

# Análisis y diseño de estructuras multicapa ópticamente selectivas

A. MORALES SABIO

División Solar. IER/CIEMAT. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid.

Las estructuras multicapa, formadas por diferentes capas de materiales y usando mecanismos como los fenómenos de interferencia (filtros interferenciales), rugosidad de la superficie (discriminación del frente de onda), gradientes de índice de refracción (materiales compuestos), son de gran utilidad para conseguir selectividad óptica, es decir, diferentes propiedades ópticas en función del rango de longitudes de onda. El diseño de una estructura multicapa ópticamente selectiva, como un absorbente selectivo, implica predecir el comportamiento óptico de los materiales, que viene determinado por los valores del índice de refracción complejo en el rango de longitudes de onda de interés.

El programa de diseño presentado en este trabajo permite el cálculo de las principales propiedades ópticas de los absorbentes solares formados por  $n$  capas. Los parámetros que se pueden calcular son: reflectividad direccional o hemisférica en función de la longitud de onda, emisividad en función de la temperatura del absorbente y absorbancia en función del ángulo de incidencia de la radiación. A partir de ellos pueden calcularse los dos parámetros fundamentales para la caracterización de un absorbente selectivo: la absorbancia solar (absorbancia total hemisférica) y la emitancia térmica (emitancia total hemisférica).

Se han estudiado las propiedades ópticas de diversas estructuras multicapa: Al/CoO, Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F) y Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub>, siendo esta última la que mejores propiedades presenta.

También se analiza el efecto de la rugosidad superficial sobre las propiedades ópticas, observándose un aumento considerable de la absorbancia solar y un aumento discreto de la emisividad para absorbentes con gran dispersión de la rugosidad media. Este análisis se realiza mediante modelos aproximados que no reproducen completamente las propiedades ópticas, por lo que sólo proporciona una idea orientativa de la mejora en el funcionamiento del absorbente.

*Palabras clave: multicapas, absorbentes solares, propiedades ópticas.*

## Analysis and design of optically selective multilayer structures

Multilayer structures, built by using different materials and phenomena like interference (interference filters), surface roughness (discrimination of wave-front), refraction gradient (composites), are very useful to produce optical selectivity and different optical properties as a function of wavelength. The design of an optically selective multilayer structure, as a solar absorbent, implicates to predict the optical behaviour of the materials, and thus to know the complex refraction indexes in a wavelength range.

The design programme presented in this work permits the calculation of the main optical properties of solar absorbents consisting on  $n$  layers. The parameters obtained are: directional or hemispherical reflectivity as a function of wavelength, emissivity as a function of absorbent temperature and absorbance with radiation incidence angle. From these, they can be calculated the two fundamental parameters to characterize a selective absorbent: solar absorptivity and thermal emittance. Different multilayer structures have been studied: Al/CoO, Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F) and Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub>, the last presenting the best properties.

It is also analyzed the effect of surface roughness on the optical properties, an important improvement of solar absorptivity and a lower increase of emissivity being observed for absorbent with a large roughness dispersion. This analysis is performed by approximate models not reproducing exactly the optical properties, and thus it only gives an approach of the enhance in the absorbent performance.

*Key words: multilayers, solar absorbents, optical properties.*

## 1. CALCULO ANALITICO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS

### 1.1. Reflexión y transmisión en una interfase plana

En la figura 1 aparecen las trayectorias de una onda incidente en una interfase plana entre dos medios que tienen de índice de refracción complejo  $n_1$  y  $n_2$  (1),(2),(3).

La ley de Snell nos da la relación entre el ángulo de incidencia y el refractado:

$$n_1 \text{sen } \theta_1 = n_2 \text{sen } \theta_2 \quad [1.1]$$

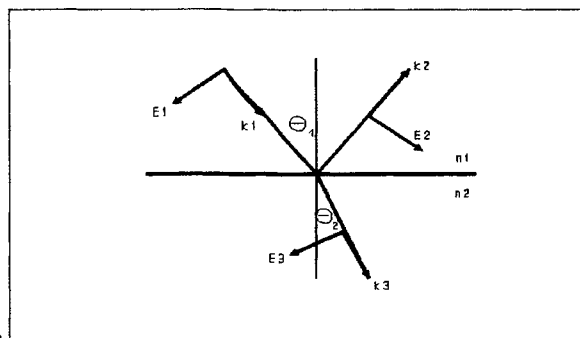


Fig. 1. Trayectorias de una onda en una interfase plana.

y las amplitudes de la onda transmitida y reflejada se derivan de los coeficientes de Fresnel (magnitudes complejas) obtenidos de las ecuaciones de Maxwell:

$$r_s = \frac{E_{3s}}{E_{1s}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad [1,2]$$

$$r_p = \frac{E_{3p}}{E_{1p}} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad [1,3]$$

$$t_s = \frac{E_{2s}}{E_{1s}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad [1,4]$$

$$t_p = \frac{E_{2p}}{E_{1p}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \quad [1,5]$$

donde el subíndice 's' denota la componente del campo eléctrico perpendicular a la superficie y 'p' la componente del campo eléctrico paralela a la superficie. La reflectividad y la transmitancia son:

$$R = \frac{1}{2} (r_s r_s^* + r_p r_p^*) \quad y \quad T = \frac{1}{2} (t_s t_s^* + t_p t_p^*) \quad [1,6]$$

donde el símbolo \* representa el conjugado del número complejo correspondiente.

### 1.2. Reflexión y transmisión por estructuras isotrópicas planas paralelas

Para poder estudiar sistemas ópticos compuestos por varias capas es necesario extender la formulación dada en la sección anterior. La relación entre el campo eléctrico de la onda incidente y el campo de la onda transmitida es (2):

$$\begin{pmatrix} E_o^+ \\ E_o^- \end{pmatrix} = \prod_{j=0}^m I_{j,j+1} L_{j+1} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad [1,7]$$

donde  $I_{j,j+1}$  y  $L_{j+1}$  son las matrices de dispersión para la transición de la radiación a través de una interfase del medio 'j' al medio 'j+1' y propagación a través del medio 'j+1' respectivamente cuyos valores son:

$$I_{j,j+1} = \frac{1}{t_{j,j+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \end{bmatrix} \quad [1,8]$$

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{i\beta_j} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_j} \end{bmatrix} \quad [1,9]$$

siendo  $\beta_j$  el desplazamiento de la fase compleja dado por:

$$\beta_j = \frac{2\pi \bar{n}_j d_j \cos \theta_j}{\lambda} \quad [1,10]$$

donde  $d_j$  es el espesor de la capa j y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente. Una vez realizadas las multiplicaciones entre las matrices se llega a una solución general del tipo:

$$\begin{pmatrix} E_o^+ \\ E_o^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad [1,11]$$

y los coeficientes de reflexión y transmisión obtenidos son:

$$r = \frac{E_o^-}{E_o^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad [1,12]$$

$$t = \frac{E_{m+1}}{E_o^+} = \frac{1}{S_{11}} \quad [1,13]$$

Estas ecuaciones pueden ser usadas tanto para polarización 's' como 'p' sustituyendo los coeficientes de Fresnel por su valor correspondiente, obteniéndose R y T de las expresiones:

$$R = r r^* \quad [1,14]$$

$$T = t t^* \quad [1,15]$$

### 1.3. Análisis de una capa transparente

Si tenemos una lámina de un material transparente a la radiación en un determinado rango de longitudes de onda como aparece en la figura 2 (2):

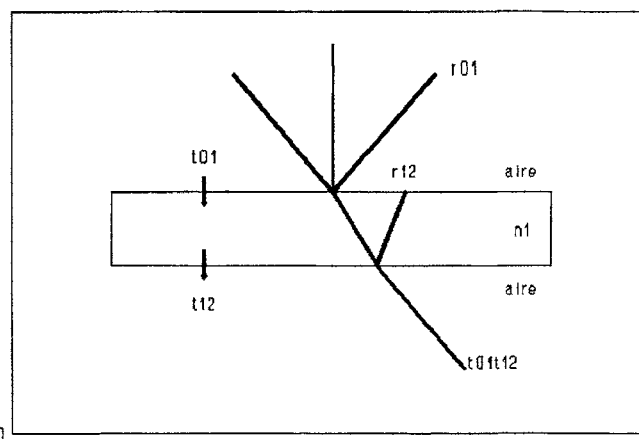


Fig. 2. Trayectorias de una onda en un material transparente.

tendremos:

$$\begin{pmatrix} E_o^+ \\ E_o^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_1 t_2} \begin{pmatrix} 1 & r_{0,1} \\ r_{0,1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{1,2} \\ r_{1,2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad [1,16]$$

multiplicando las matrices se obtiene la reflectancia:

$$r = \frac{r_{0,1} e^{i(\beta_1 \beta_2)} + r_{1,2} e^{i(\beta_2 - \beta_1)}}{r_{0,1} r_{1,2} e^{i(\beta_2 - \beta_1)} + e^{i(\beta_1 - \beta_2)}} \quad [1,17]$$

y simplificando se obtiene:

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-2i\beta_1}} \quad [1,18]$$

teniendo en cuenta que  $r_{0,1} = -r_{1,2}$  se obtiene:

$$r = \frac{r_{0,1} - r_{0,1} e^{-2i\beta_1}}{1 - r_{0,1}^2 e^{-2i\beta_1}} \quad [1,19]$$

Análogamente se deduce que la transmitancia es:

$$t = \frac{t_{0,1} t_{1,2} e^{-i\beta_1}}{1 - r_{0,1}^2 e^{-2i\beta_1}} \quad [1,20]$$

### 1.4. Análisis de una capa sobre un sustrato opaco

Si tenemos un sistema formado por una capa delgada sobre un sustrato opaco como el de la figura 3 se obtienen las expresiones:

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-2i\beta_1}} \quad [1,21]$$

$$t = \frac{t_{0,1} t_{1,2} e^{-i\beta_1}}{1 + r_{0,1} r_{1,2} e^{-2i\beta_1}} \quad [1,22]$$

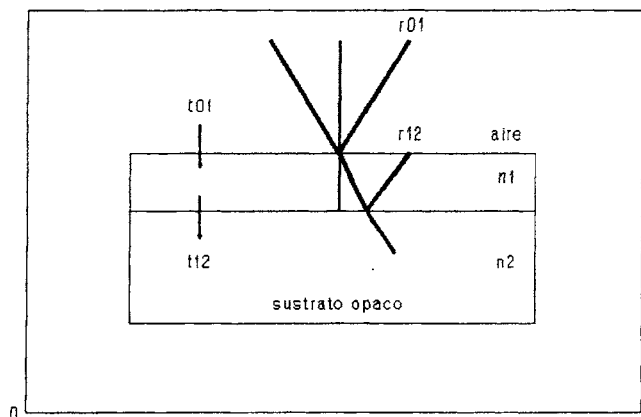


Fig. 3. Trayectorias de una onda en un sustrato opaco recubierto con una capa transparente.

