

■ 展 望 ■

太陽エネルギーの光選択吸収面開発の 現状と将来

The State-of-the-Art of the Selective
Absorber for the Solar Thermal Conversion
and the Long-Range R & D Topics



種 村 栄*
Sakae Tanemra

1 緒 言

太陽の光エネルギーを熱エネルギーに変換して用いるシステムは熱力学第二法則から熱エネルギーが高エントロピの低能力エネルギーであることを考えればエネルギー源の効率的利用といった側面からも重要と考えられる。こうしたエネルギー変換システムでは対称となる技術によって要求される温度レベル¹⁾は表1に示すごとく広範囲に分布する。また、温度レベルによって使用する光熱変換器²⁾（太陽集熱器またはコレクタと呼ぶ）の構造も表1に示すように異なる。集光式コレクタの場合には、用いる光学システムの精度や太陽追尾の精度を向上させれば高温の熱エネルギーを得ることができるが、このためにコレクタ価格は増大する。例えば、表1に示した回転放物面鏡型の場合は、太陽追尾のための平面鏡部（ヘリオスタットと呼ぶ）と組み合わせ、その焦点での放射集中度 25,000 倍を得ることも可能でこの時光学系の太陽光反射率を64%、入射太陽エネルギーを 1 Kw/m^2 、および試料は黒体と仮定して、焦平面に置かれた試料は $3,700^\circ\text{C}$ に達する³⁾。こうしたコレクタは太陽炉と呼ばれる。ただし、上述の性能を持つ回転放物面鏡直径 $1.5 \text{ m}\phi$ のヘリオスタット式太陽炉の価格は莫大であり、大量安価な熱エネルギー変換器としては一般的でない。平板型コレクタでは 60°C 以下の温度レベルで使用する家庭用浴用温水器については日本で既に30年の歴史を有し100社を越すメーカーにより月産20万台の生産能力を持つまでに成長した。 60°C 以上の温度レベルで十分高い集熱効率を有するための非集光式コレクタにとって、コレクタ

集熱板（あるいはコレクタ内熱媒体）から外界への熱損失をいかに小さくするか、およびいかにコレクタの利得を改善するかの二要素の考慮が必要である。前者の要素としては、(1)集熱板からの再放射による熱損失を減少させるために、半球全波長放射率（HTEと略する）が低くかつ半球太陽光吸収率（HSA）または方向性太陽光吸収率（DSAと略する）の高い光選択吸収面材^{4),5)}を集熱板に用いたり、また赤外線に対して半球分光反射率（HSRと略）が高く、かつ太陽光に対して半球分光透過率（HSTと略）の高い光選択透過面材をコレクタのカバシステムに用いる、(2)集熱板とカバシステム間の対流に起因する熱移動を抑圧するためにハニカム構造などの対流防止装置を用いたり、また 12 mpa 以下の真空を達成する、(3)同上間の空気の熱伝導に起因する熱移動を抑圧するために 1 mpa 以下の高真空を達成する、(4)断熱材を厚くしたり、デザインを改良したりして集熱板背面および側面の熱移動を減少させる、などがある。後者の要素として、(1)カバシステムの太陽光に対する HST を大きくする、(2)カバシステムの HSR を低める、(3)集熱板の HSA または DSA を高める、および(4)集熱板のコレクタ効率因子 F' を1に近づける、などがある。サンシャイン計画で開発されたり、あるいは現在各メーカーにより商業化された非集光コレクタは上述の要素を組み合わせで高性能化を実現している。本稿では特に光選択吸収面材料の開発動向及び今後の目指すべき方向等について述べてたい。

2 光選択吸収性と太陽集熱

まず具体的な材料の記述に入る前に光選択吸収性に関する基礎的概念について本節で述べておく。

材料の方向性半球分光反射率 $DHSR$ が図-1に示す如

* 工業技術院名古屋工業技術試験所主任研究官
462 名古屋北区平手町1丁目

表1 太陽光—熱変換利用システムの対称技術と温度範囲及び集熱器との関係

集熱器システム 温度 (°C)	非集光式		集光式	
	平板型	真空断熱型	放物円筒型 タワー集光型 フレネルレンズ型	放物回転面鏡型
対称技術	~160	~260*	1000	2000 3000
海水淡水化	←→			
工業的プロセス熱源 (給湯及び乾燥)	←→			
太陽熱製水, 冷凍	←→			
太陽冷暖房給湯	←→			
一般農業用 (太陽池, 温室, 乾燥)	←→			
太陽熱発電		←→		
熱化学分解による水素製造		←→		
熱電子発電			←→	
溶融耐火物の製造				←→
金属生産				←→
高温化学反応熱源				←→
MHD発電				←→

* 非追尾の集光率の低い鏡(平板やCPC)との併用で真空型の場合に可能な温度

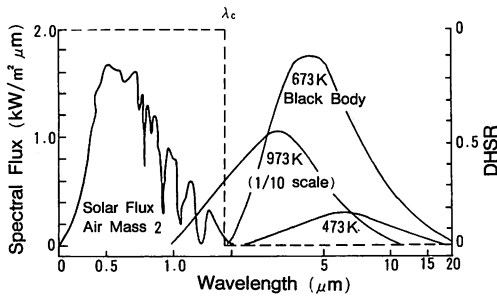


図-1 太陽及び黒体の分光放射輝度と理想的光選択吸収面の分光特色(点線)。

く近赤外領域で階段関数的であれば次式で評価される

$$DSA = \int_0^{\infty} DHSR \times L_s(\lambda, \theta, \phi) d\lambda / \int_0^{\infty} L_s(\lambda, \theta, \phi) d\lambda \quad (1-a)$$

$$HSA = \int_{\Omega} DSA \times L'_s(\theta, \phi) \cos\theta d\omega / \int_{\Omega} L'_s(\theta, \phi) \cos\theta d\theta d\omega \quad (1-b)$$

DSA や HSA は 1 に近い値を持つ。式(1-a)中の $L_s(\lambda, \theta, \phi)$ は方向 (θ, ϕ) から入射する太陽光の分光放射輝度で、地上の場合にエアマス 2 として波長 λ の関数として図-1に示す曲線と与えられる。式(1-b)中の $L'_s(\theta, \phi)$ は $L_s(\lambda, \theta, \phi)$ を全波長にわたって積分した次式で与えられる。

$$L'_s(\theta, \phi) = \int_0^{\infty} L_s(\lambda, \theta, \phi) d\lambda \quad (1-c)$$

式(1-b)中の立体角積分は半球について行なう。DHSR

の立上り波長 λ_c がさらに長波長側に寄れば DSA や HSA はさらに 1 に近づく。一方温度 T K にある材料の空気中への放射の場合にその HTE は

$$\epsilon_p \equiv HTE = \int_0^{\infty} L_b(\lambda, T) \left\{ \int_{\Omega} (1 - DHSR) \cos\theta d\omega \right\} d\lambda / \sigma T^4 \quad (2)$$

