

Schlussbericht 2006, Dezember 2006

Materialien für nachhaltige Technologien in der Energieumwandlung und Energieeinsparung

Development of nanostructured materials for solar technology: Colored cover glazings for thermal solar collectors

Autor	P. Oelhafen
beauftragte Institution	Institut für Physik der Universität Basel
Adresse	Klingelbergstrasse 82, CH-4056 Basel
Telefon, E-mail, Internetadresse	061-267 37 13, peter.oelhafen@unibas.ch http://www.unibas.ch/phys-esca/
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	100549
Dauer des Projekts (von – bis)	1. Oktober 2003 – 30. September 2006

Zusammenfassung des Projekts

Thermische Sonnenkollektoren kommen häufig aus ästhetischen Gründen nicht zum Einsatz, da die dunkel-grau-schwarzen Kollektoroberflächen aus architektonischer Sicht sehr unattraktiv sind. Um dieses Argument bei zukünftigen Gebäudeplanungen zu entkräften, wurden im vorliegenden Projekt farbige Abdeckgläser für thermische Sonnenkollektoren entwickelt, die den jeweiligen gestalterischen Vorstellungen angepasst werden können.

Die physikalische Herausforderung des Projekts lag dabei in der Herstellung einer optischen Beschichtung, die den Wirkungsgrad des Kollektors nur unwesentlich verschlechtert. Es wurden deshalb schmalbandige Interferenz-Reflexionsfilter entwickelt, die eine gewünschte Farbe aufweisen und die solare Transmission des Deckglases um nur wenige Prozente (z.B. weniger als 1 bis 2%) reduzieren.

Im Verlauf des Projekts wurden materialwissenschaftliche Fragestellungen bearbeitet, die über dieses Projekt hinaus zur Anwendung kommen werden, wie z.B. die Herstellung von MgF_2 Schichten mit Hilfe des produktionstechnisch wichtigen Verfahrens des Magnetron Sputterns sowie die Herstellung und Charakterisierung von ternären Oxiden wie $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\text{Ti}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$). Die ternären Oxide sind deshalb von Bedeutung, weil sich damit der optische Brechungsindex zwischen demjenigen des TiO_2 (≈ 2.3) und denjenigen von SiO_2 bzw. Al_2O_3 (≈ 1.5) kontinuierlich variieren lässt.

Eine sehr erfreuliche Nachricht hat uns in diesen Tagen erreicht: die Firma Glas Trösch beabsichtigt demnächst, erste farbige Deckgläser basierend auf unseren Untersuchungen, im Format 3 m x 1.90 m, herzustellen. Damit dürften in absehbarer Zeit erste Prototypen von Sonnenkollektoren mit den neuen Abdeckgläsern zur Verfügung stehen.

Das vorliegende Projekt wurde in enger Zusammenarbeit mit Dr. A. Schüler (LESO-EPFL) realisiert.

Inhalt

1. Herstellung und Charakterisierung ternärer Oxide $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\text{Ti}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_y$ sowie von Mehrfachschichten mit ternären Oxide	2
2. Mehrfachschichtsysteme	2
Wissenschaftliche Zusammenarbeit	4
Publikationen	4

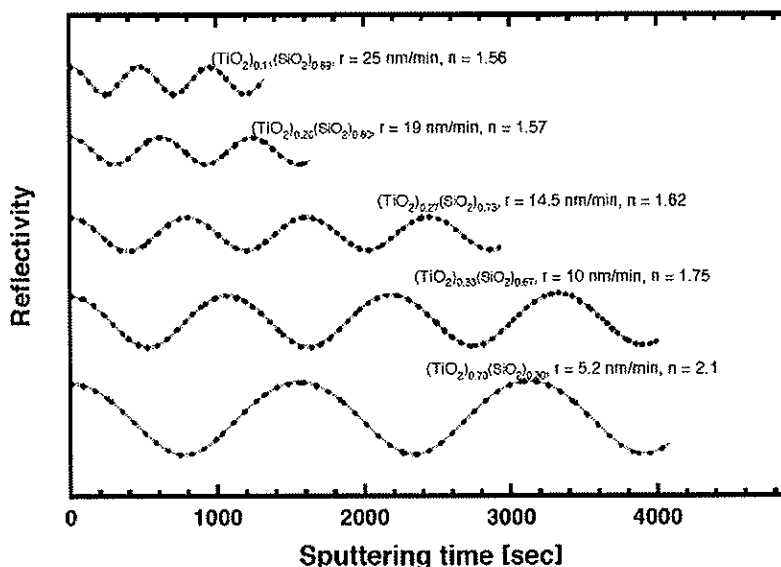
1. Herstellung und Charakterisierung ternärer Oxide $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\text{Ti}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_y$

Der optische Brechungsindex n von SiO_2 bzw. Al_2O_3 liegt bei 1.5, derjenige des TiO_2 bei 2.3. Bei der Konstruktion von optischen Mehrschichtsystemen ist es oft wünschenswert Materialien zur Verfügung zu haben, die mit gängigen Technologien leicht herstellbar sind und im Brechungsindex zwischen SiO_2 und TiO_2 liegen.