### 1.5. Análisis para n capas

Cuando tenemos un sistema compuesto por n capas el cálculo de la reflectancia y la transmitancia se puede hacer de dos maneras diferentes:

a) utilizando el método matricial asignando una matriz de dispersión y una de propagación a cada capa de la estructura.

b) calculando la reflectancia y la transmitancia para las dos últimas capas según las ecuaciones 1.21 y 1.22. Estos valores se vuelven a sustituir en las mismas ecuaciones como si fueran de una sola capa y se incluye la antepenúltima y así sucesivamente hasta las n capas.

En un sistema compuesto por dos capas sobre un sustrato opaco las expresiones que se obtienen son:

$$r = \frac{r_{0,1} + r' e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{0,1} r' e^{-2i\beta_1}} \quad [1,23]$$

donde:

$$r' = \frac{r_{1,2} + r_{2,3} e^{-2i\beta_2}}{1 + r_{1,2} r_{2,3} e^{-2i\beta_2}} \quad [1,24]$$

análogamente:

$$t = \frac{t_{0,1} t' e^{-i\beta_1}}{1 + r_{0,1} r' e^{-2i\beta_1}} \quad [1,25]$$

donde:

$$t' = \frac{t_{1,2} t_{2,3} e^{-i\beta_2}}{1 + r_{1,2} r_{2,3} e^{-2i\beta_2}} \quad [1,26]$$

Operando de forma similar se obtienen expresiones para 3,4,...n capas sobre un sustrato.

Para el programa de diseño es indiferente el uso de la forma matricial o el desarrollo tomando las capas de dos en dos pues si se produce el cambio de los parámetros de una capa (índice de refracción o espesor), el nuevo cálculo se realiza a partir de dicha capa, siendo los cálculos anteriores iguales.

### 1.6. Análisis para recubrimientos con $d \gg \lambda$

En sistemas ópticos en los que una capa que es transparente en parte a la radiación, hay que considerar la reflexión que se produce en la cara inferior del recubrimiento y que en las ecuaciones anteriores se introduce en el término (2):

$$r_i e^{-2i\beta_i} = r_i e^{\frac{-4\pi n_i d_i \text{sen}\theta_i}{\lambda}} \quad [1,27]$$

La exponencial de la ecuación anterior se puede expresar en función del seno y el coseno como (2):

$$r_i \cos\left[\frac{-4\pi n_i d_i \text{sen}\theta_i}{\lambda}\right] + i r_i \text{sen}\left[\frac{-4\pi n_i d_i \text{sen}\theta_i}{\lambda}\right] \quad [1,28]$$

Como se puede apreciar si  $d_i \gg \lambda$ , cuando se produzca una pequeña indeterminación en el espesor del recubrimiento, haya una ligera falta de paralelismo entre las dos interfases de la capa i o el espesor de la capa no sea homogéneo, se va a producir una indeterminación en los términos seno y coseno.

En la práctica para espesores de recubrimiento mucho mayores que la longitud de onda de la radiación incidente estos factores son siempre indeterminados por lo que la expresión final obtenida para la reflectancia y la transmitancia se desarrolla la exponencial compleja en forma de senos y cosenos, y se integra con respecto al valor del ángulo en todo el hemisferio:

$$R, T = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \frac{a + b \text{sen}(\phi) + c \cos(\phi)}{d + e \text{sen}(\phi) + f \cos(\phi)} d\phi \quad [1,29]$$

donde a,b,c,d,e, y f son constantes.

Para simplificar el cálculo se suele calcular R y T para:

$$\frac{4\pi n_i d_i \cos\theta_i}{\lambda} = 0, \frac{1}{4}\pi, \dots, \frac{7}{4}\pi \quad [1,30]$$

integrando numéricamente los valores obtenidos para todo el hemisferio (entre 0 y 360 grados).

## 2. MODELIZADO DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Las propiedades ópticas de una superficie van a depender de la relación entre la rugosidad que presente ésta y la longitud de onda de la radiación incidente. Esta microestructura superficial va a venir definida por dos parámetros: la rugosidad media  $\delta$  y la longitud de correlación  $\sigma$ .

Cuando la longitud de onda de la radiación incidente sea menor o igual que la rugosidad media de la superficie se van a producir múltiples reflexiones de la radiación en las cavidades de la superficie, produciendo un aumento de la absorción o una disminución de la reflectancia. Este fenómeno se conoce como discriminación del frente de onda.

Una consecuencia muy importante de este efecto es que el aumento de la absorción se hace más patente a ángulos de incidencia altos debido a que se produce un número mayor de reflexiones dentro de las cavidades. Este efecto es importante, pues en absorbentes lisos al aumentar el ángulo de incidencia se produce una caída drástica de la absorción.

El análisis de los efectos producidos por el efecto de la discriminación del frente de onda sobre la absorción solar y la emittancia térmica se puede realizar mediante diferentes teorías con resultados diferentes. Esto es debido a que la microestructura superficial no es homogénea (la distribución de las irregularidades no es igual y éstas presentan geometrías diferentes).

### 2.1. Análisis de las componentes especular y difusa

La mayor o menor rugosidad de una superficie va a provocar una dispersión de la radiación incidente apareciendo una componente difusa en la reflexión.

Si la microestructura superficial de una superficie se puede aproximar a una Gaussiana, hay dos parámetros que van a definir su comportamiento, que son la rugosidad media  $\delta$  y la longitud de correlación  $\sigma$  (4),(5),(6),(7),(8).

La reflectancia especular espectral de una superficie rugosa en la que  $\delta \ll \sigma$ , se puede expresar:

$$\rho_s(\lambda) = \rho_o(\lambda) \exp\left[-\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2\right] \quad [2,1]$$

donde  $\rho_o(\lambda)$  es la reflectividad especular de la superficie lisa.

La reflectancia difusa espectral va a ser también función de la longitud de correlación:

$$\rho_d(\lambda) = \rho_o(\lambda) \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2\right]\right) \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{\alpha\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right]\right) \quad [2,2]$$

donde  $\alpha$  es el pequeño ángulo con respecto a la dirección especular en el que se mide la reflectancia difusa.

Si la longitud de correlación es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente la reflectividad difusa se puede aproximar a:

$$\rho_d = \rho_o(\lambda) \left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2 \frac{4}{3} \left(\frac{\pi\sigma}{\lambda}\right)^2 \quad [2,3]$$

La reflectividad hemisférica es la suma de las componentes especular y difusa, luego se obtiene la expresión:

$$\rho_h(\lambda) = \rho_o(\lambda) \left(\frac{4}{3} \left(\frac{\pi\delta}{\lambda}\right)^2 + \left(1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right) \exp\left[-\left(\frac{4\pi\delta}{\lambda}\right)^2\right]\right) \quad [2,4]$$

Una vez conocida la reflectividad hemisférica es posible el análisis de los fenómenos de discriminación del frente de onda. Sin embargo, estas expresiones presentan una serie de aproximaciones necesarias para obtener una expresión analítica sencilla, que en el caso de los absorbentes selectivos se cumplen sólo en determinados valores de longitudes de onda.

En primer lugar se ha considerado que  $\delta \ll \lambda$  (4), simplificación que no se cumple a longitudes de onda bajas debido a que valores típicos de  $\delta$  para las capas de materiales absorbentes son del orden de 0.5 micras. Por tanto estas expresiones no son aplicables en el rango solar, por lo que no es posible estudiar el efecto de la rugosidad superficial en la absorción.

La segunda aproximación de  $\sigma \ll \lambda$  se va a cumplir para longitudes de onda del IR a partir de cuatro micras, por lo que no vamos a obtener información del borde de absorción.

Por otro lado, en algunas ocasiones la composición química de una superficie rugosa difiere de la de una superficie lisa y no se puede conocer  $\rho_o(\lambda)$ .

Todas estas limitaciones hacen que este método no sea aplicable al análisis de los fenómenos de discriminación del frente de onda, pero sí permiten el cálculo de la rugosidad media.

### 2.2. Teoría del campo efectivo para un material compuesto

Sea un material compuesto formado por una matriz de dieléctrico en la que se encuentran embebidas una serie de partículas metálicas.

Realizando una primera aproximación, la interfase rugosa entre dos materiales se puede estudiar como si se tratara de un material compuesto, es decir, partículas de la capa lisa embebidas en una matriz formada por la capa rugosa. Como es evidente, el material que rodea una superficie rugosa de una capa cualquiera de un absorbente multicapa, no tiene por qué ser metálico, por lo que se realiza una primera aproximación.

Para explicar la respuesta electromagnética de un sistema compuesto por partículas metálicas en una matriz dieléctrica se hace una descripción de las propiedades ópticas de un material heterogéneo (medio efectivo) en función de la constante dieléctrica compleja (9).

Todas las teorías asumen que el material heterogéneo posee una homogeneidad macroscópica, aunque en la realidad no ocurre debido a la formación de agrupamientos, etc...

Trabajos experimentales en materiales compuestos metal/dieléctrico revelan que hay dos tipos de microgeometría.

La geometría más extendida consiste en partículas metálicas (constituyente A) aleatoriamente dispersas en el dieléctrico (constituyente B). Para partículas esféricas la expresión de la constante dieléctrica efectiva dada por Maxwell-Garnett (modelo MG) es:

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_B \frac{2\epsilon_B(1-f_A) + \epsilon_A(2f_A+1)}{\epsilon_B(f_A+2) + \epsilon_A(1-f_A)} \quad [2,5]$$

donde  $\epsilon_A$  es la fracción de volumen del componente A.

El modelo MG predice un aumento de la absorción al aumentar la fracción de volumen, pero el borde de absorción permanece a longitudes de onda demasiado bajas. Los mejores resultados se obtienen para los metales de transición.