で与えられる。ここに不透明体に関するキルヒホッフの放射則を用いた。 $L_b(\lambda, T)$ は温度 T K の黒体の分光放射輝度で、 $T = 973.673$ 及び 473 K の場合を一例として図-1に再び示した。 σ はステファンボルツマン定数である。図-1に与えた DHSR を有する場合に HTE は 0 に近い値を持つ。 DHSR の立上り波長 λ_c が短波長に寄れば高い T の場合に HTE はより小さくなる。図-1に示した (DHSR) 分光特性を光選択吸収性と呼ぶ。尚 DHSR は固体物性の立場からは温度 T の関数となるので、式(2)に於いては材料の上昇した温度 T での DHSR を用いねばならない。また式(1-a)では集熱材料は当初外気温と等しく、太陽光を吸収して温度 T に上昇するので、厳密にはそれぞれの温度での DHSR 値を代入して二種の DSA や HSA を評価せねばならない。

次に、こうした光選択吸収性の有効性を特にコレクタの構造と関連して明確にするため、集熱板の光学的効率 η_{opt} を次式で定義する。

$$\eta_{opt} = \alpha_s - F\sigma(T^4 - T_a^4) / I\tau\chi \quad (3-a)$$

ここに α_s は大部分の集光型の場合には HSA の値であり、平板型の場合には太陽入射光の直達光強度及び散漫光強度をそれぞれ I_d 及び I_{diff} と書く時次式で近似する。

$$\alpha_s \equiv \{ I_d(DSA) + I_{diff}(HSA) \} / \{ I_d + I_{diff} \} \quad (3-b)$$

ここに散漫光は天空で均一とした。 F は集熱板と温度 T_a K でかつその HTE = ϵ_{env} である周囲環境との外形関数、 I は非集光型の場合には $I_d + I_{diff}$ 、集光型の場合には I_d 値をとる、 τ は集熱器系の HST または太陽光方向透過率 DST、さらに χ は集光因子で次式で与えられる。

$$\chi = (A_c/A_r)(1-e)\rho \quad (3-c)$$

ここに、 A_c は集光系(レンズ又は鏡)の有効開口面積、 A_r は集熱板面積、 e は鏡やレンズ面の不完全性、あるいは太陽追尾の不完全性による損失入射エネルギー率、及び ρ は最大の有効な円錐角内での鏡面の正反射率をそれぞれ意味する。式(3-a)を導びくにあたっては集熱板から周囲環境への対流及び熱伝導にもとづく熱移動を無視した。外形関数 F は非集光型コンクタでは、集熱板が温度 T_a でその HTE が ϵ_{env} である風防シス

テムと平行に向き合っているか、またはとり囲まれて
いるとして次式で与えられる。

$$F = 1 / \left[(1/\epsilon_p) + (1/\epsilon_{env}) - 1 \right] \quad (4)$$

また、集光式の場合も集熱板が同様の鏡面をもつ円筒
風防システムでとり囲まれているとすれば、 F は再び
(4)式で与えられる。一般に風防システムの材料である
ガラスやプラスチック材は T_a が外気温程度ではその
 ϵ_{env} は1に近い値を有するので式(3-a)を次式で簡
単化できよう。

$$\eta_{opt} = \alpha_s - \epsilon_p \sigma (T^4 - T_a^4) / I_T \chi \quad (4-b)$$

図-2に式(4-b)から得た η_{opt} と T の曲線を集光比を
パラメタにし、光選択吸収面と非光選択吸収面につい
て示した。図は、同一の集光比を有するコレクタにお
いてもより高温での使用の場合に高い η_{opt} が光選択吸
収面によって実現できることを示す。集光比1の場合
は真空型の非集光式コレクタに相当する。光選択吸収
性が太陽集熱にとり有用だからといって際限なく α_s/ϵ_p

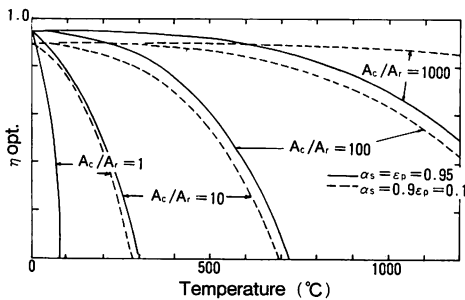


図-2 集熱板温度と集熱板光学的効率の関係

表2 一枚又は二枚の風防ガラスを有するモデルコレ
クターが標準気象条件下に集熱板温度 T_p で集
熱効率30%で運転されるとした時の集熱板の有
すべき光選択吸収性(α_s/ϵ)の最小値。

α_s	$\eta = 30\%$	$T_p = 95^\circ\text{C}$	$\eta = 30\%$	$T_p = 120^\circ\text{C}$
0.6	×	(×)	×	(×)
0.7	5.6	(5.2)	×	(×)
0.8	2.3	(1.7)	7.8	(9.4)
0.9	1.6	(1.9)	4.1	(3.4)
1.0	1.2	(1.0)	2.8	(1.9)

$T_p = 95^\circ\text{C}$ はLiBr吸収式冷凍機を用いるシステムを想定し、
一方、 $T_p = 120^\circ\text{C}$ はフロンを用いるランキンサイクル機関を
用いるシステムを想定している。

()中に二枚ガラスコレクターでの結果を示す。

値を大きくすることが必要かどうかは集熱温度レベル
やコレクタの構造による。表2に著者らが平板型コレ
クタの二つのモデルについて、対流や熱伝導にもとず
く集熱板から周囲外界への熱移動も考慮して計算⁶⁾か
ら得た太陽冷房用コレクタの集熱板の有すべき α_s/ϵ_p
値の最小値の例を示しておく。注意すべきは表中のコ
レクタ集熱効率 η は式(4)の η_{opt} とは異なりより気象条
件等にも関係する複雑な関数型を持つ。計算では、 $I =$
 1 Kw/m^2 、外気温(T_a)=天空温度=293 K、風速 $v =$
 3 m/s 、コレクタ傾斜角 $s = 30^\circ$ 、風防ガラスの $\text{HTE} =$
 0.86 、風防ガラスの $\text{HST} = 0.90$ などの値を用いた。
表2は太陽冷房用コレクタのように集熱温度が 100°C
前後のものについての光選択吸収性は α_s/ϵ_p 値がそれ
程大きな値でなくてもよいことを示している。

3 光選択吸収性を生み出す物理的メカニズム

光と物質の相互作用として図-1に示した光選択吸収
材料の有すべき分光特性をとらえれば、そうした分光
特性を生ずる物理的メカニズムを材料の境界面の幾何
学と材料の屈折率によって分類するのが適当と考えら
れ、例えば表3のように著者らは分類している⁷⁾。材
料の屈折率は材料を作っている個々の物質の屈折率が
最も基礎となり、こうした屈折率は物質の電子構造、
即ち電子エネルギー帯や電子結合によって決められる。

