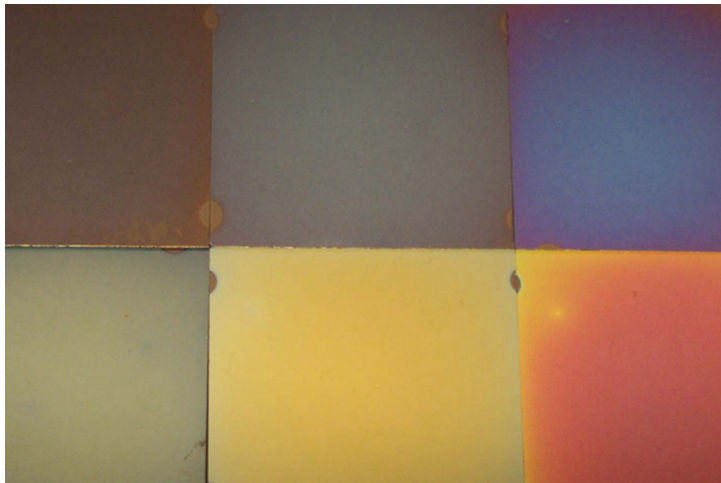


# Jahresbericht 2002 z. Hd. des Bundesamtes für Energie

**Autor:** Dr. Andreas Schüler  
**e-mail:** [andreas.schueler@epfl.ch](mailto:andreas.schueler@epfl.ch)  
**Institut:** Laboratoire d'Énergie Solaire et de Physique du Bâtiment (LESO-PB)  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)  
**URL:** <http://lesowww.epfl.ch>

**Titel des Projektes:** **Farbige Sonnenkollektoren**



## **Zusammenfassung:**

Die Gebäudeintegration von thermischen Sonnenkollektoren ist durch deren dunkle Farbe eingeschränkt. Wünschenswert wäre eine gewisse Freiheit der Farbwahl, ohne dass der Wirkungsgrad des Sonnenkollektors allzu stark leidet. In diesem Projekt soll das Potential, die theoretische und die praktische Realisierbarkeit farbiger verglasteter Sonnenkollektoren untersucht werden. Hierzu definieren wir eine Kennzahl  $M$  als das Verhältnis der relativen Luminosität  $A$  und des solaren Energieverlustes durch Reflektion  $R_{sol}$ . Es stellt sich für diese Zahl die prinzipielle Obergrenze  $M \leq 6$  heraus. Dieser Faktor 6 bedeutet, dass im Idealfall z. B. für 12 % relative Luminosität nur 2 % der Solarenergie verloren gehen. Um den gewünschten Effekt einer farbigen Reflektion zu erzielen, bieten sich Interferenzfarben dünner Filme auf dem Deckglas an. Zahlreiche Simulationsrechnungen mehrlagiger Interferenzfilter wurden durchgeführt. Schon für einfache Systeme zeigt sich komplexes Verhalten. Die Herausforderung besteht in einer geschickten Wahl der Materialien, der Anzahl der Schichten, und ihrer Dicken. Für die praktische Umsetzung bieten sich zwei Beschichtungsmethoden an, das SolGel Tauchzieh Verfahren oder der Magnetron Sputtering Prozess, jeweils mit spezifischen Vor- und Nachteilen. Für beide Techniken wurden erste Versuche durchgeführt. Beim SolGel Tauchzieh Verfahren wurde die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit überprüft. Sie folgt mit guter Übereinstimmung der Landau-Levich Gleichung mit einem Exponenten der Ziehgeschwindigkeit von  $2/3$ . Mit Magnetron Sputtering konnte eine Serie farbiger Gläser mit solarer Transmission  $\geq 82$  % hergestellt werden. Verglichen mit der solaren Transmission eines unbeschichteten Glases ( $\approx 92$  %) halten sich hier also die Verluste durch die Farbgebung in Grenzen.