La otra microgeometría consiste en microcristales de metal y dieléctrico dispersos de forma aleatoria. Un ejemplo son los cermetes de MgO como dieléctrico. El comportamiento de esta microestructura es explicado por el modelo autoconsistente de Bruggeman (BSC). El cálculo comienza con el modelo de Mie:

$$\bar{E}_i = \frac{3}{2 + \frac{\epsilon_i}{\epsilon_{out}}} \bar{E}_{out} \quad [2,6]$$

Los dos componentes son tratados simétricamente y el campo eléctrico efectivo interior se toma como la media compensada de los campos en el interior de las dos clases de partículas:

$$E_{eff} = f_A E_A + f_B E_B = f E_A + (1-f) E_B \quad [2,7]$$

donde  $f_A = f$ . El campo eléctrico fuera de una partícula A es igual al de una partícula B:

$$E_{eff} = \left[ f \frac{3}{2 + \epsilon_A / \epsilon_{BSC}} + (1-f) \frac{3}{2 + \epsilon_B / \epsilon_{BSC}} \right] E_{eff} \quad [2,8]$$

luego:

$$1 = \left[ \frac{3f}{2 + \epsilon_A / \epsilon_{BSC}} + \frac{3(1-f)}{2 + \epsilon_B / \epsilon_{BSC}} \right] \quad [2,9]$$

Ecuación cuadrática que nos da la constante dieléctrica del medio efectivo en función de los parámetros conocidos  $f, \epsilon_A, \epsilon_B$ . Esta teoría presenta una serie de limitaciones a la hora de reproducir los resultados experimentales pero se puede tomar como una buena aproximación.

A la hora de simular el comportamiento óptico de una superficie rugosa mediante la ecuación anterior, es necesario seguir una serie de pasos que se pueden resumir en:

- Es necesario asignar una serie de capas con diferentes fracciones de volumen  $f$  a la capa de composite de espesor  $\delta$ . Para ello se debe considerar un tipo particular de geometría (por ejemplo, irregularidades en forma de cono de radio  $r$  y profundidad  $h$  separados entre sí una distancia  $l$ ) y calcular las fracciones de volumen ocupadas por los huecos y el material de la capa rugosa en función de la rugosidad media y de la longitud de correlación.

- Una vez calculadas las fracciones de volumen se calcula la constante dieléctrica efectiva del medio mediante la ecuación 2.9 del modelo de Bruggeman (BSC) y a partir de ella el índice de refracción complejo.

- Se realiza el cálculo de las propiedades ópticas del dispositivo multicapa considerando la capa rugosa como una capa lisa (de espesor igual a la diferencia entre el espesor total y la rugosidad media  $\delta$ ) y  $n$  capas de composite de espesor  $\delta/n$  con una constante dieléctrica  $E_i(BSC)$ .

Para obtener buenos resultados analíticamente con este modelo es necesario dividir la parte rugosa en al menos cien capas, calculando su constante dieléctrica efectiva.

### 2.3. Análisis de las múltiples reflexiones en una cavidad

Otra posibilidad para el estudio de los efectos de la rugosi-

dad superficial en el comportamiento óptico de un material es el análisis de las diferentes reflexiones que se van a producir al incidir la radiación en una cavidad rectangular o cónica en función del ángulo de incidencia.

Si consideramos una superficie formada por una interfase plana con una serie de cavidades en forma de paralelepípedo rectangular de base  $2L$  y altura  $H$  que vendrán dadas por la rugosidad media, separadas entre sí una distancia igual a la longitud de correlación como aparece en la figura 4:

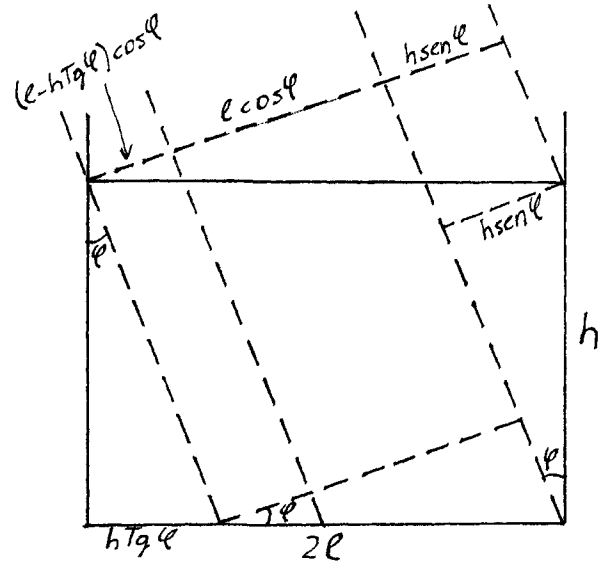


Fig. 4. Trayectorias de una onda en un sustrato rugoso.

se pueden establecer dos ángulos críticos que vendrán dados por la relación entre la altura  $H$  y la mitad de la base  $L$ :

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{L}{H} \right) \quad [2,10]$$

$$\alpha = \tan^{-1} \left( \frac{2L}{H} \right) \quad [2,11]$$

que van a definir tres rangos de ángulos que van a delimitar el número de reflexiones:

\* Si  $\theta_i < \phi$ :

- zona a: 1 reflexión (base);  $2L \cos \theta_i - 2H \sen \theta_i$ .
- zona b: 2 reflexiones (base, pared)  $H \sen \theta_i$ .
- zona c: 2 reflexiones (pared, base)  $H \sen \theta_i$ .

Considerando que la proyección la anchura completa es  $2L \cos \theta_i$ , la reflectividad será:

$$R_{(\delta \neq 0)}(\theta_i) = \left( 1 - \frac{H}{L} \text{Tg} \theta_i \right) R_{(\delta=0)}(\theta_i) + \frac{H}{L} \text{Tg} \theta_i R_{(\delta=0)}(\theta_i)^2 \quad [2,12]$$

donde  $R_{(\delta=0)}(\theta_i)$  es la reflectividad de las paredes para un ángulo de incidencia  $\theta_i$ . Como se puede apreciar en la gráfica no todas las reflexiones dentro de la cavidad van a ser con el ángulo  $\theta_i$ , pero por simplificar en la programación se ha hecho tal aproximación.

\* Si  $\phi < \theta_i < \alpha$ :

- base: 2 reflexiones (base, pared);  $2L \cos \theta_i - H \sen \theta_i$ .
- pared: 3 reflexiones (pared, base, pared);  $H \sen \theta_i$ .

La expresión que se obtiene es:

$$R_{(\delta \neq 0)}(\theta_i) = \left(1 - \frac{H}{2L} Tg\theta_i\right) R_{(\delta=0)}(\theta_i)^2 + \frac{H}{2L} Tg\theta_i R_{(\delta=0)}(\theta_i)^3 \quad [2,13]$$

\* Si  $\theta_i > \alpha$ :  
 - mínimo 3 reflexiones (pared, base, pared).  
 y:

$$R_{rug}(\theta_i) \leq R(\theta_i)^3 \quad [2,14]$$

Estas expresiones de la reflectividad dentro de una cavidad de la superficie van a tener mayor peso para valores de longitudes de onda del orden de la rugosidad media. Para longitudes de onda mayores (IR térmico) la contribución va a ser mucho menor. La expresión analítica de la reflectividad en la cavidad en función de la longitud de onda es:

$$R_{cav}(\theta_i) = R_{(\delta=0)}(\theta_i) \left(\exp\left(-\frac{\delta}{\lambda}\right)\right)^2 + R_{(\delta \neq 0)}(\theta_i) \left(1 - \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda}\right)\right)^2 \quad [2,15]$$

La reflectividad total de la superficie, incluida la de las rugosidades, será un promedio entre las reflectividades para superficie lisa y para cavidad según las áreas de las rugosidades y de las partes lisas:

$$R(\theta_i) = \frac{\delta^2}{\delta^2 + \sigma^2} R_{cav}(\theta_i) + \frac{\sigma^2}{\delta^2 + \sigma^2} R_{(\delta=0)}(\theta_i) \quad [2,16]$$

Este tipo de geometría presenta a priori el defecto de que para ángulos de incidencia bajos no se produce aumento de la absorción, mientras que a ángulos altos la absorción es muy elevada. El mismo proceso se ha realizado para una cavidad en forma de tronco de cono, que para ángulos bajos presenta múltiples reflexiones dentro de la cavidad y para ángulos elevados presenta sólo una reflexión.

La reflectividad final de la superficie rugosa se calcula haciendo la media para las dos configuraciones de poros rectangular y de tronco de cono.

En el apartado 5 se hace una comparación de los métodos expuestos.

### 3. FENOMENOS DE INTERFERENCIA

En la expresión general de la reflectancia para n capas vemos que aparece un término  $e^{-i\beta}$  que corresponde al desfase entre dos rayos paralelos reflejados o transmitidos. En función del valor de este desfase los fenómenos de interferencia que se van a producir van a ser constructivos o destructivos, con lo que se van a producir una serie de máximos y mínimos en la reflectividad, cuya posición va a depender del espesor del recubrimiento.

A partir de las ecuaciones (1.14) y (1.21) se pueden obtener los desfases en los cuales la reflectancia adquiere un valor máximo o mínimo:

$$R = r r^* = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2 r_{01} r_{12} \cos 2\beta}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2 r_{01} r_{12} \cos 2\beta} \quad [3,1]$$

como se puede apreciar la reflectancia será máxima cuando  $\cos(2\beta)=1$  luego:

$$\cos 2\beta = \cos\left(\frac{4\pi \bar{n} d \sin \theta}{\lambda}\right) = 1 \quad [3,2]$$

Esta igualdad se cumple cuando:

$$\left(\frac{4\pi \bar{n} d \sin \theta}{\lambda}\right) = 2K\pi \quad K=0, 1, 2, \dots \quad [3,3]$$

luego:

$$\bar{n} d \sin \theta = \lambda / 2 \quad [3,4]$$

La reflectancia será mínima cuando  $\cos(2\beta)=0$ , obteniéndose que:

$$\bar{n} d \sin \theta = \lambda / 4 \quad [3,5]$$

Las ecuaciones (3.4) y (3.5) nos dan el valor del espesor del recubrimiento adecuado para obtener un máximo o un mínimo de reflectividad en el valor de  $\lambda$ .

Existen unos dispositivos denominados filtros interferenciales que aprovechando estos fenómenos de interferencia van a conferir selectividad espectral al sistema. Generalmente están formados por capas alternas muy finas de dieléctricos y óxidos metálicos o metales como molibdeno sobre un sustrato metálico. Ajustando los valores de los espesores se puede situar el borde de absorción en un determinado intervalo de longitudes de onda.

En el diseño de un absorbente solar selectivo espectralmente el factor fundamental va a ser la temperatura de trabajo del colector, pues en primer lugar, va a determinar qué materiales van a poder ser utilizados en función de su durabilidad. La mayoría de los absorbentes del tipo óxido negro como cromo negro, muy utilizados en colectores comerciales, no soportan temperaturas de trabajo superiores a 300°C. Por tanto para colectores de concentración que frecuentemente trabajan a 400°C es necesaria una cuidadosa selección de los materiales.