表3 光選択吸収性を生ずる物理機構

表面の幾何学形状	屈折率	物理原理
1 滑らか	一樣	屈折率の分散関係による (本性的選択吸収材)
2 滑らか	表面からの深さの関数 (但し、ある深さの層内では一樣)	a 干渉効果により赤外反射材料上の薄膜の可視近赤外吸収率を高める。 (多層薄膜)
		b 赤外反射材料上に可視近赤外で吸収率が高く、赤外に透過な材料を被覆する。 (吸収-反射二層)
		b' 可視近赤外吸収材料の上に可視近赤外で透過しかつ赤外で反射する材料を被覆する。 (反射-吸収二層)
	波面内で一樣でない	c マトリックス中に微粒子を埋め込み2-bと同様可視近赤外で吸収し赤外で透過する皮膜を得る。または2-aの方式の皮膜とする。 (サームット膜、ピグメント)
d 超微粒子によるプラズマ吸収幅増大により2-bと同様の性質を得る。 (金属コロイド)		
3 粗面	一樣	太陽光の分光分布波長と同程度の大きさ を有する凹凸を比較的規則的に表面に形 成しキャビティ-効果により可視近赤外 で吸収を高める。 (マイクロキャビティ-)

以下に後の節の理解を助ける目的もあり表 3 に関して若干の具体例も含めつつ説明を加える。

本性的選択吸収材の候補としては金属（合金を含む）、金属炭化物、金属窒化物、金属酸化物、さらに半導体などが考えられる。一般的に言えば、金属の分光特性は可視領域以上の波長の光に対してはその DHSR が極めて 1 に近くその理由は自由電子の Drude-Zener 理論に従うふるまいによって説明できる。但し、遷移金属では複雑な d 電子帯をフェルミエネルギーが交差しているので長波長の光に対しても電子帯間遷移が生じ、現象としては前述と同様な DHSR を示すとしても簡単に Drude 理論を用いることは問題となろう。さらに波長が短くなれば、金属は電子の集合効果によってプラズマ吸収端近くで吸収が起きその分光特性 (DHSR) が急激に低下する。もっともこのプラズマ端は金属電子の伝導帯とその下のエネルギー準位にあるエネルギー帯間の混成共鳴によって大きく変化するが、一般には可視域ではなくむしろ紫外域にある。こうしたプラズマ域に重なってさらに短い光の領域では金属電子のエネルギー帯間の遷移による吸収が生じる。ここに述べた一般的な金属の分光特性は必ずしも図-1 に示した理想的な選択吸収性を与えるものでない。例えば Au, Ag, Cu 及び Al は α_s が 0.10~0.14 程度で ϵ_p が 600 k 以下では 0.02~0.04、これらの金属より電気抵抗の大きい Ni, Fe, Ti などでは α_s が 0.5 以下で ϵ_p は 0.10~0.15 となり、いずれも α_s はそれ程大きくない。Ehrenreich⁸⁾ によれば理想的な光選択吸収性をもつ金属の電子構造は、部分的に充滿された 0.1 eV 程度の伝導電子帯を有し、かつこの電子帯はこれよりすぐ上のエネルギー準位にある完全に空の電子帯と約 10 eV 程度のエネルギー間隔を有するとともに、さらにプラズマ吸収端が約 1 eV でなければならぬ。0.1 eV 程度の電子帯では電子が局所化すると考えられるので現実にはこうした理想的金属は無い。こうした Ehrenreich の条件を満足させるためには、金属の自由電子の光学的易度性を格子振動や不純物による散乱によって阻害しプラズマ吸収端 (図-1 の λ_c) をより可視域の側に近づけること、及び異種原子を混ぜて金属の電子エネルギー帯 (例えば遷移金属の d 帯) を異種原子の電子と混合化させかつ電価移動を行ない金属の自由電子密度を減じることによりプラズマ吸収端をより長波長に近づけることが必要となる。こうした観点から金属窒化物や炭化物 (MeC_x, Me; 金属, 0.5 < x < 1) の中で HfC_x⁹⁾ や ZrC_x¹⁰⁾ が注目されている。遷移金属酸化

物ではその電子エネルギー帯構造はそれ程材料によって変化するものではないが、d 電子の局所化の程度によって分光特性が非常に変化する。また一般には ϵ_p 値が大きい特色がある。こうした中で比較的金属の性質を有し光選択吸収性を示す材料として ReO₃¹¹⁾ や Na_xWO₃ が知られている。

さて半導体の場合は金属の場合と逆に電導電子濃度が 10²⁰ 個/cm³ 以上でかつ適当な有効質量を有することが図-1 に示したプラズマ吸収 (λ_c) を 1~2 μ m にする理想的分光特性を示すには必要¹²⁾ といわれている。上述の濃度を達成する程度に他の原子を真性半導体に注入することは不可能ではないがかなり困難である。以上述べたように本性的選択吸収材については以然として固体物理や結晶工学上の課題のままである。

表 3 の 2 a の多層薄膜の場合には各薄膜での光の多重反射による光路差が総合されて必要な分光特性を与える。このために各層の膜厚や材料(屈折率)を充分調整せねばならない。基本的には、前述の分光特性を有する考えている紫外から赤外領域の光に対し不透明な金属基盤上に誘電体を皮覆して金属の可視域での反射を低めることである。原理の基礎式や 1975 年までの例については著者の他の報告⁷⁾ を参照されたい。誘電体が空気との界面では反射率が小さいので一層だけの選択吸収性は理想的とはいいかねる。従ってその誘電層での反射率を高め干渉効果を強くするためにその上に半透明の金属膜を皮覆し再びその可視光での反射率を小さくするために再度誘電層を皮覆する。誘電体材料としては可視光で若干の吸収を有する(複素屈折率の虚数部が 0 でない)ものがより望ましい。半透明の金属膜は膜厚が極めて薄い(例えば数 10 Å 程度)こともあり固体金属とは屈折率が異なる場合が多いことは製作上注意を要する。また、場合によっては屈折率の計算には後述のサーメット膜の場合と同様の取扱いを必要とする。最初にこの方式で選択吸収性を実現したのは Haas⁵⁾ ら ($\alpha_s = 0.88$, $\epsilon_p = 0.02$) であった。但し彼らはこうした材料を熱線反射ミラーとして赤外機器に用いた。

表 3 の 2 b の吸収層の材料としては半導体が最適である。可視及び近赤外での半導体の吸収は電子のエネルギー帯間の遷移によるもので異種原子の注入によって吸収の大きさ(例えば吸収係数 10³/cm)がそれ程変化するものではなくほぼ禁制帯幅に相応する波長まで吸収する。近赤外から赤外領域での透過率は自由電導電子による吸収で減少するので作製時に注意を要する。