Es wurde von anderen Autoren bereits früher gezeigt, dass ternäre Ti-Si-O Oxide durch Sputtern hergestellt werden können. In den Arbeiten von P.H. Giauque et al.[1] wurde durch reaktives Sputtern eines Ti_3Si Targets in einem Argon-Sauerstoff Gasgemisch gezeigt, dass das entstehende Oxid amorph ist. Die amorphe Struktur dieser gesputterten Schichten kann in vielen Fällen für den Einsatz in optischen Schichtpaketen von Vorteil sein: in diesen Schichten existieren keine Korngrenzen und Diffusionskanäle entlang allenfalls säulenartiger Kristalliten und können deshalb sehr kompakt und 'dicht' hergestellt werden.

Wir haben eine Serie von Proben der ternären Oxide $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ und $\text{Ti}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_y$ durch reaktives Magnetronsputtern hergestellt, bezüglich der Zusammensetzung mit Photoelektronenspektroskopie XPS charakterisiert und die optischen Eigenschaften gemessen.

Unsere Plasmakammer zur Herstellung von optischen Schichten erlaubt uns über Echtzeit-Reflexionsmessungen während der Abscheidung die Bestimmung der Abscheideraten und die optischen Konstanten n und k . In Figur 1 sind als Beispiel einige Messkurven der Reflexionsmessungen am ternären Oxid $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ wiedergegeben.



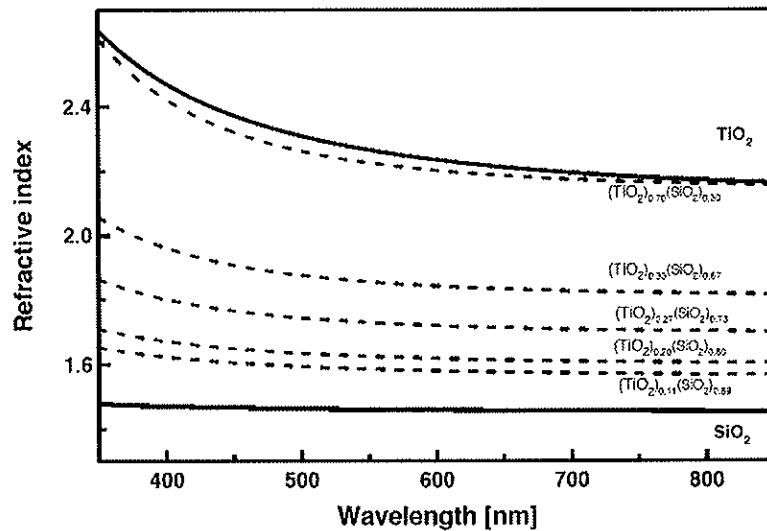
Figur 1: Optische Reflexion gemessen bei 532 nm während der Abscheidung der $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ Schichten. Die punktierten und durchgezogenen Kurven stellen die Messdaten und die angepassten Modellfunktionen dar. Die Brechungsindizes n sind bei den entsprechenden Zusammensetzungen der Proben angegeben. (J. Boudaden)

Die Struktur der Schichten wird z.Zt. durch Röntgenbeugung untersucht. Wir gehen aber davon aus, dass die meisten Proben (abhängig von der Zusammensetzung) amorph sind.

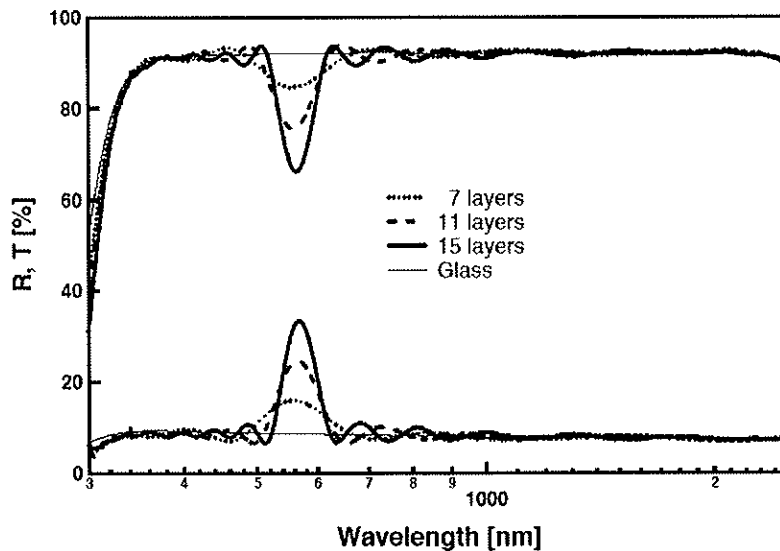
Figur 2 zeigt die optischen Konstanten, bestimmt mit spektroskopischer Ellipsometrie von den ternären $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$ Schichten.

2. Mehrfachschichtsysteme

Mit Hilfe dieser ternären Oxide haben wir Mehrschichtsysteme hergestellt, wie wir sie für unsere Zielanwendung als farbige Deckgläser für thermische Sonnenkollektoren anwenden wollen. Beispiele dafür sind in Figur 3 für $\text{Ti}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y/\text{SiO}_2$ Mehrschichtsysteme gezeigt, die im Bereich des sichtbaren Spektrums Reflexionsmaxima bzw. Transmissionsminima aufweisen. Die Eckdaten dieser Mehrschichtsysteme sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.