## 1. Projektziele 2002

Die Entwicklung von thermischen Sonnenkollektoren hat bezüglich des Wirkungsgrades einen hohen Stand erreicht. Thermische Solarabsorber erreichen heutzutage hervorragende optische Kennzahlen (solare Absorption um 95%, thermische Emission um 5 %). Leider hat dies eine dunkle Farbe des Absorbers, und damit auch des ganzen Kollektors mit Deckglas, zur Folge. Dies begrenzt die Möglichkeiten, den Kollektor in ästhetisch ansprechender Weise in ein Gebäude zu integrieren. Architekten haben, was die Farbe eines thermischen Sonnenkollektors angeht, fast keine Wahlfreiheit. Die Flächen, die Sonnenkollektoren auf dem Dach oder an der Fassade eines Gebäudes einnehmen, sind jedoch nicht vernachlässigbar. Wünschenswert wäre eine gewisse Freiheit der Farbwahl, ohne dass der Wirkungsgrad des Sonnenkollektors allzu stark leidet. Da durch die Farbgebung auf jeden Fall ein gewisser, wenn auch kleiner Teil, der Energie verloren geht, wollen wir den Fall isolierter, verglaster Kollektoren betrachten. Hier ist es vorteilhaft, die farbliche Erscheinung auf das Deckglas zu bringen, da so der Absorber, dessen Struktur nicht immer formschön ist, versteckt wird. Sichtbar ist dann die äussere Hülle, das farbige Deckglas. Um den gewünschten Effekt, eine farbige Reflektion, zu erzielen, bieten sich die Interferenzfarben dünner Filme an.

Schwerpunkte des Projekts für 2002:

- a) Theoretisches Potential für optische Kennzahlen
- b) Simulationsrechnungen Interferenzfilter auf Glas
- c) Vorversuche SolGel Beschichtung
- d) Vorversuche „Magnetron Sputtering“ Beschichtung

## 2. Arbeiten und Ergebnisse 2002

### a) Theoretisches Potential für optische Kennzahlen

Grosse Bereiche des Sonnenspektrums sind für das menschliche Auge unsichtbar; der Bereich des sichtbaren Lichtes reicht von etwa 400 nm bis 800 nm. Das Sonnenspektrum AM1.5 und die photopische Empfindlichkeitskurve  $V(\lambda)$  des menschlichen Auges sind in Fig. 1 dargestellt. Ein farbiger Sonnenkollektor sollte möglichst viel Solarenergie absorbieren, aber dennoch eine Farbe reflektieren. Ein idealisiertes Spektrum ist in Fig. 1 eingetragen: Nur ein gewisses Frequenzband im sichtbaren Licht, hier dargestellt durch eine Rechteckfunktion, wird reflektiert - der gesamte Rest wird absorbiert. Wieviel Energie kostet die farbige Reflektion dieses Frequenzbandes?

Hierzu benötigen wir einige Definitionen:

Die relative Luminosität  $A$  gibt an, wie hell eine Oberfläche dem menschlichen Auge erscheint. Sie beträgt 100% für eine weisse Oberfläche oder für einen perfekten Spiegel.

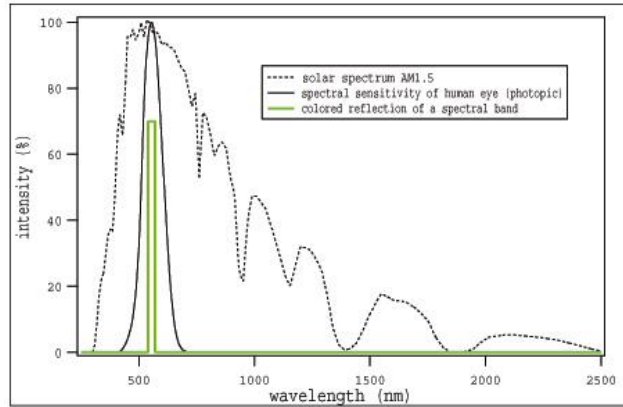


Fig. 1: Sonnenspektrum AM1.5 (gepunktet), photopische Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges (durchgezogen, schwarz), und farbige Reflexion eines schmalen Frequenzbandes (durchgezogen, grün)