もっとも格子振動と電子との相互作用による吸収によって透過する波長領域は短波長側に制限される。従って、一般的に言えば、原子番号の大きい程透過波長領域は長波長側に広がるし、電子結合が強い程透過端は短くなる。こうした方法において注意すべきは吸収層と空気界面での可視光の反射を防止するためにできるだけ屈折率が1に近いものを選ばねばならない。Moss¹³⁾によれば、単純化して考える場合、屈折率 n と禁制帯幅 E_g (eV) は

$$n^4 E_g = 77 \quad (5)$$

が成立つ。しかし大部分の半導体材料では屈折率2以下の場合には可視域も透過するので吸収端を少なくとも $2 \mu m$ 以上にするためには屈折率3以上を選ばねばならない。こうした相反する二つの要求を満足するために、反射防止膜を吸収層上に形成したり、屈折率を1に近づけるために半導体粒子を後述のようにマトリックスの中にサーメット状にしたり、また表面にマイクロキャビティーを形成したりする必要がある。本方式の原理式と1975年までの実例は再び著者らの報告⁷⁾を参照されたい。TaborのブラックNi ($\alpha_s = 0.85$, $\epsilon_p = 0.11$) やブラックCu皮膜⁴⁾ ($\alpha_s = 0.91$, $\epsilon_p = 0.11$) は最初の例と考えられる。

表3の2b)に与えた反射層には選択透過材⁴⁾として使用される InO_2 や SnO_2 が候補となる。

表3の2c)に示したサーメット膜やピグメント膜の場合も基盤には赤外反射率の高い金属を用いる。あるマトリックス物質(誘電率 ϵ_o の誘電体とする)中に任意の大きさ(例えば粒径 d とする)や形状の電導体(誘電率 ϵ が複素数 $\epsilon_1 - i\epsilon_2$ で与えられ、その ϵ が波長依存性を有するとする)が散在する一般の場合の光学屈折率を求めることは困難であり、電導体やマトリックス自身が一樣の場合に限って得られた Maxwell-Garnet 理論¹⁵⁾ や Bruggeman 理論¹⁶⁾ を基礎とせねばならない。こうした理論の適用は $x (= \pi d/\lambda, \lambda$; 光の波長) $\ll 1$, かつ電導体粒子がそれぞれ充分離れて存在し光の散乱はそれぞれ独立に生じ多重散乱がない場合に限られる。Smith¹⁷⁾ や Lambらによれば前者は連続的にマトリックス中に散在する場合に適し、後者はマトリックスと粒子群の配置の間に対称性がある場合に適する。例えば Al_2O_3 中の Ni 微粒子、MgO 中の W 粒子の場合には前者が有効であり、いっぽう Al_2O_3 中の Au 粒子や MgO 中の Au 粒子には後者が有効であり、さらに SiO_2 中の Ag 粒子や MgF_2 中の Au 粒子の場合にはどちらでもないとい報告¹⁹⁾⁻²¹⁾ されている。Gentzel²²⁾ によれば回転

楕円体(短軸 a , 長軸 b とし長軸を回転軸とする)の微小金属粒子の場合 Maxwell Garnett 式から薄膜の平均の複素誘電率 $\bar{\epsilon}$ は次式で与えられる。

$$\bar{\epsilon}/\epsilon_o = (\bar{\epsilon}_\infty/\epsilon_o) \{ \omega_2^2 - \bar{\omega}^2 \} / \{ \omega_1^2 - \bar{\omega}^2 \} \quad (6-a)$$

ここに

$$(\bar{\epsilon}_\infty/\epsilon_o) = \{ \epsilon_o (1-f) (1-L) + \epsilon_\infty \{ (1-f)L + f \} \} / \{ \epsilon_o \{ 1 - (1-f)L \} + \epsilon_\infty (1-f)L \} \quad (6-b)$$

$$\omega_2^2 = \epsilon_\infty \{ (1-f)L + f \} \omega_p^2 / \{ \epsilon_o (1-f) (1-L) + \epsilon_\infty \{ (1-f)L + f \} \} \quad (6-c)$$

$$\omega_1^2 = \epsilon_\infty (1-f)L \omega_p^2 / \{ \epsilon_o \{ 1 - (1-f)L \} + \epsilon_\infty (1-f)L \} \quad (6-d)$$

記号の意味は f は粒子の体積占有率であり、 $(a^2b/\lambda^3) \ll f \ll 0.5$ の範囲をとる。L は分極消極係数で粒子の形状による(例えば球では $L = 1/3$)。

ϵ_∞ は固体金属の振動数 ω_∞ の極限での複素誘電率である。粒子の ϵ は光の波長 ($\lambda = 2\pi c/\omega$, c ; 光速) と金属のプラズマ角振動数 ω_p , 及び金属粒子中の自由電子(近似)の緩和時間 τ と次の関係を有する。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty (1 - \omega_p^2/\omega^2) \quad (6-e)$$

$$\bar{\omega}^2 = \omega^2 + i\omega/\tau \quad (6-f)$$

式(6-a)の関数形より $\bar{\omega}^2 = \omega_1^2$ で共鳴吸収を生じる。もし表3の2b)の方式として用いるならば ω_1 を太陽分光放射輝度の中心波長 ($\omega_1 = 1.8eV$) と一致させる必要があり、一般に金属の ω_p は先に述べたごとく紫外域(例えば Au; 8.55eV, Cu; 7eV)にあるので、このためには $\epsilon_o/\epsilon_\infty$ ができるだけ大きく、 f はできるだけ大きく、かつ L ができるだけ小さい組み合わせを必要とする。皮膜での α_s を大きくするためには皮膜の厚さ (d と記述) も一つの考慮因子となるが、式(6-d)の共鳴周波数は d に依存しない。電導電子が完全な自由電子近似できる貴金属や Cu の粒子が鋭い共鳴周波数を可視域に有するので候補材料となる。但し共鳴周波数幅が狭いので現実には α_s を大きくするための f や d , さらに ϵ_o の適当な組み合わせを見出せない。一方 Ni, Co, Ta, V, W, Nb などの遷移金属粒子では可視域での吸収係数の波長依存性が前述の金属粒子程大きくないので、 f , d 及び ϵ_o の適当な組み合わせにより下地金属との干渉効果で選択吸収性を実現できる⁶²⁾。

こうした方式の初期の例としては Baum²³⁾ によるニトロ黒色塗料 ($\alpha_s = 0.90$, $\epsilon_p = 0.42$) Langley²⁴⁾ による Au + Bi_2O_3 + BaO 膜, Williams²⁵⁾ による PbS シリコン塗料 ($\alpha_s = 0.9$, $\epsilon_p = 0.36$) 等がある。

