
Technologie Transfer im Bereich der thermischen Sonnenenergienutzung

Plasmadeposition und Charakterisierung von solar selektiven Schichten - Umsetzung von Forschungsergebnissen - Technologie Transfer - Industrielle Herstellung von Solarabsorbern

P. Gantenbein und S. Brunold¹, Solartechnik Prüfung Forschung SPF-ITR / Ing.-Schule Rapperswil, Oberseestr. 10, CH-8640 Rapperswil

Erneuerbare Energien werden in Zukunft zur Deckung des Energiebedarfs in Haushalt und Industrie vermehrt eingesetzt. Die Sonnenenergie, als eine Form dieser Energien, ist zur Aufheizung von Wärmeträgermedien in Sonnenkollektoren nutzbar. Mittels dem Wärmeträger kann die Energie zum Verbraucher transportiert werden. Im thermischen Sonnenkollektor ist der Solarabsorber das Herzstück, welches die Leistungsfähigkeit eines solaren Energiesystems massgeblich bestimmt.

In einem Rahmen des Projektes² Absorber 2000 wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physik der Universität Basel ein solar selektiver Film zur Beschichtung von Solarabsorbern entwickelt. Dabei war ein Hauptziel die Entwicklung eines neuen Verfahrens als Ersatz für bereits angewandte galvanische Prozesse. Dies führte zur Anwendung plasmagestützter Methoden für die Abscheidung dieser solar selektiven dünnen Filme.

Das entwickelte Plasmaverfahren ist europaweit patentiert und die Hochskalierung des Laborprozesses wird von der Solartechnik Prüfung Forschung SPF durchgeführt.

Die SPF am Technikum Rapperswil wirkt als Technologie Transfer Abteilung im Bereich Nutzung der Sonnenenergie und führt zur Zeit die Übertragung des patentierten Know-hows bei der Herstellung von Solarabsorbern an die Firma IKARUS Solar³ durch.

Oberflächen zur Nutzung der Sonnenenergie in thermischen Sonnenkollektoren

Von der Sonne bestrahlte Materialien/Körper wärmen sich auf. Die dabei erreichbare Temperatur hängt von den spektralen Eigenschaften der Oberfläche dieser Materialien ab. Im spektralen Strahlungsbereich der Sonne absorbieren schwarze Oberflächen das Sonnenlicht besonders gut. Will man ein sofortiges Abstrahlen der absorbierten Energie verhindern, so muss im Wärme-Strahlungsbereich des Körpers die Oberfläche eine geringe Emission haben. Natürliche Materialien erfüllen diese kombinierten Anforderungen nur teilweise. Um einen leistungsfähigen thermischen Solarabsorber zu bauen, muss dieser daher mit einer solar selektiven Schicht versehen werden. Man kombiniert dazu Materialien, deren natürliche Eigenschaften den Anforderungen teilweise genügen und erreicht dann die gewünschten physikalischen Effekte. Im Fall des thermischen Solarabsorbers wird ein Infrarotspiegel aus Kupfer (Substrat) mit einem aus mehreren Lagen aufgebauten Antireflexfilm beschichtet. Diese Mehrfach-Antireflexschicht besteht aus einem sogenannten Cermet-Kompositmaterial (Ceramic - Metal) welches den Brechungsindex des Absorbersubstrates (Kupfer) dem der Luft anpasst.

Plasmaverfahren zur Herstellung funktioneller Oberflächen und Schichten

Solarabsorber werden seit einigen Jahren in nasschemischen Prozessen (galvanische Prozesse) hergestellt. Die Homogenität und die Qualität der Beschichtung weist Mängel auf. Ferner fallen in diesen Prozessen giftige Rückstände an, die einer geregelten Entsorgung zugeführt werden müssen. Zur Lösung dieser Probleme gibt es bereits erfolgreich laufende Projekte an der Abteilung Maschinenbau des ITR.