Por otro lado, la temperatura de trabajo va a condicionar la eficacia de un absorbente selectivo en un colector debido a que al aumentar la temperatura se produce un mayor solapamiento entre el espectro del sol y un cuerpo negro, es decir disminuye la selectividad de los materiales.

En la tabla I aparecen los valores máximos de absorción total hemisférica y la situación ideal del borde de absorción en función de la temperatura para un determinado valor de emisividad total hemisférica (10),(11).

Como se puede apreciar, para un determinado valor de emisividad, al aumentar la temperatura disminuye el valor de la máxima absorción alcanzable debido a que el borde de absorción se debe situar a longitudes de onda menores.

TABLA I

T <sup>o</sup> (°C)	ε=0.01	ε=0.05	ε=0.10	ε=0.15
25	99.9(4.81)	99.9(6.27)	99.9(7.41)	99.9(8.15)
100	99.7(3.87)	99.9(5.06)	99.9(5.96)	99.9(6.55)
200	99.0(3.05)	99.9(3.99)	99.9(4.70)	99.9(5.17)
300	98.8(2.52)	99.2(3.30)	99.7(3.88)	99.9(4.26)
400	96.8(2.14)	98.8(2.80)	99.2(3.30)	99.4(3.63)
500	95.3(1.87)	98.5(2.44)	98.9(2.87)	99.0(3.16)

Los valores de la tabla I se han calculado considerando que el borde de absorción es completamente vertical, hecho que no es posible físicamente. Cuanto más bajo sea el valor de la pendiente del paso de absorbente a reflectante en la curva de

reflectividad, más se van a alejar los valores reales de los de la tabla. Por tanto para mantener un valor de emisividad es necesario situar el borde de absorción a longitudes de onda menores, lo que va a ir en detrimento de la absorptancia.

Por otro lado, hay que señalar que la posición del borde de absorción va a producirse cuando el producto del espesor por el índice de refracción sea múltiplo de la cuarta parte del valor de la longitud de onda (Ecuación 3.5.).

Para desplazar el borde de absorción hacia longitudes de onda mayores es necesario aumentar el espesor del recubrimiento, por lo que el mínimo determinante del borde de absorción no va a ser primer orden, luego en la zona de absorción del espectro habrá al menos dos máximos relativos que van a aumentar la reflectividad, disminuyendo la absorptancia.

Por lo tanto, para poder mantener un determinado valor de emisividad, es necesario bajar el borde de absorción a longitudes de onda más bajas, penalizando la absorptancia.

## 4. PROGRAMA DE CALCULO DE LAS PROPIEDADES OPTICAS

### 4.1. Introducción

El programa ha sido desarrollado para el estudio de las propiedades ópticas de absorbentes del tipo multicapa o un composite en función de las propiedades intrínsecas del material (índice de refracción complejo), del espesor y la rugosidad media de cada capa. Variando esta serie de parámetros es posible optimizar la repuesta óptica de la estructura debido a la acción de diferentes mecanismos como absorción intrínseca, fenómenos de interferencia y discriminación del frente de onda.

### 4.2. Aspectos generales

En los cálculos efectuados se han llevado a cabo una serie de aproximaciones que van a tener poca influencia en el resultado final y son:

- el índice de refracción de cualquier capa del material se considera independiente del sustrato sobre el que se ha depositado (2). Experimentalmente se ha comprobado que existen pequeñas diferencias en función del sustrato.

- El índice de refracción se considera independiente de la temperatura, es decir, la reflectividad es independiente de la temperatura (2). Por tanto al calcular la emisividad en función de la temperatura sólo se ha considerado el efecto del desplazamiento espectral de la curva de emisión del cuerpo negro y no los posibles cambios en la emisividad espectral direccional.

- Los materiales que forman las diferentes capas se consideran isótropos, es decir, presentan el mismo índice de refracción complejo en todas las direcciones, salvo los composites. Esta aproximación es estrictamente correcta en materiales amorfos, existiendo pequeñas diferencias en materiales cristalinos (2).

### 4.3. Cálculo de las principales magnitudes físicas

En la introducción teórica del apartado 1 se ha estudiado el cálculo de la reflectividad, a partir de la cual es posible conocer el comportamiento de un absorbente solar. En primer lugar es necesario definir las relaciones existentes entre la reflectancia,

la absorptancia y la emitancia. Para un cuerpo transparente en parte a la radiación de un determinado rango de longitud de onda la relación es:

$$\tau + \rho + \alpha = 1 \quad [4,1]$$

donde  $\tau$  es la transmitancia,  $\rho$  la reflectancia y  $\alpha$  la absorptancia.

Si la transmitancia es igual a cero la expresión es:

$$\rho + \alpha = 1 \quad [4,2]$$

Por otro lado la ley de Kirchoff nos da la relación entre la absorptancia y la emitancia:

$$\alpha = \epsilon \quad [4,3]$$

Estrictamente hablando esta ley sólo es válida para propiedades espectrales direccionales, pero se puede aproximar con poco error para propiedades totales hemisféricas.

#### 4.3.1. ABSORTANCIA SOLAR

Los absorbentes selectivos son opacos a la radiación solar por lo que la absorptancia espectral direccional es la diferencia entre uno y la reflectancia espectral direccional calculada en el programa. La absorptancia total direccional se expresa (10):

$$\alpha'(\beta, \theta, T_A) = \frac{\int_{0.3\mu}^{4\mu} \alpha_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A) i'_{\lambda_i}(\lambda, \beta, \theta, T_A) d\lambda}{i'_{\lambda_i}(\lambda, \beta, \theta) d\lambda} \quad [4,4]$$

donde  $\alpha'(\beta, \theta, T_A)$  es la absorptancia total direccional,  $\alpha'_\lambda(\lambda, \beta, \theta, T_A)$  es la absorptancia espectral direccional,  $i'_{\lambda_i}(\lambda, \beta, \theta, T_A)$  es la intensidad de la radiación solar AM2, y  $\beta, \theta$  son los ángulos que definen la dirección y  $T_A$  es la temperatura.

Los límites de integración son 0.3 y 4 micras pues en ese rango de longitudes de onda se encuentra el 99.8% de la radiación solar.

La absorptancia total hemisférica  $\alpha(T_A)$  se calcula a partir de la absorptancia total direccional integrando en todo el hemisferio. Teniendo en cuenta que podemos considerar que la absorción va a ser independiente del ángulo  $\theta$  la expresión se reduce a:

$$\alpha_\lambda(T_A) = \frac{\int_0^{\pi/2} \alpha'(\beta, T_A) \cos\beta \sin\beta d\beta}{2\pi} \quad [4,5]$$

El ángulo de incidencia  $\beta$  varía entre 0 y 90 grados de 5 en 5 grados, incremento suficientemente pequeño para un buen cálculo.

#### 4.3.2. EMITANCIA TÉRMICA

Considerando la ley de Kirchoff, el cálculo de la emitancia se hace análogamente al de la absorptancia, cambiando la intensidad de la radiación solar por la de un cuerpo negro a la temperatura de trabajo y los límites de integración. Estos límites

van a ser diferentes para cada temperatura, pues el rango de longitudes de onda debe abarcar el 99% de la emisión del cuerpo negro a esa temperatura (10),(12),(13).

Al aumentar la temperatura del cuerpo negro el espectro de emisión se desplaza hacia longitudes de onda menores, por lo que los límites de integración serán más bajos con la temperatura.

TABLA II

T(K)	$\lambda$ (micras)
298	4.60
323	4.40
348	4.00
373	3.80
398	3.50
423	3.30
448	3.10
473	2.90
498	2.80
523	2.70
548	2.50
573	2.49
598	2.41
623	2.33
648	2.22
673	2.13

El límite de integración superior ha sido fijado en 30 micras, disminuyendo progresivamente el inferior al aumentar la temperatura. En el programa se han escogido incrementos de temperatura de 25°, desde 273K hasta 673K, proporcionando una buena estimación de la variación de la emisividad con la temperatura.

En la tabla II aparecen los límites inferiores que comprenden el 99% de la emisión del cuerpo negro entre ese valor y 30 micras.

Como se puede apreciar, el solapamiento entre el rango de absorción de la radiación solar y el de emisión térmica del cuerpo negro va siendo mayor al aumentar la temperatura.

Esto implica que hay que llegar a un compromiso entre absorción y emisión para situar el borde de absorción en un determinado valor de longitud de onda.

## 5. RESULTADOS

Para el diseño y la selección de un absorbente solar adecuado se han calculado las propiedades ópticas de diferentes absorbentes multicapa formados por:

\* óxido de cobalto (CoO) sobre aluminio (14),(15).

\* óxido de estaño dopado con fluor ( $\text{SnO}_2(\text{F})$ ) en óxido de cobalto sobre aluminio (16),(17),(18).

\* dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de estaño en óxido de cobalto sobre sustrato de aluminio (20).

Estos diferentes materiales presentan unas propiedades ópticas características y un método de producción factible a nuestros medios, por lo que han sido utilizados para el diseño de las estructuras multicapa. El aluminio es un material utilizado como sustrato que presenta una baja emisividad térmica. Otros materiales análogos son cobre, níquel, etc... El óxido de cobalto es un semiconductor que presenta intrínsecamente una elevada absorción solar y una baja emisividad térmica a espesores bajos. El óxido de estaño dopado con fluor es un material de los denominados recubrimientos de baja emisividad, que presenta una baja emisividad en el infrarrojo térmico y una elevada transmitancia en el espectro solar.

El dióxido de silicio es un recubrimiento antirreflectante con un índice de refracción bajo que hace que aumente la absorción solar y a espesores menores de 100 nm posee valores discretos de emisividad.

Estas diferentes estructuras multicapa se han estudiado tanto como superficies perfectamente lisas como con rugosidad superficial presentando discriminación del frente de onda, la cual es analizada por el método de múltiples reflexiones dentro de una cavidad y el método de la constante dieléctrica efectiva de un composite, considerando partículas de aire dispersas en una matriz del material del recubrimiento.

### 5.1. Absorbentes multicapa sin rugosidad superficial

En este apartado se han analizado las propiedades ópticas de los diferentes absorbentes multicapa considerando como único mecanismo potenciador de la selectividad espectral los fenómenos interferenciales entre las diferentes capas.

#### 5.1.1. CoO / Al

El tándem formado por óxido de cobalto sobre aluminio presenta unas propiedades absorbentes relativamente buenas, debido a la elevada absorción solar intrínseca del CoO y la baja emisividad térmica del sustrato de aluminio.

En la tabla III se aprecian los valores de absorción y emisión total normal a 400°C para diferentes espesores de CoO.



