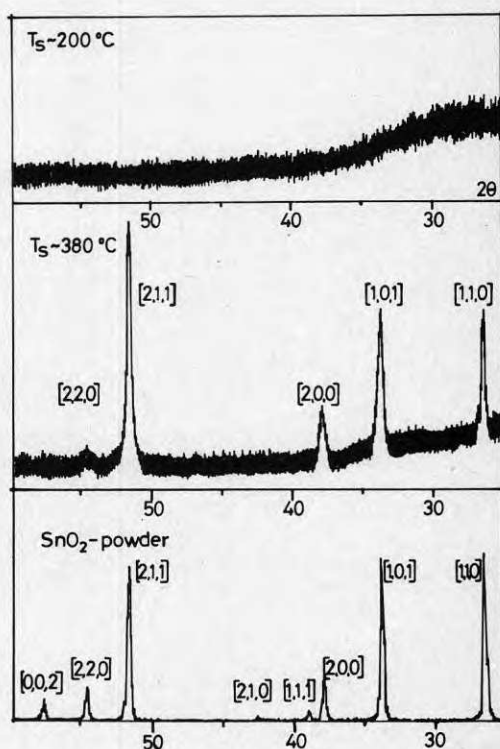
De prov vi gjorde var såtillvida framgångsrika att den substrattemperatur $\sim 350^{\circ}\text{C}$, som fordrades för att erhålla IR-reflekterande SnO_2 -filmer, var låg i förhållande till litteraturvärden, som ofta ligger över 500°C . Jämförelser med konventionell ejektorspray i samma anläggning gav emellertid samma resultat - dvs filmerna blev selektiva vid substrattemperaturer kring 350°C . Ur optisk synpunkt kunde överhuvudtaget ingen skillnad upptäckas

mellan de båda spraymetoderna. Vi tror därför att den lägre substrattemperaturen i vårt fall förklaras av mätmetoden. Som framgår av figuren ovan använde vi oss av två termoelement. Det ena för att mäta, och styra regleringen av temperaturen i ugnen, det andra för att mäta substrattemperaturen. Detta termoelement monterades på en glasbit som placerades bredvid substratet. Med detta termoelement kunde avkylningen observeras när sprayningen startade. Den angivna temperaturen är medelvärdet av temperaturerna omedelbart före och efter det att sprayningen startats.

2.3 Tennoxidfilmernas kristallinitet

I de beskrivningar av pyrolytisk sprayning, som återfinnes i litteraturen är det mer eller mindre underförstått att den substrattemperatur, som krävs för att få god optisk selektivitet, bestäms av den kemiska reaktionen given i avsnitt 2.1. Våra studier av substrattemperaturens inverkan har emellertid visat att detta inte är fallet, åtminstone inte när det gäller rena SnO_2 -filmer. Vi har istället funnit att den kemiska reaktionen sker vid betydligt lägre substrattemperatur, förmodligen under 200°C . Det som istället krävs för att den bildade tennoxidfilmen skall vara selektiv är att den har kristalliserat. Första delen av denna argumentation återfinnes i figur 2.2 nedan.

Fig. 2.2.
Exempel på röntgendiffraktionspektra för SnO_2 . De två översta från sprayade filmer vid T_s 200°C resp 380°C och det understa för SnO_2 -pulver.



Graden av kristallinitet och typen av struktur undersöks experimentellt m h a röntgendiffraktion. I figuren jämföres sådana spektra från filmer gjorda på substrat vid låg och hög temperatur, med spektrum från SnO_2 -pulver, som är helt kristallint. Figuren visar helt klart att vid låga substrattemperaturer är den erhållna filmen amorf, dvs icke-kristallin, men vid högre temperatur fås en kristallin film med samma struktur som pulvret. En detaljerad jämförelse av de två nedre figurerna visar dock, att även om de reflexer som finns i pulverspektrum också finns i filmens spektrum, så är den relativa styrkan olika. Den reflex som är indicerad [211] är t ex betydligt starkare i filmen än i pulvret. Denna aspekt studeras i detalj i figur 2.3 för de tre starkaste reflexerna.

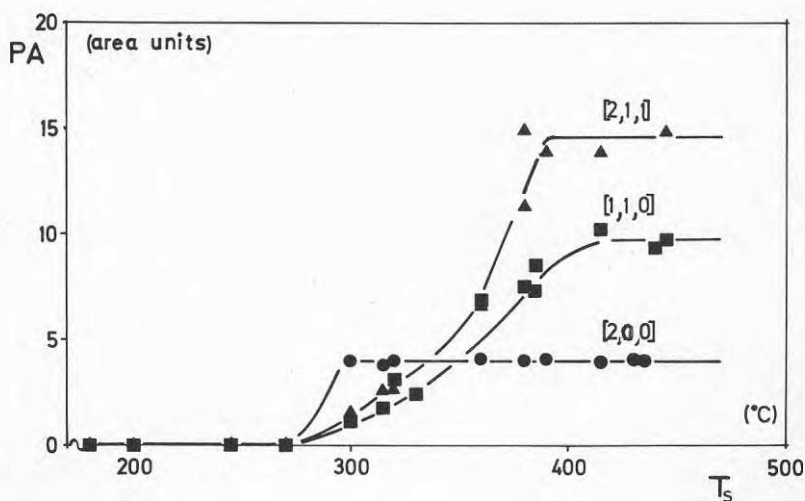


Fig. 2.3. Diffraktionsmaximas ytor som funktion av substrattemperaturen för de tre starkaste reflexerna i sprayade SnO_2 -filmer.

I detta diagram sammanfattas resultaten av en mängd diffraktionspektra på filmer sprayade vid olika substrattemperaturer. Ytan under de olika diffraktionsmaxima har därvid valts som styrkemått, och figuren visar hur dessa tillväxer med ökande substrattemperatur. [200] framträder först, men därefter blir [211] klart dominerande. För pulverspektra gäller att [101] och [110] är starkast. Detta innebär att de sprayade, kristalliserade filmerna har en annan *textur* än pulver.

I figur 2.4 återges den *totala ytan* (TPA) av alla urskiljbara diffraktionsmaxima som funktion av substrattemperaturen. Figuren visar att tennoxidfilmerna i ökande grad blir kristallina med substrattemperaturen i intervallet 280 - 410°C.

I figur 2.4 finns också en streckad kurva över den totala ytan av diffraktionsmaxima dividerad med den optiska tjockleken, nd , där n är brytningsindex och d är den geometriska tjockleken. Denna överensstämmer i huvudsak med den heldragna kurvan vilket verifierar att ökningen i TPA med T_s i den heldragna kurvan inte beror på att tennoxidfilmerna ökar i optisk tjocklek. Vi har

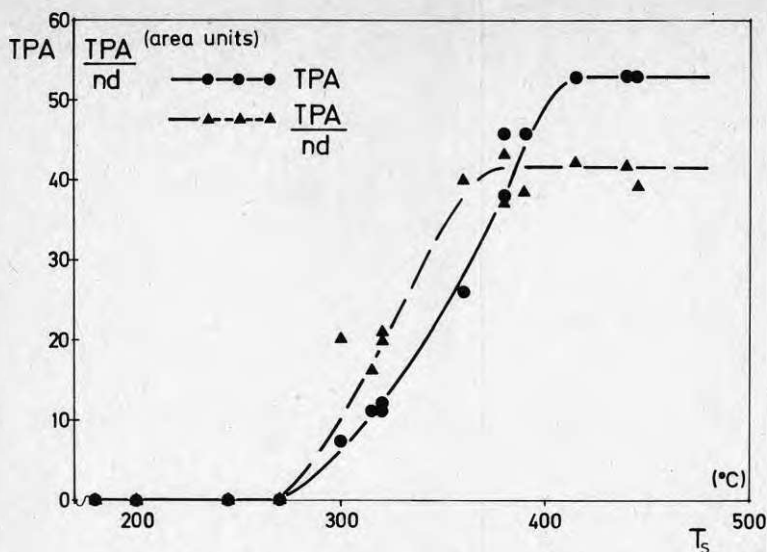


Fig. 2.4. Totala ytan (TPA) av diffraktionsmaxima och totala ytan dividerad med optiska tjockleken (nd) som funktion av substrattemperaturen.

också i efterhand kristalliserat amorfa filmer genom värmebehandling i ugn. I detta fall krävs avsevärt högre temperaturer än 400°C, men det är välkänt att kristallisering fordrar högre temperatur när filmen är färdig, än när den byggs upp. Dessa prov visade att den amorfa filmen övergick i kristallin tennoxid. Hypotetiskt kvarstod emellertid även efter dessa kontroller möjligheten att den amorfa filmen i realiteten bestod av tennklorid, $SnCl_4$ och att värmebehandlingen medförde både pyrolysis enl formel (2.1) och kristallisering. Vi har därför sökt bestämma klorhalten i de amorfa filmerna med hjälp av mikrosondanalys. I brist på goda standards gick det ej att få bra siffervärden på klorhalten, men den befanns så låg, att den bekräftar ovanstående bild av den pyrolytiska spray-processen. Slutsatsen är att för $180 < T_s \leq 280^\circ C$ fås amorfa SnO_2 -filmer och för $T_s \geq 350^\circ C$ fås kristallina.

I figur 2.5 visas slutligen den inverkan kristalliniteten har på infraröd-reflektansen. I detta fall har röntgendiffraktionsresultaten kombinerats med mätning av reflektans $R(\lambda)$ i det infraröda området. Ett sammanvägt värde på infrarödreflektansen har där- efter beräknats enligt formeln

$$R_{IR} = \frac{\int_{3\mu m}^{\infty} d\lambda R(\lambda) \cdot H(\lambda)}{\int_{3\mu m}^{\infty} d\lambda H(\lambda)} \quad (2.2)$$

där $H(\lambda)$ är svartkroppstrålningens spektrum för rumstemperatur. Dess siffervärden ges av Plancks strålningslag som finns tabulerad i fysikaliska handböcker och återgivits i figur 1.3. Siffervärdet på R_{IR} mellan 0 och 100 % anger hur stor del av värme-strålningen från en svart kropp i rummet som reflekteras och

bör sålunda vara så stort som möjligt. Approximativt är värdet giltigt också för strålningen från möbler, väggar etc, som inte är idealt svarta.

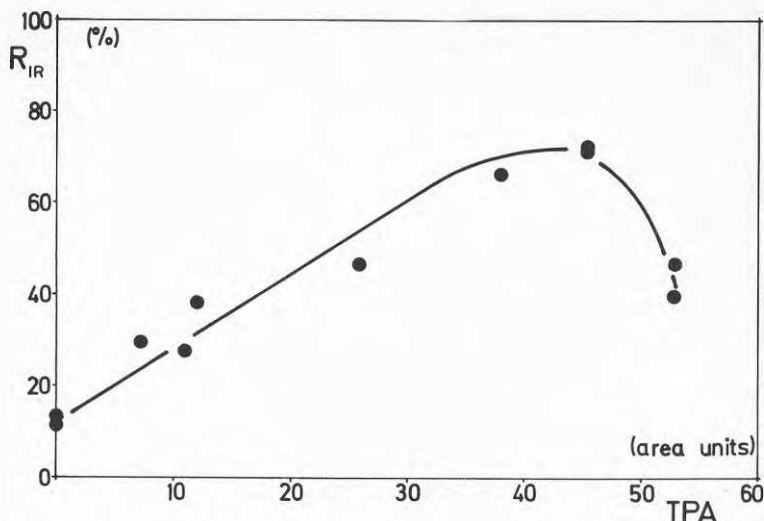


Fig. 2.5. Infrarödreflektansen, R_{IR} , hos ett SnO_2 -skikt som funktion av kristallinitetsgraden, representerad av diffraktionsmaximas yta, TPA.

Kurvan anger för det första ett starkt samband mellan de båda variablerna - det är en uppenbar slutsats av våra experiment att en tennoxidfilm, som skall användas för selektiv transmission bör vara kristalliserad. I andra hand observeras att R_{IR} genomlöper ett maximum vid ungefär $\text{TPA}=45$. En jämförelse med figur 2.4 visar att en substrattemperatur på drygt 390°C ger maximal infrarödreflektans. Denna optimala temperatur är sannolikt ej allmän-giltig utan beror på flera faktorer. Det faktum att R_{IR} avtager för höga temperaturer är välkänt och förklaras av att alltför höga T_s -värden innebär att filmen värmebehandlas. Denna värmebehandling medför att felaktigheter i strukturen, främst syrevakan- ser, försvinner vilket reducerar antalet ledningselektroner och därmed reflektansen.

Den viktigaste slutsatsen från ovan beskrivna observation av kristallinitetens betydelse för selektiviteten är, att de fortsatta ansträngningarna att reducera substrattemperaturen kan ges en annan inriktning. Man kan antingen söka metoder att göra amorfa tennoxidfilmer IR-reflekterande eller faktorer som gynnar kristallisering vid lägre temperatur.

2.4 Övrig verksamhet med tennoxidfilmer

I enlighet med vad som angivits i avsnitt 1.4 finns i allmänhet ett samband mellan IR-reflektans och elektrisk resistivitet. Vid en eventuell storskalig produktion kan transmissionen i synliga området lätt kontrolleras. IR-reflektansen är däremot besvärligare att mäta. I den mån man kan fastlägga ett samband mellan

IR-reflektans och resistivitet bör den senare storheten vara enklare att mäta löpande vid framställningen.

Det finns dessutom ett direkt samband mellan elektrisk ledningsförmåga och densiteten av ledningselektroner och den lätthet med vilken dessa kan förflytta sig i materialet (mobilitet). Det finns sålunda grundläggande materialvetenskapligt intresse av att mäta hur resistiviteten varierar med substrattemperatur, typ och halt av dopämne etc.

Av dessa båda skäl har vi inlett mätningar av resistiviteten hos de sprayade tennoxidfilmerna. Mätningarna har gjorts med en linjär sk 4-punktprob, vilket innebär att ström- och spänningskontakter är åtskilda och inverkan av kontaktresistans elimineras.

För att mätningarna av ström och spänning skall kunna ge resistivitetsvärden fordras att två geometriska svårigheter elimineras. När proben anbringas mot tennoxidfilmen är avståndet mellan kontaktorna blott någon mm och kan naturligtvis noggrant bestämmas. Strömbanor i hela filmen, som var ungefär 10×10 mm, bidrager till ledningsförmågan på ett komplicerat sätt. Det kan emellertid anses approximativt uppfyllt att provet är mycket större än avståndet mellan kontaktorna och att detta är mycket större än filmtjockleken d . I så fall gäller formeln

$$\rho = \frac{V}{I} \pi d / \ln 2 \quad (\Omega \text{m}) \quad (2.3)$$

där ρ är den sökta resistiviteten, V den uppmätta spänningen mellan de båda inre och I strömstyrkan mellan de båda yttre kontaktorna. Observera att i denna formel ingår *inte* avståndet mellan kontaktorna utan istället den numeriska faktorn $\pi / \ln 2$, som uppträder därför att ström flyter i hela filmen, inte bara kortaste vägen mellan strömkontaktorna.

Den andra svårigheten är att bestämma filmtjockleken d , som storleksordningsmässigt är ungefär $0.5 \mu\text{m}$. Vi gjorde detta genom att utnyttja de optiska mätningarna. T ex reflektansspektra uppvisar för dessa filmer tydliga interferensmaxima och -minima enligt formlerna:

$$\begin{aligned} \text{Max: } nd &= p \frac{\lambda}{2} & p &= \text{heltal} \\ \text{Min: } nd &= (2p + 1) \frac{\lambda}{4} & n &= \text{brytningsindex} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Våglängdsskillnaden mellan på varandra följande maxima respektive minima är därför enkelt beroende av nd och förutsatt att man kan bestämma heltalet p för respektive struktur får man lätt ett värde på den optiska tjockleken nd . Den geometriska tjockleken d har vi därefter beräknat genom att utnyttja värdet $n=2$ för brytningsindex i SnO_2 . Detta värde är sannolikt korrekt, men proceduren blir osäker i fall där n varierar med T_G .