表3の2d)に述べた超微粒子金属コロイドに関する光の吸収の基礎理論は2c)と同様で式(6)に帰着するの

で前述の論議がそのままあてはまる。ここでは超微粒化による特色のみを説明する。微粒子の半径が電子の平均自由行路よりも小さい（貴金属の場合には $\leq 100 \text{ \AA}$ ）ので式(6-f)の緩和時間(τ)が粒径により決り、粒径が小さくなればより小さくなることが直観的に予想できる。厳密には、緩和時間 τ は微粒子内の電子状態のエネルギー準位が $1/\tau$ の中をもつものではないので、離散的エネルギー準位をもった固有状態間の遷移によるとして計算した Kubo²⁶⁾理論を用いねばならない。いづれにしても超微粒化によって式(6-d)で与えられる共鳴幅を広げることができる。実際の場合には幅には粒形の不整、粒子相互作用及び半径の大なる場合には ω_p の放射減衰も影響する。超微粒金属粒子のプラズマ吸収に関する理論の詳細は Kawabata²⁷⁾らの論文を参照されたい。

表3の3に示した粗面の場合、もし凹凸の山と山の間隔が考えている波長より大きい場合には光はキャビティの中に入りこみ繰返し反射されて吸収率は高まる。キャビティの壁を完全散漫面(面積 S_1 を有する)

とする時の α は Paulmier²⁸⁾らによれば面積 S_0 の鏡面の場合の $(\alpha)_m$ と比較して次式で与えられるごとく増大する。

$$\alpha = (\alpha)_m / [(\alpha)_m + (S_0/S_1)(1 - (\alpha)_m)] \quad (7)$$

例えば $(\alpha)_m = 0.1$, $(S_0/S_1) = 0.1$ の時 $\alpha = 0.53$ に増大する。Cox²⁹⁾らによれば透過率が增大するに従いこの

表4 光選択吸収面の考慮因子

1	物理的性質 a) 高い $\alpha_s(T)$, $\alpha_s(T_1)$ b) 低い $\epsilon(T)$ c) α_s の太陽入射角依存性が小さい d) 熱伝導率が高い
2	耐 候 性 a) 温度に対して安定性を有する(最高到達温度, 温度勾配, 熱衝撃, ヒートサイクル) b) UV劣化が小さい c) 塵埃や霜に対する衝撃抵抗や摩耗抵抗が高い d) 光学特性が塵埃の付着により低下しない e) 化学的に安定性を有する(大気, 熱媒体, 風雨及び湿度) f) 真空に対して安定性を有する
3	単位面積あたりの価格が安い
4	修復が容易に行なえる
5	用いる材料が資源的に不足がない
6	どんな幾何学形状の下地にも被覆化できる
7	被覆化した後も工事が任意にできる強度を有する
8	どんな下地材料にも被覆化できる

表5 a 日本のメーカーで現在商業化+されたりサンシャイン計画**でR&Dされた光選択吸収膜の例

材 料	方 法	メーカー	α_s	$\epsilon(T)$	安定温度(°C)	そ の 他	参考 文献
ブルーパネル+	18-Cr-2Mo-Nb ステンレス鋼の重クロム 酸+硫酸液による液侵	矢 崎	0.93	0.11 (T = 100°C)	< 300°C (24 hrs)	大気曝露50ヶ月 で異常無し	33
Black Cu+	Cu板のNaOH+ NaClO ₂ 液による液侵後 NaCrO ₂ 液侵しクロメイト 処理	アズマ工機	0.98 ~ 0.92	0.12 ~ 0.10 (T = 100°C)	180°C (100 ~ 180hrs)	耐紫外線性 (300 hrs)	34 35
Black Chrome+	電気メッキ	神戸製鋼	0.97 ~ 0.92	0.12 ~ 0.08	250°C (1,000 hrs <)	ウエザメータによる 各種耐侯試験で異常 なし	36
Black Chrome+	電気メッキ	古河電工	0.92 ~ 0.96	0.11 ~ 0.08	200	耐紫外線性あり	37
CO ₂ O ₃ 系分散塗料 CuO系分散塗料 MnO ₂ 系分散塗料 (樹脂はアクリルメラミン系及びポリビニールブチラール系)	Paint on Al 箔 Paint on Ag 皮覆 ポリエステルフィルム	東洋レーヨン**	} 0.92 ~ 0.90	< 0.2	200 (1,000 hrs <)	塗膜厚の管理が重要 サンシャインウエザ メーターによる1,000 時間照射で異常なし 耐湿度は90°C~100% RHで1ヶ年経過後 $\epsilon \sim 0.39$ 程度	}
In ₂ O ₃ /ガラス質エナメル/ 金属基盤 SnO ₂ /ガラス質エナメル/ 金属基盤	吹付法(焼付) "	日本板ガラス**					
Black Ni Black Cr	} 電気メッキ	昭和アルミ**	NA	NA	NA		} 38
シリコン/Pb ₅ (P ₂ O ₃ etc)	Paint on Al板	"	0.28 ~ 0.87	0.62 ~ 0.43	NA	α_s/ϵ の極大値~14 200°C100時間後で 劣化	
酸化銅/Cu Cu系皮膜/Al Ni系皮膜/Al	} 化成処理	"	0.86 0.92 0.83	0.06 0.07 0.20	200 (100 hrs) 200 (100 hrs)	"	
Tabor black (NiO+Al ₂ O ₃)/Al+	特殊電解法	"	0.72 0.93	0.18 < 0.10	350 (1,000 hrs)	他の耐侯性も良好	
AR/Black Cr/Al	イオンプレーティング	"	0.91	0.05	NA		

効果は減少するので、熱線領域で透明な材料にマイクロキャビティを作れば再び表3中の2bの場合の吸収層として適当となる。こうした方式による光選択吸収性はTabor³⁰⁾によって最初に提案され、Irvine³¹⁾らによるステンレス鋼線によるメッシュ($\alpha_s = 0.86, \epsilon_p = 0.43$)とかSantala³²⁾らによるAl-Niなどの金属間化合物の樹枝状面または空隙面の利用($\alpha_s = 0.95, \epsilon_p = 0.28$)などがあつた。

4 現在のR&D動向

光選択吸収材料R&Dの考慮因子を表4に示す。特に3~8の要素は集光型と組み合わせる高温利用において重要と考えられる。表5aに日本で現在までに

商業化されたり、あるいはサンシャイン計画の下にメーカーでR&Dおよび商業化された例をまとめた。安定温度やその他に示した耐性に関するデータには行なわれた試験時間を付加した。表5bに外国での商業化された主要例をまとめた。商業化された材料は冷暖房給湯用としての温度レベルで使用する平板型および真空型集熱器に用いるもので、電解や化成処理により作成されるものが大部分を占める。図-3に筆者の研究室で得た銅基盤上のブラッククロム、ブラック銅、及びNiブラック(NiO系)の分光反射率の一例を示した。これらの遷移金属ブラック皮膜の構造を調べると金属粒子とその酸化物(Tabor⁴⁾膜の場合は硫化物)から成り、それらの成分比が被膜の厚さの関数である金属サーメッ