Für eine diffuse reflektierende Lambertsche Oberfläche, oder für eine spiegelnd reflektierende Oberfläche, gilt:

$$A = \frac{\int R(\lambda) \cdot D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda},$$

mit

$\lambda$ : Wellenlänge

$R(\lambda)$ : hemisphärische Reflektivität, und

$D_{65}(\lambda)$ : CIE Standard - Tageslicht  $D_{65}$

Die solare Reflektivität  $R_{sol}$  beschreibt den Anteil der Solarenergie, der verloren geht:

$$R_{sol} = \frac{\int R(\lambda) \cdot I_{sol}(\lambda) d\lambda}{\int I_{sol}(\lambda) d\lambda},$$

mit

$I_{sol}(\lambda)$ : Solarspektrum AM1.5

Als „figure of merit“  $M$  definieren wir das Verhältnis von  $A/R_{sol}$ . Diese Zahl ist ein Mass, wie viel Helligkeit pro Energie erreicht wird. Für ein schmales spektrales Band der Wellenlänge  $\lambda_0$  ergab sich:

$$M := \frac{A}{R_{sol}} = \frac{D_{65}(\lambda_0) \cdot V(\lambda_0)}{I_{sol}(\lambda_0)} \cdot \frac{\int I_{sol}(\lambda) d\lambda}{\int D_{65}(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von der Intensität des spektralen Bandes und hängt nur von seiner Wellenlänge  $\lambda_0$  ab! Die resultierende Kurve ist in Fig.2 dargestellt. Wie erwartet, ähnelt die Form der Kurve  $M(\lambda_0)$  der Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges, mit einem Maximum um 550 nm. Hier erreicht  $M$  den Wert 6. Was bedeutet dieser Faktor 6? Für 12 % relative Luminosität, welches für eine Farbe schon viel ist (100% entspricht ja der Farbe Weiss), gehen nur 2 % der Sonnenenergie verloren! Dieser Faktor 6 ist gleichzeitig die prinzipielle Obergrenze für die Kennzahl  $M$ , in allen anderen denkbaren Fällen beliebiger Reflektionsspektra ist  $M \leq 6$ .

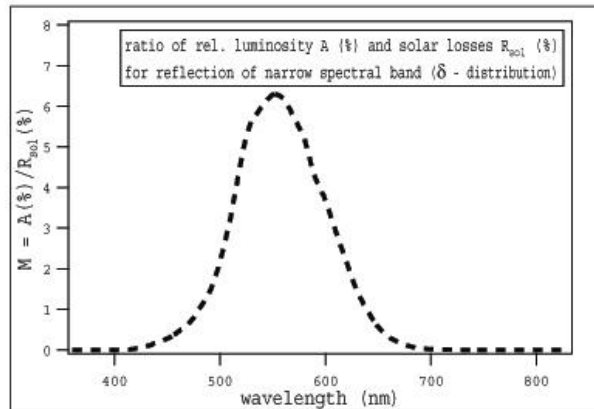


Fig.2: „Figure of merit“  $M$  für den Fall der Reflexion eines schmalen spektralen Bandes. Bei der Wellenlänge 550 nm wird das Maximum  $M = 6$  erreicht. Dies ist gleichzeitig die prinzipielle Obergrenze für alle denkbaren Reflektionsspektren.