I enlighet med ovanstående har resistiviteten mätts och beräknats för ett tiotal prover vars diffraktionsdata var kända enligt föregående avsnitt. Sambandet mellan y_{tan} under diffraktionsmaxima och resistiviteten visas i figur 2.6.

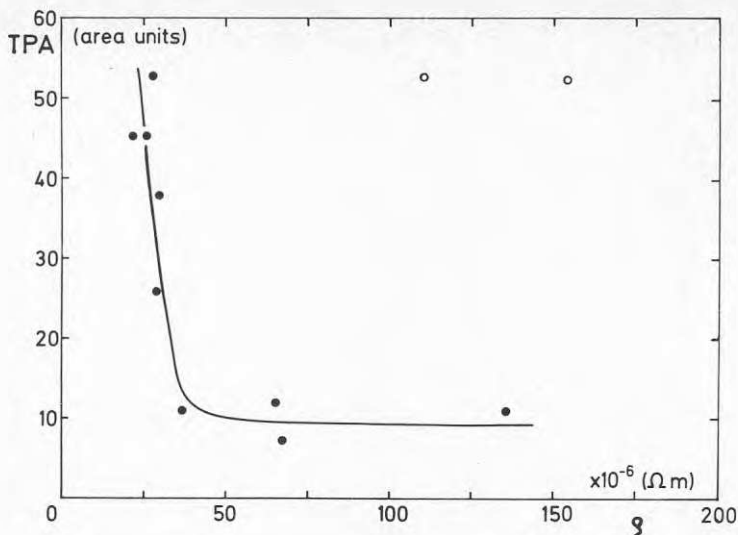


Fig. 2.6. Sambandet mellan resistiviteten och total yta under diffraktionsmaxima (TPA) för SnO_2 -filmer.

Sambandet mellan de båda variablerna är uppenbarligen starkt, men kurvans branta avtagande för resistiviteter över $30 \cdot 10^{-6} (\Omega m)$ kan förefalla som en svårighet i praktiskt utnyttjande. Läget framstår emellertid som mera gynnsamt om vi istället korrelerar resistiviteten direkt med den variabel vi vill kontrollera, nämligen IR-reflektansen. Detta görs i figur 2.7, som alltså utnyttjar sambandet i figur 2.5.

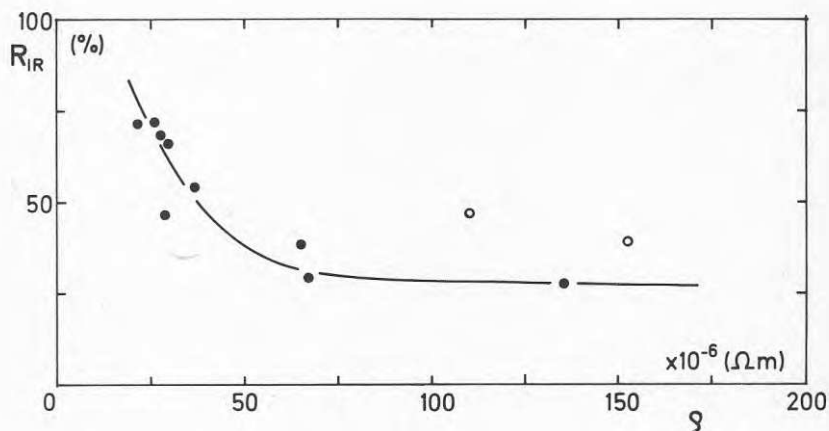


Fig. 2.7. Sambandet mellan resistivitet och infrarödreflektans för våra sprayade SnO_2 -filmer.

Av denna figur framgår att det räcker att mäta resistiviteten i intervallet 20 - 80 $\mu\Omega$ med en noggrannhet på ca $\pm 5\%$ för att tillfredställande kontrollera R_{IR} .

Hittills har vi inom projektet inte strävat efter att maximera den optiska selektiviteten hos våra prover, utan snarare sökt kartlägga mekanismer som styr denna. De flesta proverna har tillverkats med en ren alkohollösning av tennoxid, och sålunda varit odopade. Å andra sidan uppträder dopningseffekter pga vakanser och fel i filmuppbyggnaden, och variationer i dessa effekter förklarar en del av den spridning vi observerat ifråga om resistivitet och reflektans. Det kan vara motiverat att här nämna några representativa värden för den selektivitet vi observerat. Förutom R_{IR} som definierats i ekv (2.2) ovan fordras därvid ett sammanfattande värde för totala transmissionen av infallande solljus T_{SOL} . Detta beräknas i analogi med (2.2) som en integral över uppmätt transmission $T(\lambda)$:

$$T_{SOL} = \frac{\int_{0.4}^{3\mu m} d\lambda T(\lambda) \cdot S(\lambda)}{\int_{0.4}^{3\mu m} d\lambda S(\lambda)} \quad (2.5)$$

Viktsfunktionen $S(\lambda)$ är i detta fall solspektrum vid jordytan (Richmond 1980).

De två variablerna R_{IR} och T_{SOL} anger sålunda förmågan att reflektera värmestrålning resp transmittera solenergi och kan rutinmässigt beräknas från reflektans- resp transmissionspektra. De användes allmänt för att karaktärisera soloptisk selektiv transmission.

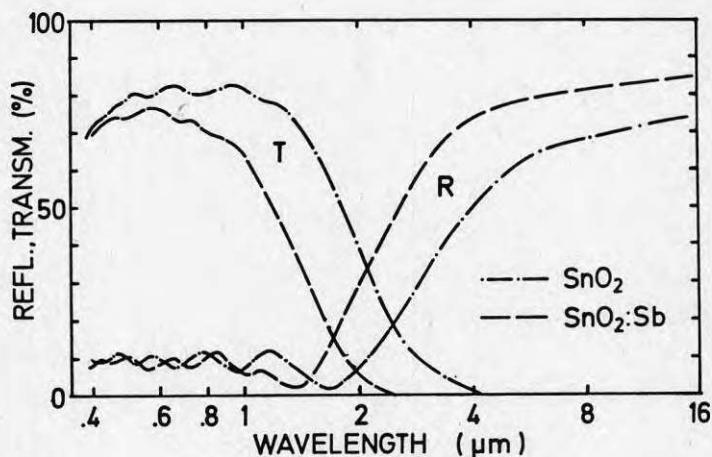


Fig. 2.8. Transmittans- och reflektansspektra för sprayade tennoxidfilmer.

I figur 2.8 återges transmittans- och reflektansspektra för en odopad och en dopad tennoxidfilm. Det framgår att dopning med några procent antimonklorid, SbCl_3 , markant höjer reflektansen i infrarött, men till priset av en sänkt transmittans i synliga området. I dessa fall gäller för den odopade filmen $T_{\text{SOL}} \sim 77\%$ och $R_{\text{IR}} \sim 73\%$. Den dopade har $T_{\text{SOL}} \sim 61\%$ och $R_{\text{IR}} \sim 84\%$. Vi vill återigen betona att vi ännu ej sökt maximera dessa värden. Vi har också konstaterat att dopning med t ex NH_4F ger än högre R_{IR} -värden.

Vi avslutar detta kapitel med att i korthet beskriva en industrikontakt, som föranletts av detta projekt och som förmedlats av BFR. AB Electrolux utnyttjar i spisarna s k Nesa-glas som ugnsfönster. I enlighet med avsnitt 1.3 användes detta infrarödsreflekterande glas i första hand för att sänka yttemperaturen, vilket är viktigt för säkerheten. I andra hand minskar det energiförbrukningen hos ugnen i förhållande till ett ordinärt glas. Electrolux importerar f n dessa ganska dyra specialglas, och man överväger att starta en egen anläggning för härdning och beläggning av ugnsfönster. Vår insats i detta sammanhang har hittills bestått i att identifiera Nesaglasets beläggning, diskussioner om beläggningstekniken och dess problem. Nyligen kunde vi också förmedla kontakten till en tillverkare av anläggningar för att belägga ugnsglas (Gralenski 1982).

3. SELEKTIVITET HOS TUNNA METALLFILMER

3.1 Introduktion

Den optiska selektiviteten hos tunna metallfilmer har, som nämndes i kapitel 1, funnit en vidsträckt användning för att minska soluppvärmningen i kontorslokaler o dyl. Istället för den totala transmissionen av solenergi blir i denna användning de viktiga parametrarna transmissionen av synligt ljus T_{EYE} och T_{SOL} . Den nya parametern definieras av uttrycket

$$T_{EYE} = \frac{\int_{0.35}^{0.8 \mu\text{m}} d\lambda T(\lambda) S(\lambda) E(\lambda)}{\int_{0.35}^{0.8 \mu\text{m}} d\lambda S(\lambda) E(\lambda)} \quad (3.1)$$

där $E(\lambda)$ är ögats spektrala känslighet och $S(\lambda)$ som ovan solspektrum vid jordytan. Vi kommer i fortsättningen att ge några siffervärden på T_{EYE} , trots att det ligger något vid sidan om huvudtemat för denna rapport.

De optiska egenskaperna hos ett fönsterglas belagt med en tunn metallfilm är resultatet av en samverkan mellan tre helt olika mekanismer. I enlighet med avsnitt 1.4 fås i första hand ett bidrag från de lätttrörliga ledningselektronerna. Det beskrives av den s k Drude-teorin, vilken innebär att elektronerna betraktas som en gas av lätttrörliga elektroner vars växelverkan är svag. Denna teori ger en hög, nära konstant reflektans i det synliga och infraröda området och förklarar därmed den typiska metallglansen. Teorin ger också en skarp kant i reflektansen, den s k plasmakanten. Både kvalitativt och kvantitativt stämmer detta utmärkt med experimentella resultat för alkalimetallerna, som angavs i avsnitt 1.4. De flesta metaller avviker emellertid åtminstone i något våglängdsområde från Drude-uppträdande. Detta förklaras av att metallen också innehåller mer lokaliserade och hårdare bundna elektroner. Dessa elektroner kan exciteras mellan väldefinierade energinivåer i materialet och därigenom fås optisk absorption vid de energier som motsvarar energiskillnaderna mellan sådana nivåer. Teoretisk och experimentell bestämning av dessa energinivåer är en viktig del av fasta tillståndets fysik. Man har kommit så långt att de optiska egenskaperna hos t ex ädelmetallerna koppar, silver och guld kan beskrivas kvantitativt utifrån grundläggande beräkningar som adderar effekterna av fria och bundna elektroner.

I vårt fall med en tunn film på ett glassubstrat tillkommer slutligen effekter av gränsytan metall-glas och multipelreflexer i systemet. De interferenser som uppkommer på grund av dessa geometriska villkor är väl beskrivna inom den klassiska optiken och utnyttjas med stor framgång vid framställningen av optiska filter. Genom att tillverka multilager av metall/dielektrika med noggrant bestämda tjocklekar kan man åstadkomma filter med utomordentligt skarpa karaktäristika.

Denna typ av lösning är emellertid inte realistisk för vårt problem. De bandfilter som åstadkommes av dylika multilager tenderar att vara alltför smalbandiga. Det är m a o svårt att åstadkomma ett passfilter som släpper igenom *hela* synliga och nära

infraröda våglängdsintervallet: $0.4 - 2.5 \mu\text{m}$. Det är dessutom svårt och dyrbart att realisera multilager på stora ytor med tillräcklig jämnhet.

I de följande avsnitten skall vi beskriva våra optiska mätningar och resultat för tunna metallfilmer på glas. Hittills har åtta olika metaller undersökts och utvärderats för selektiv transmission. Dessa är ädelmetallerna: Cu, Ag och Au, övergångsmetallerna: Co, Fe, Cr och Ni samt frielektronmetallen Al.

3.2 Mätningar och resultat

De prover vi använde i detta sammanhang tillverkades alla genom termisk förångning, dvs metallen upphettades till smältpunkten i vakuum och metallångan kondenserades på 1 mm tjocka, väl rengjorda glassubstrat. I varje förångning placerades fem substrat på olika avstånd från källan. Tjockleken på en av filmerna bestämdes genom att en filmtjockleksmätare (en s.k. kvartskristallvåg) placerades intill ett av substraten. De övriga tjocklekarna kan därefter beräknas utifrån respektive avstånd mellan substrat och förångningskällan.

De optiska mätningar som utförts åskådliggöres i fig. 3.1.

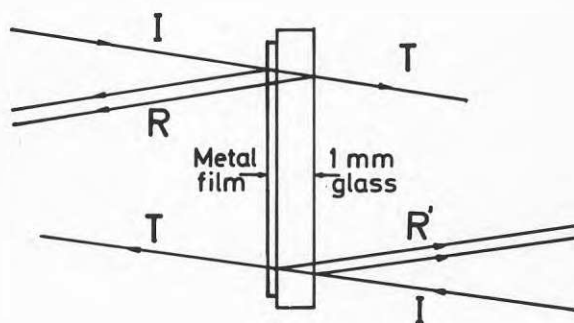


Fig. 3.1. Schematisk bild av de uppmätta kvantiteterna R , R' och T .

Transmittansen T för glas + metallfilm är givetvis inte beroende av huruvida ljuset faller in från metall eller glassidan. Den totala resulterande reflektansen skiljer sig däremot i dessa båda fall. Vi använder därför beteckningen R för reflektansen när ljuset infaller mot metallfilmen och R' när det infaller mot glassidan. Varje storhet mätes spektralt, T över våglängdsområdet $0.35 - 2.5 \mu\text{m}$ R och R' för $0.35 - 15 \mu\text{m}$. Med de fem olika filmtjocklekarna för de åtta olika metallerna fås totalt 120 olika spektra. Det är omöjligt att i detta sammanhang redovisa alla kurvor. I figur 3.2 redovisas därför ett exempel som jämför spektra för ädelmetallen koppar, övergångsmetallen nickel och en dopad tenn-

oxidfilm enligt avsnitt 2.4.

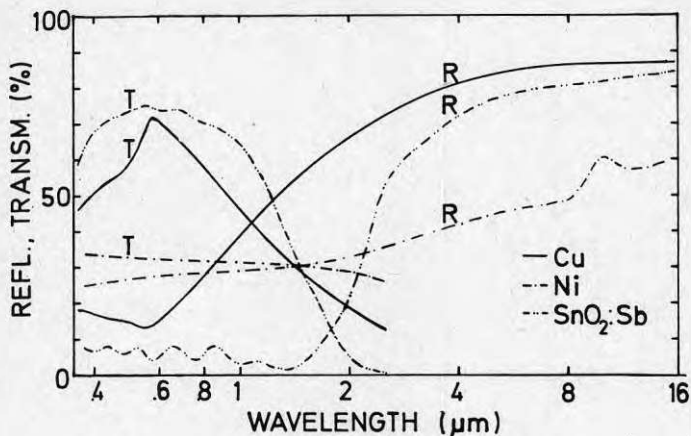


Fig. 3.2. Transmittans- och reflektansspektra för tunna filmer av koppar (7 nm), nickel (9 nm) och antimondopad tennoxid.

De två exemplen i figur 3.2 är typiska för respektive grupp av metall. Ädelmetallerna uppvisar en hög transmittans i det synliga området och en förhållandevis hög reflektans i IR - dvs den önskade selektiviteten. Det är emellertid svårt att få tillräckligt höga värden på båda variablerna vilket behandlas närmare nedan, fig. 3.3. Bland ädelmetallerna har silverfilmer en transmittans, som stiger monotont mot kortare våglängd, medan guld- och kopparfilmer har smala transmissionsmaxima i synliga våglängdsområdet. Detta kan jämföras med tennoxidens nästan konstanta transmittans över det synliga intervallet. Motsvarande jämförelse kan göras för reflektansens minimum. Detta medför att ädelmetallfilmerna ofrånkomligen ger färgskiftningar både i reflexion och transmission. De små interferensstrukturerna för den tjocka tennoxidfilmen som syns i fig. 3.2 betyder i detta sammanhang betydligt mindre. De färg effekter som uppträder på grund av ädelmetallfilmer på stora glasytor med termiskt solskydd har uppenbarligen ansetts acceptabla. Det är emellertid tänkbart att det är *frånvaron* av färg effekter, som är orsaken till den ganska spridda användningen av övergångsmetallfilmer, främst nickel, i termiska solskydd. Det framgår av fig. 3.2 att en nickelfilm inte alls är selektiv, utan bara allmänt transmissionsdämpande. De plana R- och T-kurvorna möjliggör en neutral, grå färgton.