Um in der Herstellung von Solarabsorbern Produktionsrückstände nahezu vollständig zu vermeiden müssen neue Verfahren entwickelt und eingesetzt werden. Mit Plasmaprozessen (trockene physikalische/chemische Prozesse) lassen sich Oberflächen modifizieren sowie Schichten herstellen deren Eigenschaften sich den Anforderungen anpassen lassen. In diesen Trockenprozessen fallen nahezu keine Rückstände an. Die Herstellung von funktionellen Schichten mit plasmagestützten Methoden ist

¹ Die Autoren sind Wissenschaftliche Mitarbeiter bei SPF-ITR

² Die Arbeiten wurden vom Bundesamt für Energiewirtschaft finanziert.

³ IKARUS Solar, Fabrikstrasse 14, D-87437 Kempten.

aus der Halbleiterindustrie gut bekannt. Diese Methoden werden nun zunehmend mit Erfolg auch in anderen Technologiebereichen angewendet. Es lag daher nahe diese umweltfreundliche Herstellungstechnik auch bei der Deposition solar selektiver Schichten einzusetzen.

Entwicklung dünner solar selektiver Schichten

Viele physikalische Effekte wie Absorption und Emission treten an Grenz- und Oberflächen auf. Aus diesem Grunde muss nicht ein ganzes Bauteil sondern nur dessen Ober- oder Grenzflächen aus dem entsprechenden Material aufgebaut sein. Dies spart Ressourcen und öffnet ein grosses Feld zur Anwendung verschiedener Modifikationen. Entsprechende Schichten verleihen den Teilen die geforderten Eigenschaften. Die Materialwahl ist je nach technischer Anwendung vorgegeben oder aber ein neues Material muss gefunden bzw. synthetisiert werden. Zur Kontrolle der gestellten Anforderungen sind Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der produktelevanten Kenngrössen zu wählen. Eine hohe Absorption α_{sol} , eine geringe Emission ϵ_{th} und eine lange Standzeit t wird für Solarabsorber gefordert. Die Grössen α_{sol} und ϵ_{th} werden vor und nach einer beschleunigten Alterung mit optischen Messungen (Charakterisierungsmethode) bestimmt und daraus kann eine Abschätzung über die Lebensdauer eines Absorbers gemacht werden. Die Optik und die beschleunigte Alterung sind die Testverfahren mit denen der Solarabsorber optimiert wird.

Die optischen Eigenschaften eines Materials werden durch seine Struktur und chemische Zusammensetzung beeinflusst. Die Einstellung und die Kontrolle dieser Eigenschaften wird mit grundlegenden Charakterisierungsmethoden durchgeführt. Dazu dienen unter anderem die Rastermethoden Elektronenmikroskopie, Kraftmikroskopie oder Tunnelmikroskopie (SEM, AFM, STM) zur Untersuchung der Oberflächenstruktur; Röntgenbeugung (XRD - X-Ray Diffraction) wird zur Bestimmung der Schichtmorphologie (kristallin - amorph) eingesetzt und Photoelektronenspektroskopie (PES, XPS=Röntgen-PES, UPS=Ultraviolett-PES) wird zur Untersuchung der Elektronenstruktur des Materials angewendet. Diese Methoden werden auch in der Qualitätskontrolle des Solarabsorbers eingesetzt.

Kombinierte Ingenieur- und Materialwissenschaften

Die Leistungsfähigkeit eines Sonnenkollektors wird stark durch den Absorber beeinflusst. Um dessen Wärmeverluste durch Leitung, Konvektion und Wärmestrahlung zu reduzieren, ist neben der selektiven Beschichtung auch eine gestalterische konstruktive Optimierung durchzuführen. Weiter ist ein Absorber beim Einsatz harten Umweltbelastungen ausgesetzt. Um einen Solarabsorber alterungsbeständig zu machen sind verschiedene Effekte zu untersuchen, die richtigen Entscheide zu treffen und deren Umsetzung gezielt auszuführen. Zur Lösung dieser Aufgaben sind Ingenieur- und Materialwissenschaften kombiniert anzuwenden.