### b) Simulationsrechnungen Interferenzfilter auf Glas

Reflektion und Transmission an glatten Grenzflächen zweier Media lassen sich mit den Fresnel-Koeffizienten berechnen. Im Gegensatz zum oft rauen Metallblech des Absorbers, ist das Deckglas eines Kollektors gewöhnlich hinreichend glatt. In Mehrschichten („multilayers“) auf Glas ergeben sich vielfache Reflexionen zwischen den verschiedenen Grenzflächen. Solche komplizierte Systeme lassen sich mit der Methode der charakteristischen Matrizen berechnen. Dabei wird jede Einzelschicht durch eine Matrix dargestellt, und der gesamte Schichtstapel durch das Produkt dieser. Moderne Mikroprozessoren erlauben die Simulation mit hoher Geschwindigkeit. Entsprechende Software wurde installiert und getestet. Für eine grosse Anzahl von Materialkombinationen und Schichtdicken wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Zur Illustration wollen wir ein Beispiel herausgreifen. Als Modell wurde eine zweilagige Beschichtung auf Glas ( $n = 1.52$ ) angenommen. Die erste Lage besteht aus Titandioxid ( $n = 2.2$ ) variabler Dicke  $t_{2.2}$ , die obere Lage besteht aus 140 nm Siliziumdioxid ( $n = 1.46$ ). Berechnet wurde die Reflexion bei normalem Einfall. Durch Variation der Schichtdicke  $t_{2.2}$  des Titanoxids in Schritten von 10 nm ergibt sich die Kurvenschar in Fig.3. Besonders günstige Eigenschaften zeigt dabei das Spektrum für  $t_{2.2} = 30$  nm. Ein deutlicher Reflektionspeak ergibt eine blaue Farbe, und für Wellenlängen um 600 nm kann sogar Anti-Reflektion erreicht werden. Für jedes dieser Spektren können nun die CIE Farbkoordinaten bestimmt werden. Fig. 4a) zeigt die x,y Farbebene, in der alle existierenden Farben dargestellt sind. Die Farborte für die Kurvenschar aus Fig. 3 beschreiben eine Trajektorie im x,y Raum (Fig. 4b), die durch die Schichtdicke  $t_{2.2}$  parametrisiert ist. Punkt A entspricht einer Schichtdicke von 0 nm. Punkt B gehört zum oben beschriebenen Spektrum für die Dicke 30 nm. Erwartungsgemäss befindet sich Punkt B im blauvioletten Bereich (vgl. mit Fig. 4a)). Die Punkte C, D, E bezeichnen Orte hoher Farbsättigung (gelb, blauviolett und grün). Fig. 4b) illustriert anschaulich die Komplexität des Problems: Selbst für ein einfaches System mit nur zwei Schichten und bei Variation nur eines Parameters (Schichtdicke Titandioxid  $t_{2.2}$ ) ergibt sich eine hochkomplizierte Trajektorie.

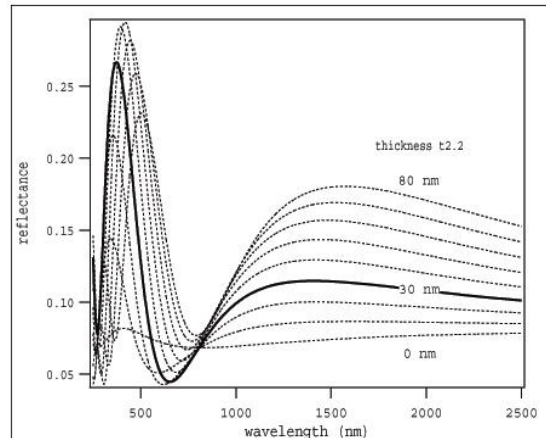


Fig.3: Simulierte Reflektionspektren für eine zweilagige Beschichtung auf Glas (normaler Einfall). Die erste Lage besteht aus  $\text{TiO}_2$ , die obere aus  $\text{SiO}_2$ . Variiert wurde die Schichtdicke  $t_{2.2}$  des Titandioxids.