Samtliga spektra har utvärderats genom att variablerna R_{IR} , T_{SOL} och T_{EYE} beräknats. Dessutom beräknades de relaterade parametrarna R_{SOL} som är uppmätt reflektans viktad med solspektrum, dvs i ekv 2.5 har $T(\lambda)$ ersatts med $R(\lambda)$, och R_{EYE} som är uppmätt

reflektans viktad med ögats känslighetskurva, beräknad enligt (3.1) med $R(\lambda)$ istället för $T(\lambda)$. Resultaten för de 40 proverna är samlade i tabell 3.1.

Tabell 3.1.

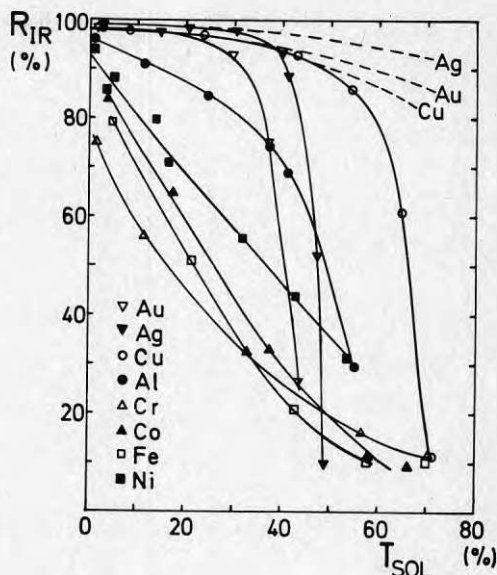
Integrerade reflektans- och transmissionsvärden för tunna metallfilmer.

Metall	Tjocklek (nm)	Framsides reflektion (%)		Baksides reflektion (%)		Transmission (%)		IR-reflektion R_{IR}
		R_{SOL}	R_{EYE}	R'_{SOL}	R'_{EYE}	T_{SOL}	T_{EYE}	
Ag a	36	97.0	96.8	92.6	94.6	3.0	3.5	99.0
Ag b	16	78.0	68.5	72.2	64.7	20.6	29.4	98.5
Ag c	12	63.0	49.5	56.1	45.2	30.5	42.6	97.6
Ag d	9	45.9	35.9	24.5	26.2	39.9	49.9	93.2
Ag e	6	24.5	25.4	9.7	10.4	47.5	47.3	52.1
Cu a	45	83.0	66.0	77.9	61.3	2.4	6.7	98.5
Cu b	28	76.9	56.3	70.4	48.8	8.3	17.0	97.8
Cu c	16	60.2	35.3	52.5	26.2	23.6	38.0	97.0
Cu d	10	41.4	20.6	34.6	12.3	42.9	57.1	93.0
Cu e	7	28.1	14.4	20.9	7.0	54.5	65.3	86.0
Au a	56	83.2	71.4	78.8	69.3	1.6	4.5	98.5
Au b	25	72.4	50.4	65.8	44.5	14.5	28.8	97.2
Au c	14	49.6	30.7	39.4	24.0	29.7	49.4	92.7
Au d	9	33.4	22.0	19.6	13.4	37.3	56.6	75.0
Au e	6	24.4	17.4	10.4	8.4	43.4	59.8	26.6
Al a	20	86.3	87.2	79.8	81.0	0.9	0.9	96.4
Al b	9	71.4	69.0	59.2	58.7	11.4	13.7	90.8
Al c	6	56.5	51.8	43.4	40.2	24.5	29.8	84.7
Al d	4	31.7	27.0	18.5	14.4	41.1	45.7	69.1
Al e	2.5	16.4	16.0	5.2	4.9	55.5	56.5	29.3
Fe a	27	55.0	53.1	36.9	36.4	4.9	3.6	79.1
Fe b	12	37.4	40.1	19.3	22.5	21.2	18.9	50.8
Fe c	7	23.2	25.9	9.3	11.2	42.7	39.3	20.7
Fe d	4.5	15.8	17.6	6.8	7.5	57.9	54.7	9.7
Fe e	3	12.8	14.1	6.8	7.0	70.3	68.0	10.1
Cr a	28	71.8	69.5	47.6	43.2	1.6	1.5	75.3
Cr b	12.5	54.6	53.4	31.9	30.1	11.8	13.3	56.1
Cr c	7	30.3	29.2	10.9	10.2	33.1	35.7	32.6
Cr d	4.5	16.5	16.8	4.5	4.6	56.9	57.4	16.0
Cr e	3	12.1	12.5	4.9	5.0	70.9	71.5	11.4
Ni a	28	58.6	53.3	42.0	38.3	5.0	5.2	88.2
Ni b	16	40.9	30.9	25.1	25.1	16.7	16.9	71.0
Ni c	9	28.1	27.2	11.9	11.5	32.0	32.6	55.6
Ni d	6	20.9	20.1	6.9	6.6	43.9	45.0	43.3
Ni e	4	16.2	15.9	4.8	4.6	54.0	54.8	31.1
Co a	27	62.5	59.5	44.4	41.8	3.7	3.4	83.8
Co b	12	42.1	41.7	23.2	23.0	17.6	17.8	64.9
Co c	7	24.1	25.0	8.5	8.9	37.7	36.8	33.0
Co d	4.5	15.0	16.2	5.2	5.3	58.4	56.2	11.5
Co e	3	12.3	13.5	5.6	5.2	66.3	63.1	9.5

En närmare jämförelse av siffrorna i tabell 3.1 eller figur 3.3 nedan visar att den bästa selektiviteten uppnås med kopparfilmer. T_{SOL} värden över 50 % kan förenas med R_{IR} omkring 90 %. Vi har emellertid observerat att dessa tunna kopparfilmer försämrats något, förmodligen på grund av oxidation, inom loppet av några veckor.

I figur 3.3 är 5:e och 7:e kolumnens värden inritade i ett diagram, där sifvervärdet på filmtjockleken ej ingår.

Figur 3.3
 R_{IR} vs T_{SOL} enl tabell
 3.1 för tunna metall-
 filmer av varierande
 tjocklek. Streckade
 kurvor beräknade uti-
 från litteraturvärden.



För var och en av metallerna fås sålunda en kurvlinje längs vilken rörelse åt höger motsvarar tunnare film. Önskvärda är punkter nära övre högra hörnet. I figur 3.3 framträder tydligt att filmer av ädelmetaller har klart bättre egenskaper än övergångsmetallerna krom, kobolt, järn och nickel. Frielektronmetallen aluminium ligger mellan dessa båda grupper. De streckade kurvorna för ädelmetallerna är resultatet av beräknade värden för R_{IR} och T_{SOL} . Dessa beräkningar utnyttjar tabellvärden för de optiska konstanterna. Dessa data är baserade på mätningar på tjocka filmer eller t o m bitar av respektive prov. Helt följdriktigt är överensstämmelsen mycket god mellan streckade och helldragna kurvor för de tjocka filmerna. Det är känt vad som orsakar diskrepansen för de tunna filmerna. Man har funnit att tunna filmer av ädelmetallerna har en tendens till "öbildning" (Morris och Coutts 1977). När filmerna därigenom förlorar sin sammanhängande karaktär reduceras t ex elektrisk ledningsförmåga och IR-reflektans drastiskt. I detta perspektiv förefaller det, som om anledningen till att kopparfilmerna uppvisar den högsta selektiviteten snarast är att koppar bildar en kontinuerlig film ner till mindre tjocklekar än de andra ädelmetallerna.

Ur tillämpningsynpunkt är det viktiga med de streckade kurvorna att de anger en hög *potentiell* selektivitet hos mycket tunna filmer av ädelmetaller, främst silver. Det är sålunda en angelägen forskningsuppgift att undersöka möjligheterna att åstadkomma en tunn *sammanhängande* ädelmetallfilm. Det är redan känt att tendensen till öbildning påverkas av substratet - variabler såsom ytenergi och adhesion styr processen. Vi planerar därför att genom

variationer i förångningsbetingelserna försöka tillverka en 5-10 nm tjock, sammanhängande silverfilm på glas.

I figur 3.4 redovisas motsvarande sammanfattande diagram för applikationen som termiskt solskydd, dvs kurvor över T_{EYE} vs T_{SOL} för de olika metallfilmerna. I detta fall är det önskvärt med höga T_{EYE} och låga T_{SOL} -värden.

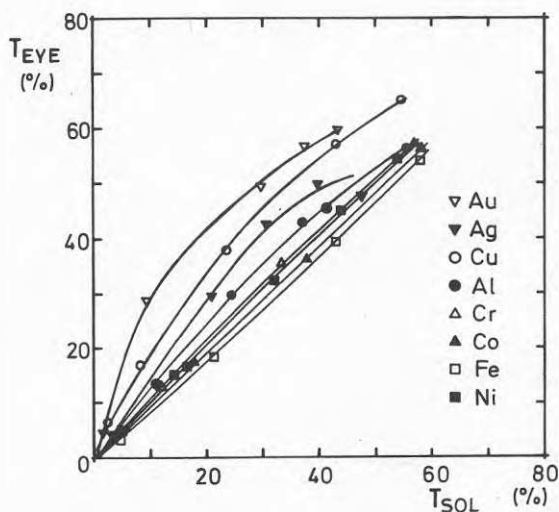


Fig. 3.4. T_{EYE} vs T_{SOL} enl tabell 3.1 för tunna metallfilmer av varierande tjocklek.

Den bästa filmen skulle kunna vara så nära övre *vänstra* hörnet som möjligt, men observera att ögats känslighetsområde ligger helt inom solspektrum. Följaktligen kan inte T_{SOL} bli = 0 om $T_{EYE} > 0$. Enligt figur 3.4 har guldfilmer den bästa selektiviteten för termiskt solskydd.

3.3 Selektivitet för högre ljusutbyte hos glödlampor

I inledningskapitlet omnämndes möjligheten att utnyttja optiskt selektiva filter på lampor för att höja ljusutbytet. På urladdningslampor har detta redan testats. Filtret är därvid anbringat på insidan av lampglaset och skall liksom ett termiskt solskydd idealt transmitta allt synligt ljus, men reflektera den värme-strålning som utsändes från plasmata. På grund av denna reflexion värms plasmata, så att samma styrke av synligt ljus fås vid en lägre tillförd elektrisk effekt.

För en glödlampa, där ljusutbytet endast är omkring 5 %, skulle ett motsvarande filter också kunna ha en gynnsam effekt. En kom-

plikation är därvid att den reflekterade värmeeffekten måste tillföras glödtråden.

I ett samarbete med Lumalampen AB har inom ramen för ett examensarbete (Gustafsson 1980) möjligheten provats att öka ljusutbytet hos glödlampor med hjälp av ett selektivt filter på insidan av glaskolven.

De filter som testades bestod av en ädelmetallfilm mellan två lager av zinksulfid, ZnS. Zinksulfid är ett vanligt dielektrikum för antireflexbehandling. Genom ett delvis experimentellt, delvis teoretiskt förfarande gick det att bestämma de skiktjocklekar som gav de högsta T_{EYE} - och R_{IR} -värdena. I figur 3.5 visas ett exempel på ett gynnsamt fall - transmittans och reflektans för kombinationen glas/ZnS/Ag/ZnS.

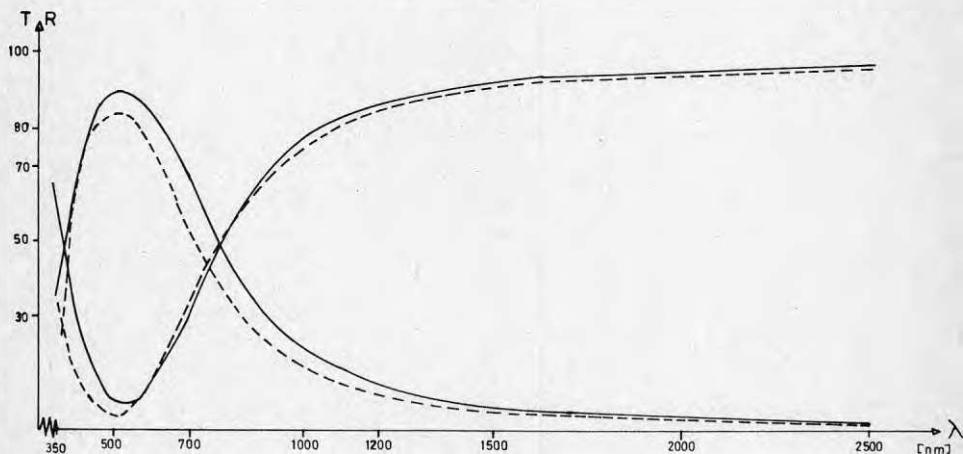


Fig. 3.5. Transmittans och reflektans för ett filter på 1 mm glas av ZnS/Ag/ZnS med tjocklekarna 35/20/35 nm. Hældragen kurva beräknad, streckad experimentell. $T_{EYE}^{exp} = 84\%$.

Den goda överensstämmelsen mellan beräknad och experimentell kurva tyder på att framställningen av dessa treskiktsfilter var välkontrollerad. Vissa problem med förångningen av, och kvalitén på ZnS-filmerna noterades dock.

Den integrerade transmissionen T_{EYE}^{exp} är 84 % för fallet i fig. 3.5. Detta är visserligen något lägre än motsvarande teoretiska: 90 %, men avsevärt högre än värdena i fig. 3.4 för enkla metallfilmer. Detta demonstrerar värdet av antireflexbehandling för att höja transmittansen i det synliga området. I kap 5 ges ytterligare exempel på beräknade transmissionsvärden för flerskiktsfilter. I nästa steg i undersökningen förångades treskiktsfilter inuti glaskolvar på det sätt som framgår i fig. 3.6.

Förångningsskeppet placerades så att källmaterialet hamnade i skarven mellan lampkolv och hals. En enkel matematisk modell visar att om man förångar från mantelytan inuti en sfär, så blir beläggningen jämntjock. Effekterna av minskande polär vinkel och ökande avstånd tar ut varandra.

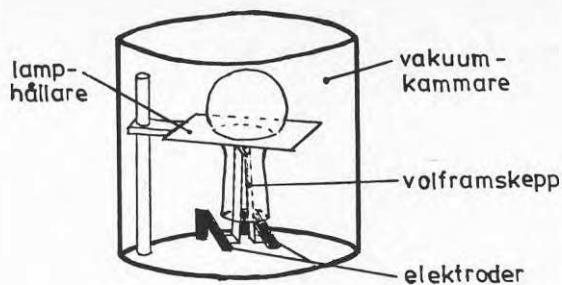


Fig. 3.6. Skiss över uppställningen vid förångningen av treskiktsfilter i lampkolvar.

De sålunda preparerade lampkolvarna testades vid Lumalampan AB med avseende på totalt ljusutbyte. Effekten visade sig vara negativ - de belagda lamporna gav ett ljusutbyte på 8-12 lumen/watt medan en vanlig lampa ger 12.9 lm/watt. Till en liten del kan detta resultat förklaras av experimentella ofullkomligheter. ZnS-filmerna var sålunda något missfärgade, vilket tyder på viss absorption. Tjocklekskontrollen var ej så god vid förångning i lampkolvarna och ljusutbytet visade följande stor spridning. Vi tror emellertid att den viktigaste orsaken till den negativa utgången av försöket är den inledningsvis antydda. Reflexionen av värme-strålning är ej tillräckligt fokuserad på glödtråden utan sprides i gasen i lampkolven och bortledes till omgivningen. Det skulle krävas en mycket liten glödtråd i fokus till en sfärisk värme- spegel för att tillgodogöra den reflekterade värme-strålningen.