Das im Infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums sehr gut reflektierende Kupfer hat die unangenehme Eigenschaft, sich auch auf der beschichteten Seite des Absorbers Luft zu verschaffen. Genauer gesagt - Kupfer diffundiert an Grenzflächen sehr leicht in andere Materialien. Dieser Effekt tritt speziell stark beschleunigt bei erhöhter Temperatur auf. Dieser sehr unangenehme Alterungsmechanismus am Solarabsorber wird durch eine Diffusionsbarriere für Kupfer verhindert. Die als Kupferbarriere wirkende Schicht dient zusätzlich zur Verbesserung der Adhäsion der Gesamtschicht. Ein weiterer Degradationsmechanismus der Schicht selbst führt zu einer Deckschicht, die ebenfalls eine Doppelfunktion erfüllen muss. Zum einen hat sie die Aufgabe des Korrosionsschutzes der darunter liegenden Schichten und zum andern übernimmt dieser Film die Entspiegelung des Schichtsystems. Die solar selektive Schicht wird somit aus einem dreifach Schichtsystem aufgebaut deren Einzelschichten teilweise Doppelfunktionen übernehmen müssen (s. Kasten).

Den Prozess hochskalieren

Anwendungsorientierte Forschung zielt u. a. auf Produkte- und Verfahrensentwicklung oder auf Prozessrationalisierung ab. Die Vielzahl von veränderbaren Stellgrössen an Labor- und Experimentierapparaturen eröffnet Wege bei der Synthese von Materialien mit plasmagestützten Methoden, die bei der Umsetzung in industrielle Anlagen sehr kostspielig sein können. Auch bei der Herstellung von solar selektiven Schichten in einem Plasmaprozess ist die Parameterzahl sehr gross. Die Kenntnis über deren Einfluss auf die Schichtmorphologie und die Schichteigenschaften ist eine Hauptaufgabe in der Prozessentwicklung. In der Phase der technischen Umsetzung sind Versuche zur Hochskalierung notwendig. Ausgehend vom Laborverfahren werden dazu einzelne technologisch bzw. ökonomisch

misch interessante Wege zur Realisierung des Projektes ausprobiert. Der Prozess wird aus dem Labor heraus in eine Pilotapparatur transferiert. Bei der Dimensionierung einer industriellen Anlage werden die Resultate aus den Pilotversuchen herangezogen.

Technologie Transfer in die Industrie

Die Entwicklung neuer Produkte oder Verfahren erfordern einen Forschungsaufwand, der in der dargestellten Form sehr gut an Hochschulen durchgeführt werden kann. Der vom Staat geleistete finanzielle Vorschuss kann an die beteiligten Institute zurückfließen, wenn an interessierte Firmen durch Abschluss entsprechender Lizenzverträge das Know-hows übertragen wird. Dabei müssen vom Lizenzgeber Aufgaben übernommen werden, die den Lizenznehmer unterstützen und es ihm ermöglichen seine Ziele zu erreichen.

Der Technologie Transfer an die Firma IKARUS Solar bei der Herstellung von solar selektiven Absorbern in einem Plasmaprozess wird von der SPF durchgeführt. Dabei ist eine intensive Zusammenarbeit zwischen den zukünftigen Betreibern des Prozesses und den verantwortlichen der SPF notwendig. Das Herstellungsverfahren muss insbesondere dem Betriebsleiter der Firma IKARUS Solar sehr gut bekannt sein. Bei weiteren Anpassungen oder bei auftretenden Störungen im Prozess ist dadurch eine bessere Abstimmung zwischen den Betreibern und den Entwicklern des Verfahrens möglich.

Industrielle Herstellung von Solarabsorbern

Eine Plasmaanlage zur Beschichtung von Kupferbandrollen ist in Planung. Das Layout wurde an der SPF ausgearbeitet und in Zusammenarbeit mit einem Plasmaanlagenhersteller wird nun eine Apparatur gebaut, in der Kupferbänder mit dem Mehrschichtsystem beschichtet werden können. Wie beim Technologie Transfer ist auch hier eine intensive Zusammenarbeit zwischen Prozessentwicklung, Prozessbetreiber und Anlagenbauer wichtig. In der Planungsphase können Wünsche und Vorstellungen des Anlagenbetreibers frühzeitig einfließen.

Die Wahl des Produktionsstandortes ist durch die Partnerfirma IKARUS Solar im Land Brandenburg in der Nähe von Cottbus aus logistischen Gründen optimal getroffen worden. Die am zukünftigen Standort vorhandene Infrastruktur lässt sich mit baulichen Massnahmen auf die Bedürfnisse der Firma anpassen. Die industrielle Herstellung von Solarabsorbern schafft zudem Arbeitsplätze in der von Arbeitslosigkeit gebeutelten Region.