Figur 2: Brechungsindex n , bestimmt mit spektroskopischer Ellipsometrie von den ternären $Ti_xSi_{(1-x)}O_y$ Schichten. (J. Boudaden)



Figur 3: Optische hemisphärische Reflexion und Transmission von Mehrschichtsystemen mit 7, 11 und 15 Einzelschichten bestehend aus SiO_2 und $Ti_xSi_{(1-x)}O_y$. Die Eckdaten dieser Schichtsysteme sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. (J. Boudaden)

Die Tabelle 1 umfasst 2 Gruppen von Mehrschichtsystemen. Die erste Gruppe enthält Systeme, die aus 7, 11 und 15 Einzelschichten von SiO_2 und $Ti_xSi_{(1-x)}O_y$ (mit $n = 1.7$) bestehen. Die zweite Gruppe enthält Systeme, die aus 11, 15 und 19 Einzelschichten von SiO_2 und $Ti_xSi_{(1-x)}O_y$ (mit $n = 1.57$) bestehen. Zu beachten ist die äusserst geringe Reduktion der solaren Transmission T_{sol} gegenüber dem Wert der unbeschichteten Glasplatte. Im Fall der 19 Teilschichten umfassenden Beschichtung wird T_{sol} gegenüber der unbeschichteten Glasplatte nur gerade um rund 1% reduziert. Die Reflexion des sichtbaren Lichts R_{vis} beträgt jedoch 14.15%.

In der Tabelle 1 sind ferner die Wellenlänge des reflektierten Lichts ('peak position'), die Breite des Maximums des reflektierten Lichts in nm ('FWHM') sowie die Farbkoordinaten des reflektierten Lichts im CIE Lab Farbsystem angegeben. Durch geeignete Wahl der Schichtdicken kann die gewünschte Farbe aus den Spektralfarben beliebig ausgewählt werden.

n (TiO ₂ +SiO ₂)= 1.7 at 532 nm							
nb. layer	T _{sol} (%)	R _{vis} (%)	Peak position	FWHM (nm)	L	a	b
7 L	90.79	13.91	559	122	44.12	-9.48	17.43
11 L	90.04	17.53	563	78	48.95	-10.40	23.73
15 L	89.24	20.19	567	63	52.09	-9.57	28.25
n (TiO ₂ +SiO ₂)= 1.57 at 532 nm							
nb. layer	T _{sol} (%)	R _{vis} (%)	Peak position	FWHM (nm)	L	a	b
11 L	91.43	11.80	567	78	40.91	-4.27	10.95
15 L	91.35	12.35	568	60	41.79	-4.02	12.30
19 L	90.98	14.15	558	47	44.47	-13.66	16.28
Glass	91.89	1.03	---	---	221.87	-0.89	-3.87

Tabelle 1: Eckdaten von zwei verschiedenen Gruppen von Mehrschichtsystemen (siehe Erklärung im Text). (J. Boudaden)

Referenzen

[1] *Thermal stability of amorphous Ti₃Si₄O₈ thin films*, P.H. Giauque, H.B. Cherry, and M.-A. Nicolet, *Microelectronic Engineering* 55 (2001) 183–188

Wissenschaftlich Zusammenarbeit

A. Schüler, C. Roecker, E. De Chambrier, J. - L. Scartezzini

Laboratoire d'Energie Solaire et de Physique du Bâtiment LESO-PB, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Bâtiment LE, CH-1015 Lausanne, Switzerland

V. Spassov

Section Micro and Nanomaterials, CSEM SA, Jaquet-Droz 1, 2007 Neuchâtel, Switzerland

F. Zwick

Glas Trösch, Bützberg, Switzerland

Publikationen

1. *Thin film multilayer design types for colored glazed thermal solar collectors*, Schüler, A., Boudaden, J., Oelhafen, P., De Chambrier, E., Roecker, C., Scartezzini, J.-L., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89, **2005**, 219-31
2. *Multilayered Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂ coatings for glazed colored solar thermal collectors*, Boudaden, J., Oelhafen, P., Schüler, A., Roecker, C., Scartezzini, J.-L., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89, **2005**, 209-18
3. *Potential of quarterwave interference stacks for colored thermal solar collectors*, Schüler, A., Roecker, C., Boudaden, J., Oelhafen, P., Scartezzini, J.-L., *Solar Energy*, 79, **2005**, 122-30
4. *On the feasibility of colored glazed thermal solar collectors based on thin film interference filters*, Schüler, A., Roecker, C., Scartezzini, J.-L., Boudaden, J., Videnovic, I.R., Ho, R.S.-C., Oelhafen, P., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 84, **2004**, 241-54
5. *Towards coloured glazed thermal solar collectors*, Boudaden, J., Ho, R.S.-C., Oelhafen, P., Schüler, A., Roecker, C., Scartezzini, J.-L., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 84, **2004**, 225-39