表5b 外国で現在商業化されている光選択吸収膜の例

材 料	方 法	メーカ ー	α_s	$\epsilon(T)$	安 定 温 度 (°C)	参 考 文 献
Black Chrome	electro-deposited	Many	0.94 - 0.96	0.05-0.10 (100°C) 0.20-0.25 (300°C)	300	} 39
MAXORE (Ni Black/Ni)	N.A.	Ergenics (米)	0.97 (± 0.1)	0.10 (± 0.1)	150 (20週) < 400 (1時間)	
Tabor Black (NiS/ZnS)	electro-deposited	Miromit (イスラエル)	0.91	0.14	N.A.	
SOLARTEX (Ni Black/steel)	electro-deposited	Dornier (西独)	0.93 - 0.96	0.14-0.18 (310°C)	700	
SOLAROX (Ni Black/Al)	electro-deposited		0.92	0.20	200	
Black Chrome on metalized glass	vacuum-deposited	Owens-Illinoi (米)	0.86	0.05	345 (真空中)	40
Hass Film * (SiO/Al 二重多層 膜 on glass)	同 上	GE(米)	0.88 *	0.02 *	N.A.	40 5

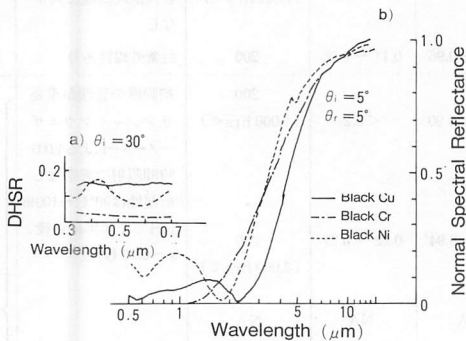


図-3 Cu基盤上の遷移金属ブラックによる反射率曲線 a)は可視域の30°入射面をもつ入射光によるDHSR, b)は5°入射角による5°反射角の鏡面反射曲線。

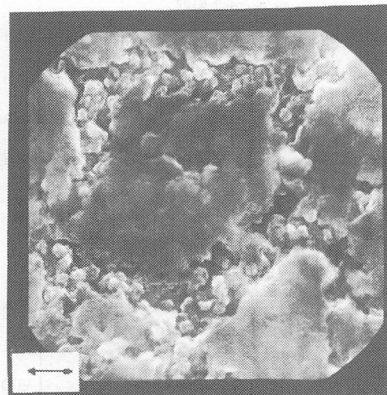


図-4 Cu基盤上のBlackChromeのSEM像。矢印が1μmを与える。粒径0.1~0.5μmで写真では各粒が合体するまで粒成長が進んでいる。他の場合も粒成長の進捗程度の差異に応じた様子を示すが、基本的には同様である。

ト構造をとっていることがわかる⁴¹⁾。またその表面は図-4に筆者らの研究室で得た銅基盤上のブラッククロムのSEM像の如く粒子が合体して凹凸やキャピティーを有する⁴¹⁾。こうした観察から遷移金属ブラック皮膜の光選択吸収性は表3の2a, 2c, 2d及び3の物理メカニズムから成る複合効果によって獲得されたものと考えられる。Tabor膜は湿度ならびに250°C以上の熱に弱いといわれ⁴²⁾、こうした耐候性を与えるに十分な複合皮膜を用いると ϵ_p 値が増大する欠点がある。ブラッククロムは300°C以上で真空中で劣化(空気中では250°Cで劣化を示す報告⁴³⁾がある)し α_s を減ずるが、最近Cr³⁺イオン濃度をメッキ槽中で小さく制御する場合に耐熱特性が向上するといわれている⁴⁴⁾。

現在100~250°Cで温度範囲での使用を目的とし各国でR&Dが進められているものの例を述べる。段階4

(Dと商業化の中間段階)としてソ連のEncheva⁴⁵⁾らやオーストラリアCSIROのCathro⁴⁶⁾らによる亜鉛鉄板上にNaOH-NaNO₃溶液中でAC電解してうるBlack膜($\alpha_s \approx 0.94 \sim 0.95$, $\epsilon_p \approx 0.11 \sim 0.09$)、さらにCathro⁴⁷⁾によるAlやZn-Al上にZn電着しその上にさらに形成するBlack Ni膜(例えば前者では $\alpha_s \approx 0.92$, $\epsilon_p \approx 0.1$ 、及び後者では $\alpha_s \approx 0.94$, $\epsilon_p \approx 0.24$)など、段階3(D段階)には米国ハネウエル³⁹⁾のペイント($\alpha_s \approx 0.92$, $\epsilon_p \approx 0.13$ (100°C))、二層メッキ法によるNiS/ZnS系のTabor膜³⁹⁾(多数, $\alpha_s \approx 0.96$, $\epsilon_p \approx 0.07$)など、段階2(RとDの中間段階)には、既に3節で述べたいくつかのサーメット膜のうち例えばAl₂O₃とAuサーメット⁴⁸⁾膜($\alpha_s \approx 0.95$, $\epsilon_p \approx 0.025$ (20°C))や表5aのエナメル膜と類似のオランダデルフト大学の吹付法によるSnO₂ガラス質エナメル³⁹⁾($\alpha_s \approx 0.92$, $\epsilon_p =$