SPF als Kompetenzzentrum

Der Technologie Transfer bei der Absorberherstellung bzw. Beschichtung von Solarabsorbern ist nur ein Beispiel für die Aktivitäten der Solartechnik Prüfung Forschung SPF-ITR am Technikum Rapperswil. Die SPF hat einen sehr breiten Forschungs- und Entwicklungsbereich bei der thermischen Nutzung von Sonnenenergie. Dies wird als Kompetenzzentrum durch Zusammenarbeiten mit anderen Forschungslabors und Firmen realisiert.

SOLAR SELEKTIVE SCHICHTEN

Die Leistung eines Solarabsorbers wird durch seine solare Absorption α_{sol} und seine thermische Emission ϵ_{th} bestimmt. Damit die solare Absorption hoch ist (α_{sol} nahe 1) sollte die Reflexion im Bereich des Solarspektrums möglichst tief sein. Und damit die Emission im Strahlungsbereich des Absorbers möglichst klein ist (ϵ_{th} nahe 0) muss die Reflexion im Infrarot hoch sein. Idealerweise würde diese Bedingung durch eine Stufenfunktion mit einer "Übergangswellenlänge" λ_c von 2.5 μm erfüllt. Im Bild 1 ist das Reflexionsprofil einer Mehrfachsicht auf Kupfer dargestellt. Mit im Bild eingezeichnet sind das auf 1 normierte Solarspektrum (AM 1.5) mit dem sichtbaren Bereich von 0.4 bis 0.7 μm und das ebenfalls auf 1 normierte Spektrum eines Temperaturstrahlers (Plancksche Verteilung) mit einer Temperatur von 100 °C (373 K).

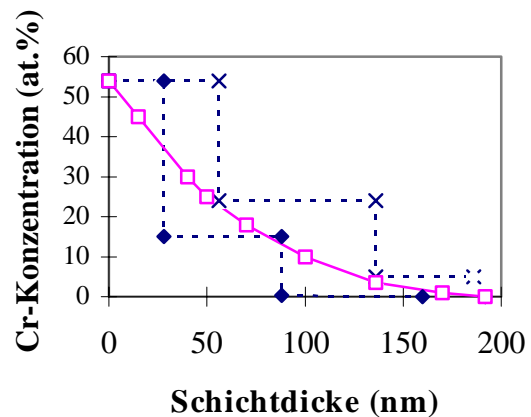
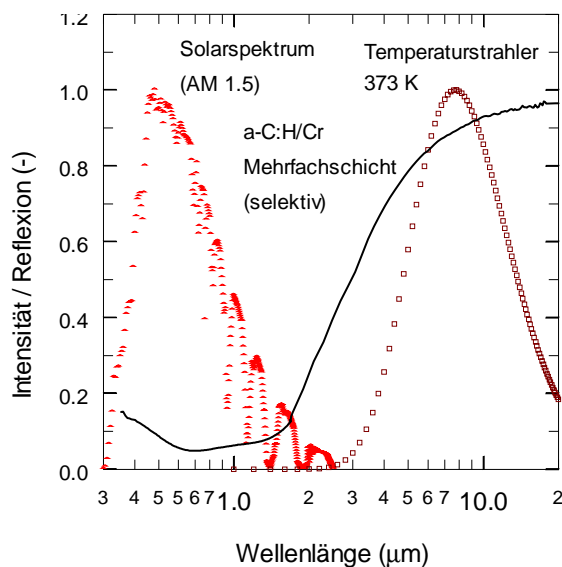


Bild 1: Reflexion in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge an einer Dreifachsicht aus dem Cermet a-C:H/Cr; a-C:H = amorpher Kohlenwasserstoff, Cr = Chrom. Das Solarspektrum und das Strahlungsspektrum eines Temperaturstrahlers (Plancksche Verteilung) sind mit in der Grafik eingezeichnet.

Bild 2: Chromgehalt über der Schichtdicke bei einer solar selektiven Dreifachsicht.