4. SELEKTIVITET HOS ÖVERGANGSMETALLNITRIDER

4.1 Introduktion

Sedan några år har vi, med stöd från Naturvetenskapliga forskningsrådet, studerat karbider och nitrider av övergångsmetallerna hafnium (Hf), titan (Ti) och zirconium (Zr). Denna grupp av föreningar, t ex TiC och ZrN, hör till de hårdaste och mest svårsmälta ämnen man känner. De har därför funnit stor teknisk användning i skärande bearbetning och för slipändamål. I samband med det stegrade intresset för solenergiutnyttjande har man också kommit att intressera sig för denna materialgrupp ur en annan synpunkt. De optiska egenskaperna har varit ofullständigt utredda, men tidiga studier av HfC tydde på att detta ämne var *selektivt absorberande* i viss utsträckning. Detta i kombination med den höga smältpunkten innebar att detta kunde vara ett lämpligt material för högttemperatursolfångare i s k soltorn. De flesta solabsorbatorer, har ett ytskikt som ej tål särskilt höga temperaturer, i bästa fall 400-500°C. En ytterligare fördel med denna materialgrupp är att man kan framställa homogena blandningar eller föreningar med stort antal hålrum vars egenskaper därigenom succesivt förändras. T ex föreningarna TiC_xN_{1-x} eller TiN_x existerar där x kan varieras tämligen fritt och resultatet ändå blir ett homogent material.

En annan anmärkningsvärd egenskap hos denna materialgrupp är den höga elektriska ledningsförmågan. Elektriskt uppträder dessa ämnen som metaller och de flesta föreningarna har *högre* elektrisk ledningsförmåga än den ingående metallen.

Den största delen av vårt arbete med denna materialgrupp har följaktligen syftat till att utreda de grundläggande förutsättningarna för att framställa en högttemperaturtålig absorbatoryta av dessa material.

En fundamental frågeställning i detta sammanhang har varit att förklara den stora skillnaden i optiska egenskaper mellan karbider och nitrider. Vi åskådliggör detta i figur 4.1 som visar reflektansen hos fem av ovannämnda föreningar.

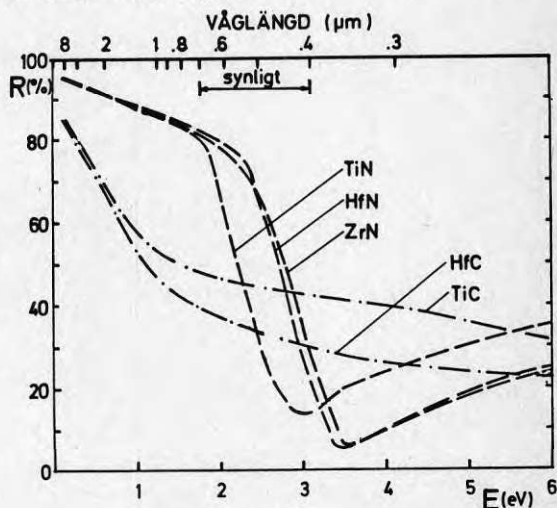


Fig. 4.1
Reflektansen som funktion av fotonenergi för karbider och nitrider av titan och hafnium.

Observera att i figuren är reflektansen given som funktion av fotonenergi, våglängdsskalan i överkanten är inte linjär. Fig. 4.1 visar i första hand den markanta skillnaden mellan reflektansens uppträdande för karbiderna och nitriderna. Detta är anmärkningsvärt, ty i många andra avseenden t ex hårdhet, smältpunkt och elektrisk ledningsförmåga är dessa föreningar likartade. Förklarat kan man säga att alla fem föreningarna i fig. 4.1 har metallliknande reflektanskurvor, men de skiljer sig sinsemellan på ungefär samma sätt som ädelmetallerna från övergångsmetallerna. Nitriderna har m a o ett frielektronlikt uppträdande med hög, nära konstant reflektans upp till drygt 2 eV. För högre fotonenergier faller reflektansen brant, rimligtvis beroende på att excitation av bundna elektroner startar. I karbiderna däremot förefaller ingen tröskelenergi finnas för dessa excitationer, som startar redan i IR och resultatet blir monotont avtagande reflektans som funktion av fotonenergi liksom för t ex nickel och järn.

I litteraturen finns beräkningar av energinivåer och hur de atomära elektronerna fördelar sig på dessa. Vi har utnyttjat dessa samt s k urvalsregler som styr hur atomära elektroner kan exciteras av infallande ljus och därigenom har det varit möjligt att förklara skillnaderna mellan reflektansen hos karbider och nitrider (Karlsson et al. 1982). Denna förklaring gör det möjligt att förstå speciellt varför nitriderna optiskt liknar ädelmetallerna i så hög grad, trots att elektronstrukturen för dessa föreningar är ganska olika. Denna likhet i optiska egenskaper framträder bättre i figur 4.2 nedan, där reflektansen uppritats mot våglängd

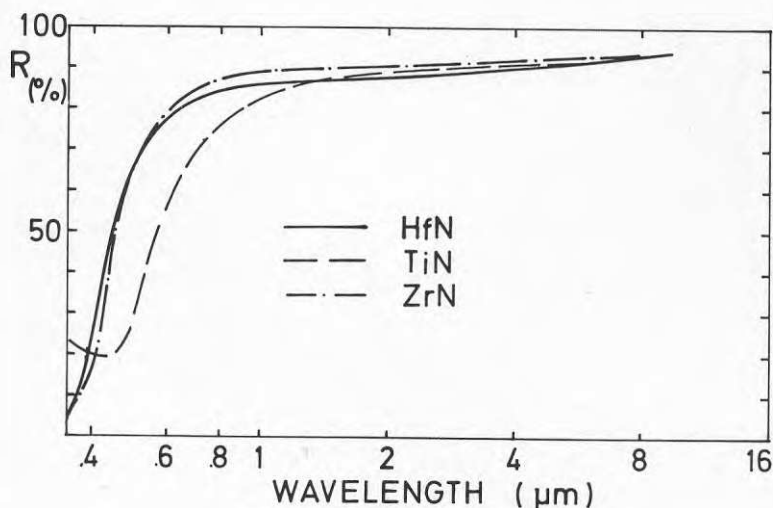


Fig. 4.2. Reflektans vs våglängd för hafnium-, titan- och zirconiumnitrid.

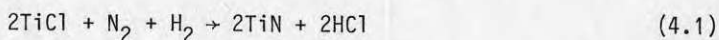
för de tre nitriderna. Av figur 4.2 framgår att HfN och ZrN är metalliskt högreflekterande över hela det synliga våglängdsintervallet. De bör sålunda för ögat te sig ungefär som silver eller aluminium. TiN-reflektansen däremot har ett utpräglat minimum i det synliga området och motsvarar nära reflektansen för guld. Därför utnyttjas TiN som gulddimitation på t ex klockboetter

där den höga nötningstålgheten är värdefull.

De följande två avsnitten om mätningar på tjocka nitridskikt resp beräkningar på tunna filmer leder fram till slutsatsen att dessa nitridfilmer har ett potentiellt användningsområde som selektivt *transmitterande* filter. Atminstone på kort sikt bedömer vi denna applikation som mer lovande än för selektiv absorption, vilket initierade projektet.

4.2 Mätningar på tjocka nitridskikt

Reflektansvärdena i figurerna 4.1 och 4.2 är våra sammansatta resultat av mätningar dels på CVD-framställda, dels reaktivt sputtrade prover. CVD-beläggningen har i detta fall utförts så, att metallkloridånga fått reagera med vätgas och kvävgas över ett molybdensubstrat uppvärmt till drygt 1000°C, exempelvis:



Den reaktiva sputtringen tillgår så att en elektrod av den rena metallen bombarderas med argonjoner från en plasmaurladdning. De metallatomer som därvid slås ut reagerar med kvävgas i sputtringskammaren, så att ett skikt av metallnitriden fås på substratet. Vi har konstaterat att båda dessa metoder ger prover av god optisk kvalitet och möjlighet att inom vissa gränser styra kväveinnehållet. CVD-metoden gav skikt med en tjocklek på ca 10 µm, av vilka ett par avverkades vid efterföljande polering. De sputtrade filmerna var 0.1-0.4 µm tjocka. I båda dessa fall kan filmerna anses "tjocka" i den meningen att transmissionen genom dem är noll och uppmätt reflektans enbart härör från främre ytan.

Reflektansvärdena i figurerna 4.1 och 4.2 har därefter utnyttjats för att beräkna de s k optiska konstanterna n och k i det experimentella våglängdsområdet. n är det vanliga brytningsindex och k är ett mått på absorptionen. De optiska konstanterna erfordras för att beräkna alla optiska egenskaper: transmittans, absorptions och reflektans för godtyckligt tjocka skikt. De två funktionerna $n(\lambda)$ och $k(\lambda)$ kan beräknas ur den experimentellt uppmätta funktionen $R(\lambda)$ med hjälp av de s k Kramers-Kröning-relationerna. Dessa relationer anger ett integralsamband mellan n och k på så sätt att n för en viss våglängd ges av k för *alla* våglängder. I praktiken har vi utnyttjat dessa samband så, att vi mätt $R(\lambda)$ över det begränsade våglängdsområdet i figurerna 4.1 och 4.2. Vi har därefter kompletterat dessa mätningar med mätningar vid ett fåtal våglängder med polariserat ljus vid 60° infallsvinkel. Dessa mätningar gör det möjligt att på ett kontrollerat sätt anpassa försättningen av R -kurvan utanför mätintervallet, så att konsistenta lösningar för n - och k -funktionerna fås inom mätintervallet. Våra resultat för de tre nitriderna framgår av figurerna 4.3a och 4.3b nedan.

Det är principiellt så att denna typ av beräkningar medför en viss numerisk osäkerhet, men vi bedömer att värdena i figurerna 4.3 inte har större fel än $\pm 5\%$. I de fall vi kunnat jämföra med tidigare publicerade resultat har antingen överensstämmelsen varit god eller också har uppenbarligen de prover som använts varit av sämre kvalitet. Tidigare har man t ex sökt polera prover av sintrat pulver, men det är svårt att på detta sätt få en yta

av acceptabel kvalitet.

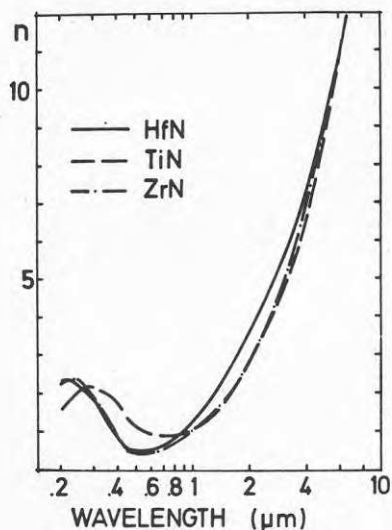


Fig. 4.3a

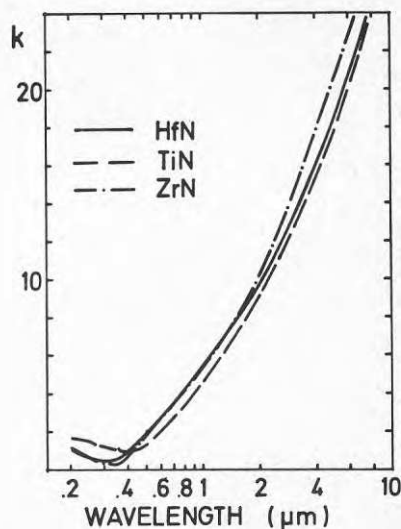


Fig. 4.3b

De optiska konstanterna $n(\lambda)$ och $k(\lambda)$ för HfN, TiN och ZrN.

I nästa avsnitt skall vi redovisa beräkningar av transmittans och reflektans hos tunna filmer av de tre nitriderna. De optiska konstanterna n och k beskriver fullständigt ett ämnes optiska egenskaper. Det är därför inte orimligt att med hjälp av dessa beräkna transmissionen hos en tunn film, trots att mätningarna utförts på så tjocka filmer att de inget ljus transmitterar. Metodiken bygger emellertid på förutsättningen att de tunna filmerna har samma materialegenskaper som de tjocka, eller *m a o att de optiska konstanterna inte är tjockleksberoende*. Denna förutsättning är *t ex inte uppfylld* för tunna ädelmetallfilmer (mindre än 10 nm) som framgår av figur 3.3. Det är dock inte troligt, att den typ av öbildning som sker inom mycket tunna ädelmetallfilmer, inträffar med dessa nitrider, som har en mycket högre bindningsenergi.

4.3 Transmittans hos tunna nitridskikt

De optiska konstanterna för nitriderna har sålunda utnyttjats i en matrisberäkning av transmittans och reflektans för fyra olika tunna filmer på glas. Glaset har betraktats som icke-absorberande med brytningsindex = 1.5. Resultatet framgår av figurerna 4.4-4.6.

Hf- och Zr-nitriderna är sinsemellan mycket lika vilket är naturligt eftersom primärdata i figur 4.2 är så lika.

Fig. 4.4

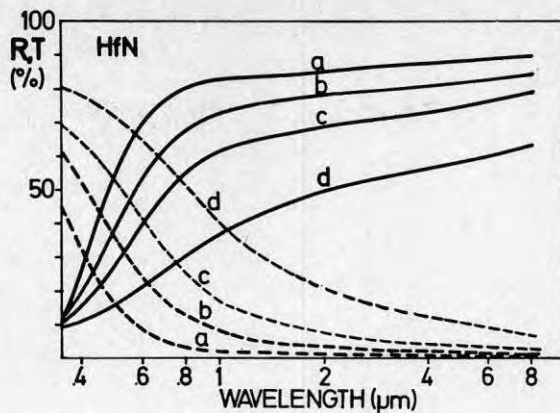


Fig. 4.5

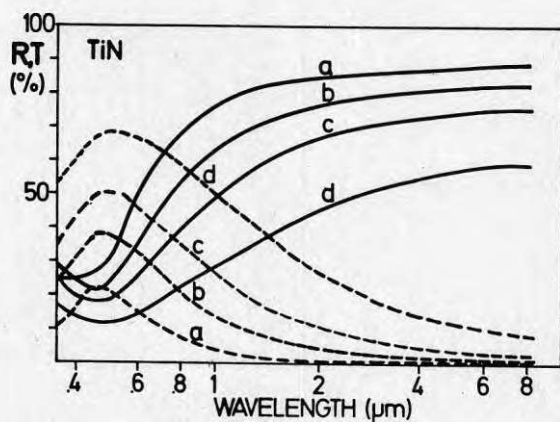
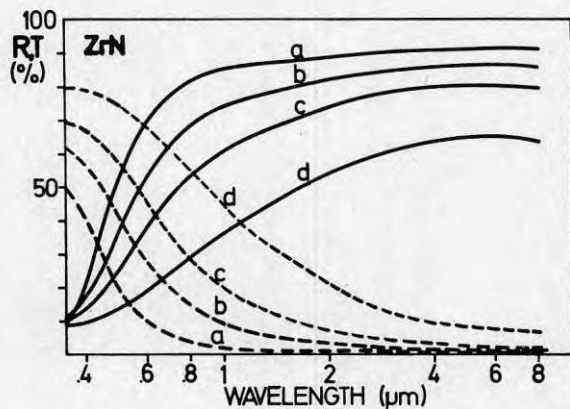


Fig. 4.6

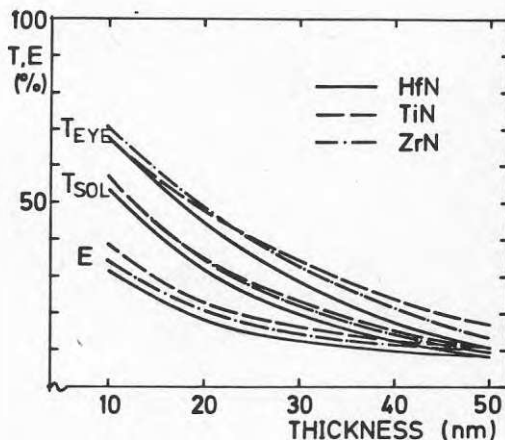


Figur 4.4-4.6. Beräknad reflektans (heldragen) och transmittans (streckad) som funktion av våglängd för de angivna nitriderna på glas. Filmtjocklekarna är a-50, b-30, c-20 och d-10 nm.