TABLA III

d CoO ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$	$\epsilon$
0.10	0.601	0.016
0.20	0.830	0.034
0.30	0.880	0.078
0.35	0.895	0.112
0.40	0.908	0.152
0.45	0.918	0.197
0.50	0.926	0.244
0.60	0.938	0.336
0.70	0.971	0.919

Como se puede apreciar  $\alpha$  y  $\epsilon$  aumentan con el espesor de CoO y para conseguir un pequeño aumento de la absorptancia a partir de 0.90 la emisividad a 400°C aumenta considerablemente. El valor óptimo de espesor estaría en torno a 0.45 micras, pues a partir de ese valor se dispara la emisividad para un incremento discreto de la absorptancia.

En la gráfica 5 se puede apreciar la variación de la absorptancia y la emitancia a 400°C frente al ángulo de incidencia para un tándem formado por 0.45 micras de CoO sobre aluminio.

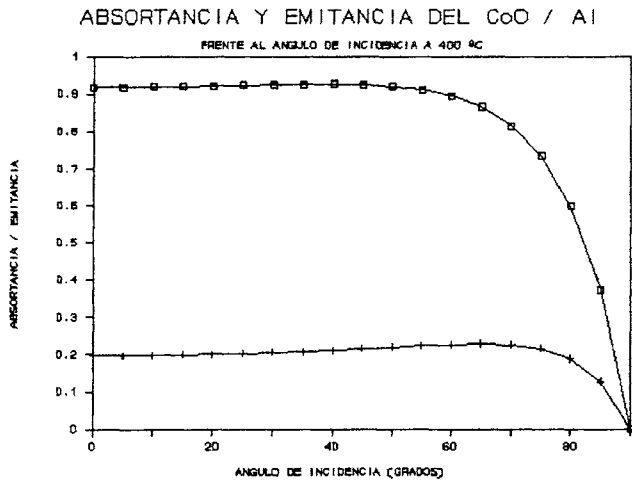


Fig. 5. Variación de la absorptancia y la emitancia con el ángulo de incidencia.

En la figura 6 aparece la variación de la emitancia total hemisférica con la temperatura. Se puede apreciar que al aumentar la temperatura la emisividad térmica aumenta considerablemente debido a que el borde de absorción está situado a longitudes de onda elevadas para obtener la máxima absorptancia solar y al aumentar la temperatura el espectro de emisión del cuerpo negro se desplaza a longitudes de onda menores.

EMITANCIA TÉRMICA DE CoO / Al

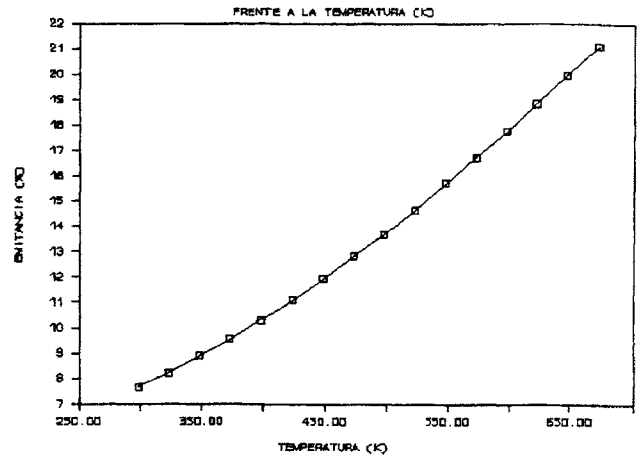


Fig. 6. Variación de la emitancia hemisférica con la temperatura.

### 5.1.2. SnO<sub>2</sub>(F) / CoO / Al

Debido a que el tándem formado por CoO sobre aluminio presenta una elevada degradación a temperaturas superiores a 400°C debido a la oxidación del sustrato y a la difusión de oxígeno de la capa de óxido al metal, es necesario recubrir dicho tándem con una capa de algún material que posea una emisividad baja y sea absorbente o transparente a la radiación solar. Esta capa puede estar formada por óxido de estaño dopado con fluor, que presenta una elevada resistencia a la degradación a temperaturas superiores a 400°C tanto en aire como en vacío.

Este material presenta la característica de que a partir de un espesor crítico, su reflectividad en el IR térmico y su transmitancia en el rango solar son casi independientes del espesor, por lo que se simplifica el proceso de fabricación al no ser necesario obtener un valor del espesor muy ajustado, parámetro crítico en muchos procesos de fabricación como se ha visto en el tándem CoO/Al.

En la tabla IV aparecen los valores de la absorptancia y emitancia totales normales a 200 y 400°C para diferentes valores de espesor de SnO<sub>2</sub>(F) sobre un tándem formado por 0.45  $\mu\text{m}$  de CoO sobre aluminio.

Vemos que se produce una reducción considerable de la emitancia térmica, pero a su vez disminuye la absorptancia solar debido a las elevadas pérdidas por reflexión en la interfase aire/SnO<sub>2</sub>(F).

A partir de espesores de SnO<sub>2</sub>(F) mayores de 1  $\mu\text{m}$  la absorptancia y la emitancia se manifiestan prácticamente independientes del espesor, siendo este valor el mínimo recomendable para recubrir el tándem CoO/Al.

En la gráfica 7 están representadas la absorptancia y la emitancia totales direccionales a 400°C en función del ángulo de incidencia, presentando un comportamiento angular similar al del tándem CoO/Al.

La variación de la emisividad térmica con la temperatura viene representada en la figura 8, presentando claramente un mejor comportamiento que el tándem sin recubrir.

Comparando los valores de  $\alpha$  y  $\epsilon$  de ambos absorbentes, se puede concluir que la disminución de la emisividad térmica no es suficiente para compensar la caída de la absorptancia solar, por lo que esta estructura no es recomendable.

TABLA IV

d SnO <sub>2</sub> (F) μm	α	ε(400°C)
0.0	0.918	0.197
0.1	0.823	0.242
0.2	0.847	0.174
0.3	0.835	0.147
0.4	0.845	0.138
0.5	0.846	0.135
0.6	0.844	0.134
0.7	0.850	0.134
1.0	0.853	0.134
2.0	0.861	0.134
5.0	0.861	0.134

5.1.3. SiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub>(F) / CoO / Al

Para disminuir las pérdidas por reflexión en la interfase aire/SnO<sub>2</sub>(F) se utilizan los denominados recubrimientos anti-reflectantes como SiO<sub>2</sub> que presentan un índice de refracción intermedio entre el aire y el SnO<sub>2</sub>.

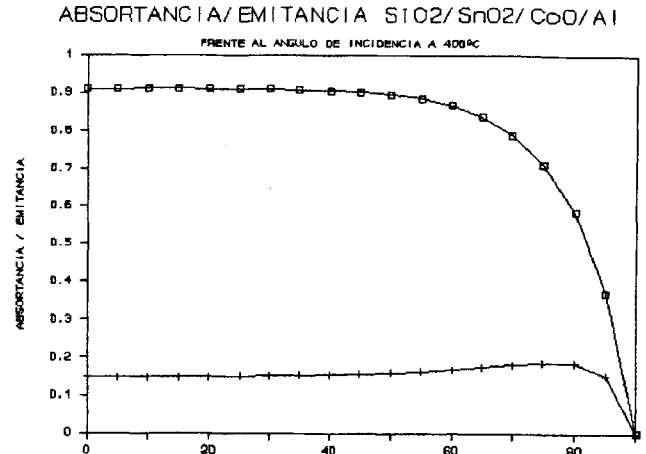


Fig. 9. Variación de la absorptancia y la emitancia con el ángulo de incidencia.

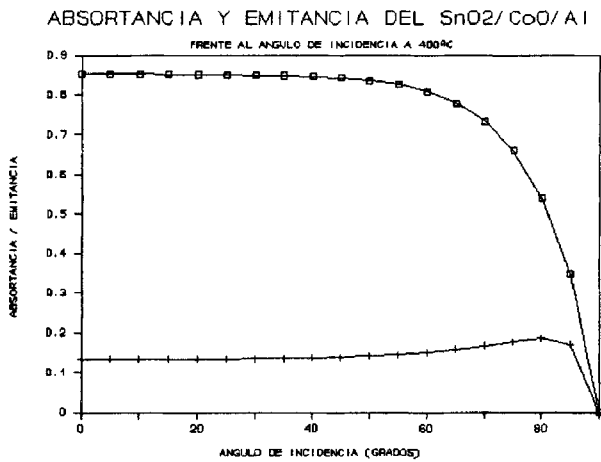


Fig. 7. Variación de la absorptancia y la emitancia con el ángulo de incidencia.

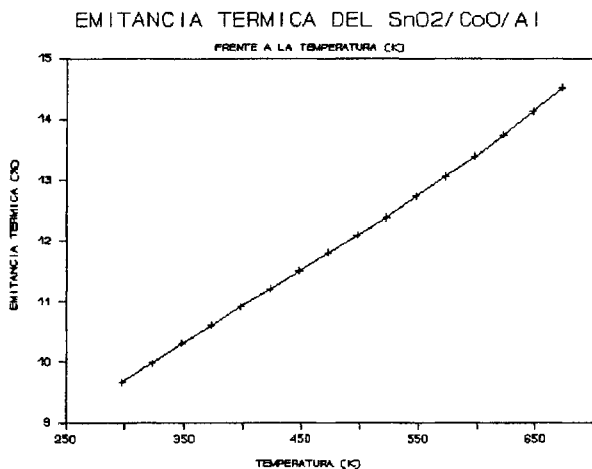


Fig. 8. Variación de la emitancia hemisférica con la temperatura.

En la figura 9 se representa la variación angular de la absorptancia y emitancia direccionales para la estructura anterior recubierta con 90 nm de SiO<sub>2</sub>. El resultado es un aumento de la absorptancia solar hasta un valor análogo al del tándem CoO/Al sin que se produzca un aumento significativo de la emisividad con respecto a la estructura CoO/Al/SnO<sub>2</sub>(F).

Es necesario destacar que los resultados han sido obtenidos utilizando como valores del índice de refracción del SiO<sub>2</sub> los del vidrio de bajo contenido en óxidos de hierro, al poseer la misma composición química que el vidrio puro. Sin embargo, sus microestructuras no son iguales pues el SiO<sub>2</sub> depositado por sol-gel presenta una serie de poros en su estructura cuyo tamaño es mayor al disminuir la temperatura de sinterización (al menos igual a la temperatura de trabajo del absorbente). Esta microestructura hace que el índice de refracción del SiO<sub>2</sub> sea más bajo que el del vidrio.