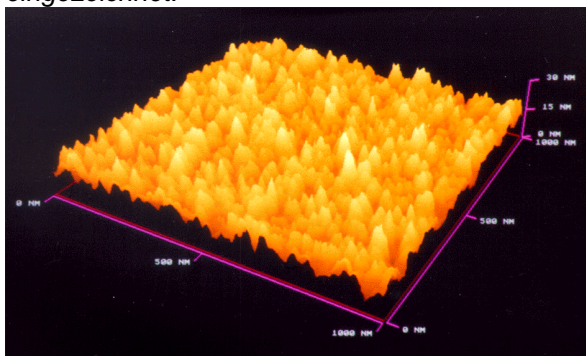


Bild 3: Rasterkraft-Mikroskopiebild (AFM) von einer chromhaltigen a-C:H-Schicht. Die Rauheit der Oberfläche gibt Auskunft über die innere Struktur der Filme.

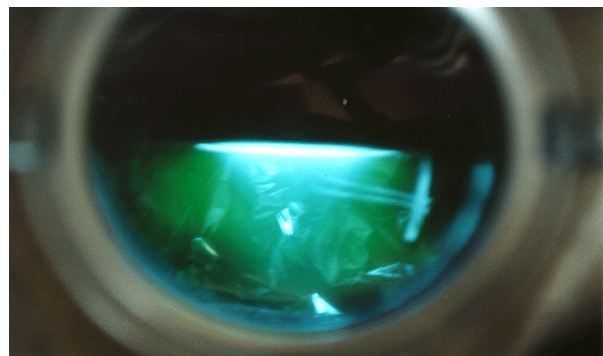


Bild 4: Durch ein Vakuumfenster fotografiertes Plasmapbrennen vor einem Target. Das Target wird auf dem Magnetron befestigt. Das Magnetron selbst ist in eine Vakuumapparatur eingebaut.

Eine optische, solar selektive Oberfläche für thermische Solarabsorber kann durch Kombination eines Infrarotspiegels mit einer im solaren Spektrum wirkenden Antireflexschicht erzielt werden. Sehr gute Infrarotspiegel sind auf Grund ihrer Elektronenstruktur z. B. die Metalle Gold, Silber und Kupfer. Als Antireflexschicht muss ein Material verwendet werden, welches die Brechungsindizes von Kupfer und von Luft einander anpasst. Die Anpassung der optischen Konstanten ist durch einen Cermet (Cer-am-ic-M-et-a-l) mit einem von Substrat her nach aussen an die Luft abnehmendem Metallgradienten realisierbar (Bild 2). Mit der Änderung des Metallfüllgrades in einer dielektrischen Matrix werden die optischen Konstanten der Schicht variiert. Die dielektrische Matrix besteht in unserem Fall aus einem diamantähnlichen, amorphen Kohlenwasserstoff (a-C:H). Verschiedene Metalle lassen sich in diese a-C:H-Matrix einbauen, wobei durch die Anforderungen an die Alterungsbeständigkeit der Kreis der Kandidaten sich vornehmlich auf die karbidbildenden Übergangsmetalle beschränkt. Für die solar selektiven Schichten führte bis jetzt aus morphologischen Gründen die Verwendung von Chrom als Füllmaterial zu den besten Ergebnissen. Das Schichtmaterial hat daher die Bezeichnung a-C:H/Cr (amorphe, chromhaltige Kohlenwasserstoffschicht).

Der theoretisch notwendige Metallgradient in der solar selektiven Schicht wird mit drei Einzelschichten mit unterschiedlichem Metallgehalt angepasst. Dabei haben der erste Film auf dem Kupfersubstrat und die Grenzschicht zur Luft hin Doppelfunktionen. Die erste Schicht wirkt als Adhäsionsvermittler und als Diffusionsbarriere. Die mittlere Schicht passt die Brechungsindizes von erster und Deckschicht an. Und die Deckschicht wirkt als Entspiegelung sowie als Korrosionsschutz für die darunterliegenden Schichten.