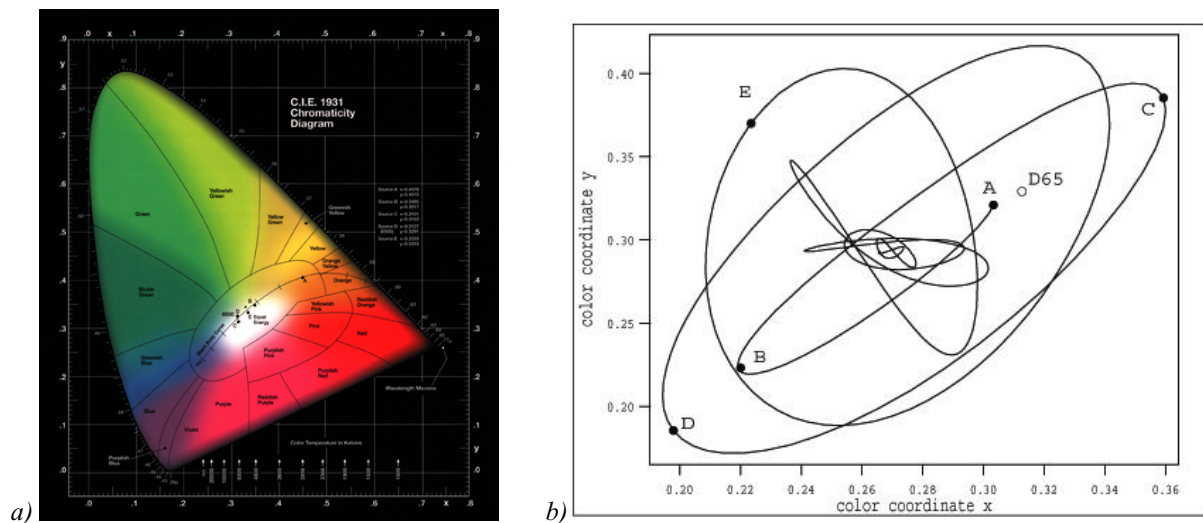


Fig.4: a) CIE Farbebene der Koordinaten  $x,y$ . Alle existierenden Farben sind in dieser Ebene angeordnet.  
 b) Trajektorie im  $x,y$  Raum für die Kurvenschar aus Fig. 3. Jedes Reflektionsspektrum ergibt einen Punkt im  $x,y$  Raum. Kurvenparameter ist die Schichtdicke  $t_{2.2}$  des Titanoxids. Punkt A entspricht einer Dicke von 0 nm, Punkt B einer Dicke von 30 nm. Die Punkte C, D, E bezeichnen Orte hoher Farbsättigung (gelb, blauviolett und grün).

### c) Vorversuche SolGel Beschichtung

Beim SolGel Tauchzieh Verfahren wird das zu beschichtende Teil in eine Lösung eingetaucht und anschliessend gleichmässig langsam wieder herausgezogen. Dabei bildet sich auf der Oberfläche ein dünner Film eines trockenen Gels (ein sogenanntes „Xerogel“). In einem Ofen wird dann das Xerogel zu einem Oxid umgewandelt. Für diesen Prozess ist kein Vakuum erforderlich, eine Erleichterung, die diesen Prozess für grossflächige Anwendungen interessant macht. Da im Bereich SolGel noch keine Erfahrungen am Institut vorhanden waren, wurden Grundkenntnisse in einem Seminar erarbeitet, und der Kontakt zu einem in der SolGel Technik führenden Institut hergestellt (Institut für Neue Materialien INM, Saarbrücken, D). Ein früher für anderweitige Experimente benutzter Apparat wurde zu einer SolGel Tauchzieh Anlage umgerüstet, und erste Beschichtungen konnten hergestellt werden. Aus einer TIOT-haltigen Lösung (TIOT: Tetraisopropylorthotitanat) wurden

Schichten gezogen und anschliessend zu  $\text{TiO}_2$  gebrannt. Die Schichtdicke lässt sich durch optische Spektrometrie ermitteln. Sie lässt sich über die Ziehgeschwindigkeit einstellen (Fig.5). Dabei folgt sie mit guter Übereinstimmung der Landau-Levich Gleichung, die einen Geschwindigkeitsexponenten von  $2/3$  vorhersagt.

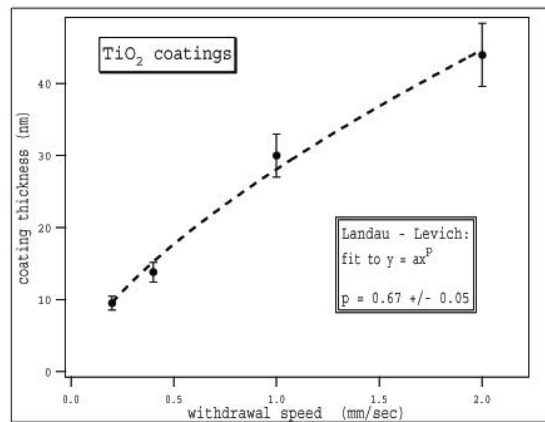


Fig.5: Dicke von SolGel Titandioxidschichten in Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit. An die Datenpunkte wurde ein Exponentialgesetz angefitet. Für den Exponenten ergibt sich in Übereinstimmung mit der Landau-Levich Gleichung der Wert  $2/3$ .

Auch Siliziumdioxidschichten konnten bereits hergestellt werden. Dabei wurde eine TEOS-haltige Lösung verwandt (TEOS: Tetraethoxysilan). In einem Vorversuch gelang es, die beiden Materialien in einer zweilagigen Beschichtung miteinander zu kombinieren. Die Probengrösse betrug bisher allerdings nur wenige  $\text{cm}^2$ , und die Qualität ist noch nicht zufriedenstellend (zu viele Defekte durch Staubpartikel).