表6 高温利用のためにR&Dされている選択吸収膜の一例

原 理	材 料	方 法	研究者または 実施機関	実用 化度	α_s	$\epsilon(T)$, T:°C	安定温度(°C)	参考 文献
多 層 薄 膜 (M.L.)	(Al ₂ O ₃ /Mo) M.L. (AMA)	Sputtering or V.D.	Honeywell	4	0.85 - 0.95	0.34 (100) 0.11 - 0.4	> 500	50
	(SiO/Cr) M.L.	rf-sputtering	Univ. Arizona	1	0.88	0.1	< 450	51
	(HfC/M) M.L. M: Mo, Ni etc	"	名工試	1	0.9	0.2 - 0.15(500)	52
吸収-反射二層	反射防止膜/Si/Cr ₂ O ₃ /Ag(又はMo, W /酸化物バリアー/基盤 Al ₂ O ₃ /ZrC _x N _y /Ag	Chemical V.D. reactive sputt	Univ. Arizona	3	0.80	0.07 (500)	500 (真空中)	9
			Albany, Or. Bureau of Mines	1	0.91	< 0.05	175 (空気中)	39
	ErB ₁₂ /Metal YB ₆ /Metal	plasma spray "	Oak Ridge N.L. "	1	700 (真空中) 1.320 (試料水冷時) 670 (試料空冷時)	53
サーメット または ビグメント	Fe, Cr, 及びNi(又は Mo)の金属と炭化物 の複層サーメット/ Cu基盤	DC reactive sputtering	Sydney Univ.	4	0.93	0.035	< 400	54
	Feの金属と炭化物サ ーメット/Cu基盤			2	0.80	0.03 (100) 0.043 (400)	350	
	Tiの金属とケイ化物の 複層サーメット/Cu基盤			2		0.04 (100) 0.11 (400)	500	
	CuO/Ag/Rh ₂ O ₃	fired organo- metallic paint	Engelhard	3	0.9	0.1	< 400	39
	CuO/Au	"	"	3	0.8	0.06	> 600	
	Silicone & silica	paint	EXXON	3	0.98	0.9	> 700	39
	Au/MgO サーメット	rf-sputtering	MIT	1	0.93	0.1	< 300	19
	Cr/Cr ₂ O ₃ サーメット	"	"		0.92	0.08	< 400	55
	Ni/Al ₂ O ₃ サーメット	V.D.	Cornell Univ.	1	0.94	0.35 (500)	500	56
	Pt/Al ₂ O ₃ サーメット	"	"		0.94	0.3 (500)	600	57
	Si/CaF ₂ または Ge/CaF ₂ サーメット	sputtering	RCA	1	0.7	< 0.1	20
Cr ₂ O ₃ /Ta WC/C ₀	plasma spray "	Oak Ridge N.L. "	1 1 0.95 0.4 (600)	630 > 800	53	
マイクロキャピティー	W dendrite/SUS	sputtering	IBM	2	0.92	0.15	200	58

V.D. は真空蒸着を意味する。

実用化度は次の段階に分類する。 5; 商業化, 3; D段階, 1; R段階。

0.15) など, さらに段階1 (基礎研究 (R) 段階) としては3節で述べたガス蒸発による Au の超微粒子スモーク (多数⁴⁹⁾ による, $\alpha_s \approx 0.99$, $\epsilon_p \approx 0.1$) が比較的历史も長いにもかかわらず依然として行なわれている, さらに, ガス中蒸発法による Ge やそれをシリコン中に混合した塗料³⁹⁾ (多数による, 前者では $\alpha_s \approx 0.91$, $\epsilon_p \approx 0.5$ (150°C), 後者では $\alpha_s \approx 0.91$, $\epsilon_p \approx 0.8$ (200°C))⁶¹⁾ もある。

表6に高温用での使用を目的とする選択吸収膜の筆者らの研究室での一例⁵²⁾と米国及びオーストラリアでの例をまとめた。表中の AMA 皮膜は歴史も古い, Mo の Al₂O₃ 中への拡散を防ぎ 500°C 以上での劣化を少なくするために Cr₂O₃ 層を形成するときの有効性が最近指摘された。また Seraphin らの Si を吸収層とする吸収-反射二層のものでは同じように Cr₂O₃ や他の酸化物が拡散防止バリアーとして含まれている。最近, 結晶性 Si よりも非晶質 Si の方が 500°C 以上で結晶化しないことや不純物炭素の拡散が非常に少ないこと等から有効といわれている^{9) 59) 60)}。

5 今後の R & D 課題と目標

用いるシステムの温度レベルによって利用される光選択吸収膜の今後の R & D 課題は表7に示すごとく異なる。4節で触れた如く太陽冷暖房給湯システム自身が R & D 段階より進んで商業化時代に突入した現在, 今後ソーラシステム R & D の主力はさまざまな温度レベル 光選択吸収材料の今後の R & D 課題と目標値

分類	温度 範囲	R & D 課題	目標値	
			α_s	ϵ_p
低温用	~200°C	光学性能を低下させずに低コスト化生産過程のコントロール。真空管型, プラスチック型コレクター用としてコスト効果の高い材料開発。太陽熱自然利用への応用	0.98 (0.95)	0.05 (0.1)
中温度	~400°C	再現性のある生産過程の確立及び鍵となる生産過程を見出し熱的安定性を得る。メッキ浴液の改良 (特にブラックロム)	0.98	0.2 at 300°C
中高 温用	400~ 700°C	真空蒸着, CVD 及びメッキ法の金属箔への適用をはかる。金属箔応用への幾何学的制限を軽減。接着層の熱抵抗による熱伝導率減少を防ぐ。高温接着材料の開発とその場利用のできる接着技術の開発。安定な温度範囲を拡張すること及びその場利用の出来る材料 (ペイント, 有機金属材料等) の光学特性を向上させる。劣化の機構解明	>0.97	>0.2
高温用	>700°C	接着性を高め熱衝撃に十分耐え得る。その場で硬化養生が可能である材料開発。熱安定性と光学性質安定性保護膜の開発。	≥0.98	

ベルに対応する工業用プロセスヒートとか熱-電気併用 (いわゆる co-generation) システムに移っていくと考えられる。従って今後の光選択吸収面材料の R & D の中心は従来以上に中温や中高高温用になってくると思われる。もっとも商業化された低温用の光選択吸収面についても表4の要求を完全に満足するわけではないので表7に示した R & D 課題の解決によってソーラシステム全体の経済性を高める方向が必要であると思われる。

参考文献

- 1) 野口哲男: エネルギー・資源, 1 (1980), 28.
- 2) 例えば総合報告として, 種村栄: 電気協会雑誌, [686] (1980), 8.
- 3) 野口哲男: 日本機械学会誌, 78 (1975), 397.
- 4) H. Tabor: Bull. Res. Council. Israel, 5 A (1956), 119.
- 5) G. Hass, H. H. Schroder, A. F. Turner: J. Opt. Soc. Amer., 46 (1956), 305.
- 6) 種村栄他: (a) 第15回熱測定討論会講演要旨集 (1979), 日本熱測定学会, 東京, p12/(b) 実務表面技術, 80 (1980), 224.
- 7) 種村栄: エレクトロセラミクス, 7 (春号) (1976), 37:7 [夏号] (1976), 34/精密機械, 44 (1978), 39.
- 8) H. Ehrenreich: NSF Technical Report DMR 74-18134 (ed. by B. O. Seraphin & H. Ehrenreich), (1976).
- 9) B. O. Seraphin: Proc. Int. Conf. Solid State Devices, Tokyo, 1974, (J. Japan Soc. Appl. Phys., 44 (1975), 11)/ Topics in Applied Physics Vol 31 (Solar Energy Conversion), Springer, Berlin, (1979), Ch. 2.
- 10) 海老沢他: 応用物理学会第23回連合講演会予稿集 (講演番号22PM3), (1975), 300.
- 11) J. Feinleib, W. J. Scouler, A. Ferreti: Phys. Rev., 165 (1968), 765.
- 12) W. Kohn: NSF Technical Report DMR 74-18134, (1976).
- 13) T. S. Moss: Optical Properties of Semiconductors, Butterworth, London, (1959).
- 14) E. Kauer: Philips Tech. Rev. 26 (1965), 33/R. Groth, E. Kauer: *ibid.*, 105.
- 15) J. C. M. Garnet: Phil. Trans. R. Soc. London, 203 (1904), 385 / *ibid.*, 205 (1906), 237.
- 16) D. A. G. Bruggeman: Ann. Phys. (Leipzig), 24 (1935), 636.
- 17) G. B. Smith: J. Phys. D 10 (1977), L45.
- 18) W. Lamb, D. M. Wood, N. W. Ashcroft: In *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media* (ed. by J. C. Garland & D. B. Tanner), Amer. Inst. of Physics, N. Y., (1976), p 542.
- 19) J. C. Fan, P. M. Zarracky: Appl. Phys. Lett., 29 (1976), 478.
- 20) J. I. Gittleman, B. Abeles, P. Zanzucchi, Y. Arie: Thin Solid Films, 45 (1977), 9.
- 21) C. G. Granqvist: J. Appl. Phys., 50 (1979), 2916.
- 22) L. Genzel, T. P. Martin: Surface Science, 34 (1973), 33.
- 23) V. A. Baum: Solar Energy Special Issue, (1961), 18 (Reprinted from Proc. Nat. Academy of Science, 47 (8))