Der Solarabsorber muss für eine Lebensdauer von 25 Jahren ausgelegt werden. Damit die Lebensdauer eines Absorbers abgeschätzt werden kann, wird dieser bei erhöhter Temperatur und bei feuchter Atmosphäre in einem Klimaschrank beschleunigt gealtert. Als Grundlage dazu wird ein Verlauf der Alterung nach dem Arrheniusgesetz vorausgesetzt. Zur Beurteilung der Qualifikation eines Absorbers wird das im IEA Task 10 vorgeschlagene Leistungskriterium PC (PC=Performance Criterion) herangezogen:

$PC = -\Delta\alpha_{sol} + 0.25\Delta\varepsilon_{th}$; mit $\Delta\alpha_{sol}$ = Änderung der solaren Absorption und $\Delta\varepsilon_{th}$ = Änderung der thermischen Emission.

PLASMATECHNOLOGIE

Allgemein wird als Plasma der vierte Aggregatzustand (neben fest, flüssig und gasförmig) von Materie bezeichnet. Eine andere Definition geht etwas tiefer und man spricht dort vom erhöhten Einfluss der elektrisch geladenen Teilchen (Ionen/Elektronen) auf die physikalischen Eigenschaften der Materie. Plasmen finden sehr breite Anwendung in Technologie und Forschung als Licht-, Teilchen- oder Wärmequellen. In Beleuchtungsröhren (Leuchtstoffröhren) z. B. dient ein Plasma als Quelle von Teilchen deren kinetische Energie beim Auftreffen an der Innenbeschichtung der Röhren in Form von Fluoreszenzlicht abgegeben wird (Plasma als Teilchen-/Lichtquelle). Beschichtungen in der Halbleiterindustrie basieren zum grossen Teil auf plasmagestützten Methoden. Ein Plasma dient in dem Falle hauptsächlich als Teilchenquelle zum Aufbau der Schichten. Dort werden auch Oberflächen mit einem Plasma vorbehandelt bzw. aktiviert, damit nachfolgend deponierte Materialien/Schichten besser haften - oder eine unerwünschte Schicht kann "abgeätzt" werden. Plasmen dienen ebenfalls als Teilchenquellen für neue Antriebe in der Raumfahrt. Bei neuen Schweißverfahren dient ein Plasma als Wärmequelle.

Die zur Deposition von solar selektiven a-C:H/Cr-Schichten entwickelte plasmagestützte Methode wird als *RF-Magnetron Sputter CVD Prozess* bezeichnet. Das Verfahren arbeitet unter Vakuum im Druckbereich um 1 Pa. Mit einer Hochfrequenz (RF) von 13.56 MHz und entsprechendem Prozessgas wird ein Plasma vor einem Magnetron gezündet und ein Target, welches auf diesem Magnetron montiert ist, zerstäubt (abgesputtert). Die Zerstäubung kann man sich als eine Art Sandstrahlen der Targetoberfläche vorstellen, wobei beim Sputtern jedoch die Sandkörner vornehmlich durch Edelgasionen ersetzt sind. In diesem Prozess wird zum Edelgas Argon (Ar) zusätzlich das Kohlenwasserstoffgas Methan (CH₄) zugegeben und im Plasma aktiviert, ionisiert sowie dissoziiert. Auf dem geheizten Substrat findet dadurch mit der Deposition von Targetmaterial gleichzeitig aus der Methangasphase eine chemische Gasphasendeposition (CVD=Chemical Vapor Deposition) statt. Bei der Herstellung unserer Schichten dient ein Plasma somit als Teilchenquelle, aus der die Bausteine (Radikale und Neutralteilchen) zum Schichtaufbau beitragen.

Mit diesem auch als Tieftemperaturprozess bezeichneten Verfahren lassen sich die verschiedensten Materialien synthetisieren, deren Herstellung mit herkömmlichen Methoden nicht gelingt. Im Bild 4 ist

das Plasmabrennen vor einem Target zu sehen. Das Target sitzt auf einem Magnetron welches durch die vorhandenen Magnete ein intensives Plasmabrennen vor dem Target verursacht. Die Erosion (Sputtern) am Target wird so erhöht und damit steigt auch die Depositionsrate auf dem Substrat. Das Substrat, auf dem die Schicht aufwächst, wird in unserer Anwendung dem Magnetron gegenüber angebracht.