Teniendo en cuenta que el dióxido de silicio se utiliza como recubrimiento antirreflectante sobre vidrio, por ser menor su índice de refracción, el efecto antirreflectante sobre el tándem será más acusado, lográndose una mayor absorptancia solar.

En la figura 10 se representa la emisividad hemisférica total frente a la temperatura del absorbente, presentando un comportamiento análogo a las estructuras anteriores con los valores más bajos.

Todos estos resultados obtenidos analíticamente no consideran las rugosidades de las diferentes capas, que van a producir pequeños cambios en las propiedades ópticas.

5.1.4. COMPARACIÓN ENTRE LAS DIFERENTES ESTRUCTURAS MULTICAPA SIN RUGOSIDAD

De las estructuras multicapa estudiadas, la que presenta unas mejores propiedades de resistencia frente a la degradación a elevadas temperaturas es la formada por

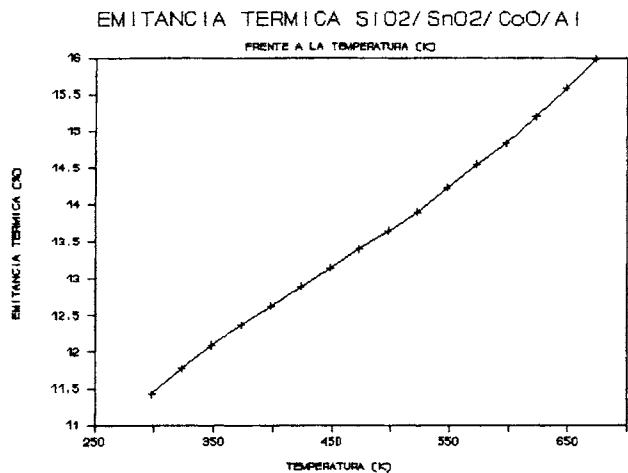


Fig. 10. Variación de la emitancia hemisférica con la temperatura.

Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub> que en un colector de tipo de vacío no sufrirá daño alguno al trabajar a temperaturas de 400 ó 500°C.

Desde el punto de vista del aprovechamiento energético, la que mejores posibilidades ofrece es también la estructura Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub> pues presenta una absorptancia total direccional y total un poco más baja que el tándem Al/CoO, pero una mejora considerable de la emisividad total hemisférica como se puede apreciar en la tabla V.

TABLA V

ESTRUCTURA	$\alpha(\theta)$	$\alpha(\theta)$	$\epsilon(200^\circ\text{C})$	$\epsilon(400^\circ\text{C})$
Al/CoO	0.918	0.873	0.128	0.211
Al/CoO/SnO <sub>2</sub>	0.853	0.805	0.118	0.145
Al/CoO/SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.910	0.863	0.134	0.160

En la gráfica 11 están representadas las absorptancias totales direccionales de las tres estructuras frente al ángulo de incidencia.

Las tres curvas de absorptancia total direccional presentan la misma forma frente al ángulo de incidencia debido a que son absorbentes homogéneos (mismo índice de refracción para el mismo material en todas las direcciones del espacio) y que la selectividad espectral está proporcionada por la absorción intrínseca y fenómenos de interferencia exclusivamente.

Las emisividades totales hemisféricas frente a la temperatura del absorbente aparecen en la figura 12 para las tres estructuras.

La emisividad del Al/CoO aumenta mucho más rápidamente con la temperatura frente a las otras dos estructuras debido a que el borde de absorción del Al/CoO es menos agudo, es decir, el paso de absorbente en el UV/VIS/NIR a reflectante en el IR presenta una pendiente menor. En las otras dos estructuras multicapa el borde de absorción viene marcado por la presencia de la capa de SnO<sub>2</sub>(F) que presenta una rápida transición entre transparente y reflectante con respecto a la longitud de onda.

La curva correspondiente a la estructura Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub> está por encima de la de Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F) debido a que el SiO<sub>2</sub> presenta una elevada emisividad térmica, que

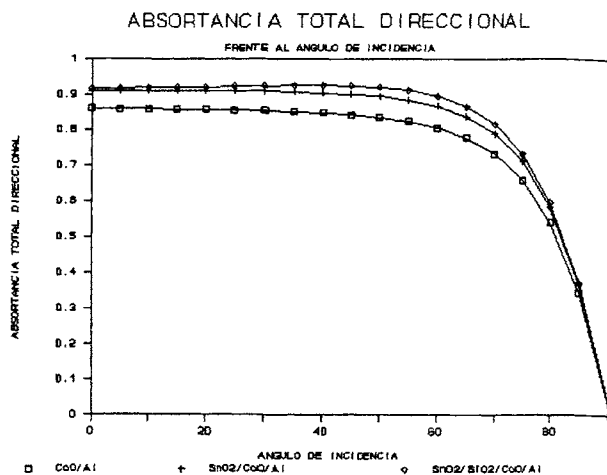


Fig. 11. Absortancia total direccional frente al ángulo de incidencia.

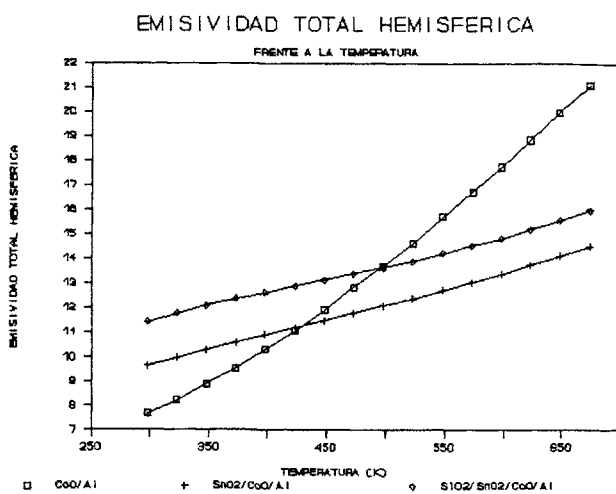


Fig. 12. Emisividad total hemisférica frente a la temperatura.

adquiere valores discretos en la estructura debido a su pequeño espesor (90 nm). Si se aumenta el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> el efecto antirreflectante en el espectro solar se hace más acusado, pero la emisividad térmica se dispara debido al carácter absorbente del vidrio en el IR térmico.

Teniendo en cuenta que en los cálculos se han utilizado las constantes ópticas del vidrio en lugar del SiO<sub>2</sub>, la absorptancia aumentará entre 0.01 y 0.02, mejorando el valor del tándem Al/CoO, sin que previsiblemente afecte la emisividad debido a que los poros del SiO<sub>2</sub> son mucho menores que la longitud de onda de la radiación infrarroja.

Con estos valores de absorptancia total direccional frente al ángulo de incidencia y de emisividad total hemisférica frente a la temperatura se ha calculado el coeficiente global de pérdidas para colectores del tipo reconcentrador y concentrador con un absorbente de estas características. A partir de estos valores de U<sub>L</sub> se ha calculado el calor anual útil (MJ/m<sup>2</sup>K) para los colectores localizados en Izaña (España).

En la figura 13 se ha representado la variación del calor anual útil de un colector de concentración calculados con datos de radiación de Izaña con un vacío adecuado para eliminar las pérdidas por conducción-convección con los diferentes absorbentes en función de la diferencia de temperaturas entre el fluido y el ambiente.

Como se puede apreciar en la figura 13, al aumentar la diferencia de temperaturas entre el ambiente y el fluido el calor anual útil decrece considerablemente debido a las pérdidas radiativas.

De las cuatro estructuras multicapa analizadas la que mejor comportamiento presenta a elevadas temperaturas es Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub> pues su emisividad es mucho menor que la del tándem CoO/Al (mejor funcionamiento a temperaturas bajas) con lo que las pérdidas radiativas son más bajas.

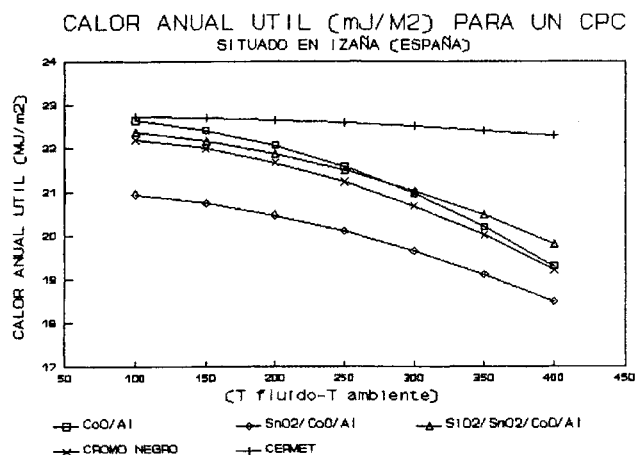


Fig. 13. Calor anual útil frente a la diferencia entre temperatura del ambiente y del fluido.

Sin embargo, comparando esta estructura con un cermet con gradiente de índice de refracción (21), vemos que el calor útil a temperaturas elevadas va a ser muchísimo menor al tener el cermet una emisividad tan baja como 0.04 a 400°C. Estos valores de emisividad tan pequeños manteniendo absorptancias altas no se pueden conseguir con materiales que no presenten gradiente de índice de refracción, lo que explica el auge actual de los cermets y composites.

## 5.2. Absorbentes multicapa con rugosidad superficial

La comparación entre los tres métodos de análisis de la rugosidad superficial sobre las propiedades ópticas se ha realizado en un tándem absorbente formado por óxido de cobalto CoO sobre aluminio. Una vez elegido el método más adecuado se ha aplicado al resto de las estructuras analizadas.

El análisis del incremento de la absorptancia solar es muy complicado pues la mayoría de los recubrimientos con discriminación del frente de onda presentan composición química diferente que los recubrimientos sin rugosidad superficial o no se pueden producir sin dicha rugosidad. La rugosidad superficial de una superficie se va a traducir en un aumento de la absorptancia solar para todo ángulo de incidencia, pero sobre todo a ángulos de incidencia elevados, debido al mayor efecto de las múltiples reflexiones, por lo que este criterio será el fundamental a la hora de desechar algún modelo.

### 5.2.1. COMPARACION DE LOS DIFERENTES MODELOS EN EL TANDEM CoO/Al

El estudio de los fenómenos de discriminación del frente de onda con el método de múltiples reflexiones en una cavidad se

ha realizado para un tándem formado por 1µm de aluminio con un recubrimiento de óxido de cobalto de espesor  $d$ , que presenta una rugosidad media  $\delta$  y una longitud de correlación  $\sigma$  y las dimensiones de las cavidades han sido:

- Cavidad rectangular:  $H=4L$  (doble de alto que ancho)
- Cavidad tronco de cono:  $\alpha=10^\circ$ ,  $H=4L$

El resultado obtenido para cada tipo de cavidad ha sido promediado para el cálculo de la reflectividad total.