De skiljer sig i sin tur från spektra för tunna silverfilmer huvudsakligen genom att ha en något lägre IR-reflektans. Detta är konsistent med att dessa material har en lägre elektrisk ledningsförmåga än silver, ty som vi konstaterade i kapitel 2 är IR-reflektansen nära knuten till ledningsförmågan. I den mån vi kunde göra filmer med högre ledningsförmåga skulle vi sålunda kunna hoppas på att också IR-reflektansen kan höjas. Preliminära elektriska mätningar tyder dock på att de filmer vi studerat har så hög ledningsförmåga att det inte finns fog för stor optimism på denna punkt. I analogi med reflektanskurvan i fig. 4.2 skiljer sig TiN från de båda övriga. Transmittansen har liksom guld- och kopparfilmer ett maximum i det synliga våglängdsområdet, vilket ger upphov till färeffekter.

På samma vis som angivits för metallfilmerna i kap 3 har de integrerade storheterna T_{EYE} , R_{IR} och T_{SOL} beräknats för tunna nitridfilmer. Resultaten av dessa beräkningar presenteras i fig. 4.7.

Fig. 4.7
 T_{EYE} , T_{SOL} och termisk emittans E som funktion av nitridfilmens tjocklek.



Istället för R_{IR} har i denna figur rumstemperaturemittansen $E = 1 - R_{IR}$ upprättats som funktion av filmtjocklek. E -värdet bör sålunda vara så lågt som möjligt.

Vid en jämförelse finner man att nitriderna har bättre T_{EYE} - och T_{SOL} -värden än ädelmetallfilmer med samma tjocklek. Det är dock tveksamt om en sådan jämförelse är relevant, ty som diskuterats ovan är R_{IR} -värdena lägre för nitridfilmerna. Det krävs en tjockare nitridfilm för att komma i närheten av en ädelmetallfilms IR-reflektans. I ett diagram liknande 3.3 skulle därför nitridfilmer hamna under ädelmetallerna. Det är emellertid viktigt att komma ihåg de goda mekaniska och termiska egenskaperna hos nitridfilmerna i jämförelse med ädelmetallfilmer.

Liksom ifråga om ädelmetallerna är det möjligt att ytterligare höja transmissionen genom antireflexbehandling med ett eller flera dielektriska skikt. Figur 4.8 visar R - och T -spektra för 20 nm tjocka filmer av de tre nitriderna inbäddade mellan två dielektriska skikt med $n = 2.4$, vilket nära motsvarar zinksulfid, ZnS . Tjockleken av det dielektriska skiktet har valts för att ge

högsta möjliga transmission av synligt ljus.

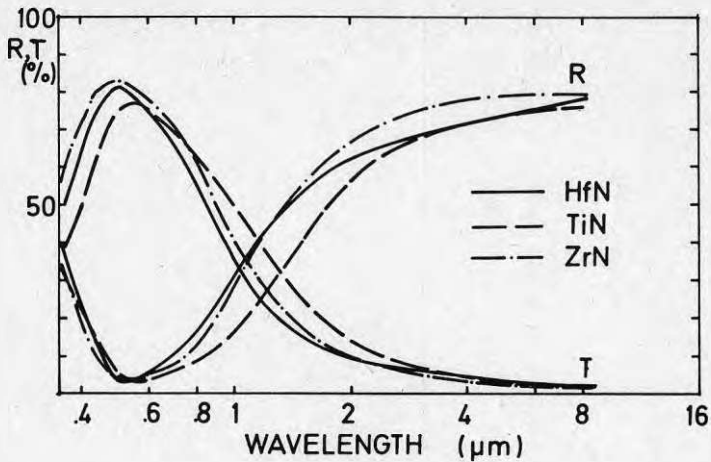


Fig. 4.8. Beräknad spektral reflektans och transmittans för treskiktfilter på glas med 20 nm tjocka nitridskikt mellan ZnS. Tjocklekarna räknat från luftsidan är: 35/HfN/45, 40/TiN/45 och 35/ZrN/40 nm.

I figur 4.9 redovisas slutligen de integrerade storheterna för ett sådant trippelskikt på glas, som funktion av nitridfilmens tjocklek. För varje nitridtjocklek har därvid ZnS-filmens tjocklek valts för att ge maximal transmission. Tjocklekarna hamnar då inom intervallet 30 - 45 nm.

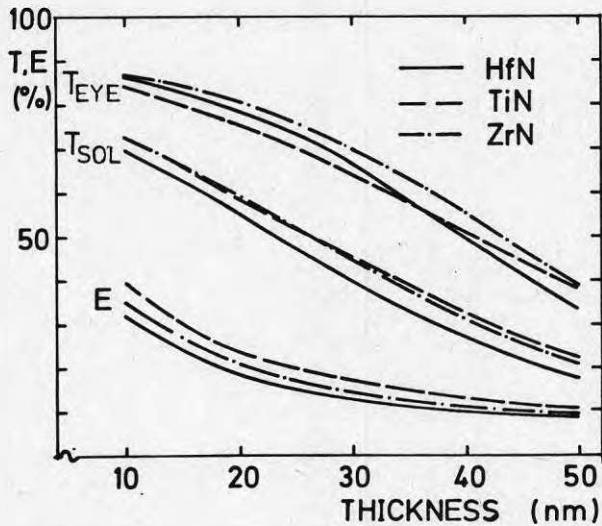


Fig. 4.9. T_{EYE} , T_{SOL} och termisk emittans $E = 1 - R_{IR}$ för ett trippelskikt på glas ZnS/MeN/ZnS som funktion av nitridskiktets tjocklek. ZnS-tjockleken varierad för maximal transmission.

De anmärkningsvärt höga transmissionsvärdena i figur 4.9 understryker den goda potential för applikationer som denna nya grupp av selektivt transmitterande material erbjuder. Vi har därför inlett mätningar på tunna filmer för att undersöka om dessa beräknade prestanda också kan realiseras i praktiken.

5. VÄRMEFLÖDEN GENOM TVÄGLASFÖNSTER

5.1 Inledning

I detta kapitel skall vi närmare studera effekten av att införa ett selektivt filter på ett tvåglasfönster. Efter en inledande diskussion om valet av metall i ett ädelmetallbaserat treskiktsfilter skall vi redovisa beräkningar av energiflödet genom ett tvåglasfönster. I sådana beräkningar måste man ta hänsyn till att värmeutbytet genom ett fönster sker genom strålning och konvektion såsom framgick i samband med figur 1.1. Det är också viktigt att inkludera effekter av att dessa båda flöden är kopplade till varandra. Om t ex ett selektivt skikt absorberar, så att glaset uppvärms av solstrålningen, påverkas även konvektionen av detta. I avsnitt 5.5 visas att denna effekt kan vara betydande för valet av filtermaterial.

I beräkningarna blir det också en avgörande skillnad mellan mörker- och dagsljussituationen. I mörker är det så, att värme-flödet är approximativt proportionellt mot temperaturskillnaden, så inom det ganska snäva temperaturintervall som förekommer, kan vi i praktiken använda ett konstant k-värde. Vid solinstrålning upphör emellertid detta att gälla. Det resulterande energiflödet kan vid starkt solsken t o m byta riktning och gå mot den högre temperaturen. Då går det givetvis inte att definiera ett k-värde. I detta fall tvingas vi presentera våra resultat i form av ett totalt energiflöde som funktion av solinstrålningen.

Vi kommer också av beräkningarna att få ett klart utslag ifråga om *var* ett eventuellt selektivt filter bör placeras. Om största möjliga värmebesparing önskas skall det placeras på inre glasets yttre yta. Termiska solskyddsfilmerna bör däremot anbringas på yttre glasets inre yta.

Det finns anledning att understryka att vi i detta kapitel presenterar beräknade resultat, som ännu inte bekräftats med experiment. Beräkningarna baserar sig på vissa idealiserande antaganden som i verkligheten ej är helt uppfyllda. I den mån slutsatser framkommit i jämförelse mellan två beräkningar kan man ha förhoppningen att eventuella systematiska fel elimineras, men allmänt sett är det naturligtvis angeläget att bekräfta dessa förutsägelser med experiment.

5.2 Transmissionsmaximering i treskiktsfilter

I avsnitt 3.2 noterades att experimentellt hade tunna filmer av koppar den högsta selektiviteten bland de undersökta metallerna. Å andra sidan konstaterades att silverfilmer *potentiellt* har den högsta selektiviteten (fig. 3.3 streckade kurvor), om bara de tabulerade värdena för de optiska konstanterna kunde fås att gälla för tillräckligt tunna silverfilmer. I detta avsnitt skall vi vidareutveckla detta närmare genom att använda litteraturvärdena för de optiska konstanterna hos ädelmetallerna även för tunna filmer. Vi skall med samma antagande också beräkna transmissionen för antireflexbehandlade ädelmetallfilmer.

I figur 5.1 är uppritat de beräknade transmissionsvärdena T_{SOL} och T_{EYE} , solreflektionen: R_{SOL} och termiska emittansen vid

rumstemperatur: E , som funktion av metallfilmens tjocklek. I överensstämmelse med de streckade kurvorna i figur 3.3 ser vi att silver är överlägset, framför allt genom sin låga emittans vid liten filmtjocklek.

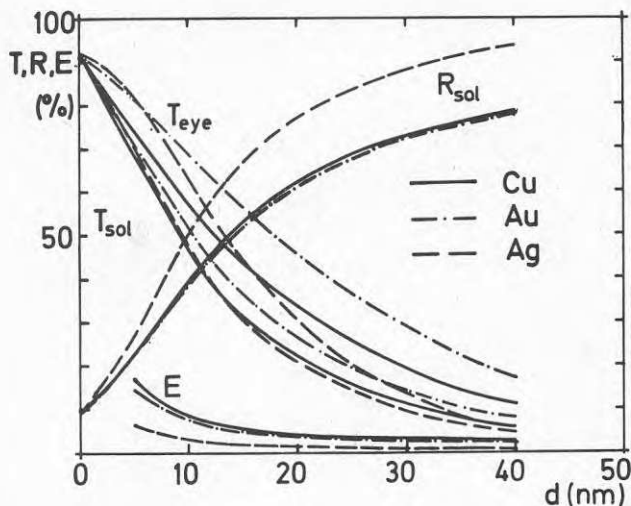


Fig. 5.1. Soltransmission T_{SOL} och -reflektion R_{SOL} samt T_{EYE} som funktion av filmtjocklek för de tre ädelmetallerna koppar, guld och silver.

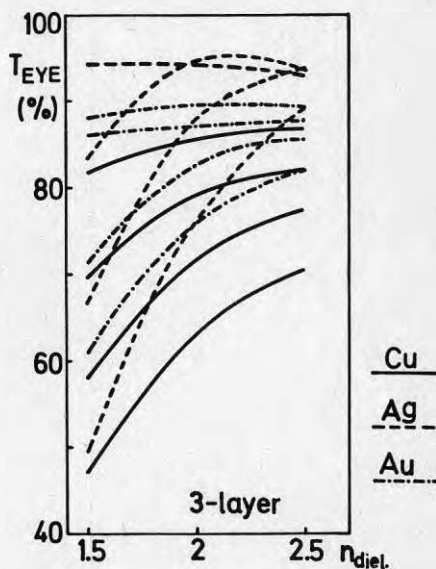
När det gäller transmissionsvärdena noterar vi att för tunna filmer, $d \lesssim 8$ nm, har silver högst T_{EYE} -värden. Följdriktigt är det vanligast med silver som metall i dielektrikum/metall-kombinationer i optiska filter, som skall ha hög transmission av synligt ljus. Förklaringen till den höga transmissionen hos silverfilmer är den låga absorptansen hos denna metall. Både koppar och guld absorberar i synliga spektrum. T_{EYE} -värden påverkas emellertid också av reflexionsförluster vid metallytan. Vi ser av figur 5.1 att R_{SOL} -värdena för tjocka silverfilmer är markant högre än för koppar och guld. Det är dessa reflexionsförluster som gör att T_{EYE} -värdena för silver avtager brantare med filmtjocklek än motsvarande för koppar och guld. För $d > 9$ nm är sålunda guldfilmer klart överlägsna. Detta är dock mer än de tjocklekar, som kan bli aktuella för energibesparande bostadsfönster.

Det är bara i ett relativt snävt våglängdsintervall $0.35 - 0.65 \mu\text{m}$ som absorptansen är mycket lägre för silver än för koppar eller guld. Härav följer att när vi jämför T_{SOL} -värden, och alltså vidgar våglängdsintervallet, så är inte silver lika överlägset. Skillnaden mellan T_{SOL} -kurvorna är sålunda betydligt mindre än mellan T_{EYE} -kurvorna och redan för $6 - 7$ nm tjocklek har guld bättre T_{SOL} -värde än silver.

Sammanfattningsvis kan man därför säga att silver är klart överlägset guld när det gäller transmissionsfilter för synliga området. Om hela solspektrum beaktas blir värdena praktiskt taget lika. Transmissionsförlusterna för silver är nästan uteslutande reflektionsförluster medan det för guld är jämförbara absorptions- och reflektionsförluster. Detta är av betydelse när vi i nästa

steg låter metallfilmen vara bas i ett transmissionsfilter med ett eller två dielektrisk skikt. Den höga andelen reflektionsförluster hos silver gör att antireflexbehandling ger mycket gott resultat. I figur 5.2 visas T_{EYE} för trippelskikt baserade på de

Fig. 5.2
Synlig transmission för trippelskikt på glas med angiven ädelmetall av tjocklek 5, 10, 15 och 20 nm, som funktion av brytningsindex hos dielektrikum. Tjockleken av det senare är vald för att maximera T_{EYE} .



tre ädelmetallerna som funktion av brytningsindex hos det dielektriska skiktet för antireflexbehandlingen. Antireflexskiktets tjocklek har valts för att ge maximal transmission. Vi kan i detta sammanhang inte fördjupa oss i betydelsen av brytningsindexvariationen - i tidigare exempel har värdet $n_{diel} = 2.4$ använts eftersom det gäller för zinksulfid. Vi kan däremot notera de mycket höga transmissionsvärden $\sim 90\%$, som de silver-baserade filtren kan få för silvertjocklekar upp till 10 nm. Förhållandena blir likartade om vi istället beräknar T_{SOL} vilket visas i figur 5.3. Även i detta fall kommer filtren med tunna silverfilmer att hamna gott och väl 10 % högre än motsvarande kombinationer med koppar och guld. I enlighet med ovanstående kan vi förstå detta utifrån den fundamentala skillnaden mellan silver å ena sidan och guld och koppar å den andra. Endast i silver dominerar transmissionsförlusterna av reflektansen hos den nakna metallen.

Utifrån dessa fakta och mot bakgrund av den långa tekniska traditionen inom området optiska filter, har det av många ansetts att silver är det självklart riktiga valet, även när det gäller filter med trippelskikt för energisnåla fönster. I figur 5.4 sammanställs T_{SOL} - och E-värden för enkla, dubbla och trippelskikt med de tre ädelmetallerna.

Fig. 5.3
Soltransmission för
trippelskikt på glas
med angiven ädelmetall
av tjocklek 5, 10, 15
och 20 nm som funktion
av brytningsindex hos
dielektrikum. Tjockle-
ken av det senare är
vald för att maximera
 T_{SOL} .

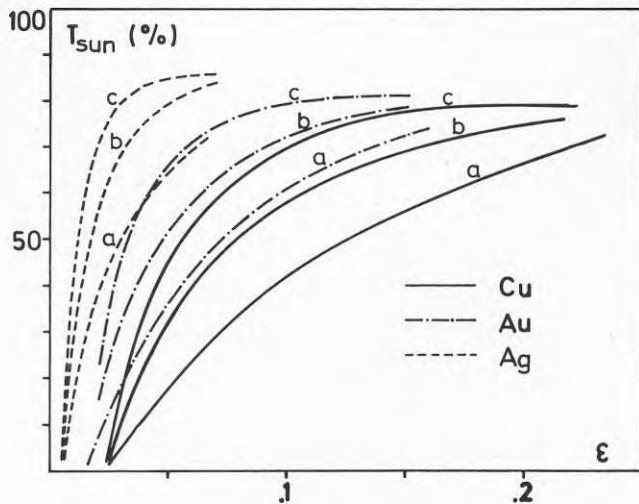
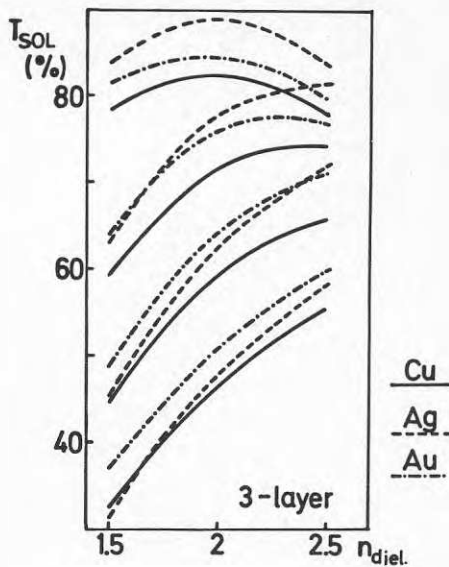


Fig. 5.4. T_{SOL} som funktion av termisk emittans E för
a - enkelskikt Me/glas
b - dubbelskikt ZnS/Me/glas
c - trippelskikt ZnS/Me/ZnS/glas
ZnS-tjocklekarna valda för att ge maximala T_{SOL} -värden.