### c) Vorversuche „Magnetron Sputtering“ Beschichtung

Experimente zum Magnetron Sputtering konnten in direkter Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Peter Oelhafen, Universität Basel, durchgeführt werden. Dieses Beschichtungsverfahren findet in einer Vakuumkammer statt, in der unter verdünnter Gasatmosphäre ein Plasma gezündet wird. Abgeschieden wurden dünne Filme von  $\text{TiO}_{2-x}$ ,  $\text{SiO}_2$ , und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Verwandt wurden die Prozessgase Sauerstoff und Argon, und entsprechende Targets aus Titan, Silizium und Aluminium. *In-situ* Photoelektronenspektroskopie gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung und die elektronischen Eigenschaften der abgeschiedenen Filme. Auf diese Weise können die Prozessparameter entsprechend der gewünschten Stöchiometrie eingestellt werden. Mit einer Reihe optischer Experimente können die optischen Konstanten Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  indirekt gemessen werden. Es stehen Echtzeit-Laser-Reflektometrie, Spektrophotometrie und spektroskopische Ellipsometrie zur Verfügung. Dabei müssen die theoretischen Formeln an die gemessenen Daten angefitet werden. Um einen theoretisch geplanten Schichtstapel zu realisieren, müssen die Brechungsindizes und Abscheideraten zunächst für die Einzelschichten bestimmt werden. Weiterhin soll in unserem Fall die Absorption vermieden werden ( $k = 0$ ). Wenn die Brechungsindizes mit den Zielvorstellungen übereinstimmen und die Abscheideraten bekannt sind, kann der Mehrfach-Schichtstapel hergestellt werden. Ein elektronenmikroskopisches Bild einer fünfteiligen Mehrfachschicht aus Aluminiumoxid und Siliziumoxid ist in Fig. 6a) gezeigt. An den verschiedenen Grautönen sind deutlich das Siliziumsubstrat (weiss), die Aluminiumoxidschichten (hellgrau) und die Siliziumoxidschichten (dunkelgrau) zu erkennen.

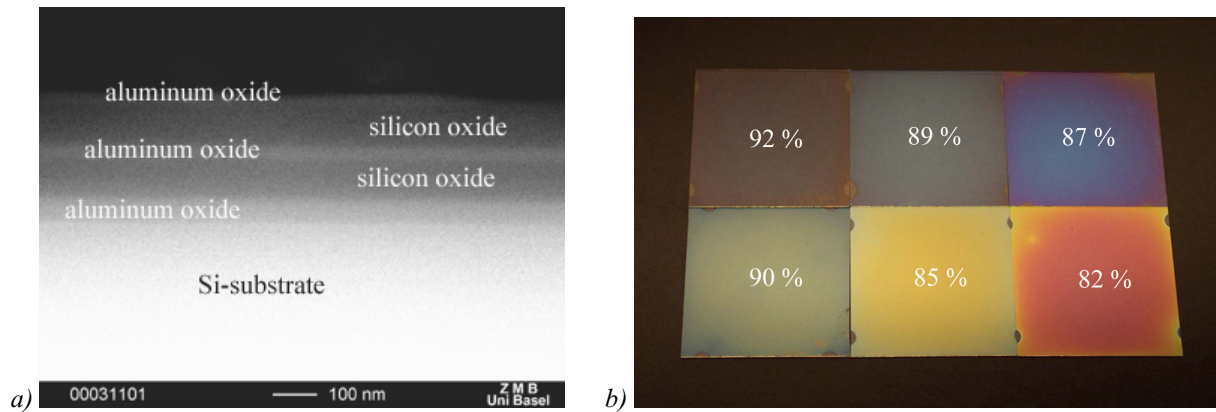


Fig.6: a) Elektronenmikroskopie einer fünflagigen Mehrfachschicht aus Aluminiumoxid und Siliziumoxid.  
 b) Glassubstrate beschichtet mit Mehrlagenschichten aus Titanoxid und Siliziumoxid. Die weissen Zahlen geben die solare Transmission an (solare Transmission eines unbeschichteten Glases:  $\approx 92\%$ ). Trotz der relativ hohen Transmissionswerte erscheinen die Reflektionsfarben beeindruckend kräftig!