Para el estudio con el modelo de la constante efectiva del medio en un composite se considera la capa rugosa de un espesor igual a la rugosidad superficial  $\delta$  y ésta se divide en  $n$  capas de  $\delta/n$  µm de espesor con una fracción de volumen que varía linealmente desde 0.75 en la interfase aire/recubrimiento hasta 0 al llegar al recubrimiento de CoO no rugoso de espesor  $d - \delta$  µm.

La fracción de volumen de las diferentes capas se debe calcular en función de la geometría de las cavidades. En nuestro caso se ha considerado una variación lineal por simplicidad.

Se ha calculado el índice de refracción complejo para cada capa mediante la ecuación de Maxwell-Garnet y se han calculado las propiedades ópticas para un sistema compuesto por 77 capas.

La absorptancia total direccional de la superficie rugosa con  $\delta=0.3$  µm y  $\sigma=0.3$  µm, calculada con los dos métodos y para una superficie lisa del mismo espesor (0.45 µm) frente al ángulo de incidencia aparecen en la figura 14.

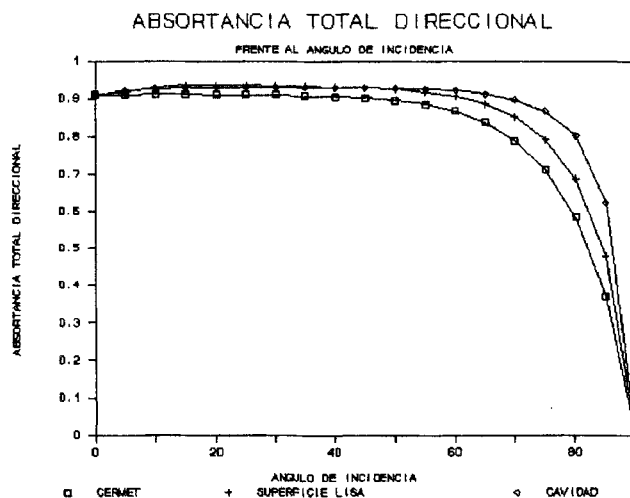


Fig. 14. Absorptancia total direccional frente al ángulo de incidencia.

Como se puede apreciar, la absorptancia total direccional para cualquier ángulo de incidencia es mayor para la superficie rugosa calculada con el modelo de múltiples reflexiones que para la superficie lisa y menor para la superficie rugosa calculada mediante el método de la constante efectiva de un composite. Este resultado induce a pensar que este último método es erróneo, pues la absorptancia es mucho menor cuando se presenta el efecto positivo de la discriminación del frente de onda. Este hecho es fácilmente explicable considerando que el espesor del recubrimiento se ha dividido en dos partes: una en la que se aprecia la rugosidad y que va a tener un índice de refracción complejo considerablemente menor y otra parte lisa con sus propiedades ópticas iniciales.

La absorptancia del tándem va a venir definida por estas

dos capas. En primer lugar la parte real del índice de refracción de la capa rugosa va a ser menor por lo que las pérdidas por reflexión serán menores, luego tenderá a aumentar la absorción.

Pero se presenta también el efecto contrario de la disminución del coeficiente de absorción por lo que la absorción será menor. La conjugación de estos dos efectos hace que la absorción disminuya.

Este fenómeno se puede explicar intuitivamente considerando una superficie absorbente rugosa con un espesor muy ajustado para tener una baja emisividad, lo que provoca que una pequeña disminución del espesor tenga fuerte incidencia en la caída de la absorción. Al ser la superficie rugosa y presentar una serie de poros o valles en su estructura, el resultado va a ser un recubrimiento de un espesor menor, por lo que su capacidad de absorber la radiación será menor (a pesar del efecto antirreflectante al disminuir la parte real del índice de refracción).

Por tanto, para poder comparar una superficie lisa con otra rugosa el espesor de esta última debe ser un poco mayor.

Analizando la emisividad total direccional en función del ángulo de incidencia, se observa que en el método de múltiples reflexiones la emisividad apenas varía, mientras que si consideramos el absorbente como un composite la emisividad va a disminuir.

El comportamiento de los absorbentes con superficies rugosas frente a la radiación infrarroja es muy diferente en función de la distribución del tamaño de las irregularidades. Para absorbentes como óxidos metálicos depositados por métodos como oxidación química o deposición electroquímica en los que el depósito es poco homogéneo y el tamaño de las irregularidades presenta una gran dispersión alrededor del valor medio, se produce un ligero aumento de la emisividad debido a que en determinadas cavidades de tamaño comparable a valores de longitud de onda del IR se van a producir múltiples reflexiones y la capa rugosa no va a actuar como capa de transición de índice de refracción intermedio entre el aire y el recubrimiento disminuyendo la emisividad.

Para absorbentes depositados por métodos como pulverización catódica, que consiguen estructuras superficiales muy homogéneas con una dispersión de los valores de la rugosidad muy pequeña alrededor del valor medio, no se producen fenómenos de discriminación del frente de onda que aumenten la emisividad. Por otro lado, la constante dieléctrica efectiva del medio (aire-recubrimiento) es menor, lo que se traduce en una disminución del coeficiente de absorción en todo el rango de longitudes de onda y por lo tanto, en una disminución de la emisividad con respecto al absorbente no rugoso del mismo espesor.

En resumen, el método de la constante dieléctrica efectiva de un composite se va a poder aplicar a absorbentes con una microestructura superficial regular, en los que la rugosidad superficial sea pequeña frente a la longitud de onda en todo el espectro, obteniéndose un aumento de la absorción para espesores mayores que la superficie lisa y una disminución de la emisividad.

Para llegar a reproducir los resultados experimentales de una superficie rugosa es necesario conocer las constantes ópticas de la superficie lisa, y establecer de forma adecuada la variación de la fracción de volumen con el espesor.

Al considerar el caso ideal de una variación lineal, los efectos de la capa de transición formada por la parte rugosa del

recubrimiento se acentúan notablemente, produciendo los valores óptimos obtenibles con dichos materiales.

Para llegar a resultados analíticos más próximos a los reales es necesario realizar un análisis exhaustivo de la topografía superficial mediante la medida de la rugosidad media, profundizando a lo largo del espesor de la superficie.

Esto se puede realizar mediante un decapado con un bombardeo con un haz de iones similar al de un dispositivo de pulverización catódica, realizando un perfil de la fracción de volumen frente al espesor.

El método de múltiples reflexiones dentro de una cavidad es una aproximación conservadora para el cálculo de la absorción solar en un material que no presente una distribución de rugosidad homogénea, sin llegar a reproducir el aumento de la emisividad.

## 5.2.2. APLICACION DEL MODELO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA EFECTIVA

Las superficies de dióxido de estaño y de dióxido de silicio presentan una rugosidad media baja del orden de 20 a 40 nm, lo que hace que para un espesor tan pequeño de material rugoso no se produzcan fenómenos apreciables de discriminación del frente de onda.

Como se ha visto anteriormente, se ha usado el índice de refracción complejo del vidrio para el dióxido de silicio. Este hecho hace que el efecto antirreflectante del SiO<sub>2</sub> sea menos acusado, por lo que se deben obtener valores de absorción entre el 1 y 2% más altos debido a su menor índice de refracción (no contiene las impurezas del vidrio) y su pequeña rugosidad.

Este hecho se ha comprobado experimentalmente, pues al aumentar la temperatura de sinterización, disminuye el tamaño medio de los poros de la microestructura y disminuye el poder antirreflectante (20).

El método de la constante dieléctrica efectiva puede ser usado con sus limitaciones para superficies con una rugosidad media mayor de 0.1µm, obteniéndose unos resultados aceptables, tanto para el aumento de la absorción solar y su variación angular, como para la emitancia térmica.

## 6. CONCLUSIONES

A la hora de la elección de un absorbente solar es necesario considerar una serie de factores fundamentales que van a definir su comportamiento como son: temperatura de trabajo, tipo de pérdidas térmicas (conducción-convección y radiación o sólo radiación), tandem convencional, estructura multicapa o composite, microestructura superficial o superficie lisa, etc... Cada tipo de absorbente presenta una serie de ventajas e inconvenientes, que hace que en función de su utilización sean aconsejables o no.

Los materiales puros conocidos hasta ahora utilizados en aplicaciones solares, principalmente semiconductores, presentan un hándicap que condiciona su rendimiento, debido a que para ser fuertemente absorbentes en el rango del espectro solar su coeficiente de extinción debe ser alto, lo que implica que la parte real lo sea también y se produzcan elevadas pérdidas por reflexión. Estas pérdidas se hacen menores con recubrimientos antirreflectantes, pero la radiación incidente se va a encontrar con dos interfaces con fuerte cam-

bio del índice de refracción y las pérdidas van a estar en torno al 8-10%.

Los absorbentes solares tipo tándem absorbente-reflector utilizados hasta ahora en casi todos los colectores comerciales presentan la ventaja de poder ser producidos con pocos medios técnicos (electrodeposición, oxidación química o térmica) y estar implantados industrialmente.

Sus principales limitaciones son: presentan fuerte degradación a temperaturas mayores de 300°C por descomposición térmica del absorbente u oxidación del sustrato metálico reflector, su absorptancia solar en torno a 0.90-0.95 es buena con una emitancia térmica discreta de 0.10-0.15 a 200°C y 0.15-0.20 a 400°C, son poco reproducibles a escala industrial pues pequeñas variaciones del espesor producen grandes variaciones en absorptancia y emitancia.

Su utilización es recomendable en colectores de baja temperatura.

En el absorbente formado por Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub> la absorptancia solar no pasa de 0.92, no por la situación del borde de absorción (emisividad de 0.17), sino por las pérdidas por reflexión en las diferentes interfaces. Estas pérdidas sólo pueden hacerse un poco menores mediante fenómenos de discriminación del frente de onda debido a que el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> es de 90 nm, luego la rugosidad superficial que se puede conseguir es baja.

Las pérdidas por reflexión que se producen en las diferentes interfaces entre los materiales van a ser las responsables de la disminución de la absorptancia solar con respecto al valor ideal.

Los absorbentes formados por varias capas de materiales isotropos (índice de refracción sin gradar) del tipo Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub> presentan una excelente durabilidad a temperaturas de 400-500°C con absorptancias en torno a 0.92 y emisividades a 400°C de 0.15-0.17 con un método de fabricación sencillo (no hay espesores muy críticos), pero en muchas etapas (deposición electroquímica, oxidación térmica, pirólisis de aerosoles y sol-gel) sin grandes inversiones en infraestructura.