- (1961), 1245).
- 24) R. Langley : *Solar Energy*, **7** (3) (1963), 155.
- 25) D. A. Williams, T. A. Lappin, J. A. Duffie : *Trans. ASME, J. of Eng., Power*, **85** A(1963), 213.
- 26) R. Kubo : *J. Phys. Soc. Japan*, **17** (1962), 975.
- 27) A. Kawabata, R. Kubo : *J. Phys. Soc. Japan*, **21**(1966), 1765/久保亮五, 川畑有郷 : *日本物理学会誌*, **23**(1968), 718.
- 28) D. Paulmier, J. Gosse : *Compt. Rend.*, **256**(1963), 381.
- 29) R. X. Cox : *NASA Report SP-55(Symposium on Thermal Radiation of Solids, San Francisco, 1963)*, NASA, (1964), p83.
- 30) H. Tabor : *Bull. Res. Council. Israel*, **5** A(1956), 129.
- 31) T. F. Irvine, J. P. Hartnett, E. R. G. Eckert : *Solar Energy*, **2** { 3 & 4 } (1958), 12.
- 32) T. Santala : *Extended Abstract of ISES Int. Conf., Los Angeles, 1975*, p 182 / *Report Prepared for the US Dept. Energy under Contract NO. E(11-1) 2600, Co0/2600-76/3/UC-59*, NTIS, Virginia, (1976).
- 33) 例えば, 堀部欽也 : *実務表面技術*, **80** (1980), 231.
- 34) Private Communication from Tsukuda.
- 35) E. A. Christie : *Proc. Int. Conf. ISES, 1970, Melbourne*, (paper No 7/81)/A. F. Reid : *Australian Patent Application No 10266/76*, (1976).
- 36) Private Communication from Y. Ozawa.
- 37) 例えば, 柏柳雄三 : *工業材料*, **28** (1980), 57.
- 38) 例えば, サンシャイン計画太陽冷暖房給湯システム研究開発成果 (工業技術院サンシャイン計画推進本部編集), (財)日本産業技術振興協会, 東京, (1980).
- 39) P. F. Call : *Solar Energy Research Institute(SERI) Report (TR-31-103)*, NTIS, Virginia, (1979).
- 40) Private Communication from G. R. Mather Jr.
- 41) 種村栄他 : 第21回名工試研究発表会予稿集(Dec. 1976), p 93/第24回応用物理学会関係連合講演会予稿集 (論文番号 28 PG-5), (1977), 295 / *The Extend Abstract of Int. Conf. ISES, 1978, New Delhi, Vol. 2* (1978), p 859.
- 42) D. M. Mattox : *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** (1976), 127.
- 43) A. Ignatiev : *Proc. Int. Conf. (Jubillie Conf.) ISES, 1979, Atlanta, Pergamon, N. Y., (1979), Vol. 3*, p 1883.
- 44) R. B. Pettit, R. R. Sowell : *ibid.*, (1979), Vol. 3, p 1897.
- 45) M. Encheva : *J. Appl. Chem. USSR*, **45** (2) (1972), 323.
- 46) K. J. Cathro : *Australian Patent Application No PD-31 60/78*, (1978).
- 47) K. J. Cathro : *CSIRO(AUSTRALIA) Mineral Chemistry Communication(MCC 276)*, CSIRO, Victoria, (1980).
- 48) D. R. Mckenzie, R. C. McPhedran : *Fourth Annual Report of Energy Res. Cent. of Univ. Sydney, Univ. Sydney, Sydney, (1977)*.
- 49) 例えば, P. O. Neill, C. Doland, A. Ignatiev : *Appl. Opt.*, **16** (1977), 2822.
- 50) R. N. Schmidt, K. C. Park : *Appl. Opt.*, **4** (1965), 917 / R. E. Peterson, J. R. Lamsey : *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975), 471.
- 51) A. B. Meinel, D. B. Mckenny, B. T. Beauchamp : *Tech Report NSF-RANN/SE/GE-41895*, (1975).
- 52) S. Tanemura, M. Sando, T. Noguchi : *The Abstract of Colloque Int. Oxyded Refractaires pour Filieres Enegetique de Heute Temp., Oddeillo (France), 1977, (paper No A 8)*.
- 53) J. M. Schreyer, C. R. Schmitt, R. A. Hays, D. Farwell : *Solar Energy*, **25** (1980), 179.
- 54) G. L. Harding : *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** (1976), 1070 / G. L. Harding, I. Ritchie : *Proc. Int. Conf. ISES, 1978, New Delhi, Pegamon, N. Y., (1978), Vol 2*, p 845.
- 55) J. C. C. Fan, S. A. Spura : *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977), 511.
- 56) H. G. Craighead, R. A. Buhrmann : *ibid.*, **31** (1977), 423.
- 57) H. G. Craighead, R. Bartynski, R. A. Buhrman, L. Wojcik, A. J. Sievers : *Solar Energy Materials*, **1**(1979), 105.
- 58) J. J. Cuomo, J. F. Ziegler, J. M. Woodall : *Appl. Phys. Lett.*, **26** (1975), 557.
- 59) R. W. Griffith : *Proc. Join Metting of ISES US & Canada section, 1976, Winnipeg, Vol. 6, (1976), p 205*.
- 60) D. E. Ackley, J. Tauc : *Appl. Opt.*, **16** (1977), 2806.
- 61) 値については, R. B. Pettit, R. R. Sowell : *Sandia Lab. Report(SAND 75-5066)*, NTIS, Virginia, (1975).
- 62) Appeared in A. J. Sievers : *Topics in Applied Physics Vol 31, Springer, Berlin, (1979), Ch. 3* (p95-97).