Farbige Mehrfachschichten aus Titandioxid und Siliziumdioxid sind in Fig. 6b) abgebildet. Trotz der kräftigen Reflektionsfarben sind die Werte für die solare Transmission erstaunlich hoch (für alle Proben  $\geq 82\%$ ). Der Verlust relativ zu einem unbeschichteten Glas (solare Transmission  $92\%$ ) beträgt also höchstens 10 Prozentpunkte. Der energetische Preis für die Farberscheinung ist also nicht sehr hoch. Man müsste den farbigen Kollektor nur etwas grösser dimensionieren als einen schwarzen gleicher Leistung.

### 3. Kollaborationen

#### National:

Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe Prof. P. Oelhafen, Universität Basel

#### International:

Teilnahme am OTTI – Technikseminar über SolGel Beschichtung (Regensburg, D)

Besuch des Instituts für Neue Materialien INM, Saarbrücken (D)

### 4. Transfers

Es haben noch keine Transfers stattgefunden.

### 5. Perspektiven

#### Theorie:

- Wechselbeziehung Experiment  $\Leftrightarrow$  Theorie:

I. Bestimmung realer optischer Konstanten (Optimierung der Entwürfe für Mehrfachschichten)

II. Bestimmung von Schichtdicken (Prozesskontrolle)

- Globale Suche nach guten Kombinationen von Materialien und Schichtdicken

## **SolGel:**

- Synthese von Mischoxiden
- Entwicklung einer Tauchzieh - Apparatur
- Vermeidung von Staub: sauberes Labor, Kapelle unter laminarer Strömung, Staubfilter
- Upgrade des Spektrometers am LESO - PB
- Herstellung der theoretisch entworfenen Mehrfachsichten
- Aushärtung der Filme durch UV - Licht
- Upscaling zu grösseren Formaten (A5/A4)
- Pilotproduktion durch INM

## **Magnetron Sputtering:**

- Stabilisierung der Abscheidung
- Herstellung der theoretisch entworfenen Mehrfachsichten
- Synthese von Nanokomposit-Mischoxiden
- Entwicklung einer neuen Methode zur n & k Bestimmung (Kombination von Laser-Reflektometrie und Ellipsometrie)
- Wechselwirkung mit Industrie (Prototypbeschichtung)

## **6. Literatur**

1. H. Angus Macleod "Thin-Film Optical Filters", 3<sup>rd</sup> Ed., Institute of Physics Publishing, Bristol, ISBN 0-7503-0688-2 (2001) (2<sup>nd</sup> Ed. with Adam Hilger Ltd, Bristol, ISBN 0-85274-784-5 (1986))
2. Alfred Thelen "Design of Optical Interference Coatings", McGraw-Hill, New York, ISBN 0-0-063786-5 (1989)
3. Alfred Thelen "Design of Multilayer Interference Filters", in "Physics of Thin Films", ed. by Georg Hass and Rudolf E. Thun, Academic Press, New York, Vol. 5, p. 47 (1969)
4. Oliver S. Heavens "Optical Properties of Thin Solid Films", Butterworths, London (1955)
5. Kurt Nassau "The Physics and Chemistry of Color – The Fifteen Causes of Color", John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-86776-4 (1983)
6. Robert Sève "Physique de la couleur – de l'apparence colorée à la technique colorimétrique", Masson, Paris, ISBN 2-225-85119-0 (1996)
7. Andreas Schüler "Nanocomposite and nanocrystalline thin films for solar energy applications - deposition and physical characterization - ", Inauguraldissertation Universität Basel (2000)
8. A. Schüler, C. Ellenberger, P. Oelhafen, C. Haug, R. Brenn "Optical properties of titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti) ", J. Appl. Phys. **87**, 4285 (2000)
9. A. Schüler, J. Geng, P. Oelhafen, S. Brunold, P. Gantenbein, U. Frei "Application of titanium containing amorphous hydrogenated carbon films (a-C:H/Ti) as optical selective absorber coatings", Sol. Energy Mater. And Sol. Cells **60**, 295 (2000)
10. A. Schüler, I. R. Videnovic, P. Oelhafen, S. Brunold, "Titanium-containing amorphous hydrogenated silicon carbon films (a-Si:C:H/Ti) for durable solar absorber coatings", Sol. Energy Mater. And Sol. Cells **69**, 271 (2001)