Figur 5.4 synes bekräfta att i samtliga dessa fall av filterkonfigurationer ger silver den högsta selektiviteten. Mot denna slutsats kan två invändningar resas. Vi har för det första i kapitel 3 påpekat att tabellvärden för de optiska konstanterna ej är giltiga för de tunna metallfilmer det är fråga om. Experimentellt visar kopparfilmer den bästa selektiviteten för enkla metallskikt - se figur 3.3. För det andra är det i energisammanhang missvisande att behandla absorptions- och reflektionsförluster som likvärdiga. Absorptionsförluster, i motsats till reflektionsförluster, värmer filtret och därmed glaset vilket påverkar värmeflödet i fönstret. Man kan säga att absorptionsförluster ger optiska förluster, men inte alls lika stora energiförluster som reflektionsförluster. För att visa detta krävs flödesberäkningar för ett komplett tvåglasfönster. Vi återkommer i avsnitt 5.5 till den avgörande betydelse detta har för materialvalet i ett selektivt filter för energisnåla fönster.

5.3 Termisk modell

För att beräkna energiflödet genom ett tvåglasfönster göres följande förenklade antaganden:

- fönsterkarmens bidrag utelämnas
- temperaturvariationen över glasytorna försummas
- stationaritet - dvs alla temperaturer antages konstanta
- medelvärdesbildade optiska konstanter såsom T_{SOL} , R_{IR} etc utnyttjas
- bidraget från ledning i luften är litet - inbegripes i konvektionstermen
- fönstret vinkelrätt mot solen
- utomhustemperatur 0°C , inomhus 20°C
- vindhastighet 5 m/s.

Med användande av värmeledningsförmågan hos glas $\lambda \sim 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ och fönsterglasets tjocklek 3 mm finner vi att ett typiskt flöde Q vinkelrätt mot glaset på 60 W/m^2 motsvarar en temperaturskillnad Δt över glaset enligt värmeledningsekvationen

$$Q = \lambda \cdot \frac{\Delta t}{d} \quad (5.1)$$

vilket ger $\Delta t = 0.18^{\circ}\text{C}$ vilket är en försumbar del av det totala temperaturfallet på 20°C . Vi inför därför också att vardera glasets inner- och ytteryta antages ha samma temperatur.

Denna slutsats utnyttjades redan i avsnitt 1.3.

Ovanstående förenklingar leder fram till en termisk modell som åskådliggöres i fig. 5.5.

För de olika överföringskoefficienterna har följande uttryck använts (referenser finns i originalartikeln):

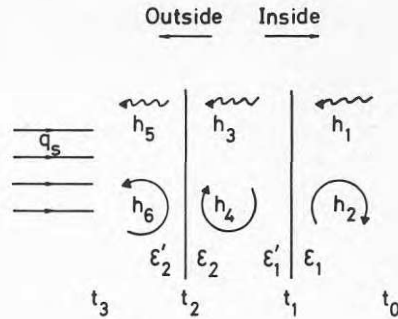
h_1 -strålning från rummet till innerglaset

$$h_1 = \frac{\sigma \epsilon_1 (\epsilon_0 t_0^4 - t_1^4)}{(t_0 - t_1)} \quad (5.2)$$

där σ är Stefan-Bolzmanns konstant.

Fig. 5.5.

En schematisk illustration av energiöverföringsmodellen. $h_1 - h_6$ är överföringskoefficienter. Vågpil är strålningsbidrag och cirkulära konvektiva. q_s är solinstrålningen, $t_0 - t_3$ absoluta temperaturer och ϵ_i termiska emittanser.



h_2 -konvektion från rummet till innerglaset

$$h_2 = 3.5 + 0.09 |t_0 - t_1| \quad (5.3)$$

eller

$$h_2' = 1.98 |t_0 - t_1|^{0.25} \quad (5.4)$$

Alternativt använde vi också ett värde för totala värmeöverföringen från rum till innerglas

$$h_1' + h_2'' = 8 \text{ W/m}^2, \text{K} \quad (5.5)$$

Detta värde är en DIN-norm utan teoretisk motivering. Jämförande beräkningar under ordinära förutsättningar visade att skillnaderna mellan de tre olika alternativen ovan blir obetydliga.

h_3 -strålning mellan de två glasen

$$h_3 = \frac{(t_1^2 + t_2^2)(t_1 + t_2)}{\left(\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)} \quad (5.6)$$

h_4 -konvektion mellan de två glasen

$$h_4 = 0.73(t_1 - t_2)^{0.37} \quad (5.7)$$

h_5 -strålning mellan yttre glaset och omgivningen

$$h_5 = \frac{\epsilon_2'(t_2^4 - \epsilon_3 t_3^4)}{(t_2 - t_3)} \quad (5.8)$$

h_6 -konvektion mellan yttre glaset och omgivningen

$$h_6 = 5.7 + 3.8v \quad (5.9)$$

där v är vindhastigheten i m/s.

Som emittansvärden i (5.8) har $\epsilon_2' = 0.91$ och $\epsilon_3 = 1$ använts. Dessa siffervärden kan diskuteras, men det resulterande värmeflödet är tämligen okänsligt för dessa värden eftersom förlusterna från ytterglaset helt domineras av de konvektiva förlusterna. Ekvationerna (5.3) och (5.4) har utnyttjats även i de fall inre glaset blir varmare i rummet. Det konvektiva flödet byter därvid givetvis tecken, men det kan ifrågasättas om helt andra uttryck borde utnyttjas i dessa fall. Eftersom alternativen (5.3) och (5.4) ger likartade resultat har vi emellertid ansett det onödigt att göra sådana ändringar.

Med dessa överföringskoefficienter uppställs energibalanskvationer för det inre glaset.

$$(h_1 + h_2)(t_0 - t_1) + a_1 q_s = (h_3 + h_4)(t_1 - t_2) \quad (5.10)$$

och det yttre glaset

$$(h_3 + h_4)(t_1 - t_2) + a_2 q_s = (h_5 + h_6)(t_2 - t_3) \quad (5.11)$$

där a_1 och a_2 är resulterande total absorption i de två glasen:

$$a_1 = \frac{T_2 A_1}{1 - R_1' R_2} \quad (5.12)$$

$$a_2 = A_2 \left(1 + \frac{T_2 R_1'}{1 - R_1' R_2} \right) \quad (5.13)$$

där A är solabsorptans och multipelreflexer inkluderats genom att baksidesreflektanser R' (se kap 3) ingår.

En datorrutin användes för att lösa ekvationerna (5.10) och (5.11). Detta sker genom att glastemperaturerna t_1 och t_2 , som satisfierar båda ekvationerna, sökes. När t_1 och t_2 är fixerade fås värmeflödet, totala värmeöverföringstalet eller k -värdet (i engelskspråkig litteratur ofta " U_1 -value"), den totala soltransmissionen, -reflexionen och -absorptionen i de båda glasen.

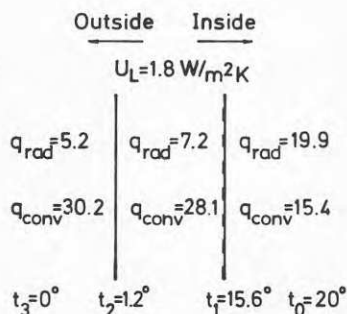
5.4 Värmeflöde i mörker

Inledningsvis har ekvationerna lösts för $q_s = 0$, dvs för mörkerfallet. Då saknar givetvis transmissions- och absorptionsegenskaperna i solspektrum betydelse. Endast emittanserna (och därmed R_{IR} -värdena) påverkar värmeflödet.

Lösningen för det obelagda fönstret har redan presenterats i figur 1.1. k -värdet $3.0 \text{ W/m}^2\text{K}$ är i god överensstämmelse med experimentella resultat. Vi skall nu se vad som händer med detta k -värde om en glasyta belägges med ett lågemitterande skikt.

Inledningsvis kan man argumentera för att detta bör placeras där andelen strålning i det totala värmeflödet är så stor som möjligt. Vi ser av siffrorna i figur 1.1 att ytterglasets ytteryta kan uteslutas direkt, ty där dominerar konvektionsförlusterna fullständigt. Mellan glasrutorna är strålningsflödet mer än dubbelt så stort som konvektionstermen medan det vid innerglasets inneryta bara är något större än konvektionen. Följaktligen bör det vara förmånligast att placera skiktet på endera av innerglasets ytteryta eller ytterglasets inneryta. Av ekvation (5.6) kan vi se att strålningsutbytet mellan glasen är symmetriskt beroende av ϵ_1' och ϵ_2 , dvs det spelar ingen roll vilken av dessa båda ytor vi belägger när $q_s = 0$. I figur 5.6 visas de resulterande flöden som fås när inre glasets yta belägges med ett skikt vars emittans $\epsilon' = 0.10$.

Fig. 5.6
Värmeflödet genom ett 2-glasfönster nattetid när innerglasets ytteryta beläggs med ett skikt vars termiska emittans $\epsilon' = 0.10$.
(Jämför k -värdet 1.8 med $3.0 \text{ W/m}^2\text{K}$ i fig. 1.1)

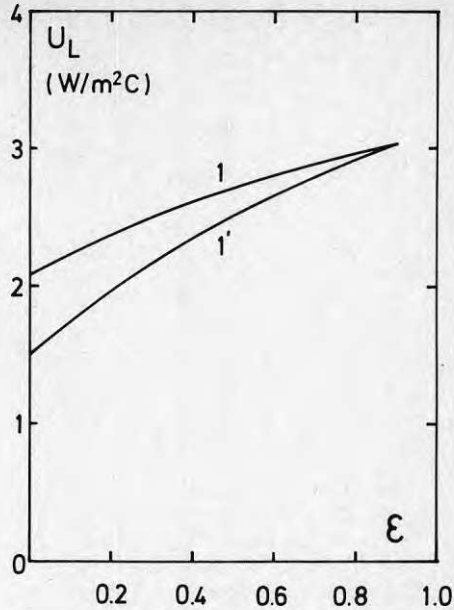


Vi noterar först och främst att totala värmeflödet går ner till drygt 35 W/m^2 jämfört med drygt 60 W/m^2 för det obelagda fönstret i fig. 1.1. k -värdet reduceras i motsvarande mån från 3.0 till $1.8 \text{ W/m}^2\text{K}$. I andra hand ser vi att beläggningen primärt orsakar en kraftig reduktion av strålningen mellan glasen. Detta medför att innerglaset blir drygt 3°C varmare vilket i sin tur reducerar även konvektionsförlusterna till innerglaset. Konvektionsförlusterna mellan glasen ökar däremot beroende på att temperaturskillnaden mellan glasen ökar något. Eftersom konvektionsförlusterna vid innerglaset ofta upplevs som kallras innebär arrangemanget i figur 5.6 en komfortvinst.

I figur 5.7 visas k -värdet (U_L) för ett tvåglasfönster som funktion av beläggningens emittans ϵ . Resultaten gäller två fall: innerglasets inre yta belagd (1) och innerglasets yttre yta belagd (1').

Figuren bekräftar resonemanget ovan att det är bättre att belägga innerglasets ytteryta än dess inneryta. Fallet där ϵ_1' reduceras till 0.10 istället för ϵ_1' ger k -värdet $2.3 \text{ W/m}^2\text{K}$, att jämföra med 1.8 i fig. 5.6.

Fig. 5.7
k-värdet som funktion av
 emittans hos ett skikt på
 innerglasets inre yta (1)
 och innerglasets yttre
 yta (1').



Sammanfattningsvis kan vi konstatera att en lågemitterande beläggning på innerglasets ytteryta i ett tvåglasfönster reducerar mörker *k*-värdet högst avsevärt, till gott och väl i nivå med t ex ett treglasfönster (typiskt värde $1.9 \text{ W/m}^2\text{K}$).

Ännu så länge har vi dock inte angripit kärnpunkten i problemet. Ovanstående beräkningar av mörker *k*-värden tar inte hänsyn till i vilken utsträckning fönstren *transmitterar solenergi*. Den selektiva transmissionen skall bestå i att en glasyta är lågemitterande (eller ekvivalent: IR-reflekterande) *samtidigt* som fönstret i sin helhet har höga T_{SOL} - och T_{EYE} -värden. Denna aspekt framträder först när vi inför $q_s \neq 0$ vilket sker i nästa avsnitt, och det är först då en meningsfull diskussion om materialval blir nödvändig.

5.5 Resulteraende energiflöde vid solinstrålning

Under dagtid skall vi också räkna med instrålning av solljus genom fönstret. Detta motsvarar att i (5.10) och (5.11) införes $q_s > 0$ och faktorerna a_1 och a_2 får betydelse. Den storhet vi söker är nettoflödet av energi genom fönstret. Detta flöde har två komponenter: direkttransmitterat solljus som går inåt och värmeförluster utåt enligt avsnitt 5.4, dvs uttrycket

$$T_{\text{SOLAR}} \cdot q_s - (h_1 + h_2)(t_0 - t_1) \quad (5.14)$$

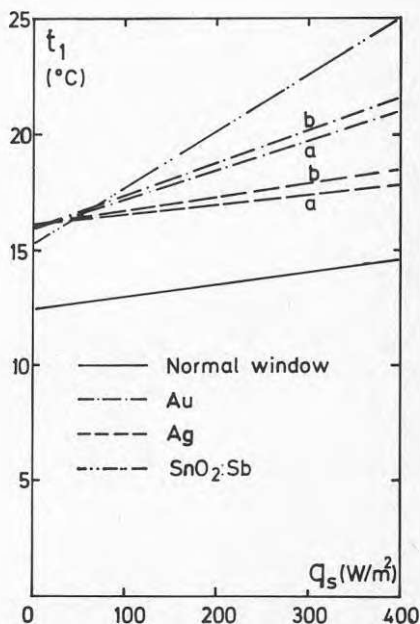
Observera att storheten T_{SOLAR} skiljer sig från T_{SOL} - den avser transmissionen av solenergi för *hela tvåglasfönstret*. Detta innebär extra reflexionsförluster i det obelagda glaset så T_{SOLAR} är nödvändigtvis mindre än T_{SOL} .

Uttrycket (5.14) kan lämpligen studeras som funktion av solinstrålningen q_s . Andra termen i (5.14) kan eventuellt ersättas med

uttrycket för de lika stora förlusterna vid det andra glasets. Det är emellertid viktigt att observera att förlusterna påverkas av solinstrålningen via termerna a_1q_s och a_2q_s i (5.10) resp (5.11). Det enklaste sättet att inse detta har redan antytts. Om det selektiva skiktet har en viss absorption påverkar detta temperaturen hos det glas som är belagt. Detta påverkar i sin tur både temperaturdifferensen som driver värmetransporten och överföringskoefficienterna $h_1 - h_4$.

I figur 5.8 har inre glasets temperatur, t_1 , uppritats som funktion av solinstrålningen för ett normalt fönster och för några olika beläggningar på innerglasets yttre yta.