Los absorbentes del tipo composite o cermet en los que se produce un gradiente de concentración en su estructura con un efecto de gradación del índice de refracción son los que mayores posibilidades ofrecen en un futuro próximo. Los valores de absorptancia conseguidos hasta ahora son del orden de 0.92-0.95 con emisividades tan bajas como 0.04-0.05 a 400°C.

Como es sabido, al aumentar la temperatura de trabajo de un absorbente se produce un mayor solapamiento entre las curvas de emisión del sol y de un cuerpo negro a dicha temperatura. Por tanto al aumentar la temperatura, si se quiere mantener un valor discreto de emisividad es necesario bajar el borde de absorción a longitudes de onda más bajas, con la consiguiente pérdida en la absorptancia solar, por lo que hay que llegar a un compromiso entre absorptancia y emitancia (Ver tabla I). Por esta razón los composites presentan absorptancias solares más bajas en comparación con el resto de los absorbentes al mantener valores pequeños de emisividad.

En función de la geometría y coeficiente global de pérdidas de un colector, es necesario establecer un compromiso entre  $\alpha$  y  $\epsilon$ , para establecer el borde de absorción en un rango concreto de longitudes de onda, resultando más viable con el uso de composites como se puede apreciar en las figuras 13 y 14.

Una vez que se sitúa el borde de absorción en un rango de

longitudes de onda, es sencillo conocer la máxima absorptancia solar que se podría obtener considerando que no hubiera pérdidas por reflexión en ninguna interfase.

Situando el borde de absorción en 2.80  $\mu\text{m}$  para mantener la emisividad en torno a 0.05 a 400°C, la máxima absorción en el caso ideal (borde de absorción abrupto) sería del 99.2% del total de la radiación solar. Teniendo en cuenta que el paso de absorbente a reflectante se produce gradualmente, para mantener la emisividad es necesario bajar el borde de absorción a longitudes de onda más bajas. Situando el borde de absorción en torno a 2.0  $\mu\text{m}$  se pueden conseguir absorciones en torno a 0.97 si no se producen pérdidas por reflexión en la interfase aire-absorbente, hecho que no es posible.

Para un material con un índice de refracción de 1.65 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) las pérdidas por reflexión son del 6%, luego se podría obtener una absorptancia solar en torno a 0.91 y para un valor de 1.50 (SiO<sub>2</sub>) con una pérdida del 4%, la absorptancia sería de 0.93.

Para poder superar esta barrera en la absorción debido a las pérdidas por reflexión, es necesario conseguir dieléctricos con un índice de refracción menor. Actualmente no se conocen materiales utilizables (con índice de refracción alto o coeficiente de extinción bajo en el IR) con un índice de refracción menor en el rango solar, pero sí es posible gradar el SiO<sub>2</sub> o el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante rugosidad superficial como hemos visto. De esta forma se pueden conseguir materiales con un índice de refracción efectivo menor, disminuyendo las pérdidas por reflexión. Si estas irregularidades presentan una dispersión pequeña alrededor de un valor de rugosidad media bajo, la emisividad se mantendrá en el mismo valor al no producirse discriminación del frente de onda en el IR térmico.

La línea a seguir para la fabricación de un absorbente solar selectivo para un colector de concentración de tubo de vacío con una temperatura de trabajo entre 400 y 500°C, es a corto plazo, la estructura multicapa Al/CoO/SnO<sub>2</sub>(F)/SiO<sub>2</sub>, pues presenta buenas propiedades ópticas, buena durabilidad y su fabricación es factible.

A largo plazo, el conseguir un absorbente con diseño óptimo para un rango de temperatura de trabajo (situación del borde de absorción) pasa por la fabricación de composites con una adecuada gradación del índice de refracción.

Estos composites se fabrican principalmente por pulverización catódica en un dispositivo que posea al menos dos blancos y pueda trabajar en cualquier atmósfera (argon, oxígeno, acetileno).

Otros posibles métodos son deposición electroquímica como el cromo negro, que presenta inconvenientes como toxicidad, poca reproducibilidad y poca capacidad de variar los parámetros que controlan el proceso de deposición, lo que hace que los resultados obtenidos hasta ahora sean difícilmente mejorables.

Por último, se va a estudiar la posibilidad de fabricación de composites formados por partículas metálicas embebidas en una matriz de SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por medio de sol-gel y electroless de forma combinada, de manera que en la matriz de dieléctrico existan partículas de tamaño del orden de la longitud de onda a la que se desea la mayor dispersión. Para conseguir la gradación se realizarían múltiples recubrimientos en los que la fracción de volumen del metal en el dieléctrico fueran variando.

Otros pasos a seguir para mejorar el diseño de absorbentes solares es establecer los valores máximos de absorptancia solar para los diferentes materiales (incluyendo rugosidad

superficial) que se pueden obtener en función de la emisividad para una temperatura dada. A partir de estos valores se puede calcular el coeficiente global de pérdidas y el calor útil anual en función del tipo de colector, que nos permitirá alcanzar el compromiso necesario entre  $\alpha$  y  $\epsilon$ . ♦

## BIBLIOGRAFIA

1. M. Born; E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon Press (1982).
2. H. Haitjema. Pd Thesis: *Spectrally selective tin oxide and indium oxide coatings*. (1989).
3. J. Casas. *Optica*. Universidad de Zaragoza (1976).
4. J. Szczyrbowsky. Optical properties of rough thin films. *Thin Solid Films* 130 57-73 (1985).
5. M. Kohl; K. Gindele. «Determination of the characterizing parameters of rough surfaces for solar energy conversion». *Solar Energy Materials* 16, 167-187 (1987).
6. J.M. Elson; J.P. Rahn; J. M. Bennett, *Applied Optics* 22,3207(1983).
7. K. W. Böer. *Advances in solar energy*, Vol 3, Plenum Press. 1986.
8. R. B. Stephens; G. D. Cody. «Optical reflectance and transmission of a textured surface». *Thin Solid Films* 45,19-29 (1977).
9. C. G. Granqvist. «Photothermal conversion of solar energy by gold cermet coatings: applicability of the Bruggeman effective medium theory». *Journal of Applied Physics* 50(4), April (1979).
10. R. Siegel; J.R. Howell. *Thermal radiation heat transfer*. McGraw Hill (1972).
11. Espectro solar AM1.5, International Standard CEI/IEC 904-3 (1989)
12. F. Löfvín. «Hemispherical emittance of rough metal surfaces». *Applied Physics Letters* 36(8),15 April (1980).
13. D. M. Trotter; A. J. Sievers. «Thermal emissivity of selective surfaces- New lower limits». *Applied Physics Letters* 35(5),1 September (1979).
14. B. Vitt. «Properties of black cobalt coatings». *Solar Energy Materials* 19,131-139(1989).
15. M. G. Hutchins; P. J. Wright; P. D. Grebenik. «Comparison of different forms of black cobalt selective solar absorber surfaces». *Solar Energy Materials* 16(1987).
16. A. Roos. «Optical properties of pyrolytic tin oxide on aluminum». *Thin Solid Films* 203,43-48 (1991).
17. T. Karlsson; A. Roos; C.G. Ribbing. «Influence of spray conditions and dopants on highly conducting tin dioxide films». *Solar Energy Materials* 11,469-478 (1985).
18. H. Haitjema; J. Elich. «The physical properties of fluorine doped tin dioxide films and the influence of ageing and impurity effects». *Solar Energy Materials* 16,79-90 (1987).
19. R.B. Pettit; C. J. Brinker. «Use of sol-gel thin films in solar energy applications». *Solar Energy Materials* 14,269-287(1986).
20. C. J. Brinker; M.S. Harrington. «Sol-gel derived antireflective coatings for silicon». *Solar Energy Materials* 5,159-172(1981).
21. Q. C. Zhang; D.R. Mills. «High solar performance selective surface using bilayer cermet film structures». *Solar Energy Materials* 27,273-290(1992).

Recibido: 15-8-96

Aceptado: 20-9-96



**Centro mundial de la tecnología cerámica**



## ceramitec '97

VII Salón Internacional de Maquinaria, Aparatos, Instalaciones, Procesos y Materias Primas para **toda la Cerámica** y la **Pulvimetalurgia**

en combinación con EURO PM97

**Munich**  
**14-18 de octubre de 1997**

Informaciones: FIRAMUNICH, S.L.,  
Paseo de Gracia, 60, 2ª planta, local C,  
Edificio "Palacio Elcano", 08007 Barcelona,  
Tel. (93) 488 1720, Tfax (93) 488 15 83

Organizadora: Messe München GmbH,  
Messegelände, D-80325 München,  
Tel. (+49 89) 5107-410, Tfax (+49 89) 5107-176

Cupón ceramitec '97  
Sírvanse enviar más informaciones para

expositores     visitantes

Nombre / Firma: \_\_\_\_\_

Calle: \_\_\_\_\_

Sigla nacional / C.P. / localidad: \_\_\_\_\_

FIFTH CONFERENCE AND EXHIBITION  
OF THE  
**EUROPEAN CERAMIC SOCIETY**



***VERSAILLES, FRANCE, JUNE 22 - 26 1997***

Organized by the GROUPE FRANCAIS DE LA CERAMIQUE



Topics to be covered in the sessions:

**CERAMIC SCIENCE, MATERIALS AND PROCESSES**  
**ELECTROCERAMICS**  
**MICRO AND NANOANALYSIS OF CERAMICS**  
**CERAMIC HERITAGE**  
**CERAMICS FOR NUCLEAR APPLICATIONS**  
**HARD COATINGS AND WEAR OF CERAMICS**  
**CORROSION OF CERAMICS**  
**MEMBRANES, MULTIMATERIALS AND CERAMIC COMPOSITES**  
**REFRACTORIES AND REFRACTORY CEMENTS**  
**ENGINEERING, INSPECTION AND STANDARDIZATION**  
**ENVIRONMENT AND RECYCLING**

---

*Registration fees, including proceedings, coffee breaks, the banquet, will be 4,000 FF for members of National Ceramic Societies affiliated to E.Cer.S. and 4,500 FF for non members, if registered before April 1st, 1997.*

---

If you wish to receive full documentation, including the call for submission of papers, please send the following information:

NAME, FIRST NAME, AFFILIATION, ADDRESS, FAX

to G.F.C., 23 rue de Cronstadt, F 75015 PARIS, FAX (33.1) 45 31 58 04

Internet : <http://www.ikts.fhg.de/ceramics.html>