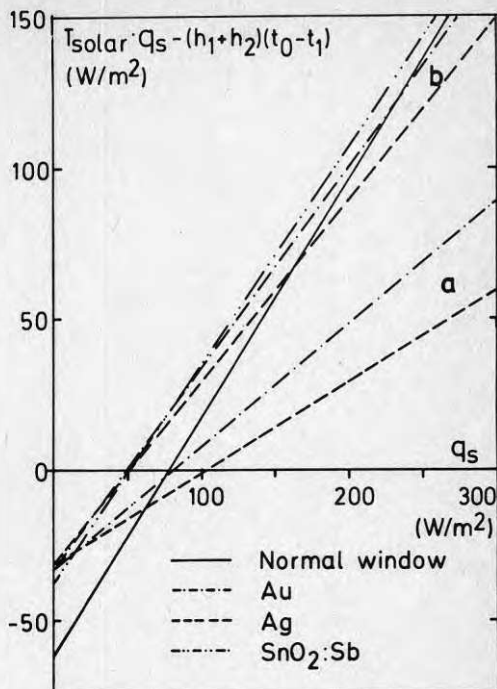
Fig. 5.8
Innerglassets temperatur t_1 som funktion av solinstrålning q_s när $t_0 = 20^\circ\text{C}$, $t_3 = 0^\circ\text{C}$. Beläggning på glasets utsida: dopad tennoxid samt
a - Enkelt metallskikt,
Au 15 nm, Ag 15 nm
b - ZnS/Me/ZnS/ Au: 4.5/15/4.5,
Ag: 4.0/15/4.0 nm



Figuren visar som väntat att de material som har högre absorption ger en högre glastemperatur. Både det enkla guldsiktet och det guldbaserade trippelsiktet ger därför redan för mycket måttlig solinstrålning, en klart högre glastemperatur än det obelagda fönstret och glas med silverbeläggningar (som jämförelse med värdena på x-axeln kan nämnas att solinstrålningen i Sverige en sommardag kan uppgå till ca 900 W/m^2). Jämförelsen med den dopade tennoxidfilmen är något haltande i den meningen att beräkningen baserar sig på våra experimentella värden för sprayade filmer enl kapitel 2. För ädelmetallerna har däremot utnyttjats tabellvärden för tjocka filmer som förångats under mycket rena förhållanden. Det är dock förmodligen ofrånkomligt att tennoxidfilmer har högre absorption än de båda övriga filtren.

Mot bakgrund av figur 5.8 är det lätt att inse att det resulterande energiflödet påverkas av absorptionen i beläggning + glasruta. I figur 5.9 presenteras slutresultatet av beräkningarna, dvs det resulterande energiflödet som funktion av solinstrålningen. Flöde utifrån och inåt betecknas positivt.

Fig. 5.9
 Resultterande energiflöde
 som funktion av solinstrål-
 ning för ett normalt två-
 glasfönster och belagt med
 selektiva skikt enl fig.
 5.8.

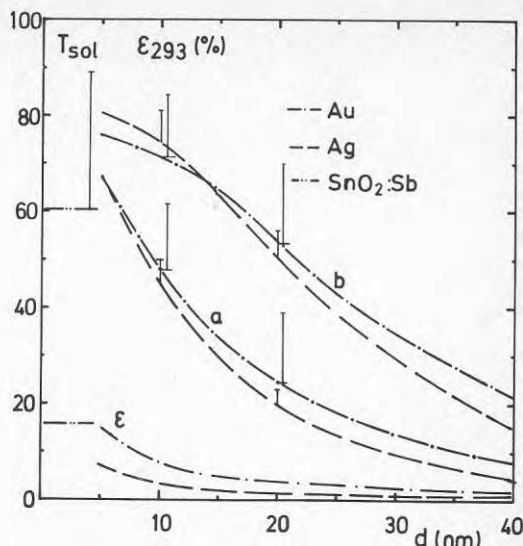


I detta diagram uppträder nu de absorptionseffekter vi diskuterat och därför kommer linjerna för guldsnitt att ligga över de för silverbelagda fönster. Detta gäller alltså trots de högre värden på T_{SOL} för silver som presenterats i avsnitt 5.2. Omkastning mellan guld- och silver kan som sagt förstås som en effekt av att absorptionen i guld till stor del tillgodogöres rummet via den högre glastemperaturen. Reflektansen mot silverskiktet går där-
 emot till största delen förlorad till omgivningen.

I figur 5.9 motsvarar de negativa flödena för $q_s = 0$, mörker k-värdet enligt avsnitt 5.4. Vi kan se att de metallbaserade skikten ger något bättre k-värde än tennoxidbeläggnings. Den höga absorptionen i den senare gör emellertid att flödet stiger snabbare och redan för $q_s \sim 60 \text{ W/m}^2$ ger det tennoxidbelagda fönstret det högsta energiflödet. Det är också av intresse att notera vid vilket flöde linjen för det obelagda fönstret skär de olika belagda alternativen. Det anger den intensitet på solinstrålningen vid vilken den reducerade transmission gör att det selektiva filtret börjar "gå med förlust". Det är givetvis av praktiskt-ekonomiskt intresse om denna punkt motsvarar solinstrålningen en kall och klar februaridag eller en sommar dag då ytterligare rumsuppvärmning inte alls är önskvärd. Skärningarna är 65 och 75 W/m^2 för enkla silver- resp guldsnitt, 160 och 230 W/m^2 för motsvarande trippelskikt och 320 W/m^2 för tennoxidbeläggnings.

I figur 5.10 presenteras återigen T_{SOL} -värden för de tre filtermaterialen i enkel- och trippelskikt, som funktion av metallfilmens tjocklek. I denna figur är emellertid inritat staplar motsvarande energiabsorptionen i filter + glasskiva.

Fig. 5.10
 Integrerad soltransmission T_{SOL} och termisk emittans som funktion av tjocklek för selektiva skikt på glas. Staplar motsvarande energiabsorptionen har markerats.
 a - enkelt metallskikt
 b - optimerat trippelskikt ZnS/Me/ZnS.
 Värden för tennoxidskikt angivet utan tjockleksberoende.



Staplarnas höjd i figur 5.10 för de guldbaserade filtren är avsevärt större än skillnaderna mellan kurvorna. Det är därför uppenbart att om en stor del av den absorberade energin tillföres rummet, så kan ordningen mellan kurvorna omkastas och guldbaserade filter ge högre resulterande energitransmission än silverbaserade.

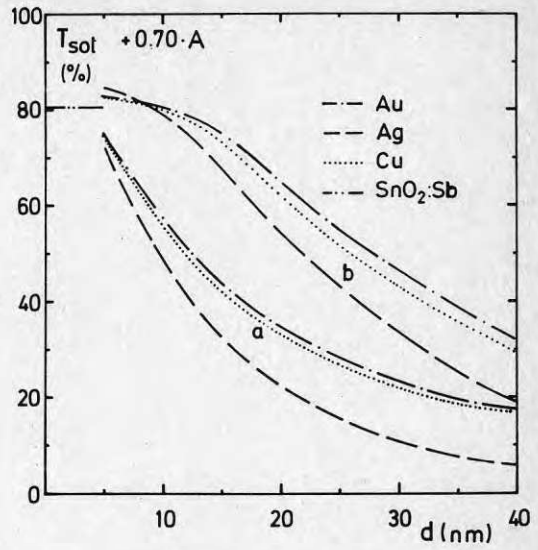
Ett flertal olika beräkningar av den typ som återgivits i figur 5.9 ger vid handen att omkring 70 % av den absorberade energin tillgodogöres som rumsvärme. Denna siffra fås ur en jämförelse mellan en situation när innerglaset är kallare än rumstemperatur och därför konvektivt kyler rummet, och en annan där glaset uppvärmts över rumstemperatur enl fig. 5.8 och därigenom konvektivt värmer rummet. Dessa båda termer är tillsammans praktiskt taget konstant lika med 70 % av den i det belagda innerglaset absorberade solenergin. I figur 5.11 har vi därför uppritat en korrigerad kvantitet för de tre ädelmetallerna och dopad tennoxid, som skulle kunna betecknas som "solenergitransmission", dvs summan av T_{SOL} och de 70 % av absorptionen som tillföres rummet i form av värme.

Figur 5.11 kan förstås som en korrigerad version av figur 5.3 som tar hänsyn till att absorptionsförluster är gynnsammare än reflektansförluster ur energisynpunkt.

För att ovan beskrivna effekter skall gälla är det givetvis väsentligt att det *inre* glaset belägges med det selektiva skiktet. Om istället det yttre glasets inneryta belägges kommer en mycket stor del av den absorberade värmen att kylas bort till omgivningen. Det är sålunda endast i mörker som de båda ytorna mot luftspalten är lika gynnsamma för filterplacering i enlighet med avsnitt 5.4. Omvänt gäller givetvis att termiska solskydd bör placeras på det yttre glaset för att kylas så effektivt som möjligt.

Fig. 5.11
Effektiv soltransmission
och emittans som funktion
av metalltjocklek för en
tennoxidbelagd glasruta
och

a - metalliskt enhetskikt
b - metallbaserat trippel-
skikt - se fig. 5.10.



6. SLUTSATSER OCH REKOMMENDATIONER

6.1 Slutsatser

I detta avsnitt presenteras slutsatser från de föregående kapitlen i ungefär den ordning de förekommer i den löpande texten.

- Strålningskontroll med hjälp av selektivt transmitterande beläggning är en attraktiv möjlighet att åstadkomma energisnåla tvåglasfönster.
- Pyrolytisk sprayning med tennkloridlösning är ett enkelt sätt att åstadkomma selektiv tennoxidbeläggning på glas. Svårigheten är att uppnå tillräcklig jämnhet på stora ytor.
- Sprayförsök med ny typ av anläggning som ger mycket fina droppar har hittills inte visat sig påverka de optiska egenskaperna.
- Sprayförsöken visade att för substrattemperaturer under 280°C fås amorfa tennoxidfilmer som har låg selektivitet.
- Mellan 280 och 350°C ökar kristalliniteten, men med annan textur än SnO₂-pulver.
- Ett starkt samband finns mellan kristallinitet och IR-reflektans.
- Ökningen i IR-reflektans kan följas genom mätning av den sjunkande elektriska resistansen.
- Dopning av tennoxidfilmer ökar selektiviteten, värmebehandling minskar.
- En tunn ädelmetallfilm på glas är selektiv. 8-9 nm koppar har visat de bästa egenskaperna med $T_{SOL} \approx 50\%$ och $R_{IR} \approx 90\%$.
- Betydligt högre selektivitet skulle uppnås med ädelmetallfilmer om de kunde göras tunna och sammanhängande.
- Filmer av övergångsmetallerna har dålig selektivitet, men har mindre färg effekter än ädelmetallerna.
- En selektiv beläggning på insidan av en glödlampa skulle kunna höja ljusutbytet. Den nuvarande utformningen av lampkolv och glödtråd ger emellertid för dålig fokusering av värmestrålningen på glödtråden.
- Nitrider av övergångsmetallerna titan, zirconium och hafnium utgör en ny materialgrupp med hög potential för selektiv transmission.
- Experimentellt bestämda optiska konstanter visar att tunna filmer av HfN och ZrN bör vara selektiva ungefär som silverfilmer och TiN som gulfilmer.
- Beräkningar visar att dessa nitridfilmer har högre T_{SOL} - och T_{EYE} -värden än lika tjocka ädelmetallfilmer, men även klart högre emittans.

- Beräkningar på ett belagt 2-glasfönster visar att en beläggning med emittansen 0.10 på innerglasets ytteryta ger ett mörker k-värde på $1.8 \text{ W/m}^2\text{K}$.
- Selektiva skikt för energibesparing skall placeras på innerglasets ytteryta. Termiska solskydd på ytterglasets inneryta.
- Absorptionen i det selektiva skiktet + innerglaset tillgodos göres rummet till ca 70 %.
- Både som enkelskikt och i trippelskikt ger guld en högre effektiv solenergitransmission än silver.
- Tennoxidbelagda fönster ger den högsta effektiva soltransmissionen av de undersökta materialen och ger högre nettoflöde än obelagda fönster upp till en instrålning av 320 W/m^2 .
- Tunna ädelmetallfilmer ger de lägsta mörker k-värdena bland de studerade materialen.

6.2 Rekommendationer för fortsatta studier

I detta avsnitt lämnas några förslag till fortsatta forskningsuppgifter inom projektområdet. Listan är inte fullständig och punkterna inte utförliga, men de kan uppfattas som en markering av de frågeställningar som uppkommit under arbetet.

- Fortsatta försök med sprayade tennoxidfilmer för att öka selektiviteten.
- Undersök spraybetingelser som kan tänkas ge kristalliserade tennoxidfilmer vid lägre substrattemperatur.
- Undersök möjligheterna att åstadkomma sammanhängande ädelmetallfilmer med tjocklekar under 10 nm.
- Mät reflektans och transmittans hos tunna filmer av titan-, zirconium- och hafniumnitrid.
- Experimentell bestämning av värmehushållningen hos trippelskiktsbelagda tvåglasfönster även vid instrålning.
- Utför vinkelberoende mätningar av emittans och transmittans på aktuella fönsterbeläggningar.
- Utveckla och starta accelererade åldringsprov på belagda glas.

SAMMANFATTNING

Rapporten är en studie av möjligheterna att finna metoder och material för beläggning av fönsterglas, så att detta blir selektivt transmittande. Selektiv transmission innebär i detta fall att fönstret skall ha bibehållen hög transmission för synligt ljus och solens värmestrålning, samt vara reflekterande för värmestrålningen från rummet. Inledande beräkningar har visat att tvåglasfönster med sådan beläggning kan få mörker k-värden som är bättre än treglasfönsters.

De material och metoder för vilka experimentella och/eller teoretiska resultat rapporteras är pyrolytiskt sprayade tennoxidfilmer, förångade metallfilmer - enkla och i trippelskikt samt reaktivt sputtrade övergångsmetallnitrider: TiN, ZrN och HfN.

En ny typ av sprayanläggning, som ger extremt liten droppstorlek har testats. Selektiva tennoxidfilmer erhöles för samma substrattemperaturer som för en konventionell ejektorspray, dvs 350-400°C. Några skillnader i optiska egenskaper har inte konstaterats. Detaljerade röntgendiffraktionsstudier har visat att infrarödreflektansen kristiskt beror på tennoxidfilmens kristallinitet. Ansträngningar att reducera substrattemperaturen bör därför inriktas på att finna faktorer som gynnar kristallisation eller ökar IR-reflektansen hos amorfa filmer. Mätningar av elektrisk resistivitet har genomförts och resultaten korrelerats med IR-reflektansen. Transmittans, reflektans och baksidesreflektans för olika tunna filmer av ädelmetallerna: Cu, Ag, Au, övergångsmetallerna: Cr, Fe, Ni, Co och frielektronmetallen Al har uppmätts spektralt i våglängdsområdet 0.35 - 16 μm . Den sammanvägda transmissionen av solenergi T_{SOL} och värmestrålningsreflektans R_{IR} har integrerats ur de experimentella värdena. Den högsta selektiviteten har noterats för tunna kopparfilmer med T_{SOL} drygt 50 % och $R_{\text{IR}} \sim 90$ %, men stabiliteten hos dessa värden är inte tillräcklig. Det framhålls att mycket tunna ädelmetallfilmer skulle uppvisa en hög selektivitet, om de kunde fås sammanhängande. För tjocklekar under ca 15 nm bildar de "öar" på ett sätt som förstör IR-reflektansen. Övergångsmetallfilmerna har dålig selektivitet, men de har fördelen att vara neutrala ur färgningssynpunkt.

De optiska konstanterna för övergångsmetallnitriderna TiN, ZrN och HfN har bestämts genom mätningar på tjocka, CVD-belagda och reaktivt sputtrade filmer. Beräkningar för tunna filmer av dessa material visar att de har en hög potential för selektiv transmission. T_{SOL} -värdena är högre än för lika tjocka ädelmetallfilmer, men IR-egenskaperna är något sämre. Värdena kan ytterligare förbättras genom antireflexbehandling t ex med zinksulfid.

Värmeflödesberäkningar genom tvåglasfönster i mörker och vid solinstrålning har genomförts. Om maximal energihushållning önskas skall en selektiv beläggning placeras på innerrutans ytteryta. I detta fall tillgodogöres ca 70 % av absorptionen i beläggning + ruta rummet i form av värme. Denna effekt medför att guld är bättre än silver både som enkelskikt och som metallbas i trippelskikt, trots att den optiska transmissionen är något sämre. En dopad tennoxidfilm ger den högsta solenergitransmissionen bland de studerade materialen för en solinstrålning på 50 - 320 W/m^2 . De lägsta mörker k-värdena med acceptabel synlig transmission fås med ädelmetallbaserade beläggningar.

LITTERATURFÖRTECKNING

Originalmaterialet till denna rapport har hämtats ur följande arbeten:

Karlsson, T, Roos, A & Ribbing, C-G, Optical selectivity and Crystallization in Pyrolytic SnO₂-films, 1982. Physica Scripta vol 25, 6:1, 772. Kapitel 2

Valkonen, E, Karlsson, B & Ribbing, C-G, 1982, Solar optical properties of thin films of Ag, Cu, Au, Al, Co, Fe, Cr och Ni. Insänt till Solar Energy. Kapitel 3

Karlsson, B, Valkonen, E, Karlsson, T & Ribbing, C-G, 1981, Materials for solar-transmitting heat-reflecting coatings. Thin Solid Films, vol 86, 91. Kapitel 3 och 5

Karlsson, B & Ribbing, C-G, 1982, Optical properties of transparent heat-mirrors based on thin films of TiN, ZrN and HfN in "Optical coatings for energy efficiency and Solar Applications" (Ed. Lampert, C.M.) Proc. SPIE, vol 324, 52. Kapitel 4

Karlsson, B, Karlsson, T & Ribbing, C-G, 1982, Heat-transport and solar transmission through windows with low-emitting coatings. Insänt till Solar Energy. Kapitel 5

Karlsson, B & Valkonen, E, 1981, Optimization of multilayers for transparent heat-mirrors. UPTEC 81 96 R (Intern rapport, Inst. för teknologi, Uppsala univ.) Kapitel 5

REFERENSER

återfinnes i första hand i originalartiklarna, nedanstående är en mycket ofullständig förteckning.

Adamson, B, 1975, Energitransport genom fönster. Kompendium, Lunds univ.

Agnihotri, O P & Gupta, B K, 1981, Solar Selective Surfaces. (J. Wiley Alternate Energy Series), kap 1.

Fan, J C, Backner, F J & Murphy, R A, 1976, Appl. Phys. Letters, vol 28:8, 440.

Gralenski, N M, 1982 i Optical coatings for energy efficiency and solar applications. (Ed. Lampert, C.M.) Proc. SPIE, vol 324, 44.

Gustafsson, P, 1980, Våglängdsselektiva filmer för IR-spegling i lampkolvar. UPTEC 80 77 E (Intern rapport, Inst. för teknologi, Uppsala univ.)

Hagman, F, 1975, Fönster som energifaktor. BFR R43:1975. (Byggnadsforskningsrådets rapportserie).

Jarzebski, Z M & Marton, J P, 1976. J. Electrochem. Soc.
Juli 199 C, Sept 299 C och Okt 333 C.

Karlsson, B & Ribbing, C-G, 1978, Heat-transport and solar transmission through a window-system with low-emitting coatings. UPTEC 77 57 R (Intern rapport, Inst. för teknologi, Uppsala univ.)

Karlsson, B & Roos, A, 1979, BFR reserapport, 780926.

Karlsson, B, 1981, Gradualavhandling, Acta Universitatis Upsaliensis, no 620, ISBN 91-554-1226-2 (Arkitektkopia 1981).

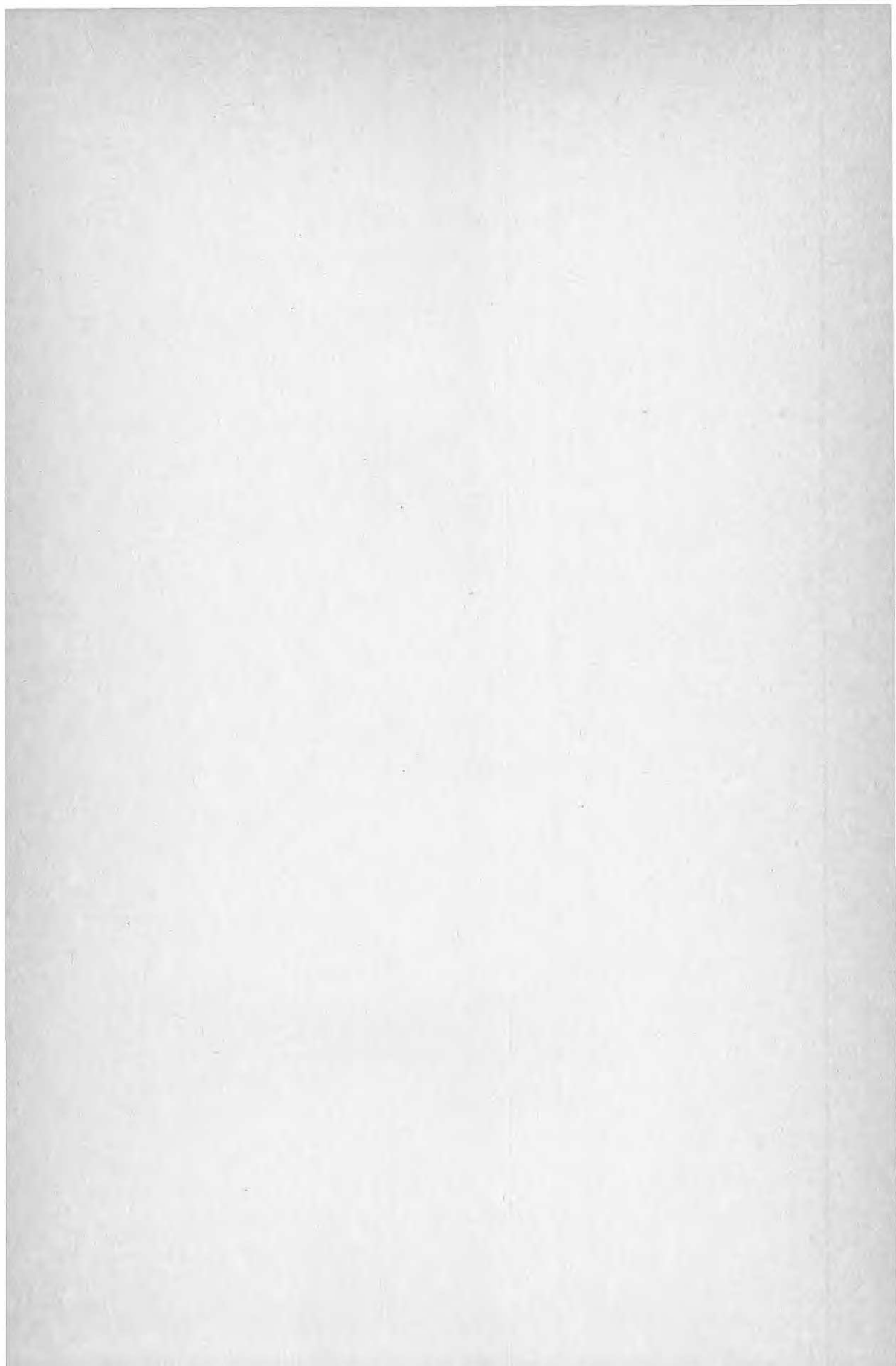
Karlsson, B, Shimshock, R P, Seraphin, B O & Haygarth, J C, 1982, Physica Scripta, vol 25, 6:1, 775.

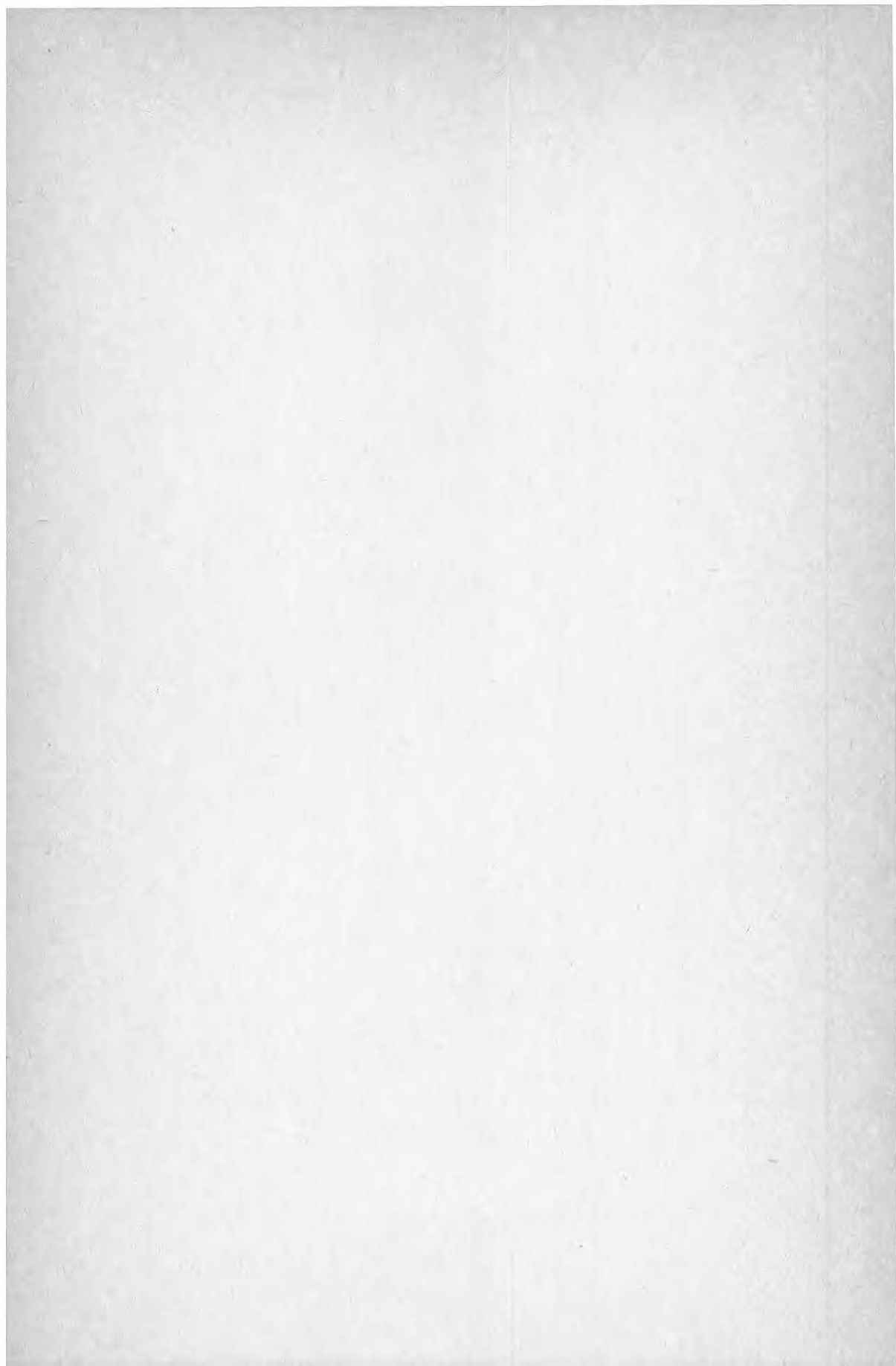
Lampert, C M, 1981, Solar Energy Materials, vol 6, 1.

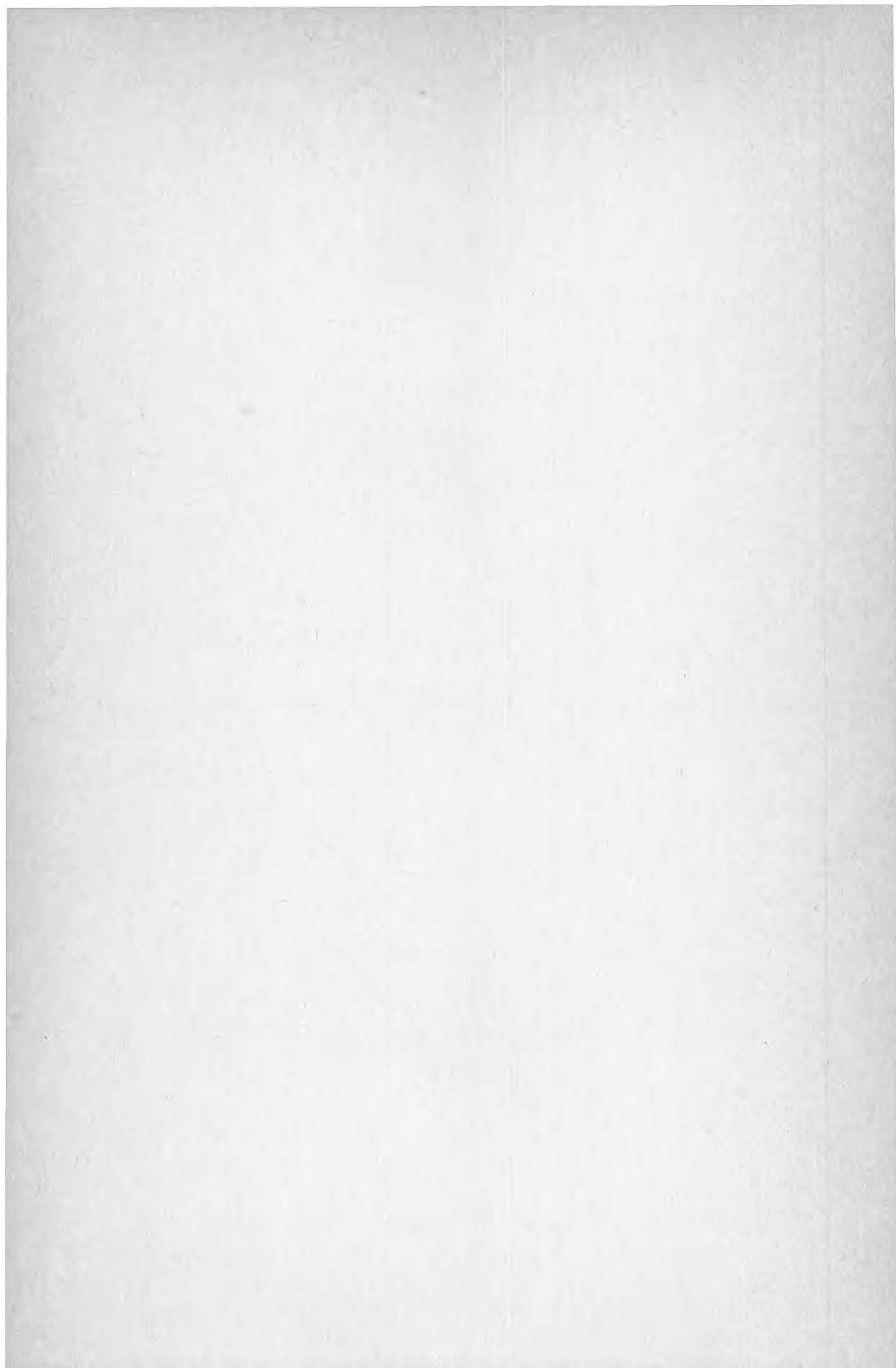
Morris, J E & Coutts, T J, 1977, Thin Solid Films, vol 47, 3.

Richmond, J C, 1980, High Temperature-High Pressures, vol 12, 465.

Viverito, T R, Rilee, E W & Slack, L H, 1975, Am. Ceramic Soc, Bull., vol 54:2, 217.







Denna rapport är en sammanfattning av forsknings-
arbete utfört av Björn Karlsson, Thommy Karlsson,
C-G Ribbing, Arne Roos och Esa Valkonen.
Projektarbetet har ägt rum vid Avd. för Fasta
tillståndets fysik. Inst. för teknologi vid Uppsala
universitet med stöd från Statens råd för byggnads-
forskning, forskningsanslag 780926-5.

Art. nr: 6700627

Abonnemangsgrupp:
Z. Konstruktioner och material

Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 7853
103 99 Stockholm

R127: 1982

ISBN 91-540-3820-0

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Cirkapris: 25 kr exkl moms